Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Воронежский государственный университет»

На правах рукописи

Буйлов Никита Сергеевич

АТОМНОЕ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОСТРУКТУР С МЕТАЛЛОКОМПОЗИТНЫМИ СЛОЯМИ И НЕМАГНИТНЫМИ ПРОСЛОЙКАМИ

Специальность
01.04.07— физика конденсированного состояния

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
Заслуженный деятель науки РФ,
доктор физико-математических наук,
профессор Э.П. Домашевская

Воронеж – 2020

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ 4

Глава 1. Литературный обзор. Особенности электронного строения и свойств аморфных наногранулированных композитов и многослойных наноструктур. 16

1.1 Структура нанокомпозитов металл–диэлектрик, металл–углерод 16

1.2 Нелинейные свойства тонких слоев аморфных гранулированных нанокомпозитов $(CoFeB)_x(SiO_2)_{1-x}$ и $(CoFeB)_xC_{1-x}$. 23

1.3 Нелинейные свойства многослойных наноструктур с композитными металлосодержащими слоями и прослойками углерода или диэлектрика 35

1.4 Межатомные взаимодействия и образование новых фаз на интерфейсах металлосодержащий слой/неметаллическая прослка..... 43

Выводы по 1-й главе. Цели и задачи диссертационной работы..... 47

Глава 2. Методы получения и исследования многослойных наноструктур $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ и $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$..... 50

2.1 Исследуемые многослойные наноструктуры и методика их получения 50

2.2 Метод рентгеновской дифракции РД и рентгеновской рефлектометрии РР 51

2.3 Ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия УМРЭС 53

2.4 Метод инфракрасной ИК– спектроскопии 58

2.5 Рентгеновская фотоэмиссионная спектроскопия РФЭС (X-ray photoelectron spectroscopy XPS) 61

2.6 Спектроскопия рентгеновского поглощения XAS (X-ray absorption structure) 65

2.6.1 Структура рентгеновского поглощения вблизи главного края XANES (X-ray absorption near edges structure)..... 67

2.6.2 Протяженная тонкая структура за главным краем рентгеновского поглощения EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure)..... 69

2.7 Методы исследования магнитооптических свойств и определение магнитного состояния материала. 72

Выводы по 2-ой главе 75

Глава 3. Особенности атомного и электронного строения МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$, с содержанием металлической компоненты выше порога перколяции в углеродной матрице металлокомпозитных слоев МНС 78

3.1 Определение кристаллического состояния и толщин нанослоев МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ методами рентгеновской дифракции и рефлектометрии. 78

3.2 Определение электронного строения и фазового состава диэлектрических прослоек из оксида кремния в МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ методом УМРЭС .. 82

3.3 Исследование межатомного взаимодействия в МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ с помощью ИК-спектроскопии 86

3.4 XPS-исследования образования химических связей на межфазных границах в металлокомпозитных слоях и на интерфейсах МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ ... 89

3.5 Спектры рентгеновского поглощения XAS в МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ .. 99

3.5.1 XANES спектры МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ 99

3.5.2 EXAFS–исследование ближнего порядка в МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ 101

3.6 Магнитооптические свойства и магнитное состояние образцов МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ 103

Выводы по 3–й главе..... 105

Глава 4. Особенности атомного и электронного строения МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ с содержанием металлической компоненты ниже порога перколяции в матрице из SiO_2 металлокомпозитных слоев МНС……..108

4.1 Определение кристаллического состояния и толщин нанослоев МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ методами рентгеновской дифракции и рефлектометрии 108

4.2 Определение электронного строения и фазового состава оксида кремния в металлокомпозитных слоях аморфной МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ методом УМРЭС 112

4.3 Исследование межатомного взаимодействия в МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ методом ИК-спектроскопии..... 115

4.4 XPS-исследования образования химических связей на межфазных границах в металлокомпозитных слоях и на интерфейсах в МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ 118

4.5 Спектры рентгеновского поглощения XAS в МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$128

4.5.1 XANES спектры МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$..... 128

4.5.2 EXAFS–исследование ближнего порядка в МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$130

4.6 Магнитооптические свойства и магнитное состояние образцов МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$..... 132

Выводы по 4–й главе..... 134

Заключение и выводы по диссертационной работе 136

Список используемых сокращений и условных обозначений 141

Список литературы 142

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы:

На сегодняшний день в физике твердого тела и в физике полупроводников одним из самых перспективных направлений является физика низкоразмерных структур. Актуальность расширения знаний в этой сфере науки обоснована как фундаментальностью новых научных открытий связанных с уникальными физическими явлениями, так и практической применимостью наноструктурированных материалов в различных устройствах нового поколения. К современным достижениям в области исследования низкоразмерных систем относится открытие таких явлений как целочисленный и дробный квантовый эффект Холла [1, 2] в двумерном электронном газе, вигнеровская кристаллизация квазидвумерных электронов и дырок [3, 4] и многое другое.

Переход к использованию низкоразмерных систем в микроэлектронике повлек за собой интенсивное развитие технологий создания композитных наноматериалов, которые представляют собой кластеры нанометрового размера в объемной фазе. Свойства таких веществ существенно отличаются от свойств вещества в макроскопическом состоянии. Новые характеристики связанны не только с уменьшением размеров самих кластеров, но и волновой природой процессов переноса, взаимодействиями на поверхности раздела и другими факторами. Таким образом, управляя размерами и формой наноструктур, можно получать материалы с совершенно новыми физическими свойствами. Изготовленные по такому принципу наноструктуры являются искусственно созданными материалами с наперед заданными свойствами.

Большой интерес сконцентрирован на аморфных гетероструктурах, на основе которых возможна реализация фотоэлектрических устройств, таких как элементы солнечной энергетики. Простота получения и более дешевая технология получения аморфных полупроводников являются их главным преимуществами совместно с более широкой материальной базой и большими площадями нанесения.

Уровень прогресса в создании и производстве наноматериалов с различными характеристиками и широким спектром их применимости в технических сферах складывается из достижений в развитии технологических процессов, позволяющих с высокой точностью получать низкоразмерные материалы с заданной структурой на атомном уровне, и научных подходов к сложным способам исследования и описания параметров таких структур с последующим внедрением полученных результатов в процесс производства.

Объекты и методы исследования (Степень разработанности)

Объектами исследования являлись аморфные многослойные наноструктуры (МНС) двух типов $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ и $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46,}$ полученные методом ионно-лучевого распыления в атмосфере аргона с различным содержанием металлического сплава в металлокомпозитных слоях и обладающие градиентом толщины этих слоев и прослоек из диоксида кремния или углерода.

Для исследования фазового состояния МНС, толщин бислоев периодической сверхструктуры МНС и качества интерфейсов были использованы методы рентгеновской дифракции (РД) и рентгеновской рефлектометрии (РР) на малых углах.

Для получения данных о состоянии диэлектрической компоненты МНС, полученной ионно-лучевым распылением мишени из кварца в виде предполагаемого диоксида кремния SiO_2 в составе металлокомпозитных слоев или в прослойках, электронно-энергетическом строении валентной зоны и фазовом составе, был использован неразрушающий метод ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС).

Для получения информации о межатомных взаимодействиях в металлокомпозитных слоях и прослойках использован метод инфракрасной (ИК) спектроскопии.

Для получения информации о характере химических связей металлических кластеров с атомами ближайшего окружения в металлокомпозитных слоях и на интерфейсах композитный слой/прослойка использован метод рентгеновской

фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с послойным удалением нанослоев ионной бомбардировкой.

Для получения информации о взаимодействии металличеких кластеров CoFeB на межфазных границах в металлокомпозитных слоях и на интерфейсах была исследована локальная электронная структура в зоне проводимости металлов с помощью регистрации тонкой структуры рентгеновского поглощения металлов Co и Fe вблизи главных К-краев рентгеновского поглощения XANES (*X-ray absorption near edge structure)*.

Для получения информации о ближнем порядке в окружении металлических кластеров CoFeB, координационных числах Co, Fe и межатомных расстояниях была исследована протяженная тонкая структура за К- краями рентгеновского поглощения Co и Fe EXAFS (*Extending X-ray absorption fine structure*).

Для получения информации о магнитных свойствах образцов МНС были исследованы спектральные и полевые зависимости экваториального эффекта Керра (ЭЭК).

Все полученные нами результаты в области атомного и электронного строения МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ и $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ являются новыми.

До этих комплексных исследований в течение предшествующего десятилетия нашими коллегами из ВГТУ были разработаны технологии получения МНС разного состава и исследованы электромагнитные свойства, среди которых главное место занимает гигантское магнитное сопротивление ГМС. Результаты этих исследований были обобщены в коллективной монографии "Нелинейные явления в нано и микрогетерогенных системах" С. А. Гриднева, Ю. Е. Калинина, А. В. Ситникова, О. В. Стогнея, изданной в 2012 году [5].

Цели и основные задачи работы

Целью диссертационной работы является определение особенностей атомного и электронного строения, характера межатомных взаимодействий и магнитных свойств в образцах МНС двух типов $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ и $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ с разным содержанием металлической, диэлектрической

SiO_2 и углеродной компонент и инверсным расположением двух последних в металлокомпозитных слоях или в прослойках.

Основными задачами исследования, исходя из поставленной цели, являются**:**

1. Получить информацию о фазовом состоянии, толщине бислоев, металлокомпозитных слоев и неметаллических прослоек, качестве интерфейсов в образцах многослойных наноструктур $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ и $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ методами рентгеновской дифракции и рефлектометрии.

2. Исследовать электронно–энергетическое строение валентной зоны и определить фазовый состав диэлектрической компоненты SiO_2 в зависимости от ее расположения в прослойках или в матрице металлокомпозитных слоев МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ и $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ методом УМРЭС.

3. Определить характер межатомных взаимодействий и химических связей в многослойных наноструктурах $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ и $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ с использованием ИК–спектроскопии, РФЭС и XANES.

4. Получить информацию о локальной электронной структуре металлических кластеров CoFeB, координационных числах и межатомных расстояниях в аморфных МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ и $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ методом EXAFS с использованием синхротронного излучения СИ.

5. Исследовать магнитооптические эффекты и определить магнитные свойства образцов МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ и $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$.

Научная новизна работы определяется тем, что:

1. Впервые получены комплексные экспериментальные данные о характере межатомных взаимодействий в аморфных многослойных наноструктурах $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ и $[(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ с металлокомпозитными слоями разного состава и немагнитными прослойками.

2. Установлено преобладание химических связей на межфазных границах между металлическими кластерами CoFeB и элементами окружающей матрицы в металлокомпозитных слоях с образованием карбо-боридных полу/оболочек в

матрице из углерода или окси-боридных оболочек в матрице из SiO_2, препятствующих образованию силицидов как на межфазных границах, так и на интерфейсах

3. Получена информация о локальной электронной структуре, и межатомных расстояниях в аморфных МНС, показывающая различия в координационных числах металлических кластеров в МНС двух типов $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ и $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$.

4. Определены магнитооптические свойства МНС, показывающие зависимость от относительного содержания металлических кластеров в металлокомпозитных слоях МНС до и после порога перколяции в матрице из углерода или оксида кремния.

Теоретическая значимость: заключается в расширении фундаментальных знаний о характере межатомных взаимодействий в аморфных гетерогенных системах сложного состава, их атомном и электронном строении, образовании химических связей на межфазных границах металлических кластеров CoFeB с матрицей металлокомпозитных слоев и на интерфейсах с прослойками, в новых многослойных наноструктурах $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ и $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$, определяющих их магнитные свойства.

Практическая значимость: Результаты, полученные в работе, могут быть использованы для оптимизации технологических режимов получения многослойных наноструктур с металлокомпозитными слоями и немагнитными прослойками, а также позволяют управлять электромагнитными свойствами подобных МНС, используя данные о межатомных взаимодействиях в сложных гетерофазных наноструктурах.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Аморфное состояние образцов МНС двух типов $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ и $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$, их атомное, электронное строение и характер химических

связей на межфазных границах и интерфейсах сохраняются при вариации толщин металлокомпозитных слоев и неметаллических прослоек в образцах МНС в пределах ~ 1 нм.

2. Содержание металлических кластеров CoFeB выше порога перколяции с использованием углерода в качестве матрицы металлокомпозитных слоев обеспечивают планарность интерфейсов в образцах МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$.

3. Содержание в металлокомпозитных слоях металлических кластеров CoFeB ниже порога перколяции и использование в качестве матрицы диоксида кремния SiO_2, являющегося источником окисления металлов, приводят к нарушению планарности интерфейсов в образцах МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$.

4. Диэлектрическая компонента, полученная ионно-плазменным распылением мишени из кристаллического кварца α-SiO_2, независимо от различного положения в МНС двух типов, в прослойках МНС или в качестве диэлектрической матрицы в металлокомпозитных слоях, наряду с аморфным диоксидом SiO_2 содержит аморфные субоксиды $SiO_{1.3}$ и $SiO_{1.7}$.

5. Образование в металлокомпозитных слоях на межфазных границах металлических кластеров CoFeB с углеродной матрицей C или оксидной матрицей SiO_{2-x} карбо-боридных, либо металло-окси-боридных оболочек, препятствует образованию силицидов 3d-металлов как в металлокомпозитных слоях, так и на интерфейсах.

6. Относительное содержание металлической компоненты в металлокомпозитных слоях выше или ниже порога перколяции и различия в распределении локальной парциальной плотности электронных состояний и координационных числах атомов Fe и Co в образцах МНС двух типов $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ и $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ определяют их ферромагнитные или суперпарамагнитные свойства соответственно.

Апробация работы

Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Международная конференция студентов, аспирантов и

молодых ученных «Ломоносов 2016», «Ломоносов 2017», «Ломоносов 2018», «Ломоносов 2019», «Ломоносов 2020» (Москва, 2016-2020); XXII Всероссийская конференция, Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь «РЭСХС» (Владивосток 2016, Воронеж 2019); VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи «НАНО 2016» (Москва 2016); 17-th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis ECASIA'17 (France 2017); III Всероссийский научный форум «Наука будущего – Наука молодых» (Нижний Новгород 2017); Четвертая международная школа – семинар. Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия. НСОПП–2017 (Петрозаводск 2017); XVI Российской научной студенческой конференции (Томск 2018); Topical areas of fundamental and applied research XVI (North Charleston 2018); Национальный молодежный научный симпозиум (Воронеж 2018); X всероссийская школа-семинар студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Диагностика наноматериалов и наноструктур» (Рязань 2018), 8th International Conference on Nanotechnology and materials science (Amsterdam 2019).

Публикации по теме диссертационной работы опубликовано 22 работа, в том числе 4 статьи в научных изданиях, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных работ и рецензируемых в международных базах цитирования WoS и Scopus, и 18 работ в сборниках научных трудов конференций.

Личный вклад автора: Цели и задачи исследования были поставлены научным руководителем профессором Домашевской Э. П., методы их решения были определены автором совместно с научным руководителем. Экспериментальные данные с использованием методов рентгеновской дифракции, малоугловой рентгеновской рефлектометрии и ИК-спектроскопии автор получил совместно с ведущим электроником кафедры ФТТ и НС аспирантом Ивковым С. А., ведущим инженером кафедры ФТТ и НС доцентом Лукиным А. Н., в том числе с использованием научно-исследовательского оборудования ЦКП НО ВГУ. Данные об электронном строении и фазовом составе образцов были получены автором на рентгеновском спектрометре РСМ-500 под руководством профессора

кафедры ФТТ и НС ВГУ Терехова В. А. РФЭС спектры были получены на оборудовании ЦКП УдмФИЦ УрО РАН. Спектры рентгеновского поглощения XAFS были получены на Курчатовском источнике синхротронного излучения. Магнитооптические спектры были получены в МГУ имени М.В. Ломоносова на кафедре магнетизма в группе профессора Ганьшиной Е. А.. Обработка и расчет опытных данных производился автором совместно с научным руководителем. Формулировка выводов по итогам проделанной работы, а также представление результатов на международных и всероссийских научных конференциях осуществлялись лично автором.

Структура и объем диссертационной работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и выводов работы. Объем диссертационной работы составляет 160 страниц, включая 81 рисунок, 15 таблиц, список литературы, который содержит 157 наименований, включая публикации по теме диссертации.

Во введении к диссертационной работе обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи работы, ее научная новизна, практическая значимость полученных результатов и научные положения, выносимые на защиту.

В первой главе опираясь на данные литературных источников даётся описание основных свойств аморфных наногранулированных композитов и многослойных наноструктур, содержащих углерод. Излагаются известные данные о структуре исследуемых материалов и их основных электрических и магнитных свойствах, а также о межатомных взаимодействиях и образовании новых фаз на интерфейсах, полученные методами, часть из которых использовалась в процессе выполнения диссертационной работы. В заключении главы формулируются выводы и определяются цели и задачи диссертационной работы.

Во второй главе основное внимание уделяется описанию объектов исследования и методике получения многослойных наноструктур $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ и $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$. В первой части главы излагаются

условия формирования исследуемых структур. Во второй части главы излагаются физические основы метода получения спектров УМРЭС в ультрамягкой области рентгеновского спектра, в том числе, методики компьютерного фазового анализа по распределению интенсивности в эмиссионных рентгеновских спектра. Излагаются методы рентгеновской дифракции РД, инфракрасной ИК спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии РФЭС, методы спектроскопии рентгеновского поглощения XANES (X-ray absorption near edges structures) и EXAFS (extended X-ray absorption fine structures), а также методики получения магнито–оптических спектров для наноразмерных структур.

В третьей главе излагаются и анализируются комплексные экспериментальные исследования особенностей атомного и электронно-энергетического строения МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$. В первой части приводятся результаты РД, которые указывавают на аморфное состояние исследуемой структуры. Данные малоугловой рентгеновской рефлектометрии РР свидетельствуют о сохранении планарных интерфейсов в данной МНС. Определены толщины бислоев сверхструктуры МНС, равные сумме металлокомпозитнх слоев $(CoFeB)_{60}C_{40}$ и прослоек из SiO_2.

Во второй части главы представлены результаты ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС), с помощью которых было исследовано атомное и электронное строение прослоек из диоксида кремния SiO_2 в составе аморфной многослойной структуры. На основе моделирования распределения интенсивности Si $L_{2,3}$-спектров кремния установлено отклонение стехиометрического состава диэлектрической фазы в составе МНС от распыляемого кварца α-SiO_2. По результатам моделирования, около половины состава диэлектрического слоя составляют аморфные субоксиды $SiO_{0,8}$, $SiO_{1,3}$ и $SiO_{1,7}$ наряду с аморфным диоксидом кремния SiO_2.

В третьем разделе представлены результаты исследования межатомных взаимодействий в МНС$[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ методом ИК-спектроскопии. Наряду со связями кремний-кислород прослойки SiO_{2-x}, в ИК-спектре проявляется интенсивная мода B-C, возникающая в результате взаимодействия

неметаллических элементов бора и углерода в металлокомпозитном слое $(CoFeB)_{60}C_{40}$ и образования оболочки карбида бора на границе металлических гранул.

Четвертая часть главы посвящена исследованию МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ методом РФЭС. Установлено, что в результате самоорганизации металлические кластеры CoFeB образуют химические связи прежде всего на межфазных границах с элементами окружающей матрицы в композитных слоях, образуя преимущественно карбидные/карбо-боридные оболочки.

В пятой части главы представлены результаты спектрометрии рентгеновского поглощения МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$. Исследование спектров в области главного К-края поглощения XANES Fe и Co показало, что атомы металлов в данной МНС имеют практически одинаковое локальное окружение. Количественный анализ спектров показал, что около половины кластеров исходного сплава $Co_{45}Fe_{45}B_{10}$ сохраняется. С помощью моделирования и подгонки протяженной тонкой структуры спектров поглощения EXAFS получена информация о координационных числах и межатомных расстояниях в МНС.

Шестая заключительная часть главы посвящена исследованию магнитооптических свойств МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ посредством измерения спектральной и полевой зависимости экваториального эффекта Керра (ЭЭК), в результате которых в этой МНС обнаружен ферромагнитный порядок, практически не зависящий от толщины образцов.

Четвертая глава посвящена особенностям электронно-энергетического строения МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ с диоксидом кремния в металлокомпозитных слоях. В первой части излагаются результаты РД, которые указывавают на аморфноое состояние исследуемой структуры. Данные малоугловой РД позволяют рассчитать толщины бислоев, однако свидетельствуют о размытии планарных межфазных границ в исследуемой МНС.

Во второй части главы представлены результаты УМРЭС, с помощью которых было исследовано атомное и электронное строение номинального диоксида кремния SiO_2 в составе металлокомпозитных слоев МНС. Результаты моделирования

распределения интенсивности Si $L_{2,3}$-спектров, отражающих распределение плотности состояний валентной зоны кремния, указывают на отклонение стехиометрического состава диоксида кремния в составе композитных слоев от стехиометрии распыляемого кварца в сторону уменьшения содержания кислорода с образованием не только субоксида $SiO_{1,7}$, но даже небольшого количества $SiO_{0.8}$.

В третьей части главы с помощью ИК-спектроскопии было обнаружено, что моды самого диоксида кремния проявляются слабее, зато кислород образуют более интенсивные связи с металлами Co-Fe-O и Co-Si-O. Это связано с частичным переходом ионов кислорода от кремния к металлам на межфазных границах металлических кластеров с диэлектрической матрицей. В результате такого взаимодействия и происходят изменения стехиометрического состава SiO_2 с образованием субоксидов $SiO_{1,7}$ и $SiO_{0.8}$.

В четвертой параграфе представлены РФЭС спектры остовных уровней всех компонент МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$, которые показали, что в результате самоорганизации металлические кластеры CoFeB образуют химические связи преимущественно на межфазных границах с элементами окружающей матрицы в композитных слоях, образуя металлооксидные/окси-боридные оболочки в матрице из SiO_2.

В пятом параграфе представлены результаты спектрометрии рентгеновского поглощения МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$. Исследование спектров XANES в области главных К-краев поглощения Fe и Co показало, что локальное окружение атомов двух 3d-металлов в данной МНС различаются, что связано с преимущественным окислением железа в кластерах CoFeB. Моделирование спектров показало, что лишь около 60% кластеров исходного сплава CoFeB сохраняется, тогда как остальные образуют, главным образом, металлооксидные связи с кислородом матрицы SiO_2. С помощью моделирования и подгонки спектров EXAFS была получена информация о значительном уменьшении координационных чисел атомов Fe в МНС с кремнеоксидной матрицей в металл-композитных слоях.

В шестом параграфе изложены результаты исследования магнитооптических свойств МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ посредством измерения спектральной и полевой зависимости экваториального эффекта Керра ЭЭК, которые обнаружили суперпарамагнитный порядок в исследуемых МНС. Изменение толщины образцов незначительно влияет на величину магнитной восприимчивости.

В заключении диссертационной работы проанализированы полученные результаты и сделаны выводы о влиянии межатомных взаимодействий на электромагнитные свойства МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ и $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$.

Глава 1. Литературный обзор. Особенности электронного строения и свойств аморфных наногранулированных композитов и многослойных наноструктур

В настоящее время широкое распространение получили работы по созданию и исследованию новых материалов, обладающими особенными физическими свойствами [6–15], которые являются перспективными для различных областей постоянно развивающейся научно-технической сферы. Создание таких материалов связано не только с выбором определенного химического состава, но прежде всего, с формированием определенной структуры и морфологии. В частности, к таким современным материалам относятся многослойные наноструктуры (МНС) и нанокомпозиты (НК), которые обладают нелинейными электромагнитными свойствами и являются весьма перспективными объектами для применения в спинтронике и СВЧ электронике. Исследование физико–химической природы межатомных взаимодействий, а так же разного рода электрических и магнитных свойств многокомпонентных гетерогенных структур в аморфном, нано–, микрокристаллическом состояниях позволяет непрерывно совершенствовать технологии получения новых материалов с заданными физическими свойствами. С научной точки зрения перспективы данного направления исследований заключаются в получении новых знаний для решения фундаментальных задач физики конденсированного состояния, а со стороны технического развития- в практическом использовании этих новых материалов в электронной технике.

1.1 Структура нанокомпозитов металл–диэлектрик, металл–углерод

Композитные материалы с металлическими наногранулами, размещенными в объеме матрицы из диэлектрика, представляют собой двухфазные среды [6, 7]. Строение таких материалов во многом влияет на их электрические и магнитные свойства, в частности в нанокомпозитах металл–диэлектрик четко просматривается зависимость проводимости от количественного соотношения

металлической и диэлектрической фаз в их составе. В связи с чем можно выделить металлический и неметаллический режимы проводимости, существенно отличающиеся друг от друга [8–13].

В случае преобладания в объеме пленки нанокомпозита металлической составляющей, проводимость осуществляется по металлическому режиму. Когда ее количество превышает 50% от объема всего материала, наногранулы соприкасаются друг с другом формируя сплошные металлические каналы. Диэлектрические вкрапления расположенные между каналами не влияют на тип проводимости в целом, но тем не менее увеличивают общий уровень электрического сопротивления образца [14, 15].

Возникновение неметаллического режима проводимости связано с уменьшением металлической фазы в составе материала до значений ниже 50 ат. %, т.е. металлические наногранулы расположенные в диэлектрической матрице не соприкасаются друг с другом и не имеют электрического контакта. Для нанокомпозитов с таким составом характерной чертой будет высокое значение удельного сопротивления, к тому же оно будет стремительно увеличиваться на несколько порядков при уменьшении количества металлических частиц в объеме нанокомпозитного материала от 50 % до 0 [9, 10, 16, 17].

Переход от одного режима проводимости к другому в гранулированных нанокомпозитах связан с теорией протекания [18, 19], которая обусловливается порогом перколяции. Порог перколяции определяется соотношением концентрации металлической фазы материала в диэлектрической среде, это точка на концентрационной зависимости, при которой происходит смена механизма электропроводности.

Научный и практический интерес вызывают гранулированные нанокомпозиты с преобладающей концентрацией диэлектрической фазы, что связано именно с характерным им типом проводимости. Шенг и Абелес (P.Sheng & B.Abeles) в своих работах уделили особое внимание изучению механизма проводимости в наногранулированных композитных материалах с концентрацией металлической фазы в доперколяционной области [10–13]. Модель, которую

предложили авторы, подразумевает, что проводимость осуществляется в доперколяционых нанокомпозитах посредством туннелирования электронов между металлическими гранулами через прослойку диэлектрика. Применимость этой модели охватывает и многослойные структуры, в которых металлические слои чередуются с диэлектрическими прослойками. Там электроны туннелируют от одного металлического слоя к другому. Проводимость, которая осуществляется в результате туннелирования, экспоненциально зависит от параметров диэлектрического барьера:

$$\sigma \propto \exp(-2\left(\frac{2\pi}{\hbar}\right)(2m\phi)^{\frac{1}{2}}s) \quad (1.1)$$

где $\hbar$ - постоянная Планка; m – эффективная масса электрона; ϕ – эффективная высота барьера и s – ширина барьера, которая представляет собой минимальное расстояние между металлическими гранулами. Экспериментально была обнаружена температурная зависимость проводимости в нанокомпозитах, которая не отражена в выражении (1.1). Изменение заряда гранул при туннелировании электронов через барьер характеризует вклад температурного фактора [11, 12].

При туннелировании электронам необходимо преодолевать энергетический барьер. В связи с этим в процессе электропереноса могут участвовать только термически активированные электроны, обладающие энергией E_C, которая превышает величину барьера. Число таких электронов пропорционально фактору Больцмана [13].

$$N \sim \exp\left(-\frac{E_C}{kT}\right) \quad (1.2)$$

где k – константа Больцмана; T – температура. Кулоновская энергия гранулы задается выражением:

$$E_C = \frac{e^2 s}{\varepsilon D^2\left(\frac{1}{2}+\frac{s}{D}\right)} \quad (1.3)$$

где ε - диэлектрическая проницаемость диэлектрика; D – диаметр гранулы.

В модели Шенга-Абелеса форма гранул принимается сферической и кратчайшее расстояние между ними должно быть пропорционально их диаметру,

т.е. s/*D* = *const*, при определенной концентрации металлической и диэлектрической составляющих нанокомпозита [10].

Если учесть, что проводимость в композитной пленке осуществляется посредством туннелирования электронов от гранулы к грануле через диэлектрическую матрицу, а электрон при этом должен обладать некоторой энергией $E \geq E_C$, то выражение для удельного сопротивления гранулированного нанокомпозита можно записать в следующем виде:

$$\rho = \rho_0(\exp(2\sqrt{\frac{C}{k_B T}}) \quad (1.4)$$

где

$$C = (\frac{2\pi}{\hbar})(2m\phi)^{1/2} s E_C \quad (1.5)$$

энергия активации туннелирования [10, 12]. Выражение (1.4) обычно используется в другом виде [20], в котором удобнее интерпретировать экспериментальные данные и анализировать механизмы проводимости наногранулированных композитов:

$$\ln \rho = 2(\frac{C}{k_B})^{1/2} T^{-1/2} + const \quad (1.6)$$

Такой вид температурной зависимости удельного сопротивления ($ln\rho \sim T^{-1/2}$) характерен для композитных материалов, содержащих металлические фазы Co-Al-O [17, 20, 21] и Fe-SiO_2 [16, 22], подтверждает правильность модели термоактивационного туннелирования и выполняет роль критерия определения механизма проводимости.

Однако данное представление зависимости проводимости от температуры, в пределах модели термоактивационного туннелирования, не дает количественного соответствия теоретических и экспериментальных данных [16, 20, 22]. Поэтому авторами работы [23] была представлена более точная модель, которая описывает свойства гранулированных нанокомпозитов, исходя из данных, полученных в результате расчетов критических путей прохождения электронов по случайной сети активных резисторов, воспроизводящих структуру нанокомпозита в области точки перколяции. Взяв во внимание размеры гранул, их колличество и взаимное

расположение, соответствующее возможному возникновению туннелирования между ними, можно получить более точное выражение характеризующее проводимость в композитах [24], что подтверждается хорошим соотношением теоретических и экспериментальных данных. На сегодняшний день эта модель является наиболее распространенной при объяснении данных, полученных о нанокомпозтах в результате эксперимента [14, 15, 17, 21, 22].

Однако, при изучении электрофизических свойств наногранулированных композитов не учитывается роль диэлектрической матрицы, которая также может вносить вклад в электронный транспорт. Аморфная структура диэлектрика приводит к наличию большого числа локализованных состояний в запрещенной зоне [25–28], по которым может осуществляться прыжковая (или Моттовская) проводимость [29]. В работе [7] наличие локализованных состояний в запрещенной зоне диэлектрика связывается с нестехиометрическим составом матрицы, содержащей большое число кислородных вакансий и оборванных связей кремния, а также с наличием случайно распределенных атомов металла в объеме диэлектрической матрицы [30].

Дефекты твердого тела представляют собой ограниченное количество пространственно локализованных областей, отличающихся от основной бездефектной структуры, однако, оказывают существенное влияние на электрофизические свойства материала. [5]. Свойства аморфных тел также чувствительны к изменению их структуры [31]. И если под дефектами кристаллических твердых тел понимают любое нарушение структуры идеальной кристаллической решетки, то в силу отсутствия в аморфных объектах дальнего порядка, об их дефектности можно судить по нарушениям ближнего порядка [12, 32, 33].

Ближний порядок обычно характеризуется координационным числом и межатомными расстояниями. Простейший дефект аморфной структуры характеризуется отклонением лишь одного атома от нормальной координации на одну единицу [5, 34–36]. Аморфные структуры, содержащие несколько различных компонент, могут содержать несколько структурных составляющих с

отличающимся ближним порядком и обладать фазовым расслоением, определяющимся как межфазные границы.

Межафазные границы отделяют друг от друга кластеры и матрицу, в которой они расположены. Это область композитного материала, в которой межатомные расстояния и их расположение схожи со структурами обеих фаз, но так как состав кластеров и матрицы различен, вокруг кластера возникают упругие искажения. Образование межфазных границ обусловлено физико-химическим и термомеханическим взаимодействием компонентов композита. Межфазное взаимодействие в нанокомпозитных материалах происходит в результате химических реакций на границе двух сред, а также в результате физического взаимодействия молекул, посредством заполнения пор и трещин на границе раздела. Площадь поверхности взаимодействия между компонентами в композите, приходящаяся на единицу его объема, зависит от степени наполнения армирующими волокнами, их геометрических размеров, удельной поверхности, а также площади контакта между поверхностью кластера и матрицей.

Исследования композита $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_x(SiO_2)_{1-x}$ методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС) в работе [30] дает представление о фазовом составе диэлектрической матрицы и межфазных границ в данной структуре.

Исследования показали, что в результате ионно-плазменного распыления кварца в композите наряду с аморфным диоксидом кремния в небольшой доле присутствует субоксид $SiO_{1.7}$. Такое нарушение стехиометрического состава матрицы способствует наличию прыжковой проводимости по описанному выше механизму. Кроме дефектов в виде оборванных связей, в составах композитов за порогом перколяции наблюдалось образование небольшого количества связей металл-кремний на межфазных границах металл–диэлектрик. Результаты моделирования экспериментальных эмиссионных Si $L_{2,3}$ спектров приведены на рисунке 1.1 и в таблице 1.1. Данный эксперимент подтверждает теоретическое описание дефектов диэлектрической матрицы и локализованных состояний, способствующих прыжковой проводимости в композитах.

Таблица 1.1 Фазовый состав модельных спектров в процентном соотношении фаз [30].

$(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_x(SiO_2)_{1-x}$	x = 35	x = 42	x = 48	x = 53	x = 59	x = 48(O_2)	x = 50(O_2)
SiO_2 %	88	81	100	79,5	90	79	100
$SiO_{1.7}$ %	12	17		15		16	
FeSi %					5	5	
CoSi %		2			5		
Co_2Si %				5,5			
Отклонение от экспериментального спектра %	8,5	4,5	13	6,5	9	7	8

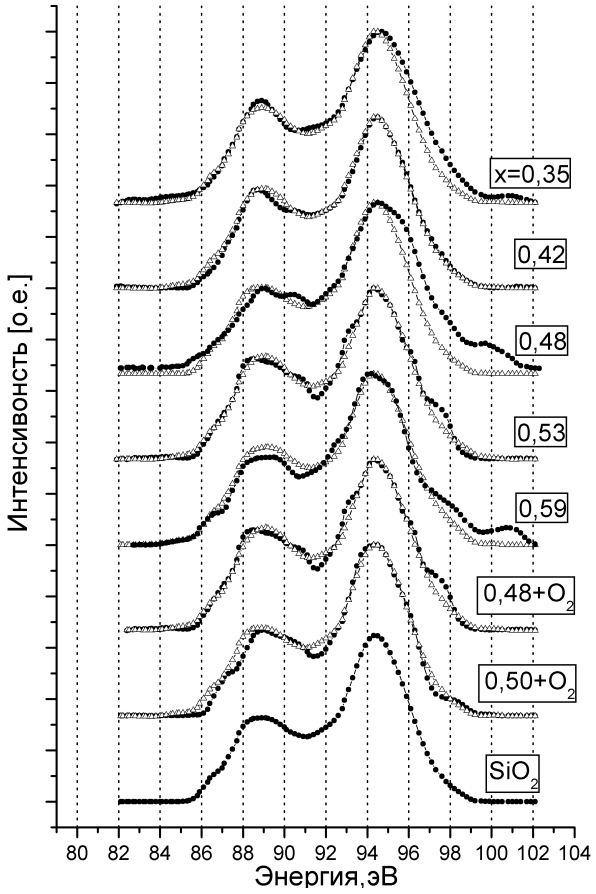


Рисунок 1.1. Экспериментальные (••••) и смоделированные ($^{\Delta\Delta\Delta\Delta}$) Si $L_{2,3}$ УМРЭС спектры нанокомпозитов $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_x(SiO_2)_{1-x}$ [30].

1.2 Нелинейные свойства тонких слоев аморфных гранулированных нанокомпозитов $(CoFeB)_x(SiO_2)_{1-x}$ и $(CoFeB)_xC_{1-x}$.

Перспективность исследования нанокомпозитных материалов обосновывается широким спектром возможностей их применения в спинтронике и микроэлектронике. При использовании в качестве металической фазы переходных металлов (Fe, Co, Ni) или их сплавов, возникает вероятность образования магнитных структур в области применения в ВЧ и СВЧ диапазоне частот электромагнитного излучения. Современные магнитные материалы должны обладать рядом характерных свойств в соответствии с функциональным назначением. При использовании магнитных композитов в роли устройств или покрытий, поглощающих электромагнитное излучение, им необходимо иметь в числе своих свойств согласованное волновое сопротивление (z) среды распространения и активной среды. В таком случае волна не будет отражаться от границы раздела. Среда распространения электромагнитных волн обычно представляет собой пустое пространство, z которого близко к единице. В таком случае данное требование предполагает равенство комплексной магнитной (μ) и диэлектрической (ε) проницаемостей поглощающей среды [37]. Данное условие $\mu \approx \varepsilon$ в магнитных нанокомпозитных материалах может быть достигнуто при высоком удельном электрическом сопротивлении (ρ) и магнитной проницаемости в диапазоне рабочих частот. Для увеличения коэффициента поглощения необходимо добиться высокого значения намагниченности насыщения, магнитной проницаемости и низкого значения коэрцитивной силы в используемом ферромагнетике.

При формировании многокомпонентного наноматериала главная проблема заключается в нерастворимости фаз и отсутствии между ними химических связей. Использование углеродной матрицы в композитных наноматериалах удовлетворяет этому условию в связи со слабой растворимостью в 3-d металлах (Fe, Co, Ni), а также образованием устойчивых карбидов с материалами, используемыми в качестве аморфизаторов сплавов (Zr, Ta, Nb, B) [38].

В ряде работ исследовались различные нелинейные свойства гранулированных нанокомпозитов. В работе [39] были изучены магнитные и магниторезистивные свойства гранулированных композитов. На рисунке 1.2 представлена зависимость величины магнитосопротивления композита $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_x(SiO_2)_{100-x}$, из которой видно, что нелинейные изменения свойств нанокомпозита зависят от его состава. В диапазоне концентрации металлической фазы CoFeB 50–60% наблюдается резкое уменьшение магнитосопротивления, что связано с порогом протекания, за которым возникают случайные контакты между ранее разделенными металлическими гранулами в нанокомпозите.

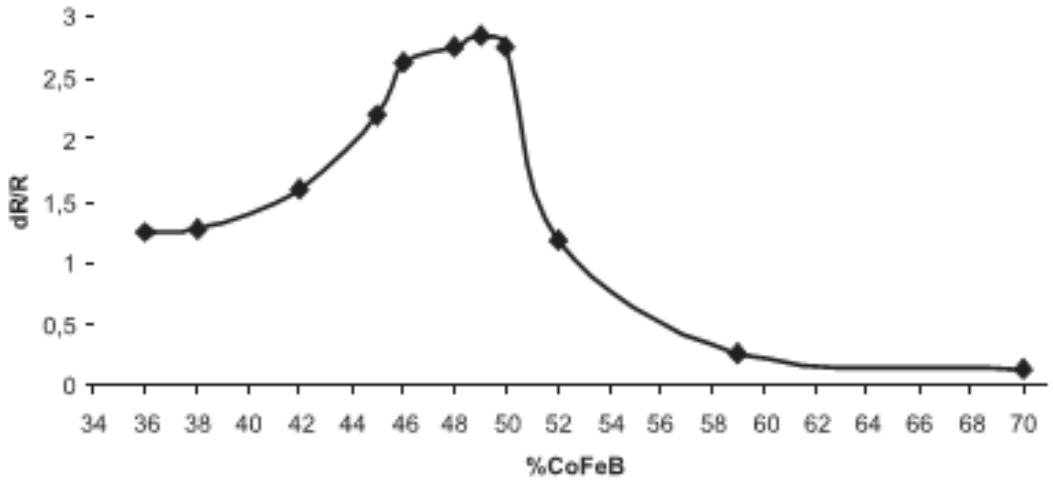


Рисунок 1.2 Кривая магнитосопротивления нанокомпозита $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_x(SiO_2)_{100-x}$ в зависимости от количества металлической составляющей [15]

Чтобы понять, что происходит со структурой композитов металл-диэлектрик и металл-углерод, рассмотрим результаты представленные в работе [40]. В этой работе приведены микрофотографии просвечивающей электронной микроскопии ПЭМ нанокомпозита $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_X(SiO_2)_{100-X}$ с матрицей из диоксида кремния, представленные на рисунке 1.3. Темным областям на микрофотографиях соответствует металлическая фаза, а светлые образуются частью электронного пучка, прошедшего через матрицу из диэлектрика. Контрастность изображения обусловлена различием молекулярной массы металлической и диэлектрической составляющей композита [41, 42]. Атомная масса металлических частиц

превышает массу частиц составляющих диэлектрика, в связи с этим более тяжелые атомы обладают большей поглощающей способностью относительно легких, в результате чего и образуется контраст [18].

Подобным образом был исследован наногранулированый композит с матрицей из углерода $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_XC_{100-X}$, приведенный на рисунке 1.4. Здесь светлым областям изображения соответствует фазы легких элементов бора и углерода, а в темных областях выступают металлическме гранулы CoFe [43].

По мнению автора этой работы, для нанокомпозитов характерна неоднородная аморфная структура, на что указывает диффузионное гало на дифрактограммах, приведенных во вставках. С увеличением доли металлической фазы *x* увеличивается размер гранул в композите, они начинают образовывать мостики связей, что способствует возникновению металлического режима проводимости.

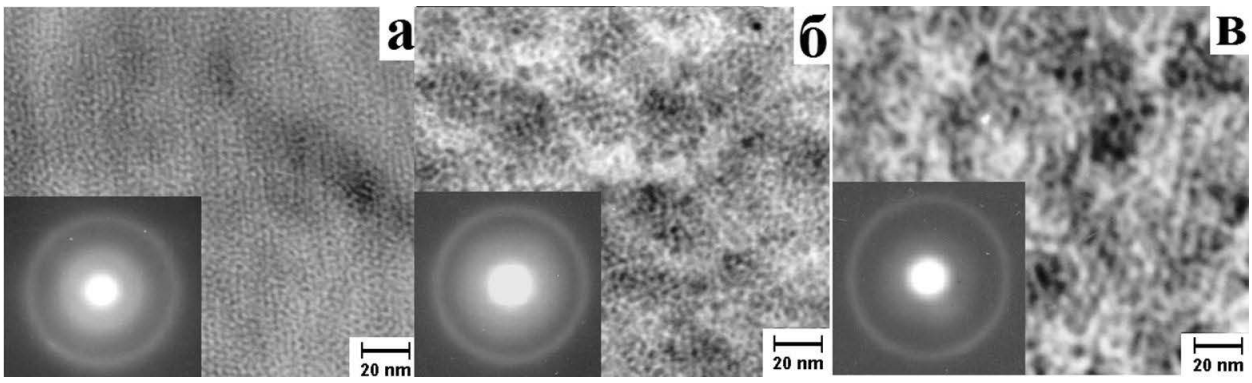


Рисунок 1.3. Микрофотографии и электронограммы нанокомпозитов $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_X(SiO_2)_{100-X}$: а – $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_{30}(SiO_2)_{70}$; б – $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_{44}(SiO_2)_{56}$; в – $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_{52}(SiO_2)_{48}$ [43]

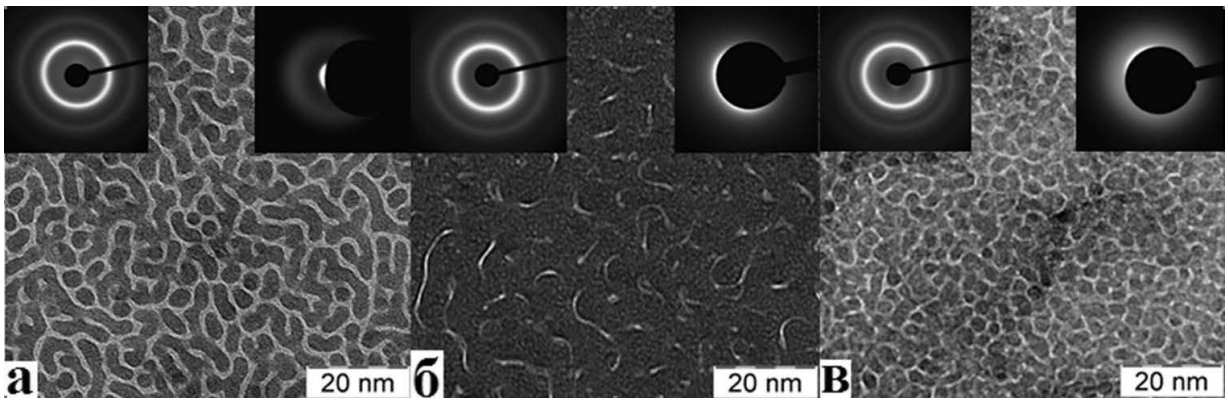


Рисунок 1.4. Микрофотографии и электронограммы нанокомпозитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_XC_{100-X}$: а – $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{37,4}C_{62,6}$; б – $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{58}C_{42}$; в – $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{69}C_{31}$ [43]

Удельное сопротивление нанокомпозитов является одним из наиболее чувствительных параметров к структуре материала в перколяционных системах, его характерной чертой является S-образная зависимость от концентрации металлической составляющей ρ(x), при значительном отличии проводимостей разных фаз нанокомпозита [44–46]. Скачек изменения удельного сопротивления наблюдается в области порога перколяции, при смене механизма проводимости.

В работе [38] предложена методика определения точки перколяции, которая заключается в сопоставлении концентрационной зависимости удельного сопротивления образца до отжига и после. При этом параметры отжига выбираются такими, чтобы структура нанокомпозита не претерпевала существенных изменений. Согласно этой методике, точка пересечения двух концентрационных кривых соответствует порогу протекания.

Ниже на рисуноках 1.5 и 1.6, приведены конценрационные зависимости удельного электрического сопротивления для двух систем $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_x(C)_{100-x}$ и $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_x(SiO_2)_{100-x}$ соответственно. На основе предложенного метода можно сказать, что порог протекания *x* для нанокомпозита $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_x(C)_{100-x}$ находится в области 62 ат.% [38], а для нанокомпозита $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_x(SiO_2)_{100-x}$, *x* составляет около 50 ат.% [5].

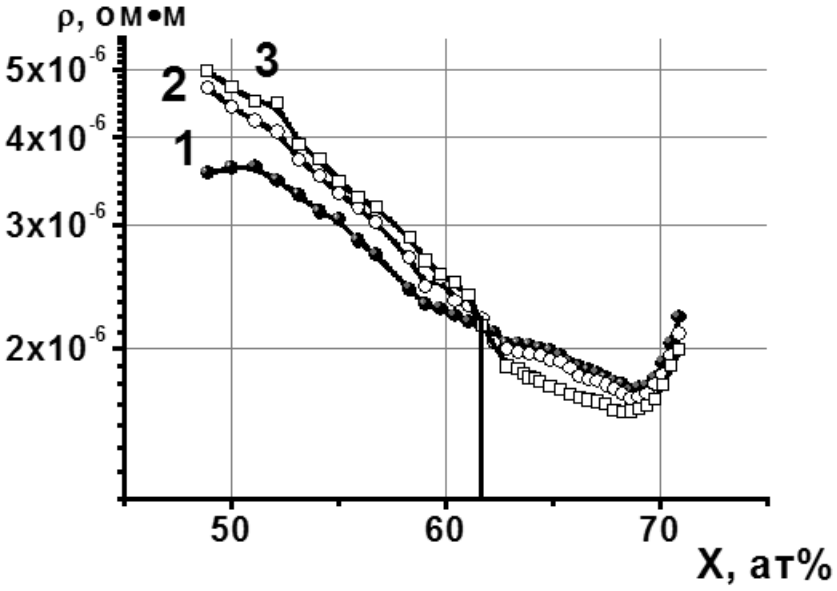


Рисунок 1.5. Зависимости удельного сопротивления от концентрации металлической фазы *x* в композитах $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_x(C)_{100-x}$ в исходном состоянии (кривая 1), после отжига при температуре 300 °С в течении 30 минут (кривая 2), после отжига при температуре 350 °С в течении 30 минут (кривая 3) [38]

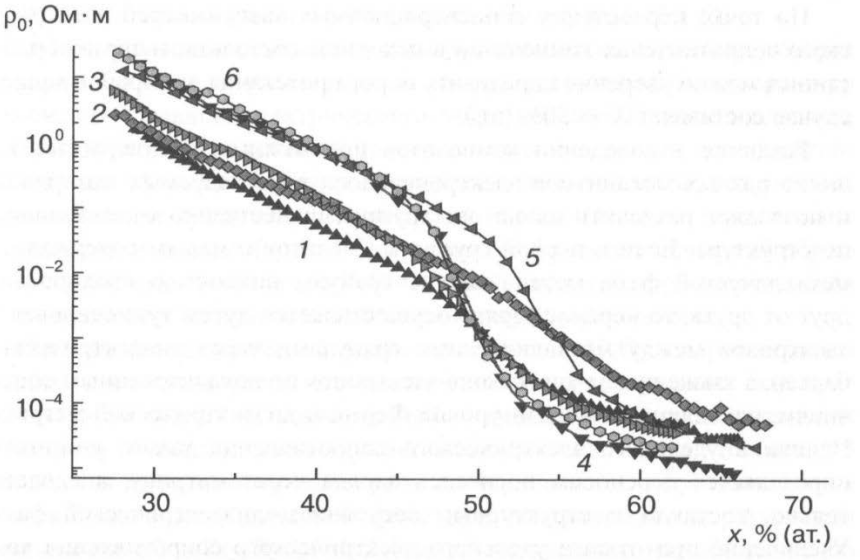


Рисунок 1.6. Зависимости удельного сопротивления от концентрации металлической фазы *x* в аморфных композитах $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_x(SiO_2)_{100-x}$ при комнатной температуре для исходного состояния, полученного на неподвижной подложке при 20 °С (кривая 1), 250 °С (кривая 2), на вращающейся подложке подложке (кривая 3) и после отжига при 400 °С в течении 30 мин (кривые 4,5 и 6 для 20 °С, 250 °С и для вращающейся подложки соответственно) [5]

Сопоставление этих данных с микрофотографиями ПЭМ, представленными на рисунках 1.2 в и 1.3 в, показывает, что гранулы начинают соприкасаться в композитах за порогом перколяции.

В работе [38] разница значений порога протекания нанокомпозитов со смещением его в область большего содержания металлической составляющей связывается с образованием метаустойчивых соединений 3d металлов с матрицей из углерода в образце $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_x(C)_{100-x}$ [47]. Высокое значение энергии атомов в поверхностном слое подложки (~ 10 Эв) приводит к повышению эффективной температуры образования нанокомпозитной пленки. Это обстоятельство, в свою очередь, может способствовать образованию карбидов переходных 3d металлов на поверхности подложки (Co_3C, Co_2C, Fe_3C и др.). При охлаждении метустойчивые карбиды могут распадаться. Углерод диффундирует на поверхность гранул и скапливается там непрерывным слоем, препятствуя при этом их прямому соприкосновению.

Если сравнить приведенные выше на рисунках 1.5 и 1.6 зависимости удельного сопротивления от концентрации металлической фазы в нанокомпозитах двух систем, можно увидеть, что значение ρ, а также его изменение Δρ, в них значительно отличаются. В работе [38] это объясняется тем что аморфный углерод обладает относительно небольшим удельным сопротивлением по сравнению с диэлектриком SiO_2.

Приведенная информация свидетельствует о том, что отличительной чертой нанокомпозитов с углеродной матрицей является относительно небольшое изменение удельного сопротивления в зависимости от концентрации металлической составляющей, а также смещение точки перколяции в область большего содержания металлической фазы [38].

Данный факт подтверждают и исследования других композитных материалов с различными вариациями металлической составляющей и диэлектрической матрицы (SiO_2, Al_2O_3) или углеродной (C) (рисунок 1,7; 1,8) [7, 43].

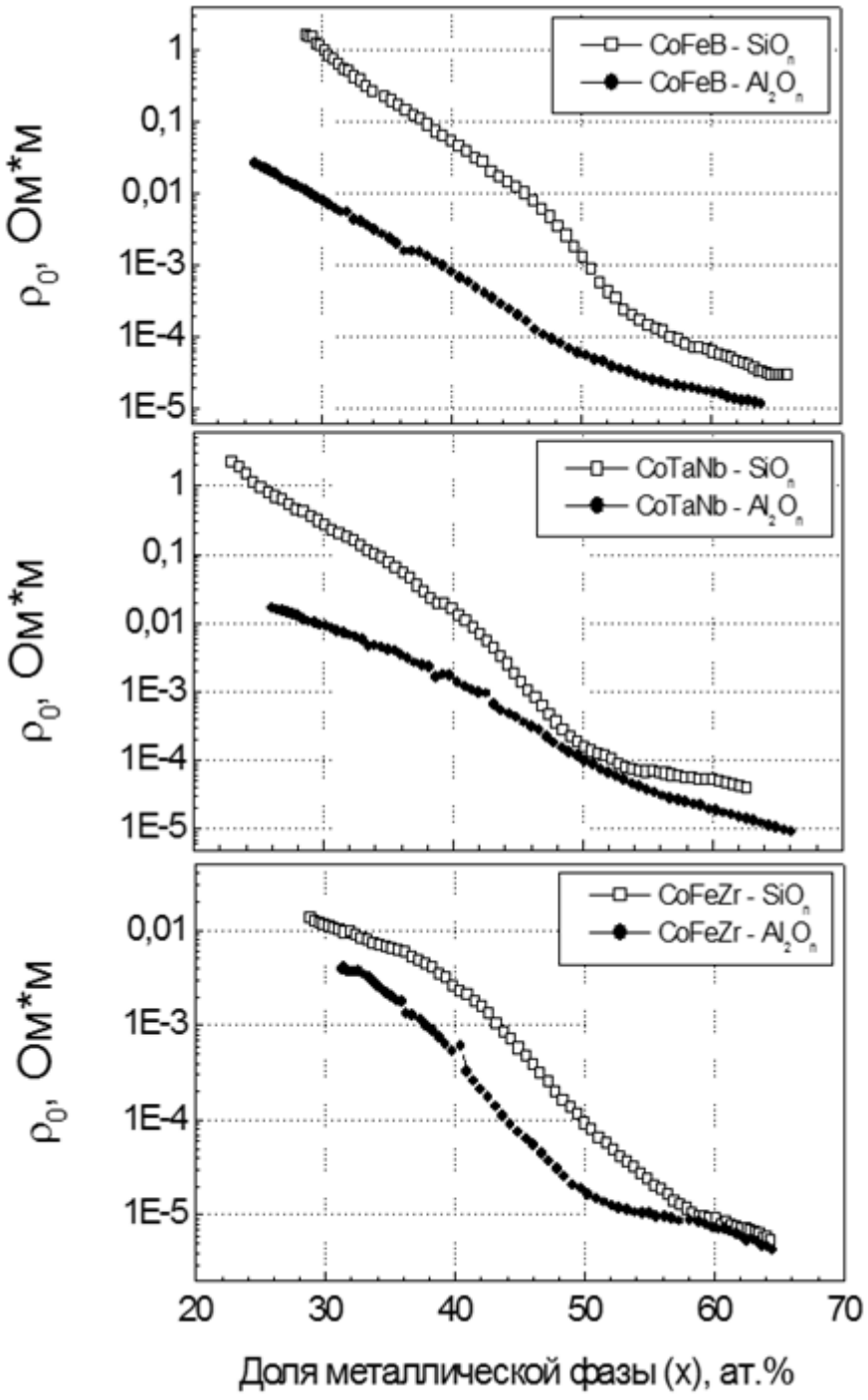


Рисунок 1.7. Зависимости удельного сопротивления от концентрации металлической фазы в аморфных гранулированных композитах металл-диэлектрик $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_x(SiO_n)_{100-x}$, $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_x(Al_2O_n)_{100-x}$, $(Co_{86}Nb_{12}Ta_2)_x(SiO_n)_{100-x}$ $(Co_{86}Nb_{12}Ta_2)_x(Al_2O_n)_{100-x}$, $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_x(SiO_n)_{100-x}$ и $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_x(Al_2O_n)_{100-x}$, измеренные при 300 К [7, 43].

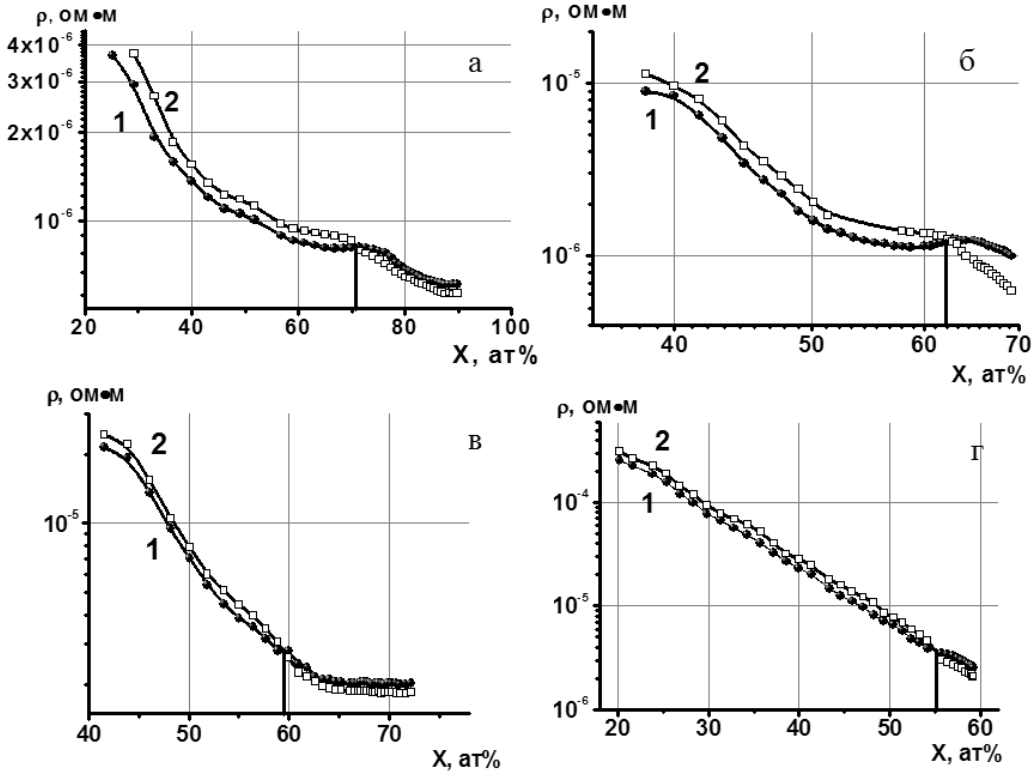


Рисунок 1.8. Зависимости удельного сопротивления от концентрации металлической фазы в исходном состоянии (кривая 1) и после отжига при температуре 200^0C в течение 30 минут (кривая 2) композитов а) Ni_XC_{100-X} б) Co_XC_{100-X} в) $(Co_{84}Nb_{14}Ta_2)_XC_{100-X}$ и г) $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_XC_{100-X}$ [7, 43].

В аморфных гранулированных композитах при низкотемпературных отжигах может формироваться парное упорядочение атомов сплава, в результате чего возникает магнитная анизотропия парного упорядочения, свойственная объемным ферромагнитным аморфным сплавам [5, 48]. Оптимальная температура, при которой происходит релаксация наногранулированной структуры, составляет 300–350 ^{0}C, поскольку при таком режиме тепловой обработки не происходит изменение морфологии и ферромагнитных свойств гранул [49].

Соотношение объема ферромагнитка и немагнитной фазы в составе нанокомпозита оказывает влияние на его магнитные свойства, т.е. наблюдается их изменение в зависимости от плотности металлических гранул. При большом расстоянии между гранулами их собственные магнитные моменты имеют

разупорядоченное пространственное расположение, что свойственно материалам в суперпарамагнитном состоянии. Если гранулы расположены близко друг к другу, то магнитные моменты атомов начинают взаимодействовать друг с другом, что приводит к их упорядочению в наногранулированном материале.

Таким образом, макроферромагнитная природа гетерогенных пленок зависит от их структуры и концентрационного состава [43]. При изготовлении композитных наноматериалов образовывается первоначальная разнородность структуры в плоскости подложки и перпендикулярно к ней, при этом мера этой разнородности влияет на магнитную анизотропию структуры в целом, в связи с чем в пленке нанокомпозита возникают магнитные свойства [50, 51].

На рисунках 1.9 – 1.12 [5, 43] представлены полевые зависимости двух послеперкаляционных композитных материалов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(SiO_2)_{1-x}$ и $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_xC_{1-x}$ измеренные до и после отжига. Оба материала обладают невысоким значением коэрцитивной силы т.е. являются магнитомягкими материалами, однако композиты $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_XC_{100-X}$, с концентрацией металлической фазы, соответствующей послеперколяционным структурам, обладают перпендикулярной магнитной анизотропией.

В то время как ось легкого намагничевания аморфных композитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_X(SiO_2)_{100-X}$ располагается в плоскости пленки. После отжига значение коэрцитивной силы уменьшается в обоих образцах, но отличительной особенностью является то, что значение остаточной намагниченности для материалов с диэлектрической матрицей меньше. В образцах с углеродной матрицей наблюдается перпендикулярная составляющая намагничивания, которая, по мнению автора, связана с анизотропией формы и расположения магнитных частиц [43]. После отжига проявляются магнитомягкие свойства, а вектор намагничивания переориентируется в плоскость пленки.

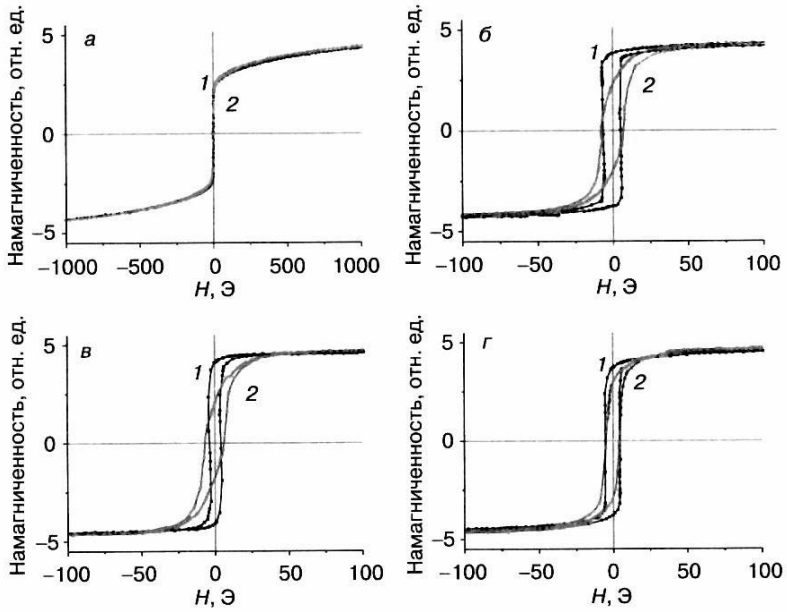


Рисунок 1.9. Результаты намагничивания гранулированных нанокомпозитов, полученные параллельно плоскости пленки, вдоль оси образца (кривая 1) и перпендикулярно к ней (кривая 2): а – $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{49,5}(SiO_2)_{50,5}$; б – $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{56,5}(SiO_2)_{43,5}$; в – $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{63}(SiO_2)_{27}$; г – $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{72}(SiO_2)_{28}$ [5].

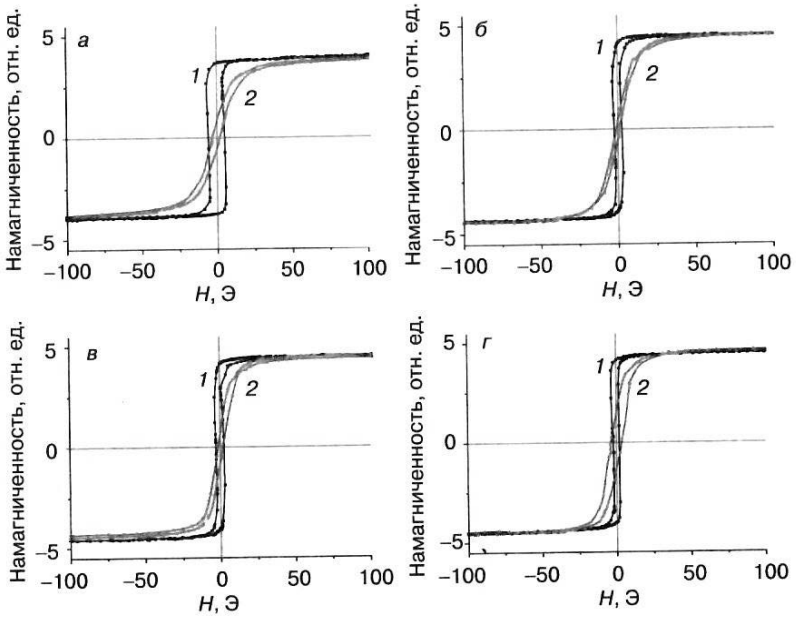


Рисунок 1.10. Результаты намагничивания гранулированных нанокомпозитов после отжига при температуре 350^0C в течении 30 минут, измеренные параллельно плоскости пленки вдоль оси образца (кривая 1) и перпендикулярно ей (кривая 2): а– $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{49,5}(SiO_2)_{50,5}$; б– $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{56,5}(SiO_2)_{43,5}$; в– $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{63}(SiO_2)_{27}$; г– $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{72}(SiO_2)_{28}$ [5].

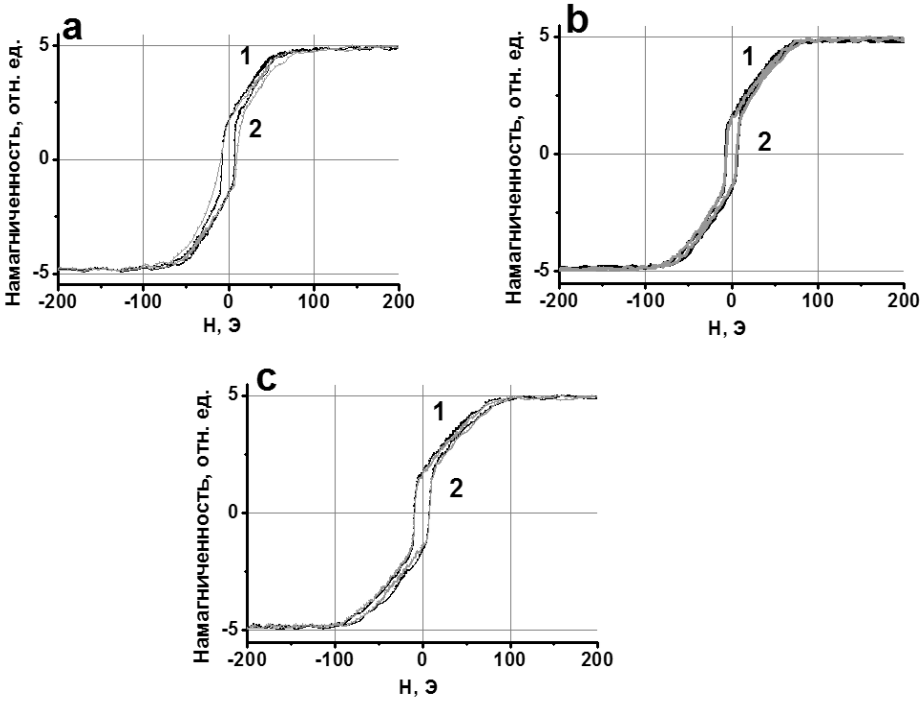


Рисунок 1.11. Результаты намагничивания гранулированных нанокомпозитов: a – $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{65.1}C_{34.9}$; b – $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{68}C_{32}$ и c – $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{69,6}C_{30,4}$, измеренные 1 – вдоль и 2 – перпендикулярно оси образца в плоскости пленки [43].

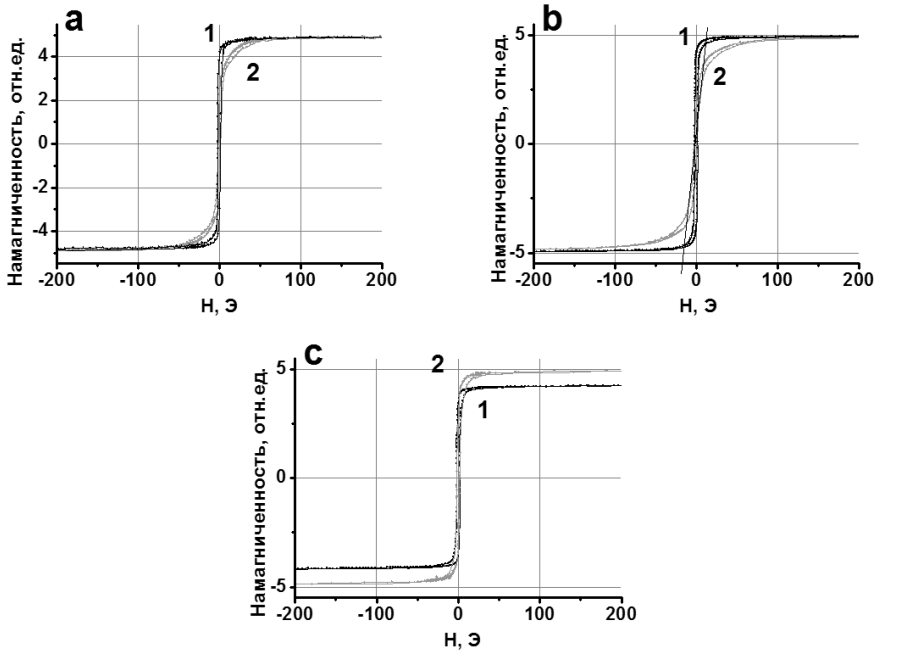


Рисунок 1.12. Результаты намагничивания гранулированных нанокомпозитов: a – $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{65.1}C_{34.9}$, b – $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{68}C_{32}$ и c – $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{69,6}C_{30,4}$ после отжига при температуре 300^0C в течение 30 минут, измеренные 1 – вдоль и 2 – перпендикулярно оси образца в плоскости пленки [43].

В статьях [5, 43, 50] приводятся данные о влиянии концентрации металлической составляющей в нанокомпозитах $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_XC_{100-X}$ и $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_X(SiO_2)_{100-X}$ на величину действительной и мнимой частей магнитной проницаемости (рисунок 1.13).

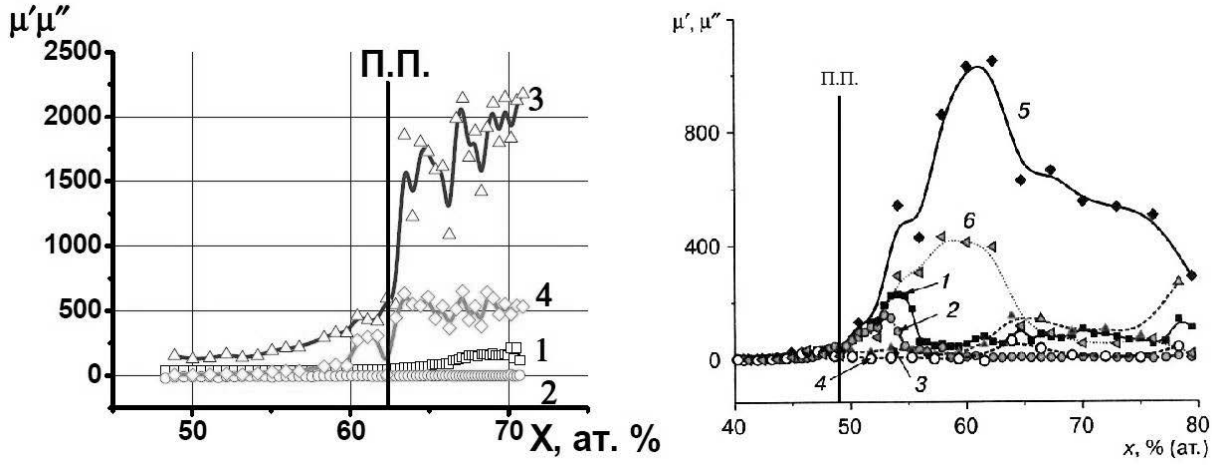


Рисунок 1.13. Зависимость действительной μ' и мнимой μ'' составляющей комплексной магнитной проницаемости от концентрации металлической фазы в композитах $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_XC_{100-X}$ (слева) и $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_X(SiO_2)_{100-X}$ в исходном состоянии (кривые 1, 2) и после отжига при температуре 300^0C в течение 30 минут (кривые 3, 4), измеренные на частоте 50 МГц [5, 43].

Низкие значения $\mu'(x)$ и $\mu''(x)$ в доперколяциооных образцах свидетельствуют о нахождении нанокомпозита в суперпарамагнитном состоянии. При насыщении нанокомпозитов металлическими включениями между гранулами возникает ферромагнитное взаимодействие, вызванное приближением состава нанокомпозита к точке перколяции (62 ат % и 48 ат % соответственно). Этой области соответствует образование макродоменов, размеры которых превышают размеры отдельных гранул. Увеличение значения магнитной проницаемости в послеперколяционном композите связано с образованием фрактальной структуры проводников из ферромагнетика расположенных в диэлектрической матрице и ростом намагниченности пленки, связанной с увеличением размера кластеров [5]. Термическая обработка приводит к значительному уменьшению дисперсии локальных осей анизотропии, в образцах с диэлектрической матрицей

$(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_X(SiO_2)_{100-X}$. Это приводит к снижению измеряемых значений μ' и μ'' связанного с тем, что перемагничивание происходит в связи с движением стенок доменов, которые являются «медленными». Не отожженные композиты $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_XC_{100-X}$ проявляли перпендикулярную составляющую намагниченности образца, при этом наблюдались невысокие значения действительной и мнимой магнитной проницаемости. Отжиг этих образцов привел к снижению перпендикулярной магнитной анизотропии и значительному увеличению значений μ' и μ''. Большую величину мнимой составляющей комплексной магнитной проницаемости при высокой концентрации металлической фазы можно связать с потерями на токи Фуко [43].

Таким образом, использование углерода в качестве матрицы композитных гетерогенных наноструктур позволяет в широких пределах влиять на электрические и магнитные свойства материала в целом за счет химических взаимодействий на интерфейсах гранул, в частности, предподагаемого образования карбидов металлов, а также за счет собственных свойств, таких как меньшее удельное сопротивление по сравнению с диэлектриками.

1.3 Нелинейные свойства многослойных наноструктур с композитными металлосодержащими слоями и прослойками углерода или диэлектрика

Интерес к исследованию многослойных магнитных систем металл–полупроводник обусловлен изменением величины магнитного взаимодействия металлосодержащих слоев в зависимости от изменения толщины немагнитных прослоек [52–56]. Материалы такого типа с нанометровыми толщинами слоев, обладают особыми физическими свойствами, которые в свою очередь весьма чувствительны к качеству подложки, структуре МНС, а также к межатомным взаимодействиям на границе раздела различных фаз композитного материала [57]. Существенную роль при изготовлении подобных наноматериалов играет качество поверхности подложки. Ее микродефекты способны обеспечить возможность образования прямых соприкосновений между металлическими слоями, что

приведет к нежелательному металлическому режиму проводимости между ними [58]. Если в роли магнитного металлосодержащего слоя использовать композит металл–диэлектрик с доперколяционным составом, это ограничит возможность возникновения вышеописанной ситуации [5]. Такое исполнение МНС почти исключает возможность соприкосновения металлических гранул в соседних слоях и соответственно влияние этого явления на макроскопические свойства структуры. Диэлектрическая матрица выступает в качестве барьерного слоя, препятствующего образованию химических связей на интерфейсах между композитными слоями и немагнитными прослойками. Такой состав композитных металлосодержащих слоев дает возможность изучать явления, происходящие на интерфейсах композитный слой-прослойка. При данных условиях возникают интересные квантовые эффекты, связанные со спин–зависимой инжекцией носителей заряда из металла в полупроводник [59], а в связи с этим и гигантское инжекционное магнитосопротивление [60]. Многослойные нанопленки металлический/композитный металлосодержащий слой–немагнитная прослойка представляют интерес для изучения магниторефрактивного эффекта благодаря своей наноразмерной гранулрованой структуре и магнитным свойствам [61, 62].

Толщина композитных слоев в многослойных наноструктурах подбирается таким образом, чтобы она была соизмерима с размерами гранул. При использовании композита с доперколяционным составом его магнитные свойства задаются разупорядоченными в пространстве направлениями векторов намагниченности отдельных электрически несвязанных друг с другом металлических гранул. Такая структура находится в суперпарамагнитном состоянии. С увеличением толщины немагнитных прослоек возникает магнитное упорядочение векторов наманиченности гранул, и структура в целом переходит в ферромагнитное равновесие [5, 63].

В процессе формирования многослойных наноструктур, зародыши неметаллических прослоек будут стремиться образовываться на поверхности металлических гранул, выступающих из композитного металлосодержащего слоя, в связи с представлением об уменьшении поверхностной энергии (рисунок 1.14).

Пока толщина прослойки еще слишком мала, и она не является сплошной, проводимость материала, с составом до точки перколяции, будет осуществляться либо по обычной для нанокомпозитов траектории, от гранулы к грануле через барьер неметаллической прослойки, либо, что наиболее вероятно, в этот процесс будут вовлечены еще и новые образования на поверхности гранул (рисунок 1.14, *а*). При этом, вклад этих новых областей в процесс переноса будет усиливаться вместе с увеличением их площади до тех пор, пока эти самые области не объединятся в сплошной слой (рисунок 1.14, б). Когда толщина неметаллической прослойки превысит расстояния между гранулами, удельное сопротивление МНС резко изменится, в связи с формированием механизма переноса гранула-неметаллическая прослойка-гранула [5, 63].

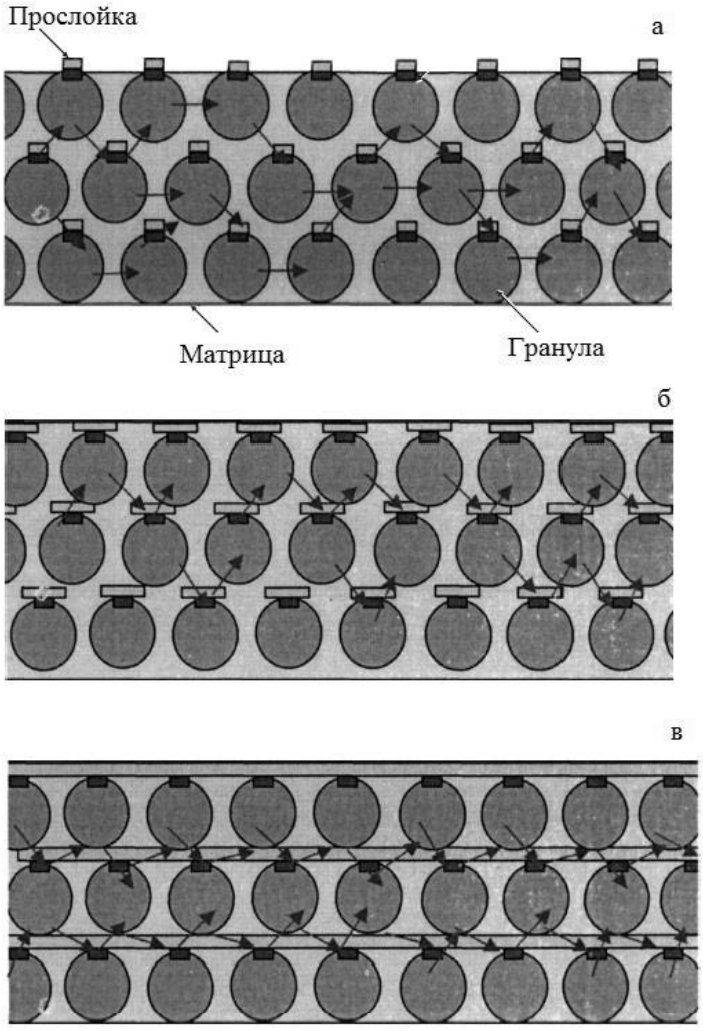


Рисунок 1.14. Модельное представление о проводимости в многослойной пленке в зависимости от толщины неметаллической прослойки [5].

Изучение электропереноса в МНС с композитными металлосодержащими слоями $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{33.9}(SiO_2)_{66.1}$ [63] положительно коррелирует с модельным представлением о проводимости в зависимости от толщины неметаллических прослоек, представленным на рисунке 1.14. На графике зависимости удельного сопротивления от толщины углеродных прослоек в многослойной наноструктуре $[(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{33.9}(SiO_2)_{66.1}/C]_{46}$ (рисунок 1.15) можно выделить три области. В первой области толщина прослоек из углерода h составляет от 0 нм до 1 нм, при этом не наблюдается значительного изменения удельного сопротивления, что соответствует зарождению островков углеродных прослоек на металлических гранулах (рисунок 1.14, а). При увеличении толщины, во второй области, от 1 нм до 1,6 нм, значение ρ резко уменьшается, приблизительно на 3 порядка, что связано с замыканием островков и формированием сплошных прослоек. При последующем росте толщины прослоек до значений выше чем 1,6 нм, область 3, их влияние на изменение удельного сопротивления МНС оказывается незначительным.

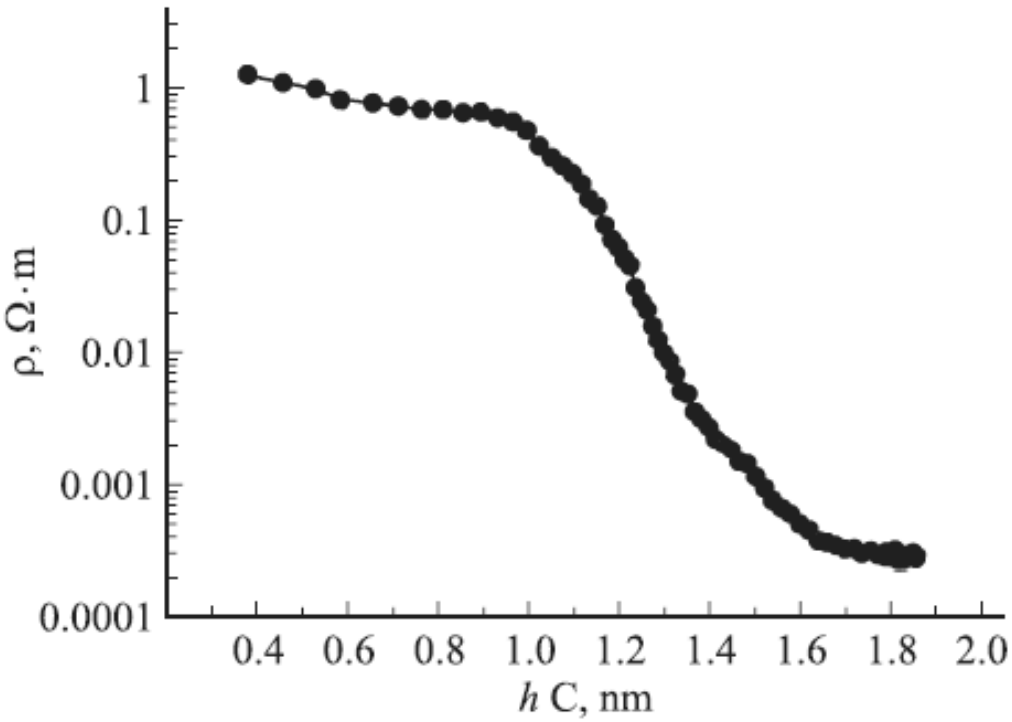


Рисунок 1.15. Кривая удельного электрического сопротивления ρ от толщины прослойки С в структуре $[(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{33.9}(SiO_2)_{66.1}/C]_{46}$ [63].

В мультислойных структурах на основе того же композита $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{33.9}(SiO_2)_{66.1}$, но с прослойками SiO_2 и Si [63, 64] наблюдается совершенно другой вид зависимости удельного электрического сопротивления от толщины прослоек (рисунок 1.16). Здесь значение ρ стремительно уменьшается при толщине прослоек до 1 нм, затем начинает постепенно нарастать до предельного значения и далее с увеличением толщины полупроводниковых прослоек не меняется. Это объясняется тем, что связи SiO_x которые формируются вблизи поверхности гранул начинают контактировать с атомами металлов, такая ситуация характеризуется спадом величины электросопротивления всей структуры и наблюдается пока прослойки не станут непрерывными. При последующем увеличении толщины диэлектрика вероятность туннелирования электронов между слоями композита значительно уменьшится [63].

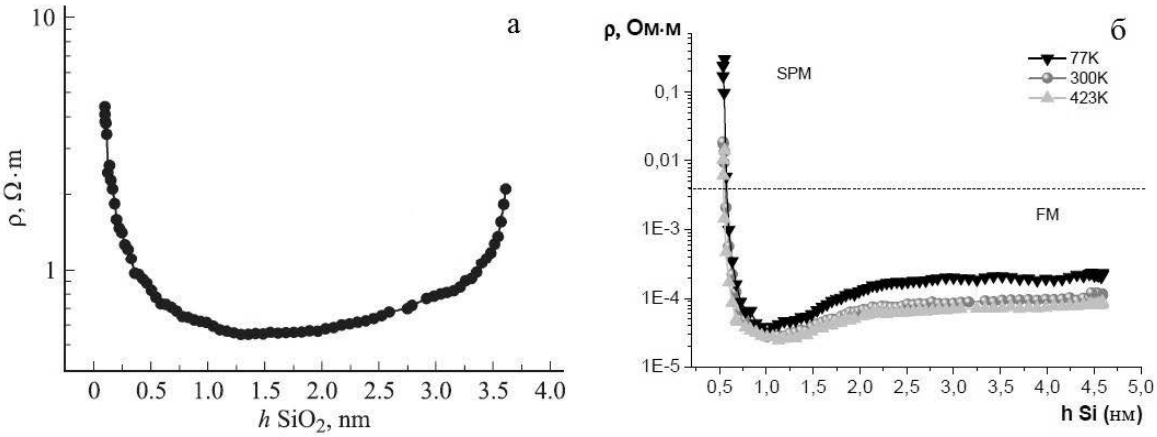


Рисунок 1.16. Зависимость удельного электрического сопротивления ρ от толщины прослоек а) SiO_2 и б) Si в структурах $[(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{33.9}(SiO_2)_{66.1} / SiO_2]_{93}$ и $[(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{33.9}(SiO_2)_{66.1} / Si]_{94}$ [63, 64].

Кривая удельного электрического сопротивления, представленная на рисунке 1.15, является характерной для многослойных структур. Подобные зависимости наблюдаются в многослойных материалах разных составов $[(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{33,9}(SiO_2)_{66,1}/(Bi_2Te_3)]_{101}$, $[(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{33,9}(SiO_2)_{66,1}/Cu]_{93}$ и др. [5, 64, 65]. Резкое изменение удельного сопротивления на несколько порядков при относительно небольших изменениях толщины прослоек связано с упорядочением магнитных моментов гранул в композитных металлосодержащих

слоях МНС. В свою очередь, это приводит к росту значений действительной и мнимой частей комплексной магнитной проницаемости (рисунок 1.17), что связано с переходом композитных металлосодержащих прослоек из суперпарамагнитного состояния в состояние магнитного взаимодействия между изолированными ферромагнитными гранулами. Суперпарамагнитное состояние характерного для тонких слоев, порядка размеров магнитных гранул, с составом до порога перколяции, когда энергия магнитостатического взаимодействия меду изолированными гранулами меньше *kT* [5, 63]. На рисунке 1.17 этому состоянию соответствует участок с толщинами прослоек до 1.2 нм.

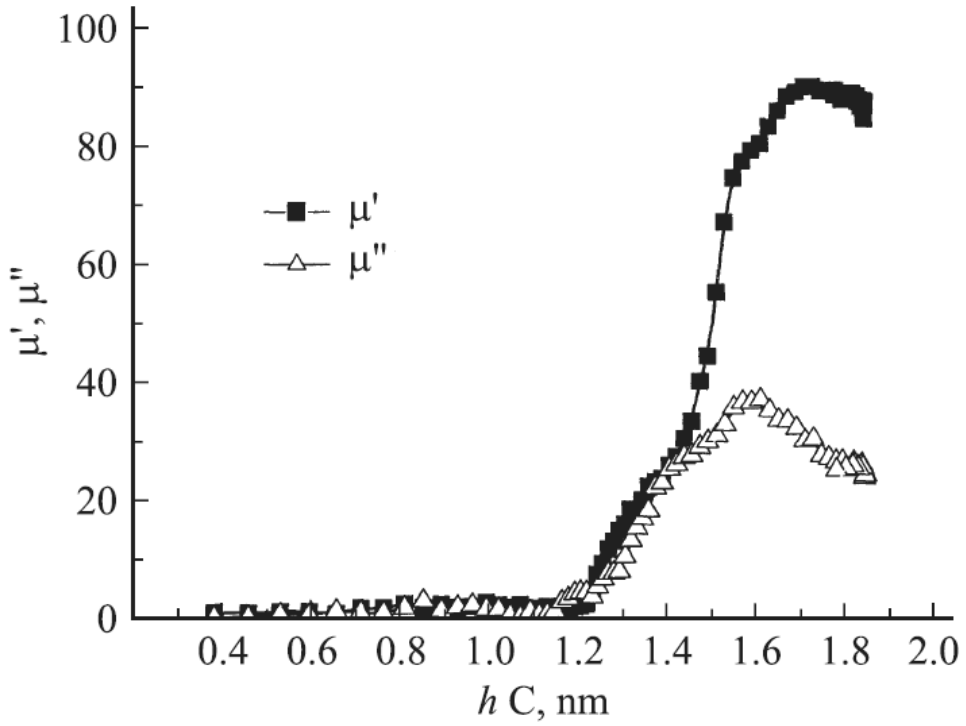
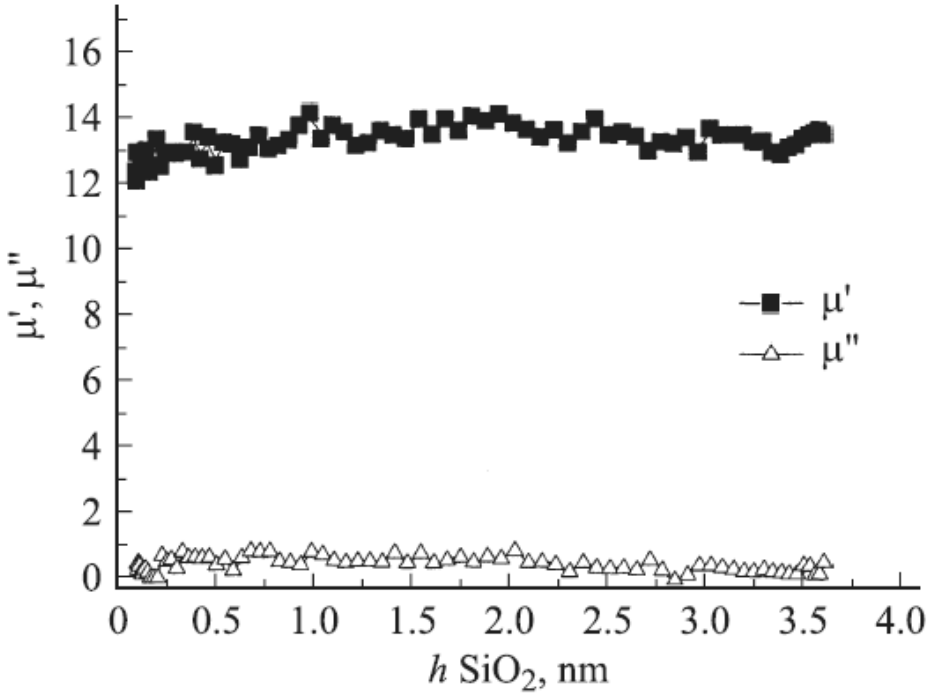


Рисунок 1.17. Зависимость действительной μ' и мнимой μ'' частей комплексной магнитной проницаемости (на частоте 50MHz) от толщины прослойки C в структуре $[(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{33.9}(SiO_2)_{66.1}/C]_{46}$ [5]

При толщинах прослойки углерода больше 1,2 нм происходит резкое возрастание μ' и μ''. Наличие максимума мнимой части магнитной проницаемости при $h_C \sim 1.6$ нм обусловлено значительной дисперсией осей анизотропии [5].

В структуре $[(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{33.9}(SiO_2)_{66.1}/SiO_2]_{93}$, исследованной в работе [63], малые значения величин магнитных проницаемостей μ' и μ'' и отсутствие их

зависимости от толщины прослоек является следствием высоких значений удельного сопротивления прослоек (рисунок 1.18). Изменение толщины диэлектрика в широких пределах не приводит к магнитному упорядочению системы, и многослойные наноструктуры с ферромагнитными гранулами остаются в суперпарамагнитном состоянии.



/

Рисунок 1.18. Зависимость действительной μ' и мнимой μ'' частей комплексной магнитной проницаемости (на частоте 50MHz) от толщины прослойки SiO_2 в структуре $[(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{33.9}(SiO_2)_{66.1}/SiO_2]_{93}$ [63]

В работе [5] были изучены магнитные свойства многослойной наноструктуры $[(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_{35}(Al_2O_3)_{65}/\alpha\text{–Si:H}]_{30}$. Изменение удельного сопротивления, значений μ' и μ'' на частоте 50MHz при изменении концентрации фазы полупроводника сравнимы с такими же измерениями для многослойной наноструктуры $[(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{33.9}(SiO_2)_{66.1}/C]_{46}$. Было выяснено, что при увеличении толщины прослойки из полупроводника от 0,58 до 1,41 нм (рисунок 1.19) величина намагниченности увеличивается пропорционально, что подтверждает предположение об усилении магнитного взаимодействия между магнитными гранулами с увеличением толщины прослойки. При толщине прослойки 0,58 нм,

которая соответствует зарождению островков полупроводника на металлических гранулах, отсутствует гистерезис, что говорит о суперпарамагнитном состоянии многослойной наноструктуры. При больших толщинах полупроводниковой прослойки 1,1–1,4 нм появляется гистерезис кривой намагничивания, подтверждая наличие магнитного взаимодействия металлических гранул композитного слоя при комнатной температуре.

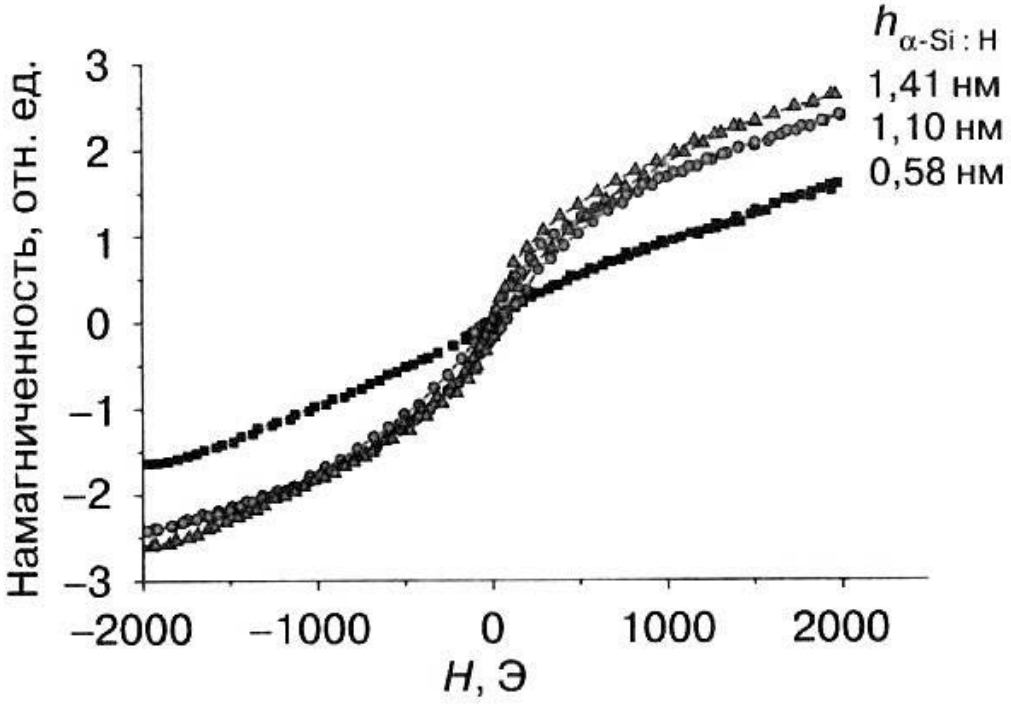


Рисунок 1.19. Кривые намагничивания многослойной структуры композит–полупроводник $[(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_{35}(Al_2O_3)_{65}/\alpha\text{–Si:H}]_{30}$ при толщине полупроводниковой прослойки 0,58, 1,1 и 1,4 нм [5]

Согласно литературным данным [64, 66], величина намагниченности насыщения МНС частично зависит от количества бислоев в ее структуре, однако, большее влияние не нее оказывает выбор состава неметаллических прослоек, что связанно с поверхностной анизоторпией, которая чувствительна к межатомным взаимодействиям на интерфейсах композитных слоев и неметаллических прослоек. Высокие значения перпендикулярной анизотропии могут возникать в следствии образования столбчатой структуры металлических частиц в ходе получения пленки [37].

1.4 Межатомные взаимодействия и образование новых фаз на интерфейсах металлосодержащий слой/неметаллическая прослка.

Электрические и магнитные свойства многофазных нанокомпозитов, а также многослойных наноструктур на их основе являются структурно–чувствительными параметрами. При их получении важным условием является недопустимость растворимости разнородных фаз в составе композита между собой и межатомных взаимодействий между ними [38]. Нестехиометрический состав диэлектрической матрицы гранулированных композитов, а также наличие случайно распределенных в ней атомов металла влияют на процессы электрического взаимодействия между гранулами, и это отражается на удельном электрическом сопротивлении композитов [44–46].

Подтвердить образование тех или иных химических соединений на межфазных границах в нанокомпозитах или между металлическими слоями и прослойками многослойных структур с различным фазовым составом (рисунок 1.14), можно с помощью различных методов исследования, таких как рентгеновская дифрактометрия, ИК–спектроскопия, УМРЭС (ультрамягкая рентгеновскаяэмиссионная спектроскопия), рентгеновская спектроскопия поглощения в области главного края XANES (X–ray absorption near–edge structure) и в области его протяженной тонкой структуры за краем поглощения EXAFS (extended X–ray absorption fine structure) и др.

В ряде работ [64, 67–68] исследовались межатомные взаимодействия на интерфейсах многослойных структур $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}/a\text{-}Si)_{40}$ и $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}/SiO_2)_{32}$ с прослойками из аморфного кремния и диоксида кремния разной толщины перечисленными выше методами. Метод УМРЭС, обладая уникальным свойством чувствительности к химическим связям исследуемого элемента, позволяет определить состояния кремния и диоксида кремния в неметаллических прослойках исследуемых структур, в результате контакта с металлическими слоями в процессе напыления [64].

По полученным результатам неразрушающего послойного анализа этих структур, представленным на рисунках 1.20 и 1.21, авторами был сделан вывод, что в многослойной структуре $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}/SiO_2)_{32}$ на интерфейсах металлических слоев и оксидных прослоек происходит образование низших силицидных фаз переходных металлов Co−Si и Co−Fe−Si. Диэлектрические прослойки в своей тоще сохраняют свой состав со связями кремний–кислород и появлением субоксидов. Тогда как в МНС $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}/a\text{-Si})_{40}$ обнаруживается другая ситуация, при которой основная часть кремния из полупроводниковых прослоек тратится на формирование силицидных фаз, не обладающих магнитными свойствами. При увеличении толщины [5] кремниевых прослоек до величин, превосходящих толщины металлических слоев, МНС становятся немагнитными [69].

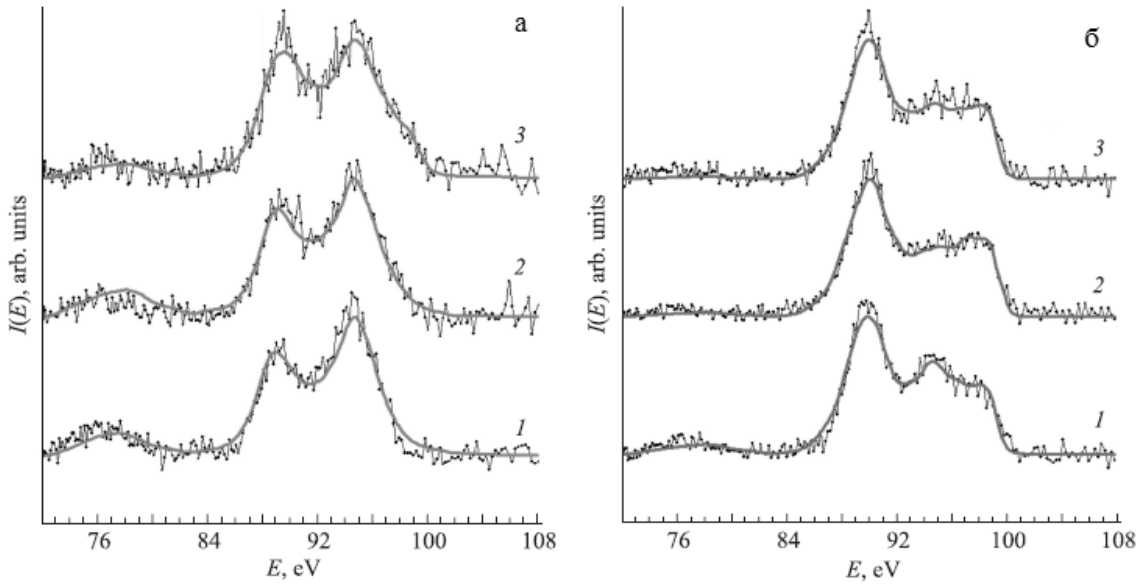


Рисунок 1.20. Рентгеновские эмиссионные Si $L_{2,3}$-спектры структуры $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}/a\text{-Si})_{40}$, образцов А1 (а) и А3 (б) (с толщинами металлокомпозитных слоев/прослоек 1,4 нм/0,5 нм и 2,0 нм/2,0 нм соответственно) и результаты моделированя с учетом силицидных фаз (сплошная кривая) при разных глубинах анализа 1– 10 нм, 2– 20 нм, 3– 60 нм [64].

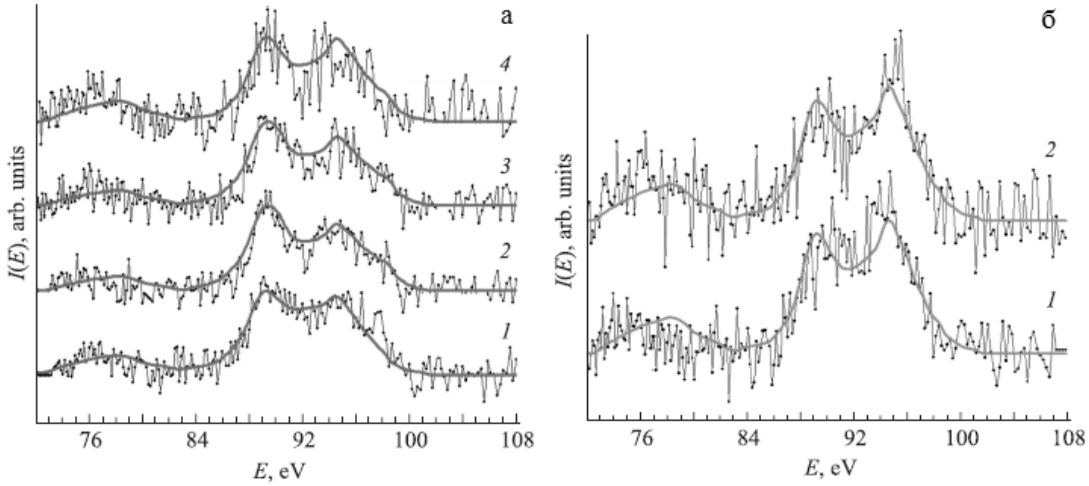


Рисунок 1.21. Рентгеновские эмиссионные Si $L_{2,3}$-спектры $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}/SiO_2)_{32}$, образцов О1 (а) и О4 (б) (с толщинами металлокомпозитных слоев/прослоек 10 нм/0,5 нм и 15 нм/13 нм соответственно) и результаты моделированя с учетом силицидных фаз (сплошная кривая) при разных глубинах анализа 1– 10 нм, 2– 20 нм, 3– 60 нм, 4– 120 нм [64].

Далее в работе [67] обе многослойные наноструктуры $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}/a\text{-Si})_{40}$ и $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}/SiO_2)_{32}$ были исследованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS), который дает представление о межатомных взаимодействиях в поверхностном слое исследуемых материалов (рисунок 1.22).

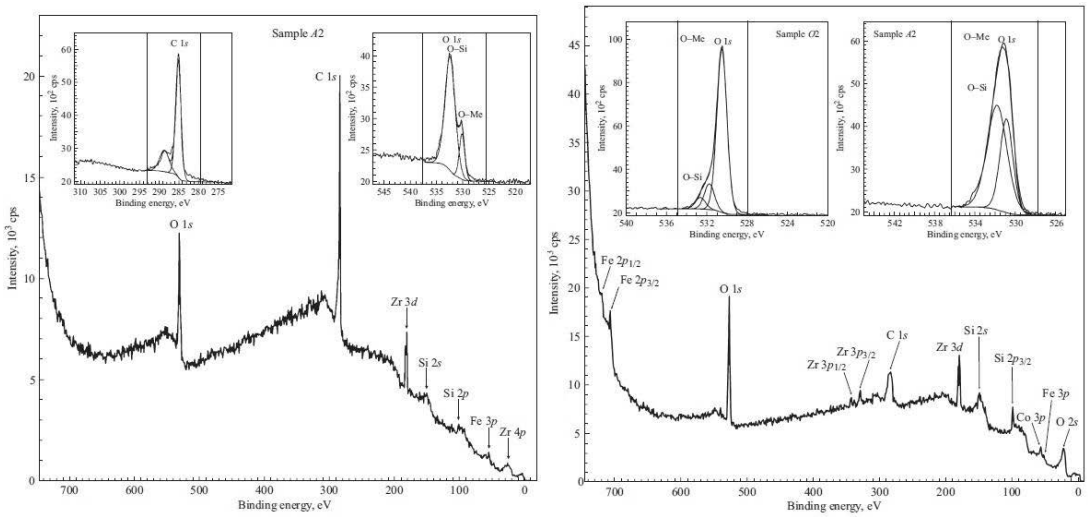


Рисунок 1.22. Обзорные XPS–спектры для образца *A*2 многослойной наноструктуры $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}/a\text{-Si})_{40}$ до ионнго травления (слева) и после [67].

В результате проведенных исследований было установлено, что на поверхности обеих МНС металлические частицы Co Fe Zr присутствуют в чистом и окисленном виде. Кремний на поверхности, вне зависимости от исходной фазы SiO_2 или *a*-Si, оказался окисленным, близким по своему составу к состоянию нестехиометрического оксида кремния. В результате ионного травления структур на глубину около 3 нм и соответственно очистки их поверхностного слоя, металлы МНС оказались в большей степени в элементарном состоянии. Тем не менее в МНС с прослойками из SiO_2, после процедуры травления все же обнаруживаются оксидные фазы металлов, наличие которых несущественно сказывается на распределении плотности состояний в валентной зоне. Атомы из металлических слоев обладают слабой проникающей способностью в прослойки из аморфного кремния *a*-Si и диоксида кремния SiO2, что влечет за собой образование контактов с низким удельным сопротивлением и появление трехмерного режима проводимости в многослойных наноструктурах [67].

Результаты, полученные в работе [67], хорошо согласуются с исследованием этих же МНС с использованием синхротронного излучения методом спектроскопии XANES (рисунок 1.23) [68, 70]. Уникальность этого метода заключается в возможности получать данные о вкладе каждого отдельного элемента в межатомое взаимодействие всей структуры на глубине до 5 нм от поверхности. Данные свидетельствуют об участии кислорода в межатомных взаимодействиях с возможным образованием ионов циркония Zr4+, железа Fe2+ и Fe3+ и небольшого количества ионов кобальта Co2+ , участвующих в обменном внутрислоевом взаимодействии МНС, что может способствовать возникнлвению планарного эффекта Холла [57].

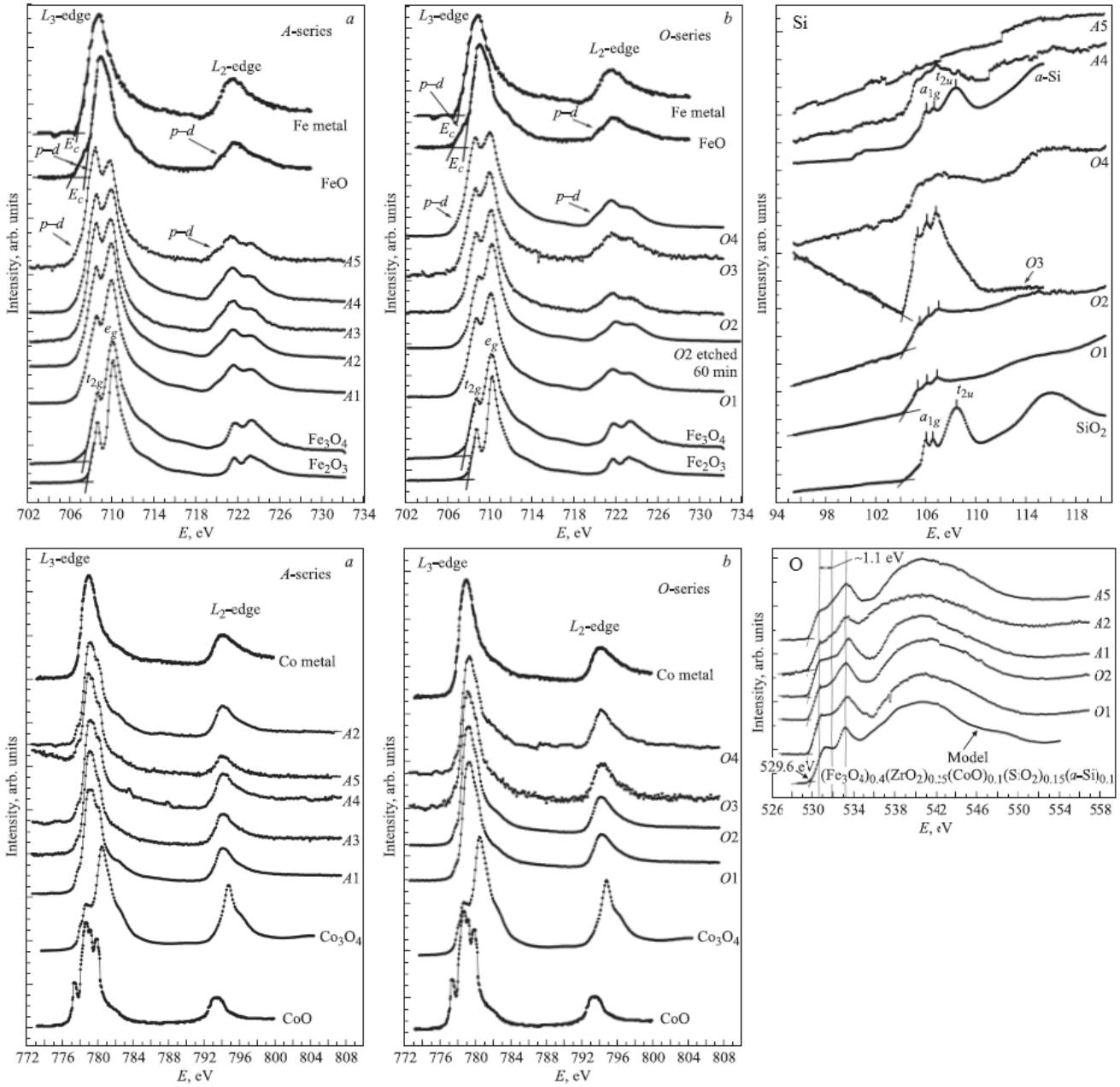


Рисунок 1.23. XANES Fe, Co, Si $L_{2,3}$–спектры и O K–спектры наноструктур серии A $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}/a\text{-}Si)_{40}$ (a) и серии O $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}/SiO_2)_{32}$ (b) вместе с эталонными спектрами XANES [68].

Выводы по 1-й главе. Цели и задачи диссертационной работы

Проведенный анализ научной литературы показывает большое количество работ отечественных и зарубежных научных групп, посвященных изучению различных физических свойств сложных многофазных гетерогенных систем в зависимости от их компонентного состава. Композитные наногранулированные

материалы, а также многослойные системы на их основе в силу своих необычных свойств имеют хорошие перспективы применения в самых разных областях микроэлектроники. Важной задачей является получение возможности управлять электрическими и магнитными свойствами в момент формирования сложных композитных материалов, т.е. задавать заведомо известные параметры и составы пленок для получения конкретных свойств. Для этого необходимо обладать обширной информацией о химических взаимодействиях внутри этих систем, о фазовом составе на межфазных границах раздела металлических гранул с немагнитной матрицей в случае нанокомпозитов и на интерфейсах между металлосодержащими композитными слоями и немагнитными прослойками в случае многослойных систем, чтобы оценить характер их влияния на электромагнитные свойства.

Исходя из представленной выше информации, сформулируем цели и задачи диссертационной работы:

Целью диссертационной работы является определение особенностей атомного и электронного строения, характера химических связей в аморфных МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ и $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ с различным содержанием металлической компоненты и инверсным расположением углерода и диоксида кремния в композитных металлосодержащих слоях или прослойках, а также их влияния на магнитные свойства МНС.

Основными задачами исследования, исходя из поставленной цели, являются**:**

1. Получить информацию о фазовом состоянии и качестве интерфейсов в многослойных наноструктурах $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ и $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ методами рентгеновской дифракции и рефлектометрии.

2. Исследовать электронно–энергетическое строение валентной зоны и определить фазовый состав диэлектрической компоненты SiO_2 в зависимости от ее положения в двух типах МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ и $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ методом УМРЭС.

3. Определить типы межатомных взаимодействий и химических связей в

многослойных наноструктурах $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ и $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ с использованием ИК–спектроскопии, РФЭС и XANES.

4. Получить информацию о локальной электронной структуре металлических кластеров CoFeB, координационных числах и межатомных расстояниях в МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ и $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ методом EXAFS с использованием синхротронного излучения СИ.

5. Исследовать магнитные свойства многослойных наноструктур $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ и $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ магнитооптическими методами.

6. Проанализировать полученные результаты и сделать выводы о влиянии атомного, электронного строения и межатомных взаимодействий на электромагнитные свойства МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ и $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$.

Глава 2. Методы получения и исследования многослойных наноструктур $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ и $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$

2.1 Исследуемые многослойные наноструктуры и методика их получения

Образцы многослойных наноструктур (МНС) $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ и $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$, исследуемые в данной работе, были получены на кафедре физики твердого тела ВГТУ с помощью установки ионно-лучевого распыления. Данная установка и методика получения образцов подробно описаны в работе [71].

Попеременное распыление мишеней происходило в атмосфере аргона ($5 \cdot 10^{-4}$ Torr) на подложку из ситалла. В процессе формировании композитных металлосодержащих слоев $(CoFeB)_{60}C_{40}$ и $(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}$ использовались два варианта составных мишеней. В первом случае составная мишень представляла собой пластину сплава $Co_{40}Fe_{40}B_{20}$ со вставками графитовых пластин в процентном соотношении 60 и 40 соответственно. Вторая составная мишень также была пластиной сплава $Co_{40}Fe_{40}B_{20,}$ но со вставками кварцевых пластин в процентном соотношении 34 и 66 соответственно. Схематическое изображение распыляемых составных мишеней для получения композитных металлосодержащих слоев МНС представлено на рисунке 2.1.

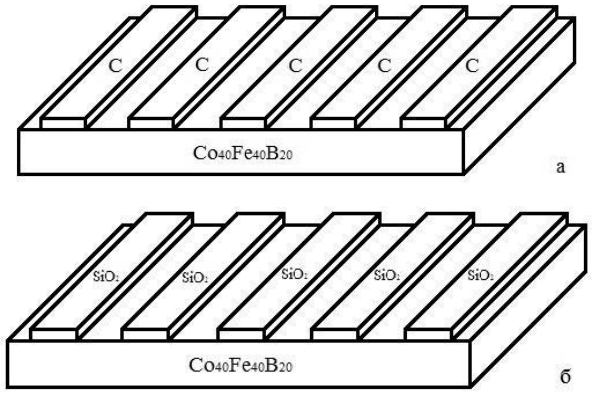


Рисунок 2.1. Схематическое изображение распыляемых составных мишеней при получении композитных металлосодержащих слоев МНС а) $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ и б) $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$

Мишени для напыления прослоек были в первом случае кварцевая пластина, а во втором случае углеродная пластина. Количество бислоев, попеременно напыляемых из составной и монофазной мишени составляло 200 для структур с прослойками диоксида кремния и 46 для структур с прослойками углерода.

В процессе формирования структур между мишенью и подложкой был установлен V–образный экран, позволяющий в одном цикле получить структуру с градиентом толщины композитных слоев и неметаллических прослоек.

Таблица 2.1 Номинальные толщины бислев (металлокомпозитный слой +прослойка) образцов МНС двух типов (нм)

	$[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$			$[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$				
№ образцов	1	2	3	1	2	3	4	5
Бислой	5,0	6,0	7,0	5,7	6,4	7,1	7,8	8,1
Ме слой	3,3	4,0	4,6	4,7	5,3	5,9	6,4	6,5
Прослойка	1,7	2,0	2,4	1,0	1,1	1,2	1,4	1,6

2.2 Метод рентгеновской дифракции РД и рентгеновской рефлектометрии РР

Одним из самых распространенных методов исследования в физике твердого тела является дифракция рентгеновских лучей, используемый для исследования структуры и фазового состава различных материалов.

Принцип действия рентгеновских дифрактометров основан на регистрации рентгеновского излучения, когерентно рассеянного на кристаллической решётке изучаемого материала. Условие рентгеновской дифракции описывается уравнением Вульфа –Брэгга:

$$n\lambda = 2\, d_{hkl} \sin\theta \qquad (2.1)$$

где d_{hkl} – межплоскостное расстояние, θ – угол отражения дифракционного пучка, n – порядок отражения, λ – длина волны [30].

Механизм фокусировки гониометрических устройств осуществляется по схеме Бреггу-Брентано, которая изображена на рис 2.2. Для того, чтобы соблюсти

условие фокусировки при автоматическом режиме регистрации дифракционной картины, угловая скорость вращения счетчика должна в два раза превышать скорость вращения исследуемого образца. Ширина регистрируемого пучка определяется шириной щелей S1, S2, S3 (рисунок 2.2), а высота пучка ограничивается с помощью щелей Соллера [72].

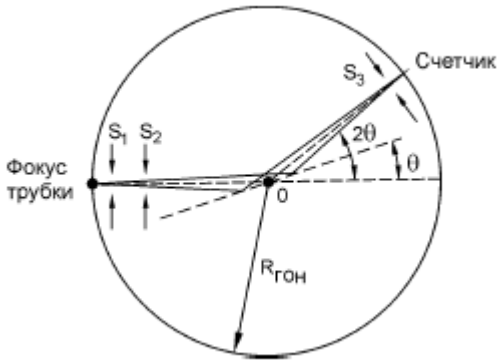


Рисунок 2.2. Схема фокусировки рентгеновских лучей по Брегу–Брентано

В настоящей работе рентгеноструктурные исследования проводились на кафедре ФТТНС ВГУ на дифрактометре ДРОН–4.07 с Co K_α – излучением в режиме пошагового сканирования с вращением образца. В данном приборе отсутствует монохроматор, поэтому берется среднее значение Co K_α (λ= 1,791 Å). Для ослабления K_β – излучения используется фильтр на основе железа (Fe). Высокое напряжение и ток накала анода устанавливаются U= 29 kV и I= 26 mA. На корпусе прибора расположены две входные щели, в которые вставляются сменные вкладыши с горизонтальными (1 мм) и вертикальными (8 мм) щелями. Щели гониометра служат для получения узкого направленного пучка рентгеновских лучей.

Для определения толщины бислоев МНС и выполнения планарности интерфейсов проводились измерения малоугловой рентгеновской дифракцией в ЦКП НО ВГУ на дифрактометре ARLX’TRA в геометрии параллельного пучка (оптическая схема: параболическое зеркало−тонкопленочный коллиматор). Съемку производили в режиме θ−θ в интервале углов 1−10◦ (2θ). В качестве источника рентгеновского излучения служила рентгеновская трубка с Cu *Kα*-

излучением. При наличии монохроматора использовалась линия Cu $K\alpha_1$ с длиной волны λ=1,437 Å. Дискриминация неупруго–рассеянного излучения осуществлялась полупроводниковым энергодисперсионным детектором с разрешением 250 eV и охладителем на элементах Пельтье. Прибор был откалиброван по стандартному образцу NISTRM–1976a, погрешность положения рефлексов относительно эталона не превышала 0.010◦ 2θ.

2.3 Ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия УМРЭС

Метод ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии УМРЭС (USXES — Ultrasoft X-ray emission spectroscopy) основан на регистрации квантов рентгеновского излучения в ультрамягкой области спектра (50–500Å) [30], которые образуются в результате заполнения валентными электронами вакансий, образованных на остовных электронных уровнях [73, 74]. Образование рентгеновского эмиссионного Si L2.3 спектра кремния схематично изображено на рисунке 2.3.

Интенсивность рентгеновской эмиссионной полосы в одноэлектронном приближении пропорциональна плотности занятых электронных состояний в ВЗ и вероятности перехода:

$$I(E) \sim \sum_f \delta(E - E_f)\left|M_{if}\right|^2 \qquad (2.2)$$

где *I(E)* – интенсивность рентгеновской эмиссионной полосы; $\delta(E\text{-}E_f)$ – дельта функция; $M_{if} = \int \psi_i^* H' \psi_f \, dr$ – матричный элемент вероятности перехода, ψ_f - волновая функция электрона в ВЗ; ψ_i – волновая функция электрона на остовном уровне, *H'*–оператор возмущения [73, 74].

Таким образом в дипольном приближении распределение интенсивности в эмиссионной Si $L_{2.3}$ полосе отражает с точностью до множителя вероятности распределение плотности s- и d- состояний электронов валентной зоны кремния.

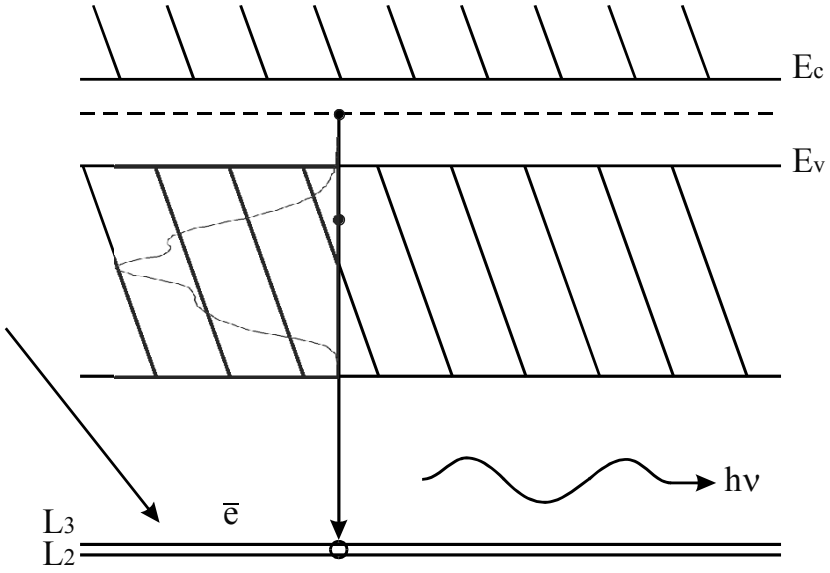


Рисунок 2.3. Схематическое изображение образования рентгеновской эмиссионной полосы, где Ev - потолок ВЗ, Ec - дно зоны проводимости, hv - квант ультрамягкогоизлучения, e^- - электрон, образующий вакансию на остовных $L_{2..3}$ уровнях

Поскольку распределение плотности состояний в валентной зоне очень чувствительно к образованию химической связи, изменению ближнего и дальнего порядка, то и рентгеновские эмиссионные Si $L_{2,3}$ спектры будут очень сильно отличаться у разных состояний и соединений кремния, что хорошо видно из рисунка 2.4. Кроме того, метод УМРЭС позволяет идентифицировать оксиды с различной степенью окисления по соотношению максимумов интенсивности при $h\nu \approx 89$ и 94,5 эВ [75].

Поскольку распределение плотности состояний в валентной зоне очень чувствительно к образованию химической связи, изменению ближнего и дальнего порядка, то и рентгеновские эмиссионные Si L2,3 спектры будут очень сильно отличаться у разных состояний и соединений кремния, что хорошо видно из рисунка 2.4. Кроме того, метод УМРЭС позволяет идентифицировать оксиды с различной степенью окисления по соотношению максимумов интенсивности при hv ≈ 89 и 94,5 эВ [75].

Поэтому мы использовали этот метод для получения информации об особенностях распределения локальной парциальной плотности состояний в

валентной зоне субоксидов кремния SiOx в составе металл-композитных слоев в одной МНС и в составе прослоек в составе другой МНС.

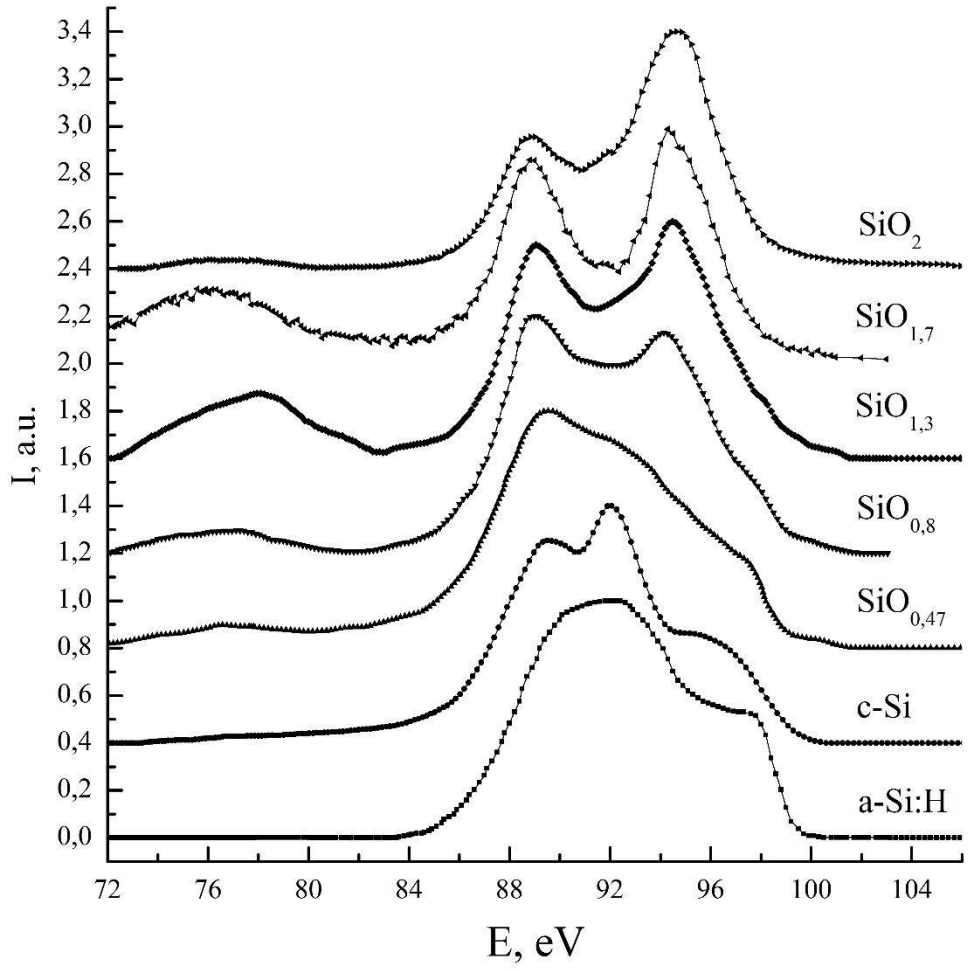


Рисунок 2.4. Рентгеновские эмиссионные Si $L_{2,3}$ спектры в кристаллическом кремнии c-Si, аморфном кремнии a-Si, диоксиде кремния SiO_2 и субоксидах кремния $SiO_{1.7}$, $SiO_{1.3}$, $SiO_{0.8}$ и $SiO_{0.47}$ [75]

Эмиссионные Si $L_{2,3}$ спектры кремния были получены на уникальном рентгеновском спектрометре монохроматоре РСМ-500 (рисунок 2.5) на кафедре ФТТНС ВГУ. В данном спектрометре возбуждение рентгеновского эмиссионного спектра осуществляется электронным пучком. Для разложения образующегося характеристического рентгеновского излучения в спектр используется дифракционная решётка типа «эшелетт», с радиусом кривизны R=1995 мм, имеющая 600 штрихов/мм. С целью повышения коэффициента отражения на

поверхность дифракционной решётки нанесена тонкая плёнка золота (d ~ 30 нм). Регистрация спектра осуществляется с помощью фотокатода из CsI, сигнал с которого усиливается электронным умножителем ВЭУ-6 и передается на ПК с последующей записью спектра в программе Foton [76].

Рисунок 2.5. Общий вид рентгеновского спектрометра монохроматора РСМ-500

Съемка эмиссионных Si $L_{2,3}$ спектров проводится в высоком вакууме, порядка $2*10^{-6}$ Торр, т.к. ультрамягкое рентгеновское излучение сильно поглощается воздухом. Для выполнения данного условия используются три насоса: механический спиральный, турбомолекулярный и магниторазрядный. Использование спирального насоса XDS10 в качестве форвакуумного насоса помогает обеспечить полное отсутствие смазки на погружаемых в вакуум частях насоса. Для достижения высокого вакуума в рентгеновской трубке используется магниторазрядный насос НОРД-250. Блок– схема РСМ 500 приведена на рисунке 2.6.

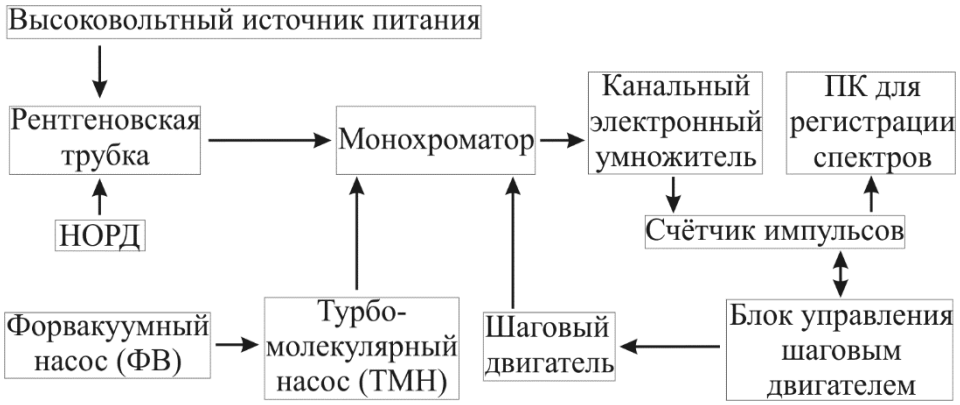


Рисунок 2.6. Блок-схема рентгеновского спектрометра монохроматора РСМ-500

Особым преимуществом метода УМРЭС является возможность послойного анализа фазового состава образца на глубине от десяти до сотен нанометров без его разрушения [77].

В таблице 2.2 приведены значения ускоряющего напряжения и соответствующие им глубины анализа. В нашей работе глубины анализа составляли 10, 60 и 120 нм.

Таблица 2.2. Значения глубины анализа образцов на РСМ-500 при различных энергиях возбуждающих электронов [78]

Ускоряющее напряжение на катоде разборной рентгеновской трубки РСМ-500, кВ	Глубина анализа, нм
1	10
2	35
3	60
6	120

Количественное определение фазового состава кремния исследуемого образца проводится путем компьютерного моделирования по разработанной на кафедре ФТТНС ВГУ математической методике анализа сложной формы экспериментального рентгеновского эмиссионного Si $L_{2,3}$ спектра с помощью

эталонных спектров от известных фаз на основе кремния [77], представленных на рисунке 2.6.

2.4 Метод инфракрасной ИК– спектроскопии

Метод ИК–спектроскопии является почти универсальным, он может быть применен к жидким, твердым и газообразным веществам, как к органическим так и к неорганическим [79, 80]. Любая молекула имеет свой индивидульный спектр колебаний. Сравнивая моды полученного экспериментального спектра с известными литературными данными, можно идентифицировать исследуемое вещество. ИК–спектроскопия является важным методом при необходимости получения информации о молекулярной структуре вещества, позволяет установить характер атомных групировок, природу химических связей и т.д.

Спектральную шкалу электомагнитных колебаний можно рассматривать как последовательное расположение электромагнитного излучения по длинам волн. от 10^{-12} мм до миллионов метров.

В инфракрасном (ИК) спектральном диапазоне (200 – 4000 $см^{-1}$), излучение обычно характеризуется его волновым числом ν ($см^{-1}$), связанным с длиной волны λ (мкм), частотой $\tilde{\nu}$ ($с^{-1}$) и угловой частотой ω ($с^{-1}$) уравнением,

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = \frac{\tilde{\nu}}{c} = \frac{\omega}{2\pi c} \qquad (2.3)$$

где с = 2,99793 * 10^8 м*$с^{-1}$ – скорость электромагнитного излучения в вакууме [81].

Для наглядности волновое число может быть представлено как число целых длин волн электромагнитного излучения в одном сантиметре (рисунок 2.7) [82].

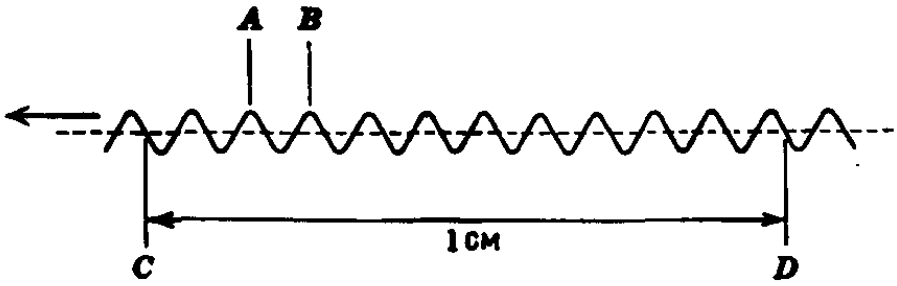


Рисунок 2.7. Связь единиц. Длина волны соответствует расстоянию AB; волновое число – число волн, приходящееся на один сантиметр CD; частота – число волн, проходящих через фиксированую точку C в единицу времени [82]

Двухатомная молекула имеет несколько степеней свободы и может обладать различными видами движений, такими как: поступательное и вращательное движение молекулы относительно центра масс, колебательное движение атомов, не приводящее к изменению положения центра вращения и масс, движение электронов и ядер атомов в молекуле вокруг своей оси. Таким образом, полную энергию молекулы можно определить, как сумму поступательной, вращательной, колебательной и электронной энергий молекулы [80].

$$\Delta E = E_{\text{пост}} + E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}} \qquad (2.4)$$

Поступательная энергия оказывает незначительное влияние на образование спектра. Осцилляции атомов в молекуле называются нормальными колебаниями, которые совершаются под воздействием первоначально накопленной энергии независимо от внешних воздействий. Периодические смещения, совершаемые атомами, не отражаются на изменении положения молекулы как целого, причем осцилляции всех атомов осуществляются в фазе с одной и той же частотой, ν.

Поглощая энергию, молекула раскачивается, увеличивая при этом амплитуду своих колебаний. Электроны в молекуле не возмущаются инфракрасным излучением в связи с их малой энергоемкостью, поэтому основной вклад в образование спектров вносят вращение и колебание атомов.

Возможность поглощения инфракрасного излучения материалами связана с тем, что дипольный момент молекулы способен изменяться в результате ее колебаний и вращений относительно центра масс. Однако поглощать излучение в ИК диапазоне могут лишь те молекулы, электрический дипольный момент которых может менять свою величину и направление в ходе колебательных и вращательных движений [80, 81].

Атомы в молекуле могут находиться только в определенном числе стационарных квантовых состояний, которые обладают определенной энергией, поэтому частоты инфракрасного излучения поглощаемые молекулой тоже строго определены. Их энергия должна соответствовать разности энергетических уровней, участвующих в процессе перехода, которая вычисляется в соответствии с соотношением Бора:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = hc\omega \qquad (2.5)$$

где h – постоянная Планка; ν – частота измерения; ω – волновое число; E_2 и E_1 – энергии системы в конечном и начальном состояниях [80].

В связи с вышеизложенным можно заключить, что формирование спектра инфракрасного поглощения материала происходит за счет возрастания амплитуды колебаний атомов в молекуле, связанного с их взаимодействием с фотонами $h\nu$.

Одно из важных свойств метода ИК-спектроскопии заключается в том, что каждая химическая связь поглощает инфракрасное излучение в своем узком диапазоне частот, которые определяются как характеристические частоты. Основной смысл этого объясняется тем, что частота колебаний определенной химической связи почти не зависит от ближайшего окружения входящих в нее атомов, более весомым фактором является строение самой связи, т.е. любые несхожие молекулы, обладающие данной связью, будут иметь различные спектры поглощения, но в них обязательно должна присутствовать мода, соответствующая именно этой общей химической связи. Эта особенность дает возможность с высокой точностью определить строение молекулы по составляющим ее конкретным связям.

ИК-спектры исследуемых в данной работе образцов МНС снимались на инфракрасном Фурье-спектрометре VERTEX 70 фирмы BRUKER (ЦКП НО ВГУ), который предназначен для измерения оптических спектров пропускания, поглощения и отражения в средней области ИК-диапазона 400–4000 $см^{-1}$. Регистрацию ИК–спектров поглощения проводили по методике нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

Метод нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) заключается в регистрации света, полностью отраженного от границы двух сред, различающихся между собой по оптической плотности. Падающий свет отражается от границы кристалла с коэффициентом преломления n_1 и исследуемого вещества с коэффициентом преломления n_2, причем $n_1 > n_2$. Тогда, когда угол падающего луча θ превышает критическое значение угла θкр, которое определяется зависимостью Sin θкр = n2/n1 происходит полное внутреннее отражение. В результате взаимодействия излучения с образцом имеет место поглощение волн определенной длины, что приводит к уменьшению интенсивности отраженного света [83, 84].

Преимуществами метода НПВО является: *а)* исследование образцов с большими толщинами; *б)* исследование образцов обладающих сильным поглощением без применения ультратонких срезов; *в)* возможность изучения поверхностных эффектов [83, 84].

Для идентификации сложных составных мод в экспериментально полученных ИК–спектрах проводилось их разложение на компоненты функциями гаусса с помощью программы Magic Plot Student.

2.5 Рентгеновская фотоэмиссионная спектроскопия РФЭС (X-ray photoelectron spectroscopy XPS)

В основе метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС, XPS) лежит измерение энэргетического спектра электронов переходящих из связанного состояния на остовном уровне твердого тела в свободное, при

воздействии на них характеристического рентгеновского излучения [85]. Рентгеновское излучение с энергией hν падающее на образец поглощается электронами внутренних оболочек атомов, в результате чего электроны энергия которых после поглощения рентгеновского кванта превышает энергию связи вылетают с поверхности образца. Данный процесс описывается уравнением:

$$E_B = h\nu - E_{kin} - \Phi_{\text{spec}} \qquad (2.6)$$

где E_B - энергия связи электрона, E_{kin} - кинетеческая энергия фотоэлектрона, Φ_{spec} - общим уровнем Ферми материала спектрометра [85]. Величина Φ_{spec} является постоянной и учитывается посредством измерения энергии связи реперной линии. В качестве реперной линии как правило используется линия C*1s* естественных поверхностых углеводородных загрязнений образцов, к которым не применялось ионное травление, приведенная к энергии связи E_B= 285 eV. Энергии связи остовных уровней зависят от ближайшего окружения атомов данного элемента и является результатом изменений в кулоновском и обменном потенциалах.

Данный метод позволяет решать задачи связанные с определение химических взаимодействий в поверхностных слоях (до 5 нм), что связано с малой средней длиной свободного пробега электронов. Поскольку энергии связи электронов в атомах различных соединениях имеют определенные значения, фиксируя энергетические положения остовных линий на спектрах РФЭС можно определять фазовый состав нанообъектов [85].

Метод РФЭС является достаточно чувствительным, в связи с чем предоставляется возможность выявить наличие того или иного элемента с концентрацией до 0,3% [86]. Схематическое изображение РФЭС метода приведено на рисунке 2.8.

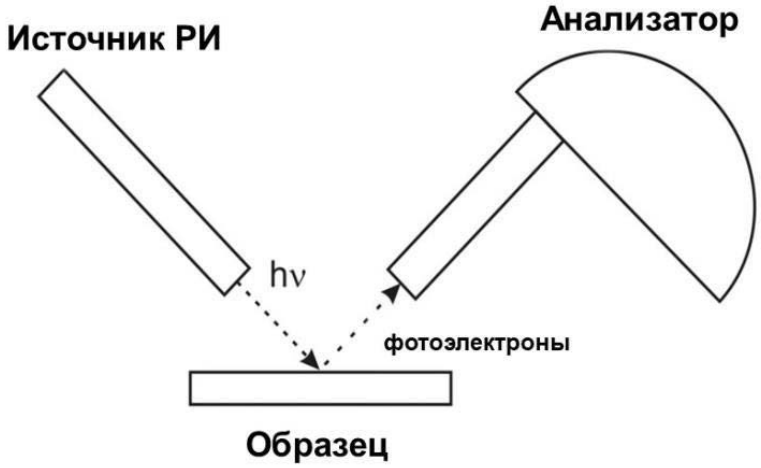


Рисунок 2.8. Схема эксперимента методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Данный метод является поверхностным, поскольку глубина анализа определяется длиной свободного пробега фотоэлектрона и составляет порядка 3-8 атомных слоев, т.-е. несколько нанометров. Благодаря использованию ионного травления (удаление поверхностных слоев с помощью ионного распыления), предоставляется возможность послойного анализа исследуемого материала на разных глубинах. В зависимости от сорта атомов анализируемого материала, скорость ионного травления составляет примерно 1 нм/мин. Хотя метод РФЭС и является разрушающим, его использование позволяет получать информацию о химическом состоянии и относительных концентрациях элементов тонких пленок и наноматериалов по глубинам с разрешением порядка нескольких нанометров [87].

На рисунке 2.9 представлены типичный обзорный спектр РФЭС и спектр остовной линии C*1s*. При обработке спектра, для правильной интерпретации полученных экспериментальных данных, важную роль играет правильность вычета фоновой линии. Наиболее распространенным методом вычета фона является метод Ширли, в котором каждая точка фона связывается с неупруго рассеянными электронами, возникающими при их столкновениях с электронами обладающими большими энергиями. Таким образом, фон оказывается пропорциональным интегральной интенсивности электронов с большей

кинетической энергией, при этом с увеличением интервала энергий, на котором вычитается фон, возрастает вероятность возникновения ошибок [85, 88–89].

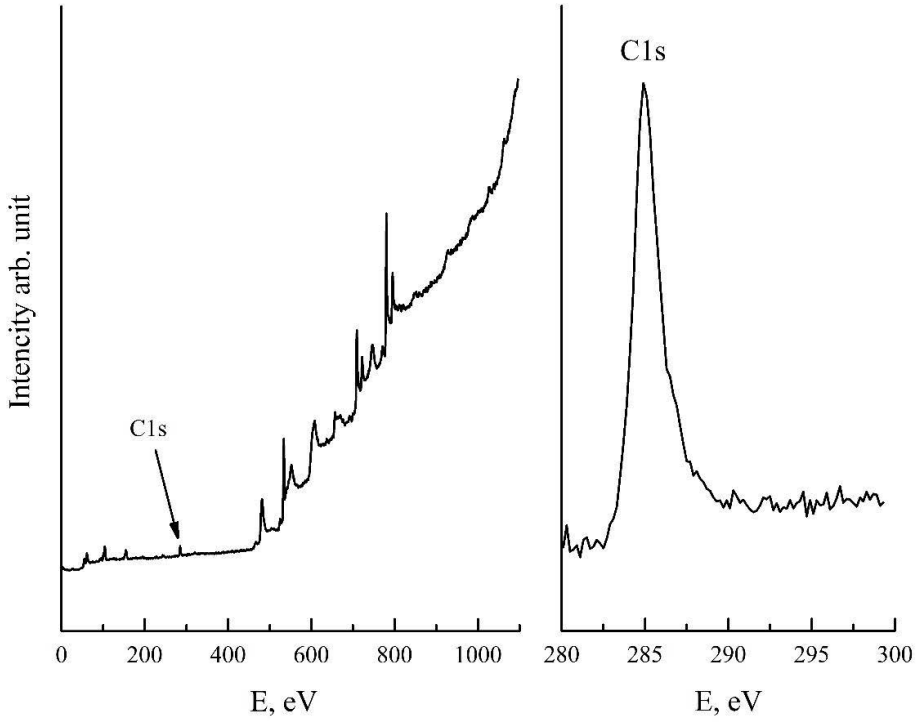


Рисунок 2.9. Типичные спектры, полученные методом РФЭС, обзорный (слева) и остовной линия C*1s* (справа)

В данной работе спектры РФЭС были получены на спектрометре SPECS, изготовленным в Германии. Спектры возбуждались Mg *Kα*–излучением (*E* = 1253.6 эВ). Для профилирования проводилось травление поверхности ионами Ar^+ с энергией 4 кэВ и плотностью электронного тока 10 мкА/см^2. Получены обзорные спектры во всем доступном диапазоне энергий и спектры остовных уровней всех элементов исследуемых МНС B *1s*, C *1s*, O *1s*, Si *2s*, Co *2p*, Fe *2p*, по которым производилась оценка химического состояния и относительных концентраций элементов.

Линия C*1s* естественных поверхностных углеводородных загрязнений образцов, не подвергнутых ионному травлению, была взята нами в качестве реперной линии и приведена к энергии C E_B= 285.0 eV [90]. Обработка экспериментальных данных, определение и вычитание фоновой линии по алгоритмам Ширли [91] проводились с использованием ПО CasaXPS.

Для идентификация остовных уровней XPS и определение химического состояния элементов была применена база данных рентгеновских фотоэлектронных спектров Национального Института стандартов и технологий США [92].

2.6 Спектроскопия рентгеновского поглощения XAS (X-ray absorption structure)

При определении фазового состава многофазных нанокомпозитных материалов сложности могут возникнуть даже при наличии хорошо окристализованной фазы, в связи с наличием в образце большого колличесва фаз или малого содержания исследуемой фазы [93]. Наиболее распространенным методом рентгеноструктурного анализа является метод дифракции рентгеновских лучей. Данный метод дает хорошую информацию при исследовании материалов с кристаллической структурой, в то время как часто возникают задачи связанные с исследованием аморфных материалов, при решении которых рентгеновская дифракция дает значительно меньше информации [96]. Метод спектроскопии рентгеновского поглощения (XAS (X-ray absorption structure)) основанный на изучении тонкой структуры рентгеновских лучей в подобных ситуациях является более эффективным, при этом одними из достоинств данного метода является возможность исследования образцов с большим колличеством фаз и меньшим содержанием исследуемой фазы, до 5% [93, 96].

Спектрометрия рентгеновского поглощения основана на измерении зависимости коэффициента рентгеновского поглощения (μ) от энергии рентгеновских фотонов μ= μ(E) падающих на образец. Линейный коэффициент рентгеновского поглощения определяют по формуле:

$$\mu = \ln \frac{I_0}{I_t} \tag{2.7}$$

где I_0 и I_t –интенсивность падающего излучения и прошедшего иизлучения через образец соответственно, соответственно. При приближении энергии

рентгеновского фотона к энергии связи глубокого внутреннего уровня атома, коэффициент поглощения в материале резко возрастает. Если атом изолирован, коэффициент поглощения монотонно уменьшается. Это резонансное поглощение обуславливает форму рентгеновских полос. Вблизи края поглощения зависимость μ(E) обладает тонкой структурой, имеющей осциллирующий характер как показано на рисунке 2.10 [93–95].

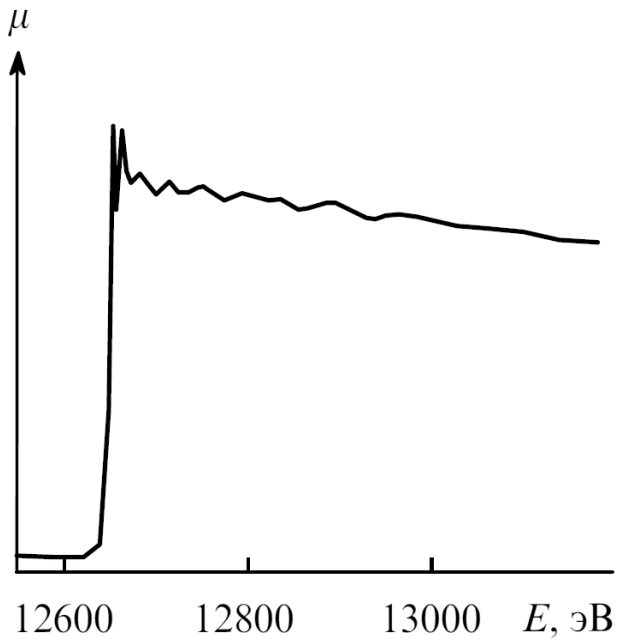


Рисунок 2.10. Типичный спектр рентгеновского поглощения в области К–края металла

Тонкая осцилирующая структура возникает по причине интерференции первичной волны фотоэлектрона со вторичными волнами, возникающими при ее рассеянии на атомах ближайшего окружения. Спектр рентгеновского поглощения можно условно разделить на две области, одна из которых называется ближней (около пороговой) тонкой структурой поглощения XANES (X–ray absorption near–edge structure). Энергетическая область, которую она занимает, распространяется от ~50 эВ перед краем поглощения до 100 – 150 эВ после края (рисунок 2.11).

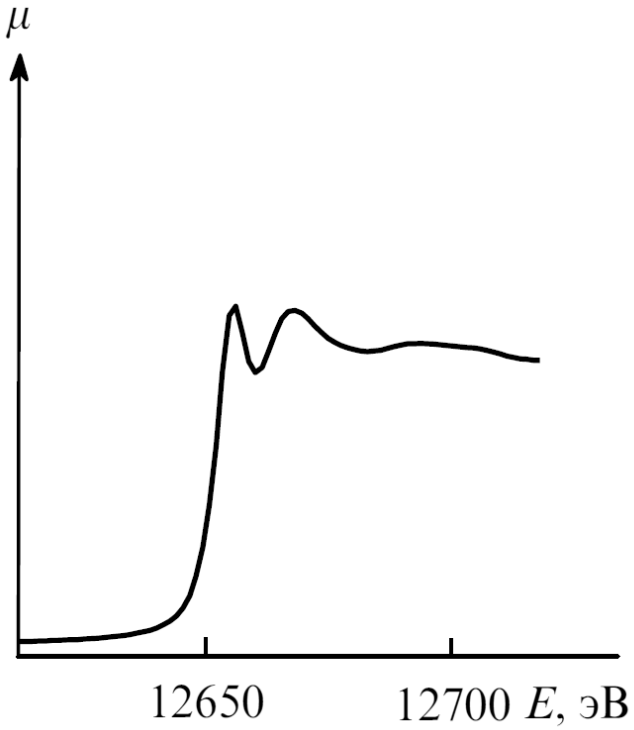


Рисунок 2.11. Область XANES спектра коэффициента рентгеновского поглощения

Вторая область – дальняя (протяженная) тонкая структура EXAFS (extended X–ray absorption fine structure), распространяется в энергетической области от 100–150 эВ до 1000–1500 эВ выше края поглощения, т.-е. за порогом поглощения. Такое распределение связано с тем, что длина свободного пробега низкоэнергетических электронов значительно выше, что позволяет им претерпевая многократное рассеяние, упруго отражаясь от электронных оболочек соседних атомов, пробегать большие расстояния, в отличие от высокоэнергетических электронов, которые теряют энергию при передаче импульса через эффект Комптона уже при первом столкновении и соответственно участвуют в рассеянии однократно [96].

2.6.1 Структура рентгеновского поглощения вблизи главного края XANES (X-ray absorption near edges structure)

Спектры поглощения ближней тонкой структуры вблизи главного края поглощения дают представление о плотности свободных состояний в зоне

проводимости [97–99]. Структура спектра XANES представляет собой набор максимумов интенсивности, вызванных переходами электронов с остовного уровня на свободные уровни зоны проводимости. Исследование тонкой структуры рентгеновского поглощения вдлизи главного края позволяет получить информацию об электронном строении вещества – симметрии, энергии вакантных молекулярных орбиталей молекул или электронных зон, лежащих выше уровня Ферми в твердых телах [94].

Низкоэнергетическая область XANES обладает высокой длинной свободного пробега электронов в материале [96]. По этой причине электроны, упруго рассеивающиеся на атомах ближайшего окружения, преодолевают большие расстояния, участвуя при этом в многократном рассеянии. На рисунке 2.12 представлены две модели расположения атомов к основному атому в координационной сфере. Из представленной схемы видно, что изменение симметрии ближайшего окружения поглощающего атома приводит к изменению формы спектра XANES.

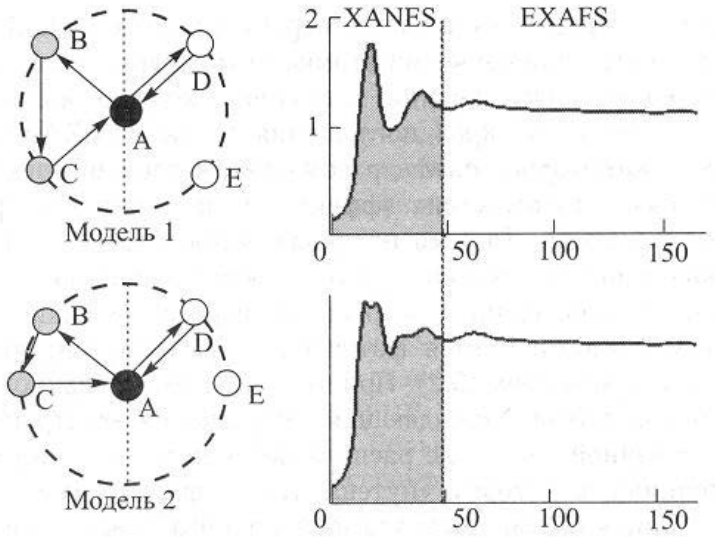


Рисунок 2.12. Сопоставление двух областей рентгеновского поглощения на примере модельного двухатомного или одноатомного вещества. Слева приведены две модели расположения атомов в ближайшей к основному атому координационной сфере [96].

Участие электрона в многократном рассеянии делает теорию XANES сложной для количественного описания, однако даже качественный анализ околокраевой области спектров рентгеновского поглощения позволяет получить информацию о валентности поглощающего атома, координационном окружении и симметрии вещества, путем сравнения экспериментального спектра с эталонными спектрами от известных фаз [95].

На рисунке 2.13 представлены спектры XANES вблизи К–края поглощения Fe для металлического железа и некоторых его соединений, из которого видно, что форма тонкой структуры чувствительна к степени окисления и ближайшему окружению поглощающего атома.

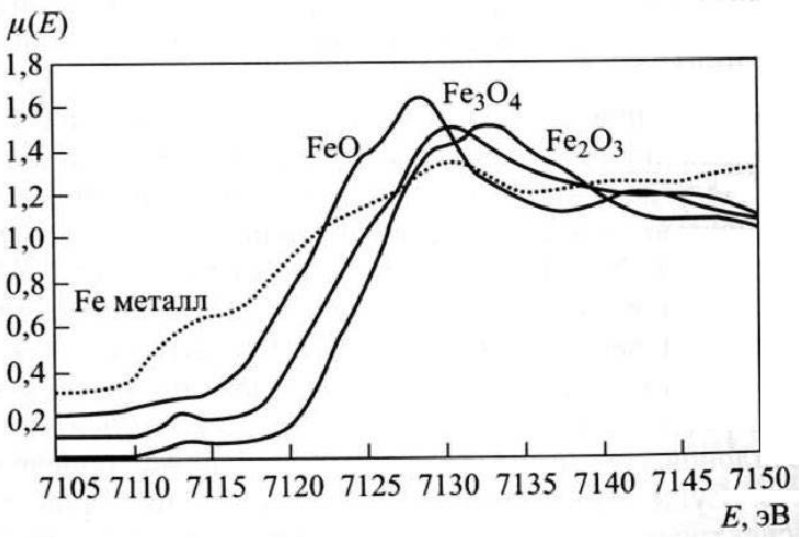


Рисунок 2.13. Спектры XANES вблизи К–края поглощения Fe для металлического железа и некоторых его соединений.

2.6.2 Протяженная тонкая структура за главным краем рентгеновского поглощения EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure)

Осцилляционная структура спектра EXAFS формируется за счет рассеяния фотоэлектронов на атомах локального окружения. Данный метод позволяет получить наиболее точное представление о локальном окружении поглощающего атома, о количестве соседних атомов, а также о межатомных расстояниях [93–95].

Дальняя тонкая структура спектра поглощения описывается уравнением:

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)} \quad (2.8)$$

где $\mu(k)$ – экспериментальный коэффициент поглощения, $\mu_0(k)$ – коэффициент поглощения свободного атома, k – волновой вектор фотоэлектрона [93–95].

Волновой вектор фотоэлектрона определяется уравнением:

$$k = \left(\frac{2m_e(h\nu - E_0)}{\hbar^2}\right)^{1/2} \quad (2.9)$$

где $h\nu$ – энергия падающих рентгеновских квантов; E_0 – потенциал ионизации при поглощении рентгеновского кванта.

В одноэлектронном приближении исходя из однократного рассеяния EXAFS спектр описывается соотношением [100]:

$$\chi(k) = \frac{1}{k}\sum_i \frac{N_i F_i(k)}{R_i^2} \exp(-2\sigma_i^2 k^2) \sin(2kR_i + \varphi_i(k)) \quad (2.10)$$

где индекс i обозначает координационную сферу атомов одного типа; R_i – расстояние до i-й сферы; N_i – число атомов данного типа; σ_i – фактор Дебая-Валлера (характеризуется структурной разупорядоченностью и тепловыми колебаниями атомов); $F_i(k)$ – амплитуда вероятности рассеяния фотоэлектрона на 180^0 (фактор обратного рассеяния); $\varphi_i(k)$ – изменение фазы фотоэлектрона, (возникает при рассеянии фотоэлектрона назад после испускания его уентральным атомом) [100].

Приблизительную информацию о ближайшем окружении центрального атома (координационные числа и межатомные расстояния) можно получить при рассмотрении функции радиального распределения атомов $\rho(R)$ (рисунок 2.14), которая вычисляется из функции $g(R)$.

$$g(R) = \int_{k_{min}}^{k_{max}} \chi(k) k^n e^{-2ikR} dk \quad (2.11)$$

где k_{max} и k_{min} интервал анализа экспериментальных данных. Множитель k^n компенсирует уменьшение χ с ростом k, где n = 1-3.

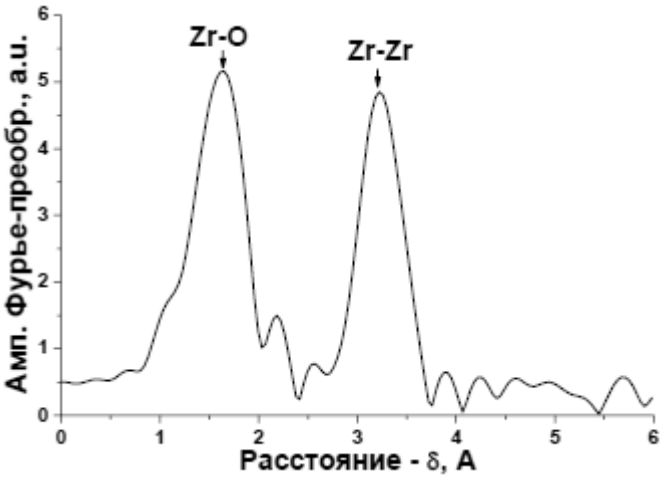


Рисунок 2.14. Функция радиального распределения (Оксид циркония кубической ориентации) [93].

Дальнейший анализ происходит с использованием функции мощности Фурье-преобразования:

$$\rho(R) = \left\{[Re\big(g(R)\big)]^2 + [Im\big(g(R)\big)]^2\right\}^{1/2} \qquad (2.12)$$

Более точно координациооные числа и межатомные расстояния в исследуемом материале вычисляются посредством моделирования сигнала EXAFS $\chi(k)$, путем подгонки параметров R_i, N_i, σ_i и E_0. По полученным данным строится модельная функция $\chi_{мод}(k)$ и минимизируется разность функций $\| \chi(k) - \chi_{мод}(k) \|$ (рисунок 2.15) [93].

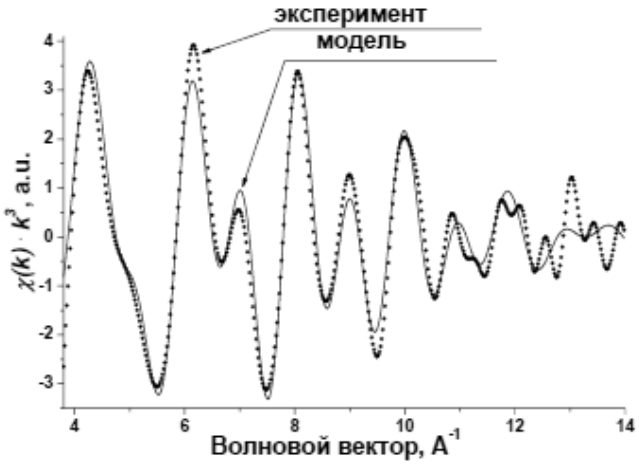


Рисунок 2.15. $\chi(k)\cdot k^3$ и $\chi_{мод}(k)\cdot k^3$ (оксид циркония кубической модификации) [86]

Использование синхротронного излучения для рентгеноструктурного анализа является одним из наиболее эффективных подходов, что обусловлено высокой интенсивностью рентгеновского пучка [98, 99].

Спектры рентгеновского поглощения XAFS в диапазоне энергий 7000 – 8300 эВ синхротроннонго излучения (СИ) на исследуемых МНС были получены на Курчатовском источнике СИ второго поколения на станции структурного материаловедения [101]. Энергия электронов в накопительном кольце была 2,5 ГэВ, величина среднего тока около 80 мА. При вышеуказанных параметрах энергии электронов и тока критическая энергия спектра синхротронного излучения достигает 7,3 кэВ, спектрального потока $5 \cdot 10^{12}$ фотонов/с·мрад вблизи максимума спектра и разрешающей способности $\Delta\lambda/\lambda=10^{-4}$, с расходимостью пучка ~0,33 мрад (FWHM) при 7,3 кэВ [95, 96]. Спектры измерялись в режиме выхода флуоресценции с использованием твердотельного детектора при комнатной температуре и кристалла-монохроматора Si(111). Толщина анализируемого слоя образцов без разрушения составляет около 5-10 нм.

Из зарегистрированных К-спектров поглощения рентгеновских лучей металлов Co и Fe были выделены области XANES и EXAFS [96]. Вычитание фона и нормировка проводились в программе Athena из программного комплекса Demeter [102]. Дальнейший анализ в программе Artemis [103] включал расчёт теоретических амплитуд, фаз рассеяния и подгонку в R-пространстве Фурье-преобразования от $k^2 \cdot \chi(k)$.

2.7 Методы исследования магнитооптических свойств и определение магнитного состояния материала.

Объектом изучения магнитооптики является взаимодействие света с намагниченным материалом, т.е. изучается изменение параметров отраженного и/или проходящего через образец света (поляризации, амплитуды, начальной фазы) в зависимости от его намагниченности.

Ферромагнитный материал в намагниченном состоянии проявляет свойства двойного кругового или линейного двулучепреломления, в результате чего в отраженном и проходящем через образец свете проявляются различные магнитооптические эффекты. Физическая природа двойного лучепреломления ферромагнетика отличается от природы такого эффекта в слабомагнитных веществах и не связана с расщеплением энергетических уровней электронов внешним магнитным полем, в связи с чем обладает рядом особенностей. Таким образом, внешнее магнитное поле выступает в качестве вспомогательного фактора, для образования сонаправленной ориентации векторов намагниченности доменов в ферромагнетике, тогда как магнитооптические свойства проявляютс в результате взаимодействия внутренних эффективных полей (обменного, спин-орбитального, спин-орбитально-обменного) и соответственно магнитооптические явления выступают в качестве способа изучения более фундаментальных процессов происходящих в ферромагнитном материале.

Возникновение магнитооптических эффектов наблюдается как при отражении света от поверхности ферромагнетика (эффектры Керра) так и при прохождении сквозь него. Эффекты Керра разделяют на полярный, меридиональный и экваториальный (рисунок 2.16) в соответствии со взаимным расположением вектора намагниченности I, плоскости образца и плоскости падения света[104].

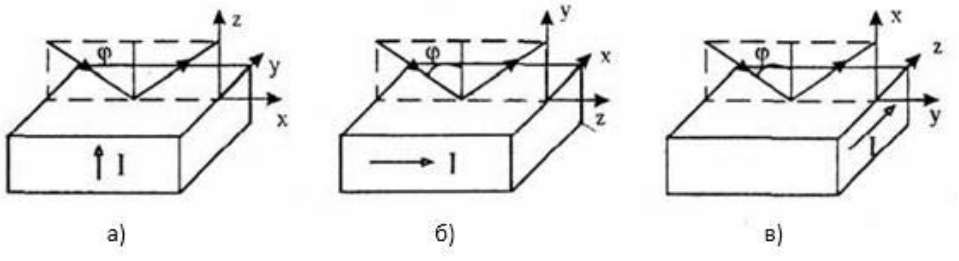


Рисунок 2.16. Различные эффекты Керра в зависимости от взаимного расположения образца, вектора намагниченности и плоскости падения света: (а) полярный,(б) меридиональный и (в) экваториальный [104].

Экваториальный эффект Керра определяется изменением интенивности линейно поляризованного света отраженного образцом, намагниченным перпендикулярно плоскости падения света [105]. Величина и знак экваториального эффекта Керра определяется отношением (δ) разности интенсивностей света, отраженного ферромагнетиком в намагниченном (I) и размагниченном (I_0) состояниях, к интенсивности света I_0.

$$\delta = (I - I_0) / I_0 = \Delta I / I_0 \qquad (2.13)$$

Относительное содержание металлической фазы в нанокомпозитном материале определяет абсолютное значение ЭЭК, таким образом с увеличением магнитной фазы возрастает модуль ЭЭК, при этом максимальное значение эффекта наблюдается в точке перколяции [5, 106]. Для доперколяционных систем характерно суперпарамагнитное состояние, обусловленное наличием наноразмерных магнитных включений не взаимодействующих между собой, размещенных в немагнитной среде [107, 108]. С ростом доли металлической фазы в магнитных наносистемах происходит увеличение размера ферромагнитных наногранул, что приводит к их соприкосновению при концентрации металлической фазы, соответствующей точке перколяции, и переходу материала в ферромагнитное состояние. Меняя состав наноструктур, можно смещать положение точки перколяции и соответственно добиться ее перехода в ферромагнитное состояние при меньших концентрациях металлической фазы.

Исследование магнитооптических свойст образцов проводилось на автоматезированном МОспектрометре в диапазоне энергий световых квантов от 0,5 до 4 эВ и амплитуде внешнего переменного магнитного до 3 кЭ. Использованый динамический метод позволяет фиксировать относительное изменение интенсивности света вплоть до 10^{-5}, погрешность измерений не превышала 5%. Измерения проводились при комнатной температуре. Принципиальная схема установки приведена на рисунке 2.17.

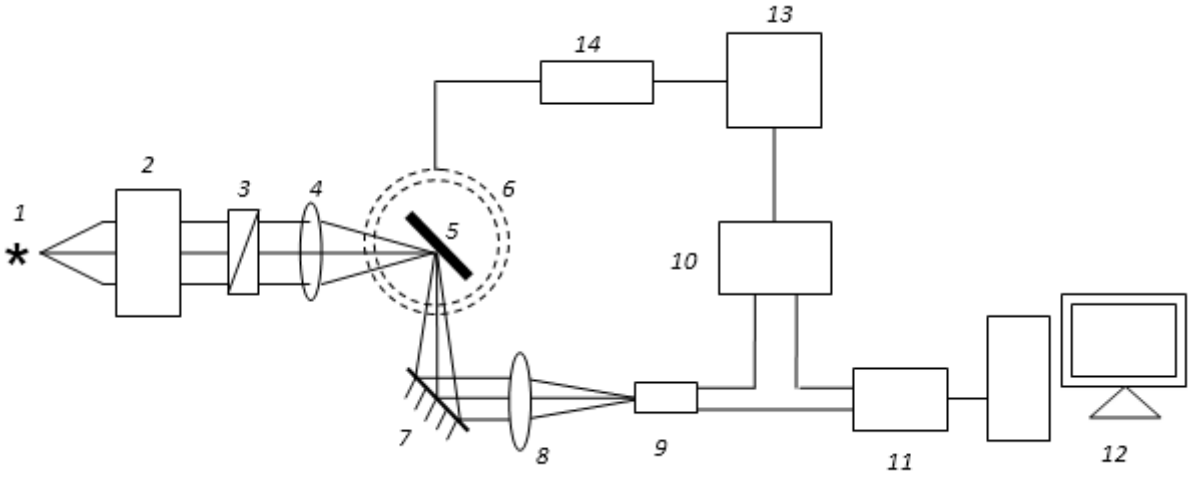


Рисунок 2.17. Принципиальная схема установки. 1 — галогенная лампа; 2 — монохроматор; 3 — поляризатор; 4, 8 — линзы; 5 — образец; 6 — электромагнит; 7 — зеркало; 9 — фотоприёмник (ФЭУ или PbS); 10 — селективный усилитель-преобразователь; 11 — АЦП; 12 — ЭВМ; 13 — звуковой генератор; 14 — усилитель

Выводы по 2-ой главе

1. Исследованные многослойные наноструктуры $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ и $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$, были получены методом ионно–лучевого распыления на оригинальной установке кафедры физики твердого тела ВГТУ.

2. Большинство использованных в работе методов исследования являются неразрушающими и чувствительными к локальному окружению атомов. Однако все методы различаются глубиной анализа, начиная от нескольких нанометров (РФЭС, XANES, EXAFS) и заканчивая несколькими микронами и субмиллиметрами (ИК, РД, МУРД).

3. Методы рентгеновской дифракции РД и малоугловой рентгеновской дифракции МУРД позволяют получить информацию о фазовом состоянии, морфологии и толщине бислоев, металлокомпозитных слоев и прослоек исследуемых МНС.

4. Метод ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии УМРЭС позволяет получить данные об электронном строении и фазовом составе

диэлектрической компоненты, полученной при расылении кварцевой мишени в составе металл-композитных слоев или в прослойках двух разных МНС, на различной глубине анализа, от 10 нм до 120 нм без разрушения образцов путем увеличения высокого напряжения на рентгеновской трубке.

5. ИК-спектроскопия по методике НПВО дает информацию о преобладании тех или иных межатомных взаимодействий во всей субмикронной/микронной толщине многокомпонентных гетерогенных образцов МНС.

6. Поверхностный метод анализа РФЭС в сочетании с послойным удалением слоев ионным стравливанием является разрушающим. Однако его использование позволяет получать информацию о химическом состоянии и относительных концентрациях элементов по глубине с разрешением порядка нескольких нанометров.

7. Рентгеновская спектроскопия поглощения XAFS (X-ray absorption fine structure spectroscopy) является мощным современным инструментом, позволяющим получать при использовании синхротронного излучения информацию о локальной атомной и электронной структуре поглощающего сорта атомов в материалах, не имеющих дальнего порядка.

Исследование тонкой структуры рентгеновского поглощения вблизи главного края XANES дает информацию о локальной электронной структуре в зоне проводимости материала и фазовом состава образца.

Исследование протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения EXAFS позволяет определять координационные числа и межатомные расстояния.

8. Исследования магнитооптических явлений в МНС с 3d-металлами позволяет получить информацию о природе магнетизма в МНС сложного гетерогенного состава.

9. На основе комплексных исследований, полученных представленными методами, можно получить информацию об особенностях атомного и электронного строения МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ и $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ и выявить закономерности межатомных взаимодействий в зависимости от состава

металлокомпозитных слоев и немагнитных прослоек, а также их влияние на магнитные свойства МНС.

Глава 3. Особенности атомного и электронного строения МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$, с содержанием металлической компоненты выше порога перколяции в углеродной матрице металлокомпозитных слоев МНС

В данной главе приведены результаты экспериментальных исследований атомного и электронного строения МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ различными неразрушающими методами и методом РФЭС, позволяющими оценить характер химического взаимодействия атомов на межфазных границах в металлокомпозитных слоях и на интерфейсах металлосодержащий слой/диэлектрическая прослойка при различных глубинах анализа, а также экспериментальные результаты магнитооптических исследований МНС.

3.1 Определение кристаллического состояния и толщин нанослоев МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ методами рентгеновской дифракции и рефлектометрии.

Специфика формирования многослойных наноструктур методом ионно–лучевого распыления [71] позволяет в одном технологическом цикле получать структуру с градиентом толщины композитных слоев и прослоек, благодаря V–образному экрану, расположенному между мишенью и подложкой из ситала. В связи с этим исследуемые образцы были поделены на несколько частей, чтобы проследить структурные изменения в зависимости от толщины прослойки [109].

Рентгеноструктурные исследования МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ с углеродом в составе металлокомпозитных слоев и диэлектрическими прослойками проводились на дифрактометре ДРОН-4 с Co $K\alpha$-излучением в режиме пошагового сканирования с последующей обработкой с помощью программы Origin 8.0.

На рисунке 3.1 приведены обзорные дифрактограммы образцов исследуемой МНС и чистого ситалла, которые свидетельствуют о том, что все

компоненты многослойной наноструктуры независимо от толщины слой/прослойка находятся в аморфном состоянии, т.к. все дифракционные линии и первое интенсивное гало с максимумом около 2θ≈25° относятся к подложке. И только второе менее интенсивное гало в области 2θ≈50° находится на месте самых интенсивных линий сплавов Co-Fe.

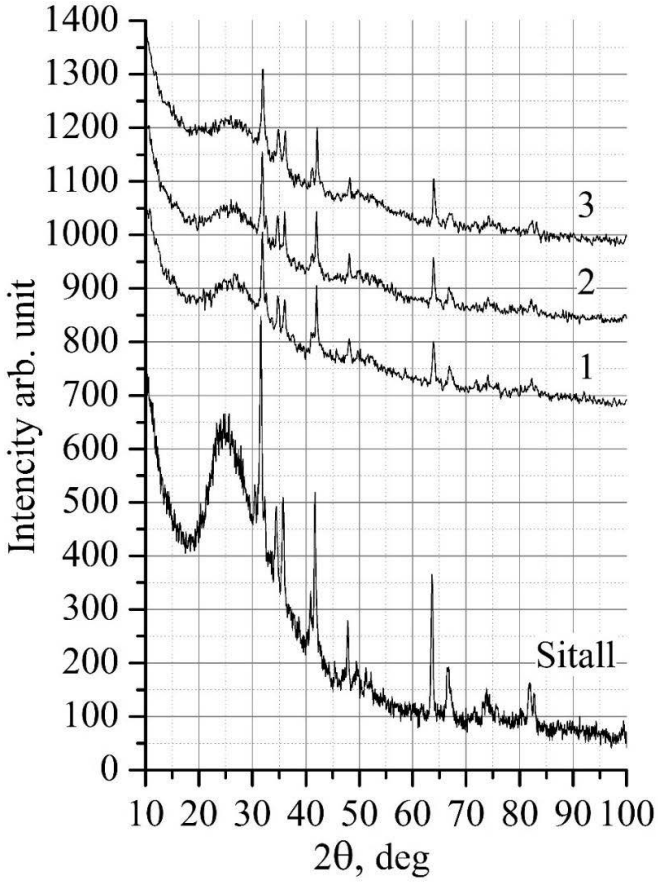


Рисунок 3.1. Обзорные дифрактограммы образцов МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ №1–3 и ситалловой подложки, образцы пронумерованы в соответствии с возрастанием толщины

Далее было решено произвести измерение толщин бислоев в аморфной МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ методом малоугловой рентгеновской дифракции МУРД на дифрактометре ARLX'TRA в геометрии параллельного пучка (оптическая схема: параболическое зеркало−тонкопленочный коллиматор (ЦКП НО ВГУ).

Дифрактограмма была получена в интервале малых углов 2θ =1-10° от образца $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ №3 и приведена на рисунке 3.2. Здесь цифрами

снизу обозначены порядковые номера последовательных отражений от многослойной сверхструктуры, период которой равен толщине одного бислоя, представляющей сумму толщин металлокомпозитного слоя $(CoFeB)_{60}C_{40}$ и прослойки SiO_2, с полным числом таких бислоев 200 [109-113]. Сверху цифрами без штрихов обозначен порядок отражений от бислоев, цифрами с одним штрихом -порядок отражений от металлокомпозитных слоев и цифрами с двумя штрихами- порядок отражений от прослоек [109].

В Таблице 3.1 приведены результаты расчета максимумов дифракционных отражений в соответствии с формулой Вульфа−Брэггов

$$2d*\sin\theta = n\lambda, \qquad (1.3)$$

где величине d соответствуют определяемые толщины бислоев, n-порядок отражений. При этом следует учитывать, что точность определения периодов сверхструктур (в данном случае толщин бислоев) в области малых брэгговских углов (около одного градуса) составляет 1−2Å.

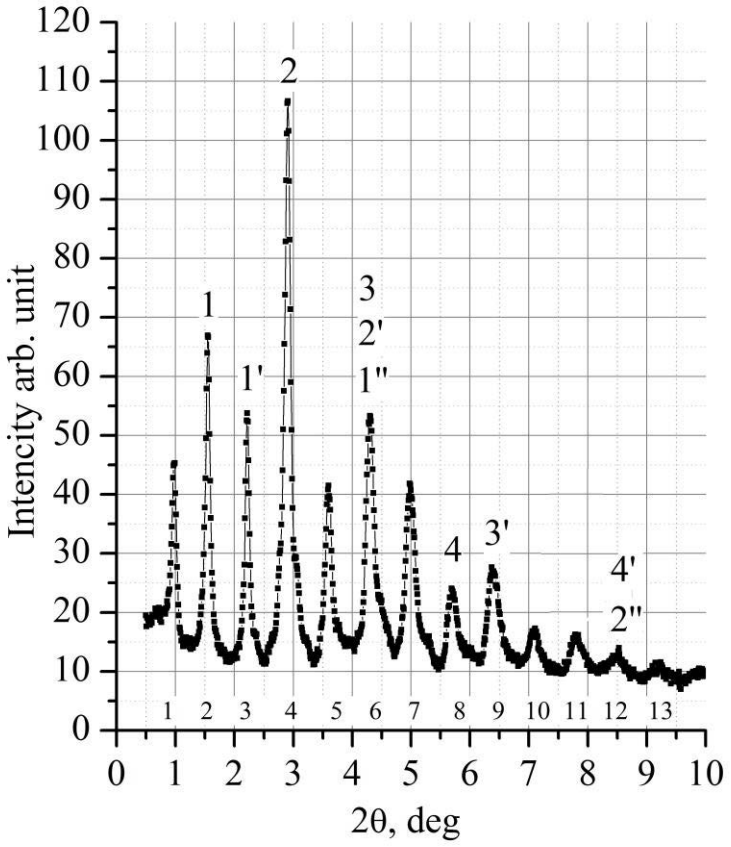


Рисунок 3.2. Малоугловая дифракция образца МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ №3

Таблица 3.1. Толщины бислоев/слоев (Å) образцов многослойной сверхструктуры $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ по данным малоугловой дифракции в различных порядках отражения *n*

№ отражения	*2θ, deg*	*θ, deg*	*d (n=1)*	*d (n=2)*	*d (n=3)*	*d (n=4)*
1	0,99	0,49	89	178	267	356
2	1,55	0,77	**57**	113	170	227
3	2,22	1,11	**39**	79	119	159
4	2,91	1,45	30	**60**	91	121
5	3,60	1,80	24	49	73	98
6	4,30	2,15	**20**	**41**	**61**	82
7	4,98	2,49	17	35	53	70
8	5,69	2,84	15	31	46	**62**
9	6,38	3,19	13	27	**41**	55
10	7,10	3,55	12	24	37	49
11	7,81	3,90	11	22	33	45
12	8,50	4,25	10	**20**	31	**41**
13	9,23	4,61	9	19	28	38

Результаты исследования образца $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$, приведенные на рисунке 3.2 и в таблице 3.1, показывают, что сложная многослойная структура дает 4 порядка отражений от бислоев толщиной около 6 нм (нижние номера линий 2,4,6,8), 4 порядка отражения от границ металлосодержащих слоев $(CoFeB)_{60}C_{40}$ толщиной d_1 около 4 нм (номера линий 3,6,9,12) и 2 порядка отражений от границ диэлектрических слоев SiO_2 толщиной d_2 около 2 нм (номера линий 6,12) [109–113]. В таблице 3.1 соответствующие значения d, d_1 и d_2 выделены жирным шрифтом.

В таблице 3.2 приведено сравнение номинальных и экспериментальных толщин МНС.

Таблица 3.2. Номинальные/экспериментальные толщины бислев (металлокомпозитный слой +прослойка) образцов МНС двух типов (нм)

	$[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$		
№ образцов	1	2	3
Бислой	5.0	6.0	7.0/6.0
Ме слой	3,3	4.0	4,6/4.0
Прослойка	1,7	2.0	2,4/2.0

3.2 Определение электронного строения и фазового состава диэлектрических прослоек из оксида кремния в МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ методом УМРЭС

Для определения фазового состава диэлектрической прослойки многослойной наноструктуры мы использовали неразрушающий метод ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС) [109–113] путем регистрации Si $L_{2,3}$-спектров кремния при разных значениях высокого напряжения на рентгеновской трубке с образцами на ее аноде. Эмиссионные рентгеновские полосы Si $L_{2,3}$ отражают распределение плотности занятых (s + d) – состояний в валентной зоне. Варьирование ускоряющего напряжения V на рентгеновской трубке спектрометра РСМ-500 в пределах от 1 до 6 кV позволяет исследовать без разрушения образца все более толстые слои МНС от 10 нм при V = 1 кВ до 120 нм при V = 6 кV [109–113].

На рисунке 3.3 приведены Si $L_{2,3}$-спектры кремния от образцов № 1-3 многослойной наноструктуры $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ для двух толщин диагностируемых слоев 10 нм (включает около двух бислоев) и 60 нм (включает около 10 бислоев). Спектры от слоев толщиной 120 нм фактически повторяют форму спектров от слоев 60 нм.

Анализ полученных результатов показывает, что экспериментальные Si $L_{2,3}$-спектры кремния образцов №1-3 (рисунок 3.3) имеют форму, характерную для оксидов кремния, приведенных на рисунке 3.4, с небольшой вариацией относительной интенсивности двух главных пиков спектра. Такая вариация,

впервые наблюдаемая в работе [75], свидетельствует об изменениях стехиометрии оксидов кремния во всех исследованных нами образцах МНС по сравнению с диоксидом кремния стехиометрического состава, приведенном в качестве одного из эталонов на рисунке 3.4 [109–113].

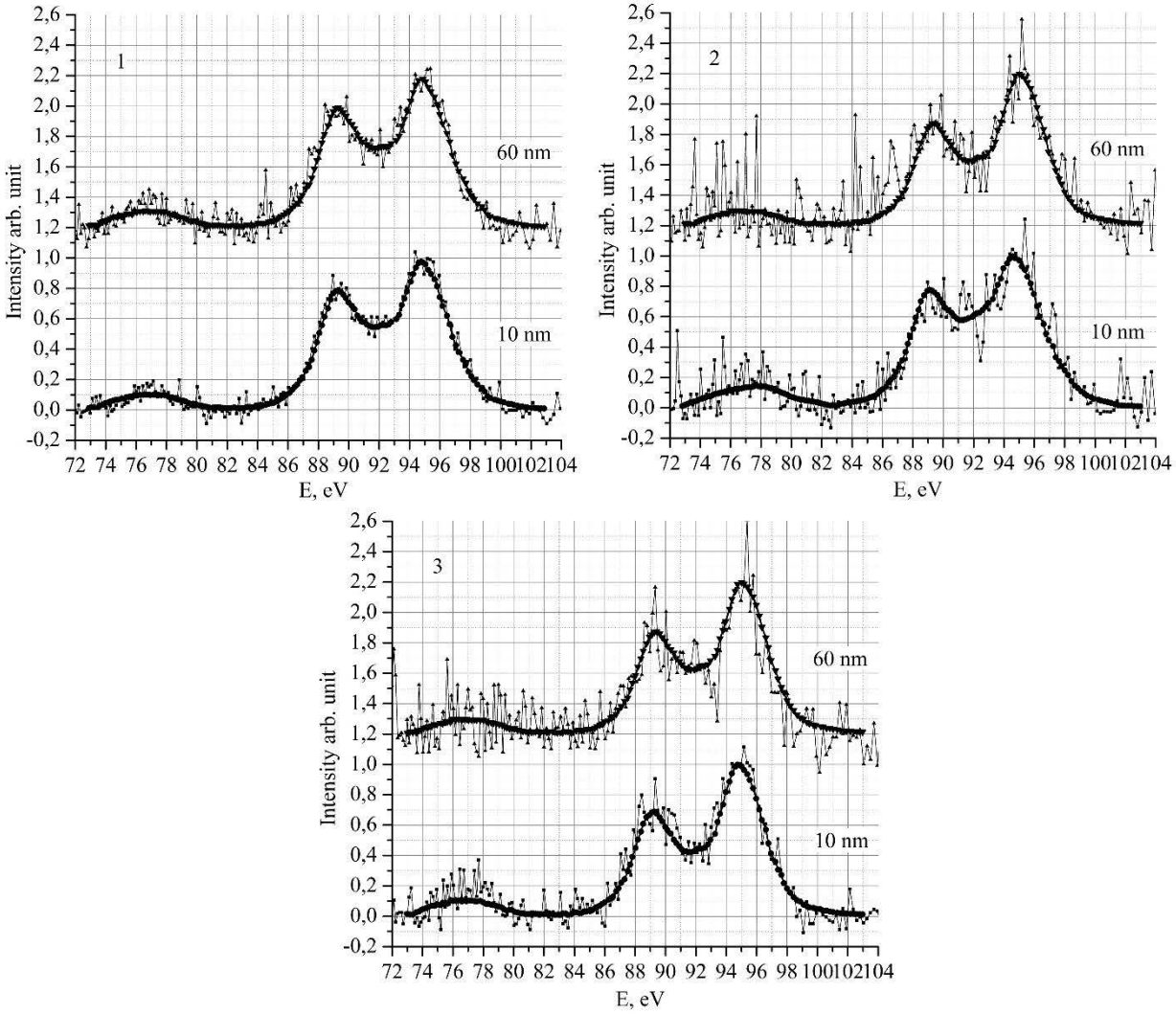


Рисунок 3.3. Экспериментальные Si $L_{2,3}$-спектры образцов многослойной наноструктуры $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$, и моделированные спектры (толстые линии)

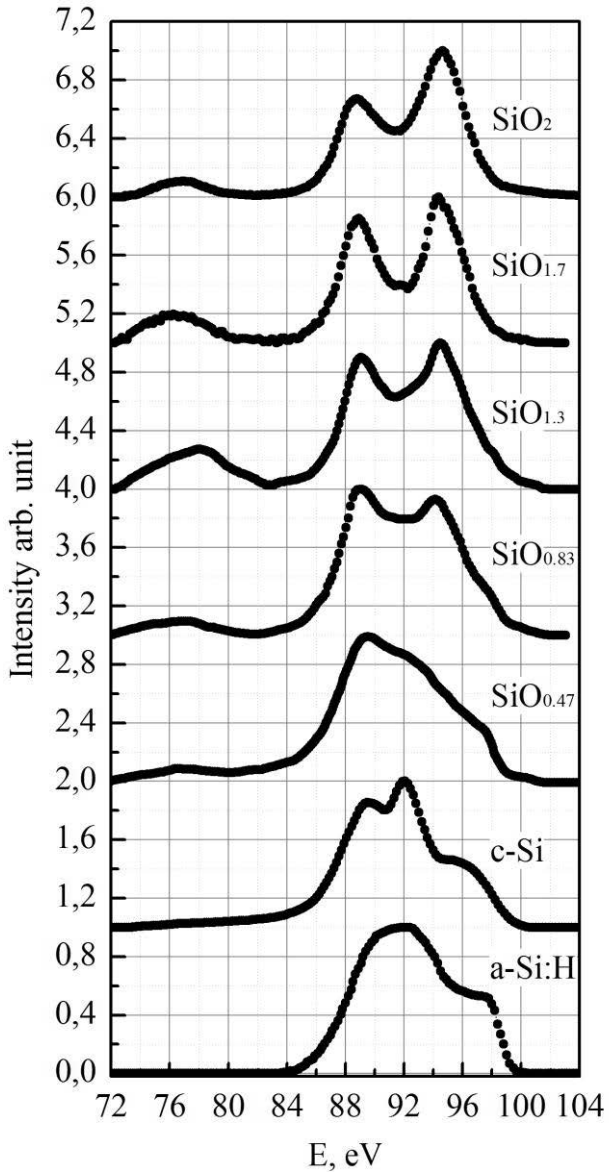


Рисунок 3.4. Эталонные Si $L_{2,3}$-спектры кремния: монокристаллического *c*-Si, аморфного *a*-Si, субоксидов кремния $SiO_{0.47}$, $SiO_{0,8}$, $SiO_{1.3}$, $SiO_{1.7}$ [75] и диоксида кремния SiO_2, используемые для моделирования экспериментальных спектров при определении фазового состава оксидов кремния в прослойках МНС.

Определение фазового состава диэлектрической прослойки в структуре $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ проводилось путем сравнения экспериментального спектра с моделированным из нескольких эталонных спектров кремния Si $L_{2,3}$ от известных фаз, приведенных на рисунке 3.4. Моделированные спектры мы получали, используя алгоритм и разработанную нами математическую методику анализа сложной формы рентгеновского эмиссионного спектра валентной полосы

образца [114], при этом погрешность результатов моделирования составляет около 10%.

В таблице 3.3 приведены значения относительного содержания субоксидных фаз $SiO_{1.7}$, $SiO_{1.3}$ и $SiO_{0,8}$ и диоксидной фазы кремния SiO_2, в прослойках МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ полученное по результатам моделирования с эталонными спектрами (рисунок 3.4).

Результаты моделирования, представленные в Таблице 3.3, показывают, что около половины состава диэлектрических слоев составляют субоксиды. Наличие таких фаз с большим числом вакансий по кислороду неизбежно приводит к появлению локализованных состояний в запрещенной зоне, снижает изолирующие свойства прослоек и должно приводить к появлению прыжковой проводимости носителей заряда в нормальном направлении к слоям МНС [109–113].

Таблица 3.3. Относительное содержание субоксидных и диоксидной фаз кремния в аморфных диэлектрических прослойках МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$, (%)

Глубина анализа	*№ 1*				*№ 2*			*№ 3*		
	$SiO_{0,8}$	$SiO_{1,3}$	$SiO_{1.7}$	SiO_2	$SiO_{1,3}$	$SiO_{1.7}$	SiO_2	$SiO_{1,3}$	$SiO_{1.7}$	SiO_2
10 нм	32	-	30	38	45	-	55	-	45	55
60 нм	-	45	20	35	-	40	60	40	-	60

Таким образом, результаты моделирования экспериментальных УМРЭС Si $L_{2,3}$ спектров кремния аморфной многослойной наноструктуры $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200,}$ содержащей чередующиеся композитные металлоуглеродные слои и диэлектрические прослойки, указывают на отклонение стехиометрического состава диэлектрических прослоек от стехиометрии распыляемого кварца в сторону уменьшения содержания кислорода с образованием субоксидов [109–113].

Кроме того, немаловажным является факт отсутствия влияния на тонкую структуру Si $L_{2,3}$ спектров силицидообразования на интерфейсах композитный

металлоуглеродный слой/оксидная прослойка, который наблюдался в многослойных структурах без углерода в металлических слоях [64].

3.3 Исследование межатомного взаимодействия в МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ с помощью ИК-спектроскопии

Характерной чертой многослойной наноструктуры $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ является то, что в составе металлосодержащего композитного слоя находится углерод, а диоксид кремния (SiO_2) располагается в прослойках [115–120]. Учитывая тот факт, что методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии не было обнаружено силицидов металлов (Co и Fe) на интерфейсах слой/прослойка, можно ожидать образования карбидов.

На рисунках 3.5 – 3.6 сплошными линиями изображены экспериментальные ИК-спектры образцов №1 и №3 (меньшей и большей толщины) МНС, а штриховыми линиями представлены моделированные спектры, соответствующие разложению на компоненты в форме гауссиан. В таблице 3.4 приведены значения максимумов мод в обратных сантиметрах, полученные в результате разложения ИК-спектров исследуемых МНС.

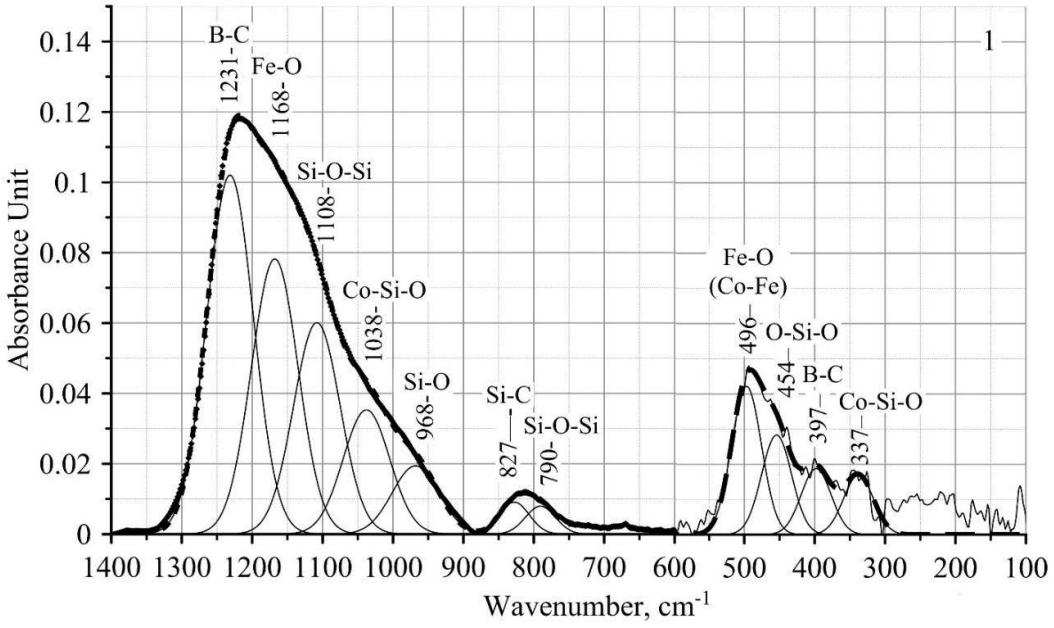


Рисунок 3.5. ИК-спектр $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ № 1 в диапазоне 100-1400 $см^{-1}$

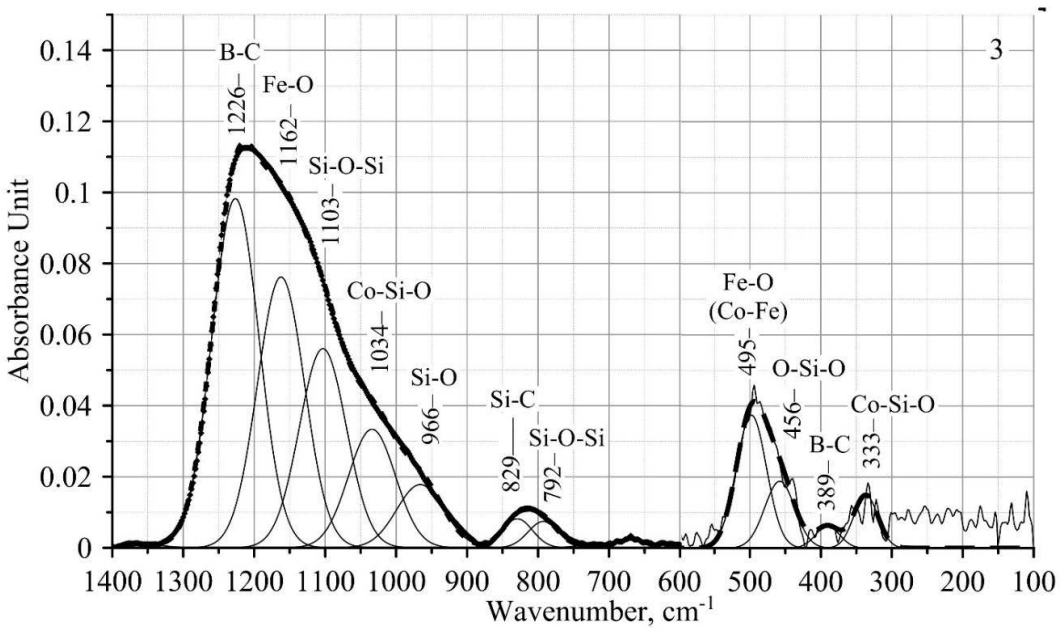


Рисунок 3.6. ИК-спектр $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ № 3 в диапазоне 100-1400 $см^{-1}$

Таблица 3.4. Моды ИК-спектров МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ в диапазоне 100-1400 $см^{-1}$

Моды, $см^{-1}$		
МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$		*Литературные данные*
№ 1	*№ 3*	
1231	1226	**B-C:** ~1200 [121]
1168	1162	**Fe-O:** 1160 [122]
1108	1103	**Si-O-Si:** 1080 [81] 1100 [123, 124]
1038	1034	**Co-Si-O:** 1030 [129]
968	966	**Si-O:** 980 [125] 960 [129] 1000 [128]
827	829	**Si-C:** 817 [79]
790	792	**Si-O-Si:** 800 [81] **Si-C:** 780 [126]
496	495	**Fe-O:** 496 [128] **Co-Fe:** 489,516-540[127]
454	456	**O-Si-O:** 454-456 [128]
397	389	**B-C:** 400 [129]
337	333	**Co-Si-O:** 320-330 [129]

Из полученных результатов видно, что в данной МНС преобладает по интенсивности высокочастотная область ИК-спектра, в которой сосредоточены моды, соответствующие связям кремния Si с кислородом и 3d-металлов Co, Fe с кислородом. Кроме того, к этой же области относится самая интенсивная мода B-C, которая возникает в результате взаимодействия неметаллических элементов бора и углерода в композитном слое $(CoFeB)_{60}C_{40}$, что свидетельствует об образовании карбида бора на границе металлических гранул с углеродом в композитных слоях. Значительно менее интенсивной в этой МНС является мода Si-C (827, 829 $см^{-1}$) карбида кремния, образующегося на границе раздела композитный слой/прослойка SiO_2.

На рисунке 3.7 приведены для сравнения ИК-спектры термических оксидов кремния SiO_2 из работы [81], соотношения интенсивности мод в которых хорошо соотносятся с соответствующими модами полученных нами ИК-спектров от образцов МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$. Это свидетельствует о том, что SiO_2 в прослойках, несмотря на существенный дефицит кислорода, сохраняет связи кремний-кислород и не разрушает интерфейсы, что соответствует результатам исследования методом малоугловой рентгеновской дифракции этой МНС.

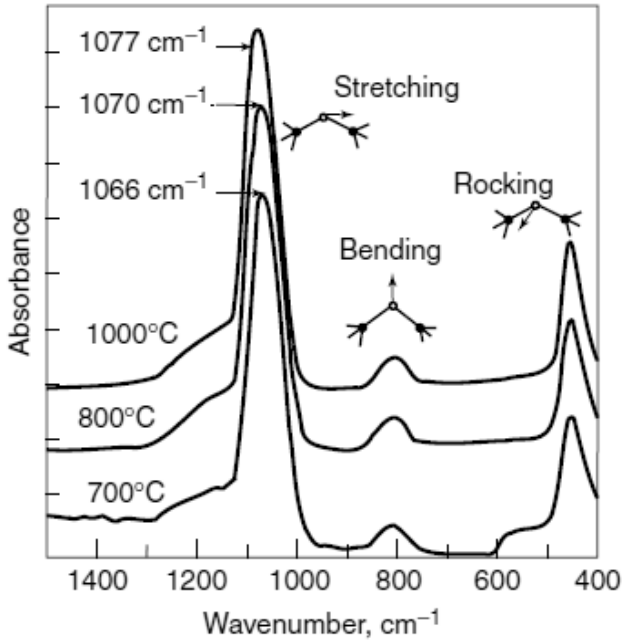


Рисунок 3.7. ИК -спектры слоев оксида кремния SiO_2, выращенных при температуре 700, 800, и 1000° С из работы [81]

3.4 XPS-исследования образования химических связей на межфазных границах в металлокомпозитных слоях и на интерфейсах МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$

Основная цель исследования методом XPS МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ заключалась в определении характера химических связей металлических кластеров с атомами ближайшего окружения в композитных слоях и на интерфейсах композитный слой/прослойка, от которых зависит само существование магнитных кластеров CoFeB в структуре [130, 131].

На рисунке 3.8 приведены обзорные XPS спектры МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$, зарегистрированные после каждого очередного удаления слоя образца в течение 5 минут. На рисунке 3.8 наблюдаются закономерные изменения относительных интенсивностей остовных линий всех элементов МНС с увеличением времени бомбардировки ионами.

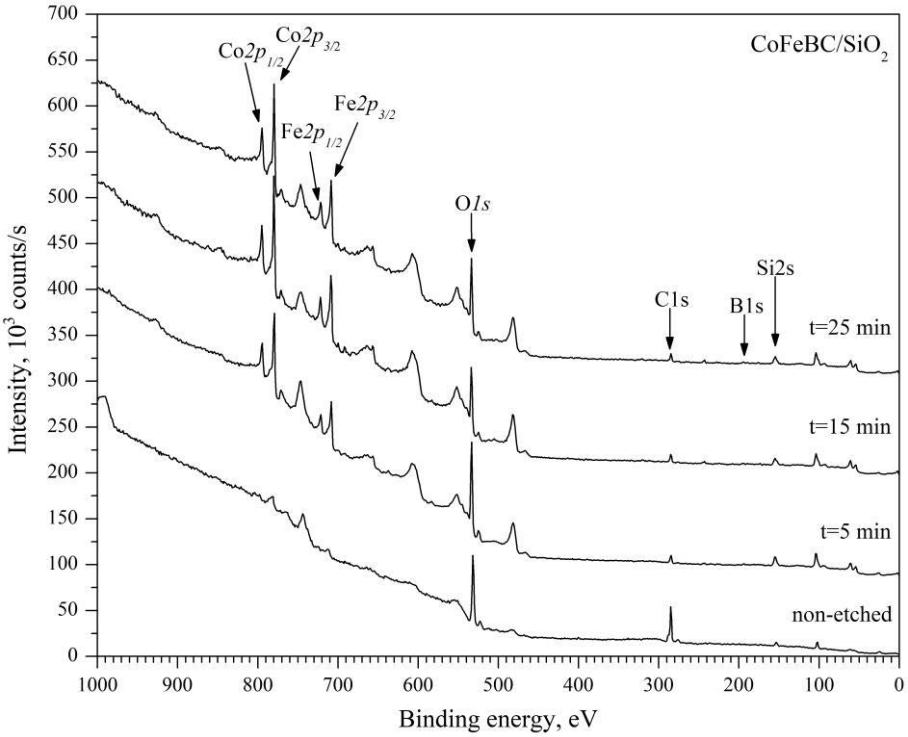


Рисунок 3.8. Обзорные рентгеноэлектронные спектры XPS МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$.

На рисунках 3.9–3.11 приведены спектры XPS элементов металлических кластеров CoFeB, а именно спин-дублеты Co$2p_{1/2,3/2}$, Fe$2p_{1/2,3/2}$ и одиночная линия B$1s$ в составе данной МНС, полученные от исходных поверхностных слоев (non-etched) и после многократного травления ионным пучком с интервалом 5 минут при скорости ионного травления 1нм/мин.

Из полученных результатов разложения спектров на компоненты (рисунки 3.9 и 3.10) видно, что металлы на поверхности МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ окислены, о чем свидетельствуют энергии связи главных максимумов оксидных компонент Co-O E_B~781,5 eV и Fe-O E_B~711,5 eV [92, 132]. Однако после травления поверхностного слоя в течение 5 минут, т.е. удаления около 5 нм поверхностного слоя, оксидные компоненты металлов полностью исчезают, и энергии связи металлических компонент устанавливаются в положениях Co$2p_{3/2}$ E_B = 778,2 eV и Fe$2p_{3/2}$ E_B = 707,0 eV, соответствующих металлам Co, Fe, сплавам Co-Fe и близким к ним по энергиям связям Me-B, т.-е. кластерам CoFeB. При этом следует иметь ввиду, что энергии связи Fe-C в Fe_3C располагаются также вблизи главного максимума Fe$2p_{3/2}$ ($E_{Fe\text{-}C}$ ~ 708,1 eV) [92, 133]. Интенсивность полученных экспериментальных спектров на всех исследуемых глубинах, кроме поверхности, в этой МНС практически одинакова.

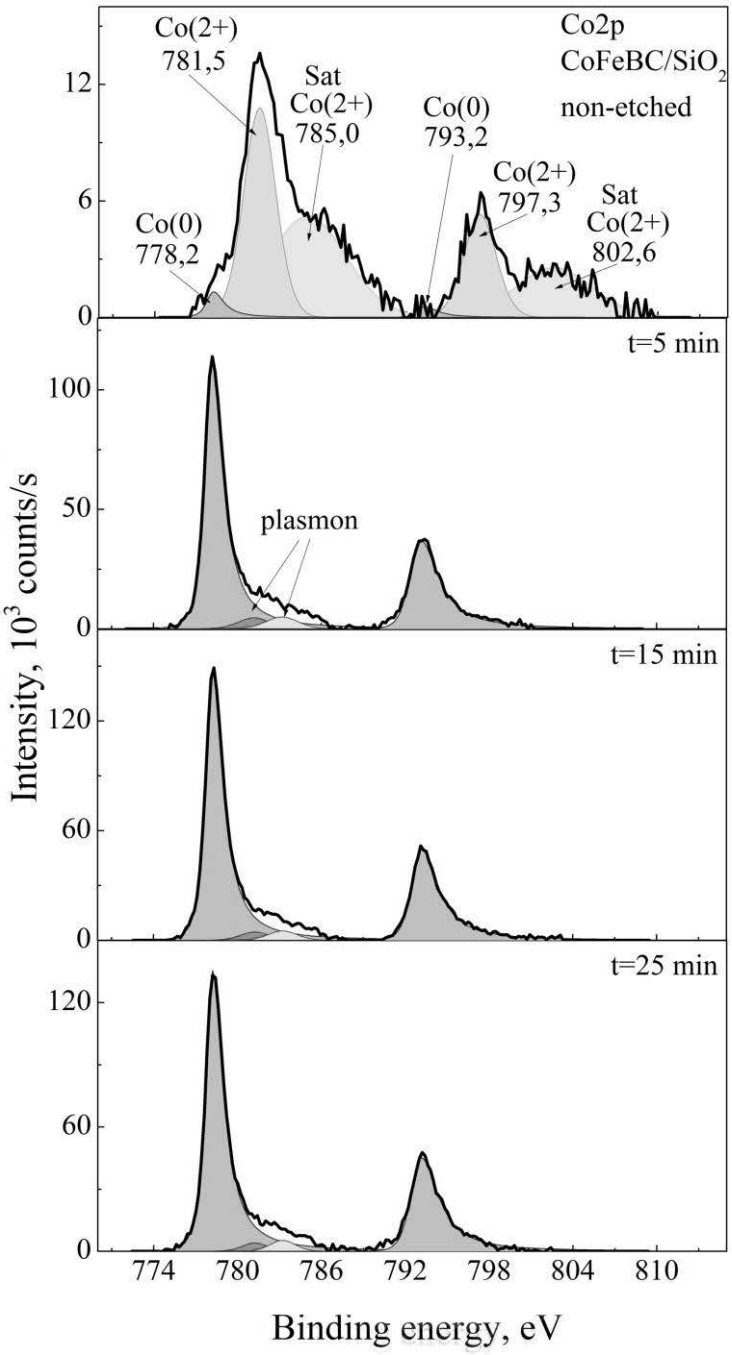


Рисунок 3.9. Рентгеноэлектронные спектры XPS Co$2p_{1/2,3/2}$ в МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$

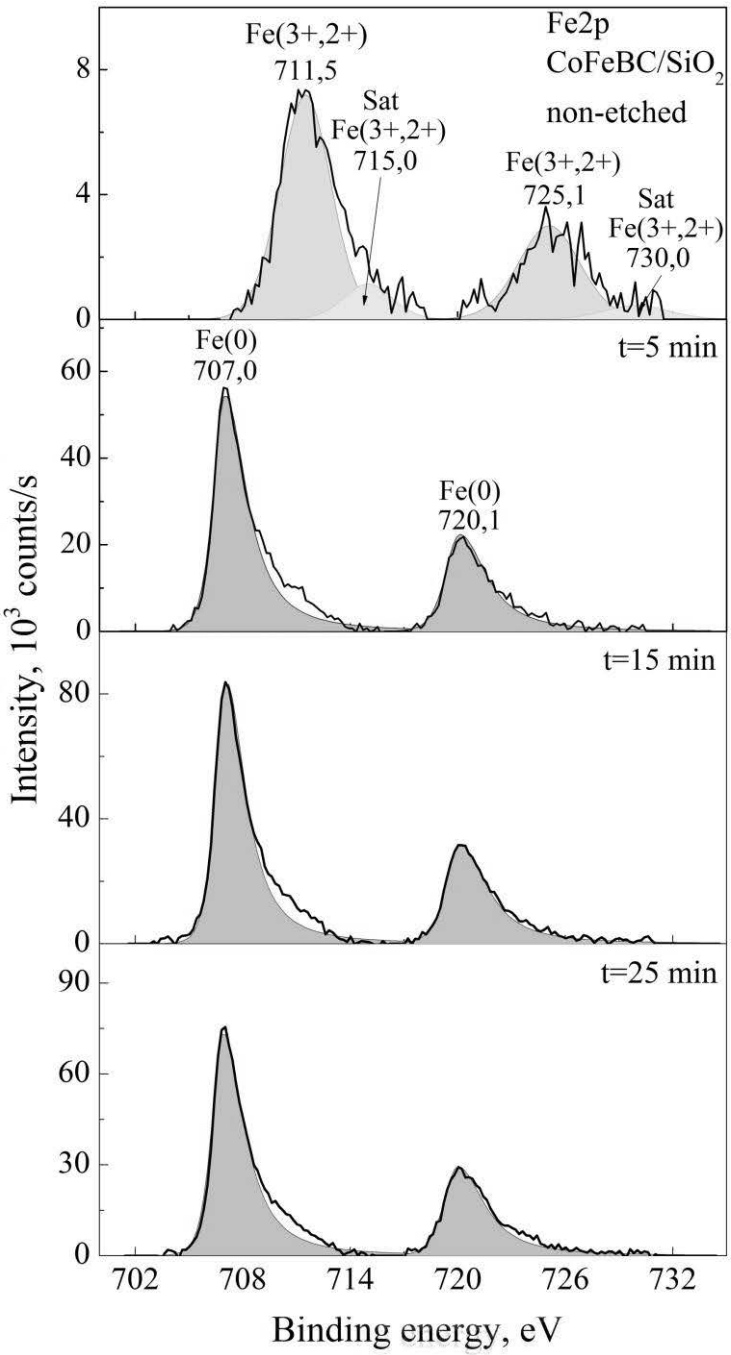


Рисунок 3.10. Рентгеноэлектронные спектры XPS Fe$2p_{1/2,3/2}$ в МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$

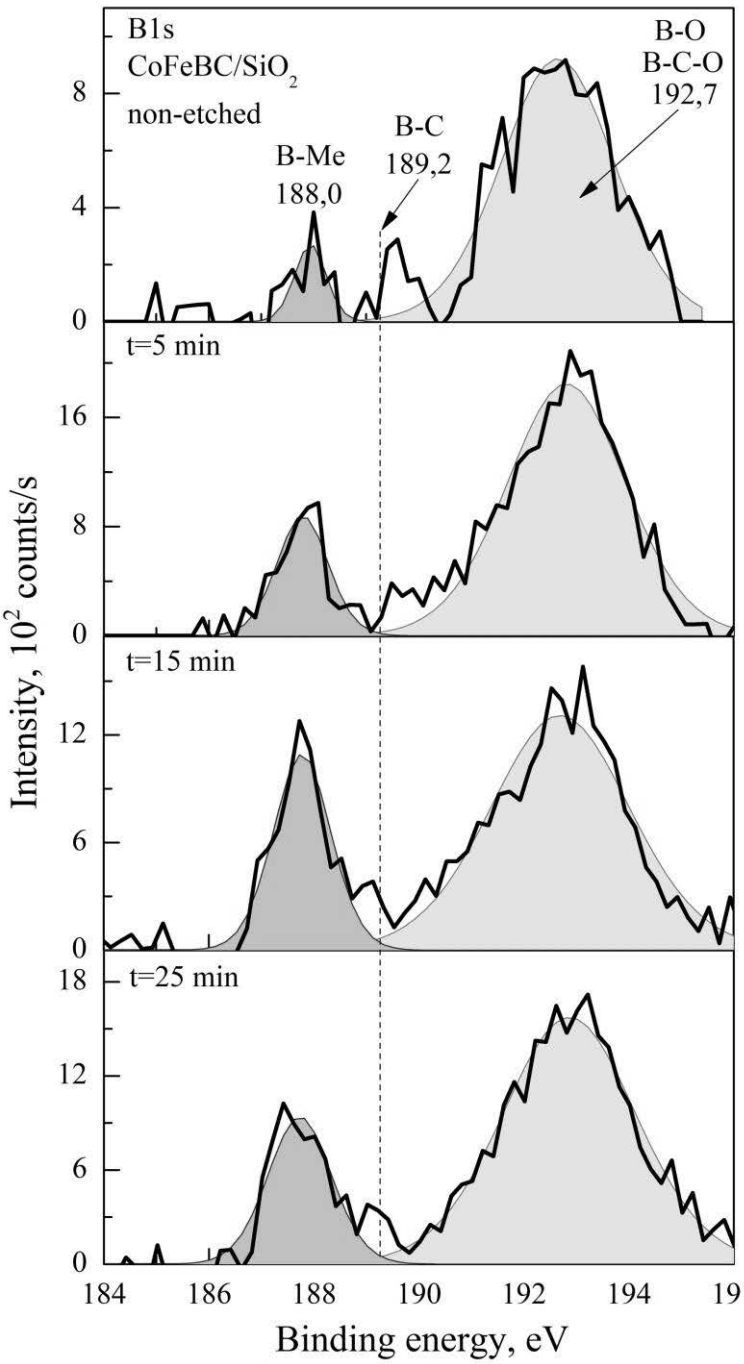


Рисунок 3.11. Рентгеноэлектронные спектры XPS B*1s* в МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$

XPS спектры бора B*1s* имеют две хорошо разделенных компоненты (рисунок 3.11), одна из которых (E_B ~ 188,0 eV) принадлежит связям бора с металлами Me-B в кластерах CoFeB, а вторая – связям бора с кислородом B-O. Небольшой подъем при энергии связи порядка 189 eV, дает основания

предполагать о возможном влиянии связей B-C (E_{B-C} ~ 186-187, 189,2 eV [92, 133]), возникающих в металл-композитных слоях.

На рисунке 3.12 представлены спектры C1s, в которых за репер были взяты линии связей C-C естественных углеводородных загрязнений, приведенные к положению 285,0 eV. XPS спектры углерода C*1s* в МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ с углеродом в металл-композитных слоях, после удаления поверхностных углеводородных загрязнений в результате 5-ти минут травления обнаруживают интенсивные линии с максимумами *E*в=283,2 eV, соответствующими карбидам металлов и карбидам кремния (Me-C, Si-C), которые в дальнейшем не изменяют ни формы, ни энергетического положения на всех анализируемых глубинах этой МНС. Энергия связи C-B на спектрах C*1s* также приходится на область главного максимума (E_{C-B}=283,3 eV [133]). При этом компонента спектра несвязанного углерода (C-C) после удаления поверхностных загрязнений на всех глубинах анализа имеет практически постоянную интенсивность, составляющую около 20% от интенсивности карбидной компоненты, и принадлежит оставшемуся несвязанному углероду композитных слоев. Таким образом, по данным XPS, большая часть углерода в составе композитных слоев связывается с металлическими кластерами, образуя карбидные связи, не исключая интерфейсные связи Si-C.

В спектрах кислорода и кремния, представленных на рисунках 3.13 и 3.14, O*1s* и Si*2s* положение максимумов указывает на преобладание в спектре связей Si-O от прослоек в МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$.

Таким образом, информация, полученная с помощью спектров XPS остовных уровней всех элементов МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$, показала, что в результате самоорганизации металлические кластеры CoFeB образуют химические связи прежде всего на межфазных границах с элементами окружающей матрицы в композитных слоях, образуя преимущественно карбидные/карбо-боридные оболочки. Кроме того, не исключено появление интерфейсных связей Si-C (151,4-151,7 eV) [89, 92, 134], проявляемых в виде небольшого наплыва слева от главного максимума (рисунок 3.14).

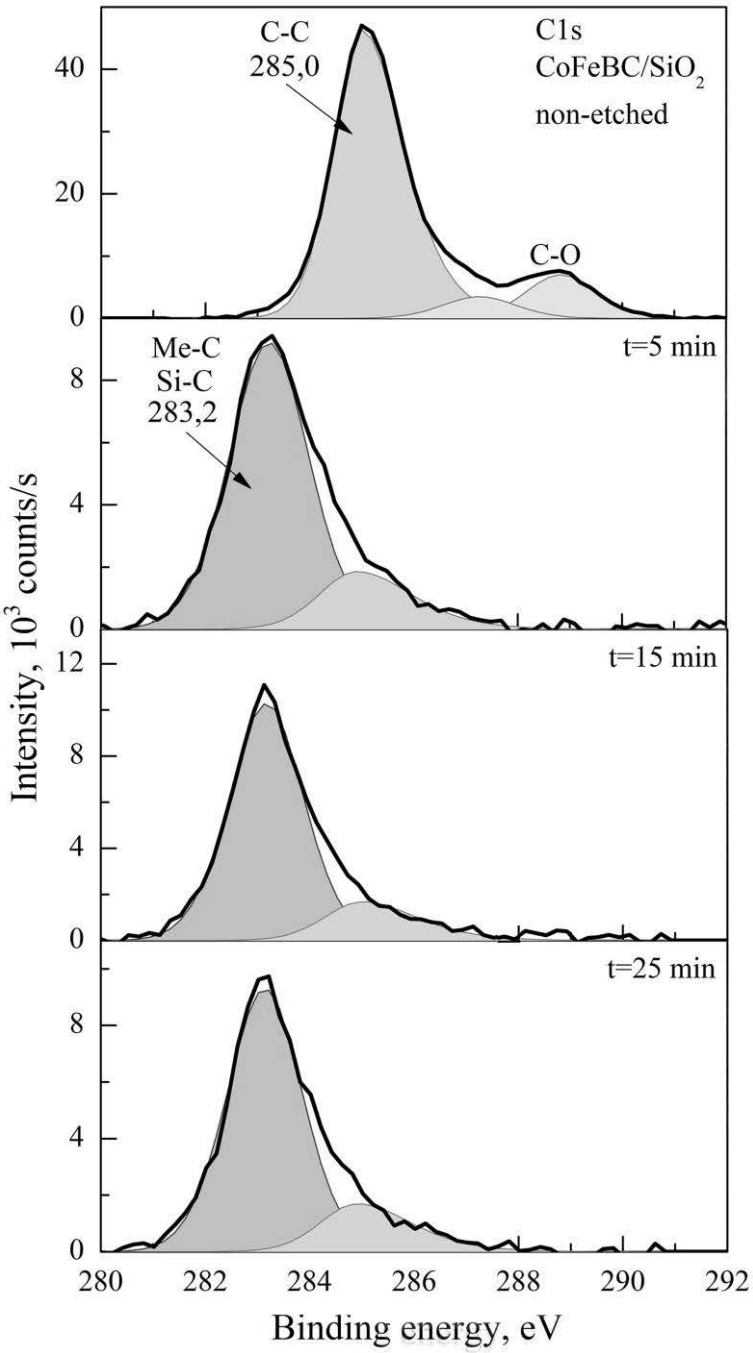


Рисунок 3.12. Рентгеноэлектронные спектры XPS C*1s* в МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$

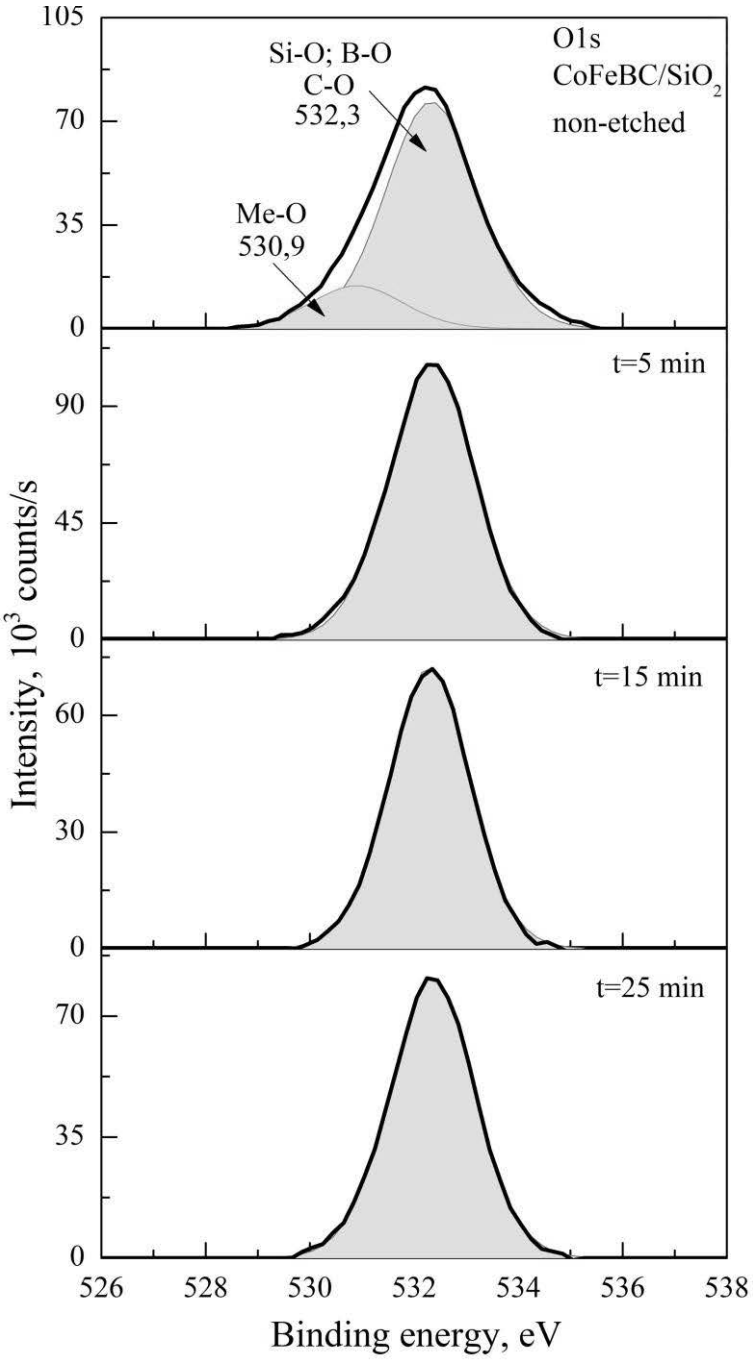


Рисунок 3.13. Рентгеноэлектронные спектры XPS O*1s* в двух МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$

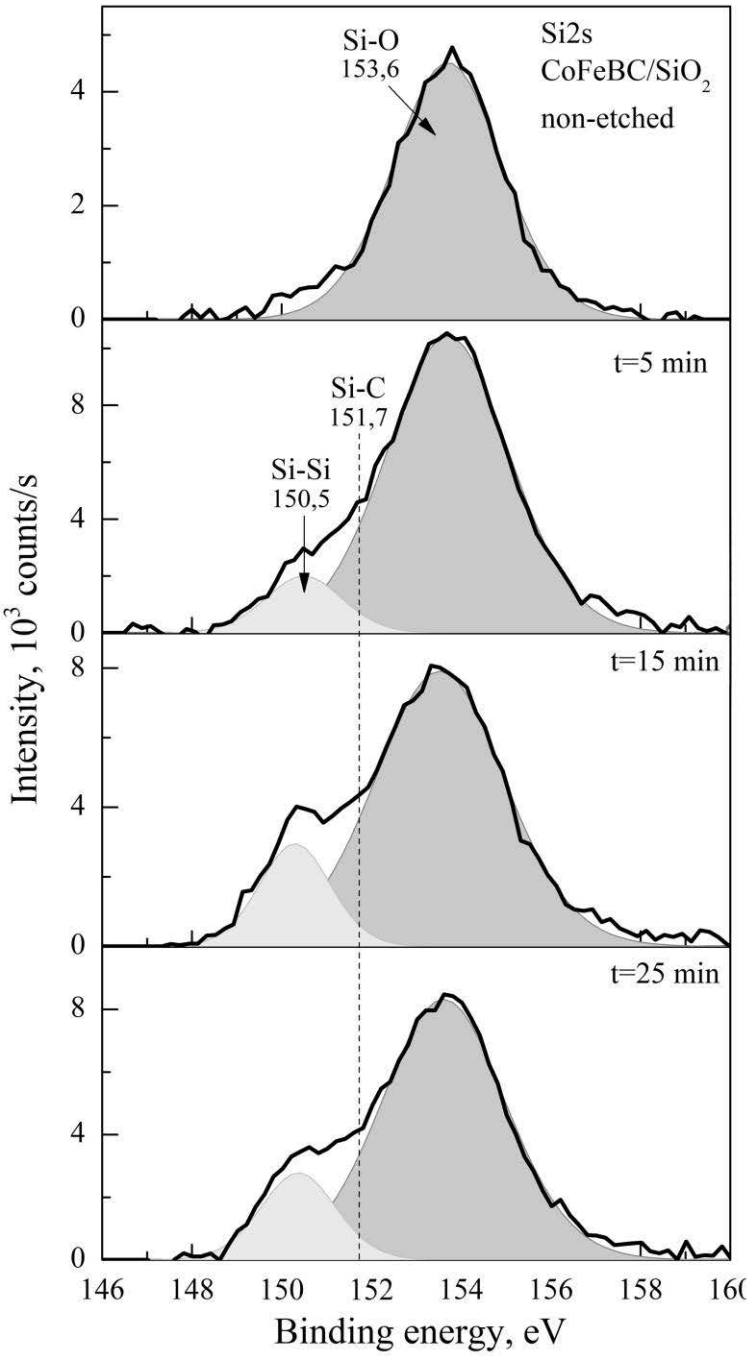


Рисунок 3.14. Рентгеноэлектронные спектры XPS Si*2s* в МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$.

В Таблице 3.5 приведены значения энергий связи и полуширины всех компонент спектров этих элементов.

Таблица 3.5. Энергии связи и полуширины остовных уровней МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$.

Линия	*Время ионного травления*	*CoFeBC/SiO₂*		*Литературные данные*
		E_b, eV	*FWMH*	
C*1s*	0 min	285.0	1.5	**C-C** 285.0 [92]
	5 min	283.2	1.8	**Fe-C** 283.2; 283.9 **Si-C** 283.3; 283.9 [92] **B-C** 283.2 [133]
		285.0	1.7	-
	15 min	283.2	1.7	-
		285.0	1.7	-
	25 min	283.2	1.7	-
		285.0	1.7	-
Co*2p*$_{3/2}$	0 min	778.2	1.2	**Co-B** 778.0; 778.4 **Co-Co** 778.0-778.5 [92]
		781.5	2.7	**Co-O** 781.3 [92]
	5 min	778.2	1.2	-
				-
	15 min	778.2	1.2	-
	25 min	778.2	1.2	-
Fe*2p*$_{3/2}$	0 min	711.5	3.4	**Fe-O** 710.1-710.8; 711.1-711.6 [92]
	5 min	707	1.6	**Fe-B** 706.9-707.4 **Fe-Fe** 707-707.4 [92]
				-
	15 min	707	1.6	-
				-
	25 min	707	1.5	-
B*1s*	0 min	188.0	0.7	**Fe-B** 187.7-188.3; **Co-B** 188.1 [92]
		192.7	2.5	**B-O** 192.4 [92]
	5 min	188.0	1.1	-
		192.7	2.6	-
	15 min	188.0	1.2	-
		192.7	3.1	-
	25 min	188.0	1.4	-
		192.7	3	-
				B-C 189.2 [134]
O*1s*	0 min	530.9	2.1	**Co-O** 530.4; **Fe-O** 530.7 [92]
		532.3	2.1	**Si-O** 532.0-532.4 [92, 135]; **B-O** 532.5 [92]**C-O** 532.3 [136]; **C=O** 531.8 [137]
				B-O 533.3 [92]
	5 min			-
		532.3	2	-
	15 min			-
		532.3	1.8	-
	25 min	532.3	1.9	-
Si*2s*	0 min	153.6	2.8	**Si-O** 153.6 [138]
	5 min	150.5	2	**Si-Si** 150.5-150.7 [92]
		153.6	3.2	-
	15 min	150.5	1.9	-
		153.6	3.3	-
	25 min	150.5	1.9	-
		153.6	3.3	**Si-O** 153.6 [30]; **Si-O** 154.2-154.5 [92]
				Si-C 151.7 [92, 134]

3.5 Спектры рентгеновского поглощения XAS в МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$

Полные спектры рентгеновского поглощения XAS К-краев металлов в МНС $[(CoFeB)C/SiO_2]_{200}$, приведены на рисунке 3.15 Далее из этих спектров были выделены области XANES, к которым относятся пред краевые области, области главных К-краев поглощения и области выше краев поглощения протяженностью около 100 эВ, представленные на рисунке 3.16 [131, 139–146].

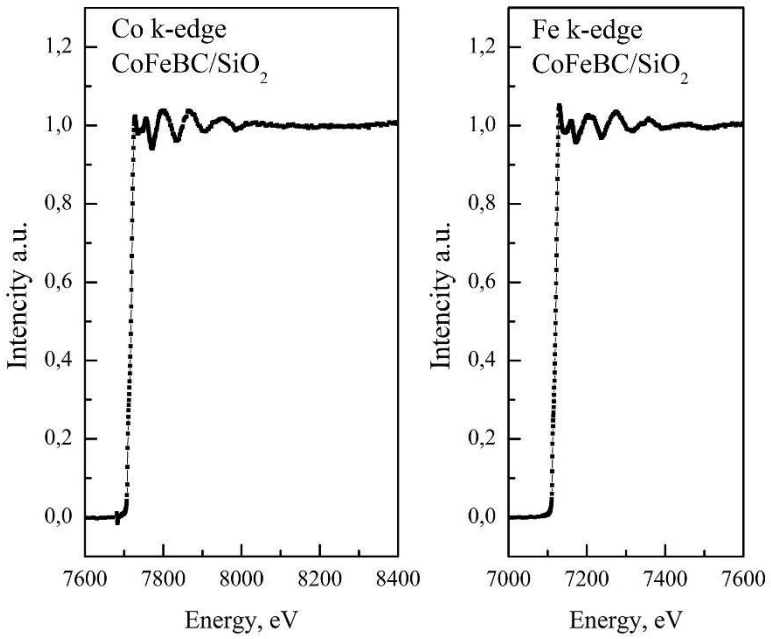


Рисунок 3.15. Спектры XAS Co К-края (слева) и Fe К-края (справа) МНС $[(CoFeB)C/SiO_2]_{200}$

3.5.1 XANES спектры МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$

На рисунке 3.16 представлено сравнение тонкой структуры XANES в области К-краев поглощения Co и Fe МНС $[(CoFeB)C/SiO_2]_{200}$ с эталонными К-спектрами поглощения фольги α-Co (ГПУ структура с координационным числом 12) и α-Fe (ОЦК структура с координационным числом 8). Как и следовало ожидать, экспериментальные спектры МНС отличаются от эталонных спектров, что свидетельствует о различии ближнего атомного порядка металлических кластеров CoFeB аморфных МНС и поликристаллических фольг.

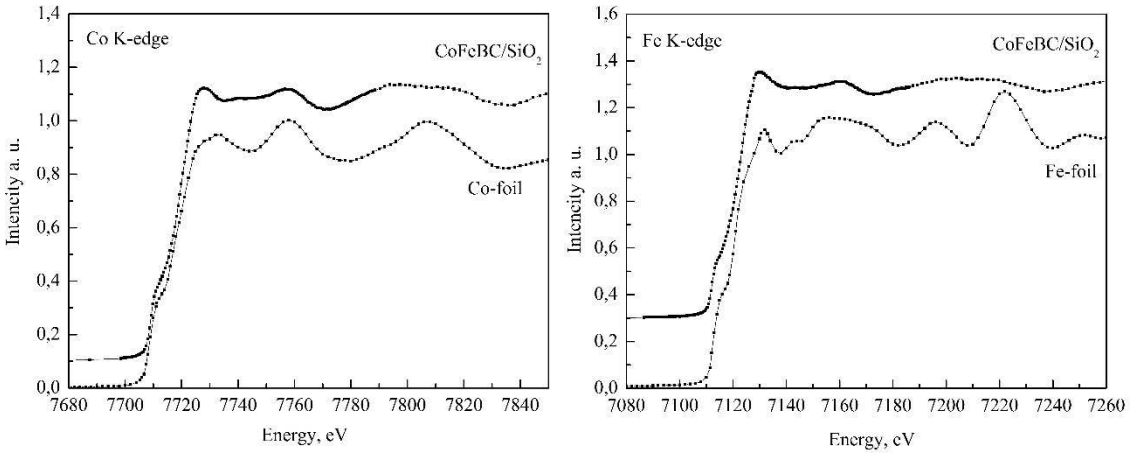


Рисунок 3.16. Спектры XANES вблизи Co K-края поглощения (слева) и Fe K-края поглощения (справа) МНС $[(CoFeB)C/SiO_2]_{200}$ в сравнении с эталонными спектрами фольг α-Co и α-Fe

Ввиду визуального сходства тонкой структуры спектров Co K-края и Fe K-края поглощения, было решено совместить спектры двух металлов в энергетической шкале Co K-края поглощения (рисунок 3.17) [131, 139–146].

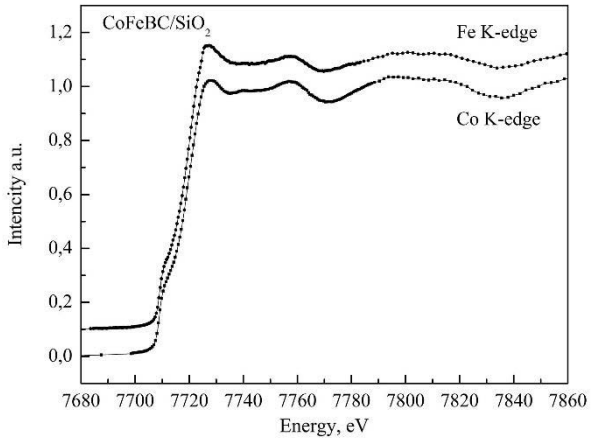


Рисунок 3.17. Спектры XANES Co K-краев и Fe K-краев, совмещенные в энергетической шкале Co K-края, для МНС $[(CoFeB)C/SiO_2]_{200}$

Подобие тонкой структуры XANES K-краев Fe и Co в МНС $[(CoFeB)C/SiO_2]_{200}$ указывает на практически одинаковое локальное окружение атомов разных металлов Co и Fe в результате сохранности металлических кластеров исходного сплава CoFeB в углеродной матрице композитных слоев (рисунок 3.17).

3.5.2 EXAFS – исследование ближнего порядка в МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$

Далее мы обратились к анализу протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения EXAFS, которая простирается на несколько сотен электроновольт (>500 эВ) за главными К-краями поглощения Co и Fe (рисунок 3.15), и проанализировали осциллирующие части зависимости коэффициентов поглощения от энергии, представив их в виде Фурье-образов в R–координатах и в k–координатах.

На рисунках 3.18 и 3.19 показана подгонка преобразований Фурье экспериментальных и теоретических сигналов EXAFS исследуемой МНС $[(CoFeB)C/SiO_2]_{200}$. Качество подгонки определяется значением R-фактора, который не превышает 0.03. Ввиду наличия эффектов самопоглощения для спектров, измеренных в режиме флуоресценции, определение абсолютных значений координационных чисел было затруднительным. Поэтому в таблице 3.6 приведены значения $S_0^2 \cdot N$, по которым можно проследить тенденцию изменения КЧ для разных образцов [147, 148]. Значения сдвига по энергии и фактора Дебая-Уоллера были зафиксированы для всех образцов с целью обеспечения стабильности подгонки.

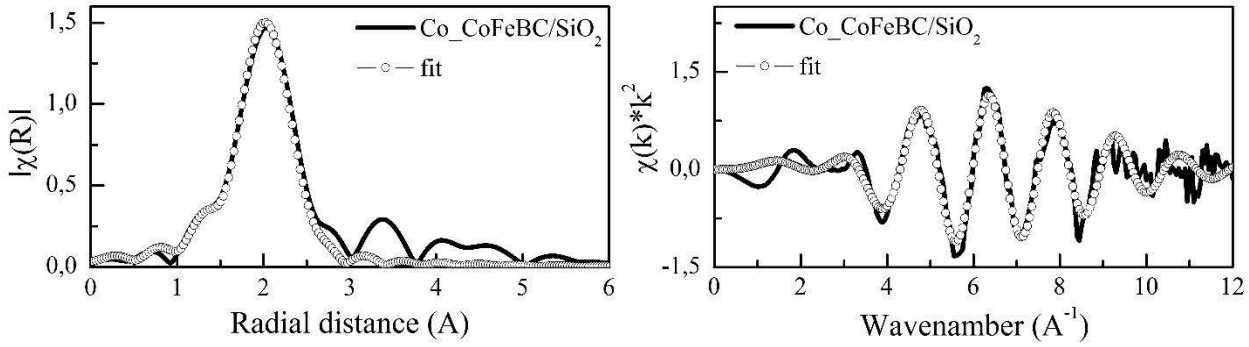


Рисунок 3.18. Сравнение преобразований Фурье экспериментальных (сплошные кривые) и теоретических сигналов (точки) EXAFS за К–краем поглощения кобальта в R–координатах (слева) и в k–координатах (справа)

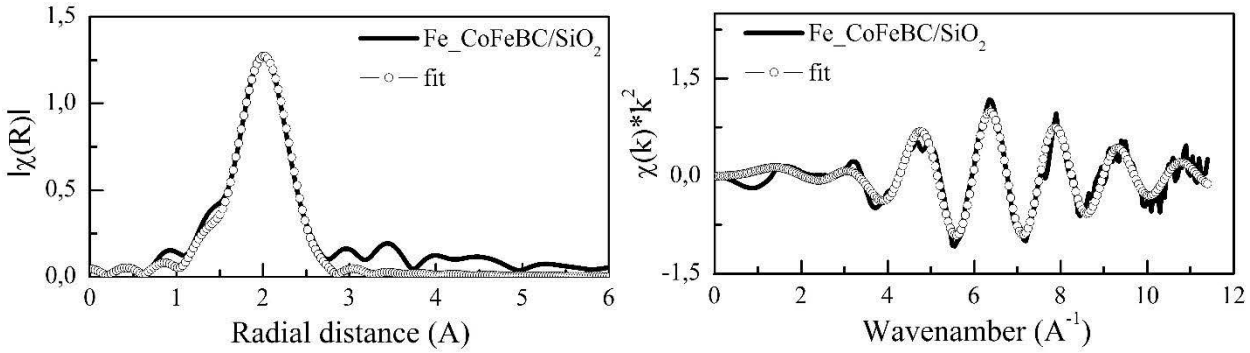


Рисунок 3.19. Сравнение преобразований Фурье экспериментальных (сплошная кривая) и теоретических сигналов (точки) EXAFS за К–краем поглощения железа в R–координатах (слева) и в k–координатах (справа)

Таблица 3.6. Основные параметры локального атомного окружения Fe и Co в МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ и реперные параметры для фольги Fe и Co

		CS-1 (B;C;O)		CS-1 (met.)		CS-2 (met.)		R	σ^2	ΔE
		R (Å)	$S_0^2 \cdot N_1$	R(Å)	$S_0^2 \cdot N_2$	R (Å)	$S_0^2 \cdot N_3$			
ref	Fe-foil ОЦК			2.46	8	2.84	6			
	Fe-foil ГЦК			2,42	12	3,43	6			
	Co-foil ГПУ			2.50	12	3.53	6			
Fe	$CoFeBC/SiO_2$	1.93	1.03	2.45	0.93	2.84	4.77	0.015	0.009	-11
Co	$CoFeBC/SiO_2$	1.89	0.76	2.46	5.57	2.84	1.35	0.021	0.009	-9

В таблице 3.6 приведены основные параметры локального атомного окружения Fe и Co в МНС $[(CoFeB)C/SiO_2]_{200}$, полученные в результате подгонки преобразований Фурье вместе с параметрами эталонных образцов фольги Fe (ОЦК и ГЦК) и Co (ГПУ), представленных для сравнения с полученными результатами.

В первой координационной сфере исследуемой МНС на ближайшем расстоянии R ~1,91 Å наблюдается наличие одного атома относящегося к числу легких элементов (C, B или O) [149], однако чувствительность метода не позволяет определить конкретный сорт этого атома.

Далее на следующем расстоянии R ~2,45 Å от металлов Fe и Co располагаются тяжёлые атомы металлов (связи Me-Me). Однако количество ближайших соседей металла в окружении атомов Fe существенно меньше (0,93), чем для атомов Co (5,57). Это обстоятельство связано с перемещением большей части атомов окружения железа на расстояния R ~2,84 Å, относящиеся ко второй координационной сфере.

В результате, в МНС с композитными слоями из металлических кластеров в углеродной матрице и прослойками из SiO_2 общее число атомов в окружении железа составляет N=6,78, а общее число атомов в окружении кобальта N=7,68.

Таким образом, результаты подгонки спектров EXAFS подтвердили предположение о сохранении в аморфных композитных слоях кластеров исходного сплава CoFeB в углеродной матрице МНС $[(CoFeB)C/SiO_2]_{200}$, сделанное нами на основе сопоставления Fe и Co K-спектров XANES, т. к. атомы кластеров Fe и Co имеют близкие числа окружения другими атомами N=6,78 и N=7,68.

3.6 Магнитооптические свойства и магнитное состояние образцов МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$

Для исследования МО–свойств МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ нами был использован МО–эффект Керра в экваториальной геометрии, так называемый экваториальный эффект Керра ЭЭК. В работе были получены зависимости ЭЭК от энергии световых квантов (рисунок 3.20) и от напряженности приложенного магнитного поля (рисунок 3.21). В процессе напыления МНС использовался V–образный экран, который позволил в одном технологическом процессе получить образцы с градиентом толщины. В связи с этим, МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ была разделены на 3 части и пронумерованы в соответствии с увеличением толщины слой/прослойка 1, 2 и 3. Структурный анализ МНС не показал существенных отличий в фазовом составе и межатомных взаимодействиях в зависимости от толщин исследуемых образцов.

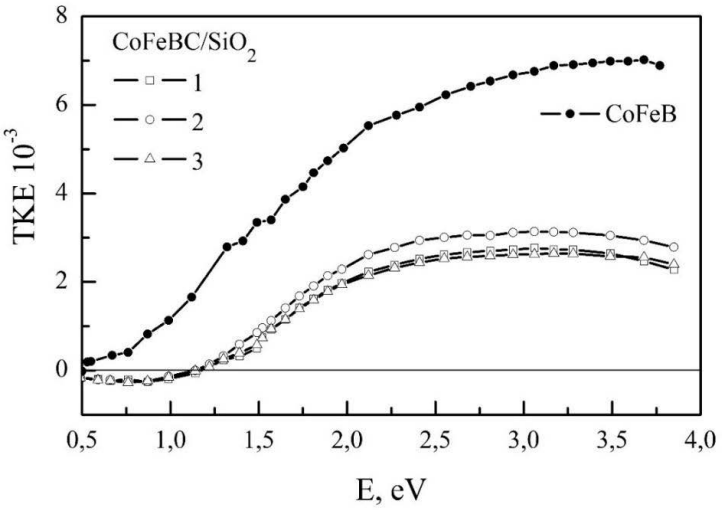


Рисунок 3.20. Спектральные зависимости экваториального эффекта Керра ЭЭК аморфной МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ с разными толщинами образцов: 1, 2 и 3 и аморфного сплава CoFeB. TKE- Transverse Kerr Effect

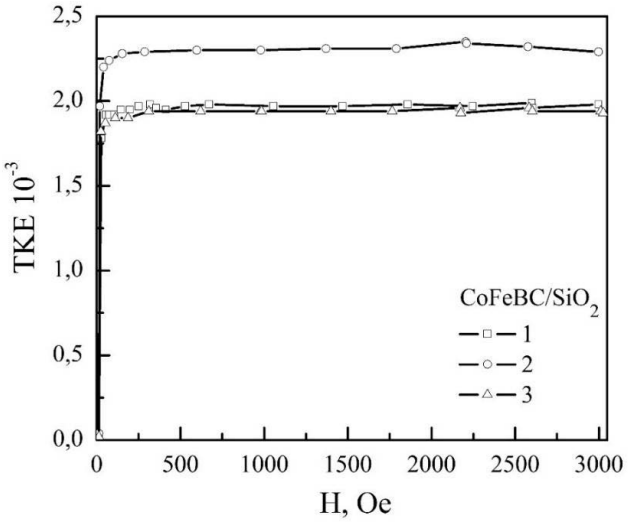


Рисунок 3.21. Полевые зависимости ЭЭК аморфной МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ с разными толщинами образцов: 1, 2 и 3. TKE- Transverse Kerr Effect

Из представленных на рисунке 3.20 спектральных зависимостей для МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ видно, что зависимости ЭЭК в МНС имеют схожую форму, со спектральной зависимость ЭЭК в аморфном сплаве CoFeB и от пленочного композита того же состава $(CoFeB)_xC_{1-x}$ [150, 151], при этом максимальные абсолютные значения ЭЭК в МНС примерно в 3 раза меньше, чем в аморфном сплаве CoFeB. Подобие форм спектральных зависимостей ЭЭК МНС и исходного сплава связано с тем, что в МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ сохраняются кластеры

исходного аморфного сплава CoFeB. Однако за счет того, что в структуре присутствуют атомы C, Si и O, а так же сохраняется планарность всей МНС, относительная доля металлической фазы в общем объеме структуры уменьшается, что приводит к уменьшению модуля ЭЭК.

На рисунке 3.21 представлены полевые зависимости ЭЭК для МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$. Поскольку величина ЭЭК пропорциональна намагниченности образца, то изучая зависимость ЭЭК от приложенного магнитного поля, можно судить о том, какой магнитный порядок реализуется в образце.

Вид полевых зависимостей ЭЭК в МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ обладает чертами, характерными для ферромагнетиков. Резкое возрастание намагниченности всех исследуемых образцов (1, 2 и 3) до намагниченности насыщения говорит о том, что данная МНС является магнитомягким материалом с коэрцитивной силой не превышающей нескольких эрстэд. Превышение средней величины намагниченности ($2*10^{-3}$ТКЕ) в образце 2 (среднем по толщине) на~10% по сравнению с двумя другими образцами может быть связано со случайными отклонениями толщин бислоев от номинальных значений, а также размеров и форм металлических гранул в этом образце от средних величин.

Выводы по 3–й главе

1. Все компоненты образцов исследуемой МНС, как металлокомпозитные слои с углеродом, так и диэлектрические кремнийоксидные прослойки являются аморфными. Тем не менее, несмотря на аморфное состояние чередующихся композитных слоев и оксидных прослоек, они сохраняют планарные межфазные границы, в результате чего сформированные ионно-лучевым испарением образцы МНС образует сверхструктуру из бислоев с периодом около 6 нм, дающую четкие дифракционные максимумы в четырех порядках отражения.

2. Результаты моделирования экспериментальных УМРЭС Si $L_{2,3}$ спектров кремния аморфных образцов МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$, указывают на

существенное отклонение состава диэлектрических прослоек от стехиометрии распыляемого кварца в сторону уменьшения содержания кислорода с образованием субоксидов $SiO_{1,3}$ и $SiO_{1.7}$. При этом тонкая структура спектров не обнаруживает силицидообразования металлов на интерфейсах металлокомпозитный слой/оксидная прослойка, что может быть связано с «экранирующим» действием углерода в металлосодержащих слоях.

3. Основной вклад в формирование ИК-спектра исследуемой МНС дают прослойки SiO_2 в виде многочисленных связей Si-O-Si. Углерод в составе композитного слоя $(CoFeB)_{60}C_{40}$ образует на межфазных границах с металлическими кластерами связи с бором, которые проявляются в виде интенсивной моды B-C (1226 $см^{-1}$) карбида бора, блокирующего образование интерфейсных связей металлов с кислородом и кремнием прослоек. Поэтому интенсивность моды Si-C (829 $см^{-1}$) почти на порядок меньше интенсивности моды B-C.

4. Анализ спектров XPS показал, что металлические кластеры CoFeB образуют химические связи прежде всего в металлокомрозитных слоях на межфазных границах с углеродом, образуя тонкие карбидные/карбо-боридные оболочки вокруг металлических кластеров.

5. Подобие тонкой структуры XANES К-краев Fe и Co в МНС $[(CoFeB)C/SiO_2]_{200}$ указывает на практически одинаковое локальное окружение атомов разных металлов Co и Fe в результате сохранения в композитных слоях кластеров исходного сплава CoFeB.

Результаты подгонки к эксперименту Фурье-сигналов EXAFS спектров подтверждают предположение о сохранении в композитных слоях кластеров исходного сплава CoFeB, в которых атомы Fe и Co имеют сопоставимые друг с другом координационные числа окружения другими атомами N=6,78 и N=7,68.

6. Спектральные зависимости экваториального эффекта Керра ЭЭК всех исследуемых образцов МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ с разными толщинами схожи со спектральной зависимостью ЭЭК для исходного аморфного сплава CoFeB как по форме так и по знаку. Вид полевых зависимостей ЭЭК МНС

$[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ обладает чертами, характерными для мягких ферромагнетиков.

Глава 4. Особенности атомного и электронного строения МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ с содержанием металлической компоненты ниже порога перколяции в матрице из SiO_2 металлокомпозитных слоев МНС

В данной главе приведены результаты экспериментальных исследований атомного и электронного строения МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ различными неразрушающими методами и методом РФЭС, позволяющими оценить характер химического взаимодействия атомов на интерфейсах металлосодержащий слой–углеродная прослойка при различных глубинах анализа, а так же экспериментальные результаты магнитооптических исследований МНС.

4.1 Определение кристаллического состояния и толщин нанослоев МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ методами рентгеновской дифракции и рефлектометрии

Метод формирования МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ происходил по абсолютно идентичной технологии с МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$, описанной в предыдущей главе, за исключением отличного состава распыляемых мишеней [71]. Поэтому, таким же образом, образцы были поделены на несколько частей с различными толщинами пленки [152].

Рентгеноструктурные исследования МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ с диоксидом кремния в составе композитных металлосодержащих слоев и углеродными прослойками проводились на дифрактометре ДРОН-4 с Co$K\alpha$-излучением в режиме пошагового сканирования. Нами были получены обзорные дифрактограммы исследуемых образцов и чистого ситалла (рисунок 4.1), затем полученные данные были обработаны с помощью программы Origin 8.0.

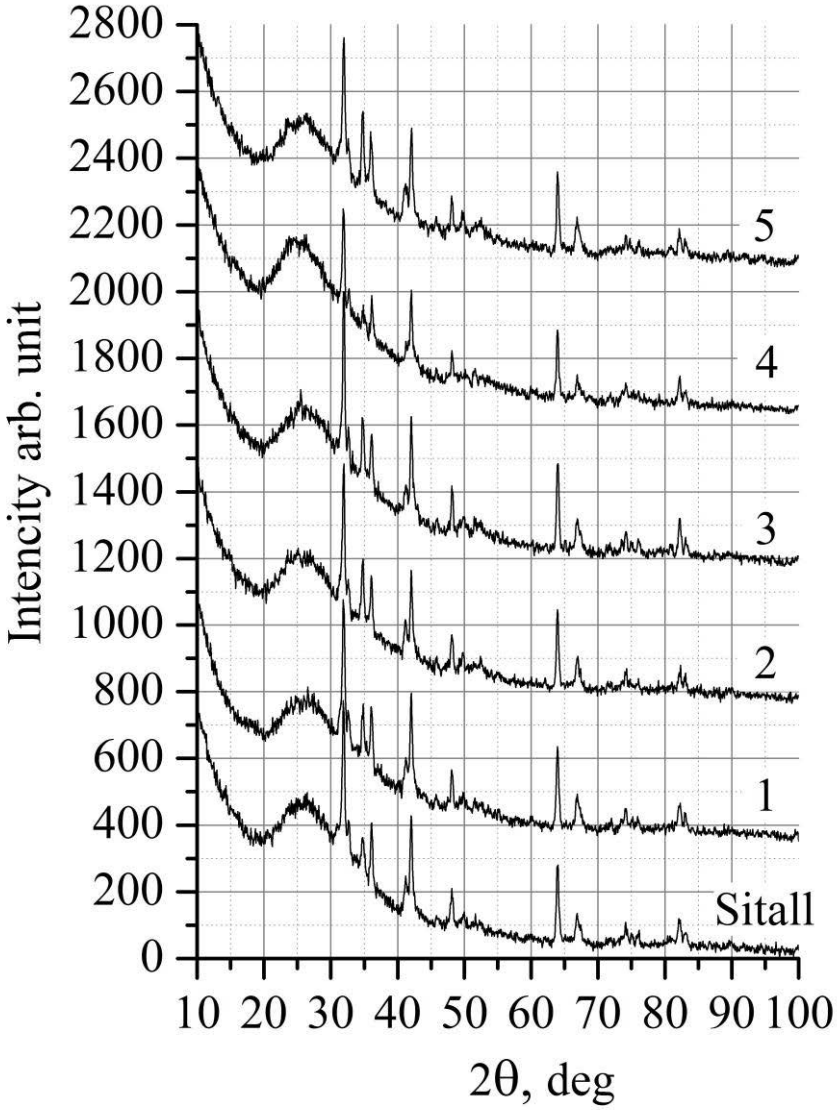


Рисунок 4.1. Обзорные дифрактограммы образцов МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ № 1–5 и подложки, образцы пронумерованы в соответствии с возрастанием толщины

Данные рентгеновской дифракции МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ свидетельствуют об аморфности многослойной пленки независимо от ее толщины.

Измерение толщин бислоев аморфной многослойной наноструктуры $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ производилось методом малоугловой рентгеновской дифракции на дифрактометре ARLX'TRA в геометрии параллельного пучка (оптическая схема: параболическое зеркало−тонкопленочный коллиматор (ЦКП НО ВГУ).

На дифрактограммах образцов $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ № 1–5 представленных на рисунке 4.2, полученных в интервале углов 1-10° 2θ, цифрами обозначены номера последовательных отражений от многослойных структур [152]. Расчет максимумов дифракционных отражений, приведенных в таблице 4.1, производился в соответствии с формулой Вульфа−Брэггов $2d*\sin\theta = n\lambda$, где межплоскостному расстоянию d соответствуют толщины бислоев. Следует учитывать, что точность определения периодов сверхструктур (в данном случае толщин бислоев) в области малых брэгговских углов (около одного градуса) составляет 1−2Å.

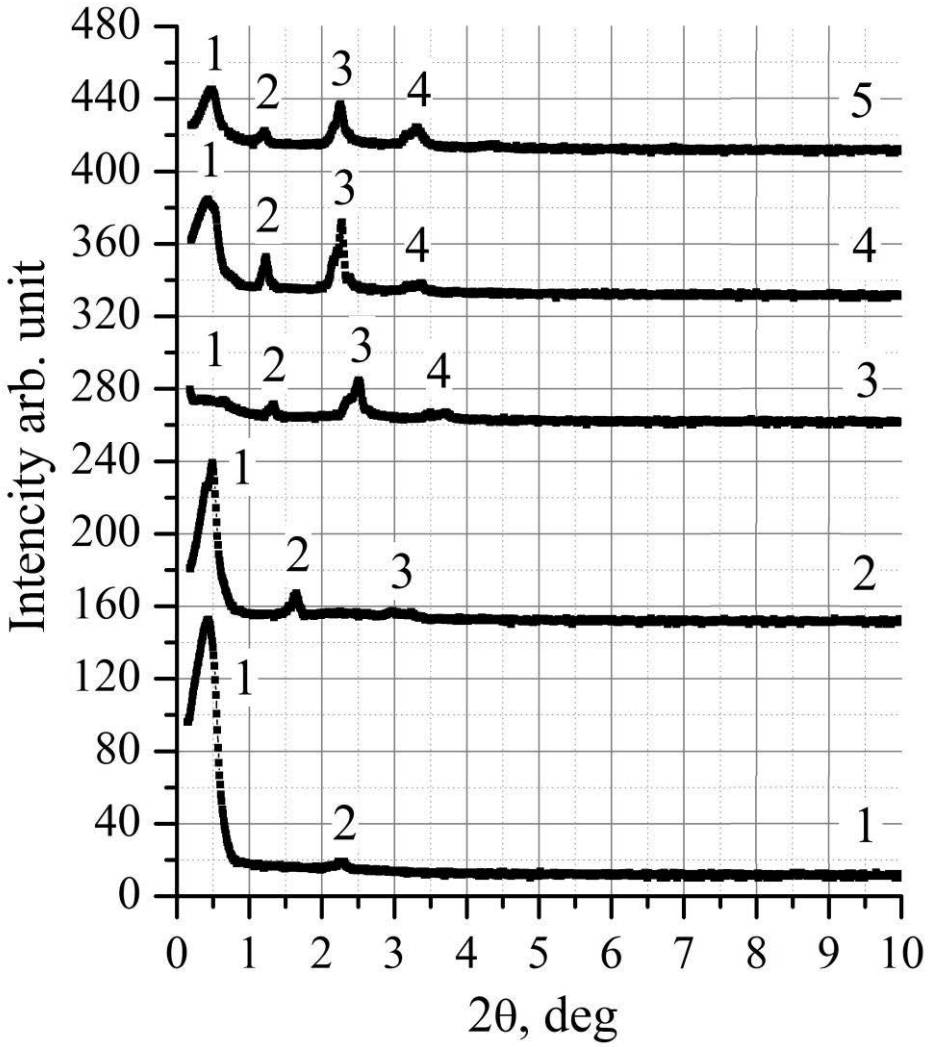


Рисунок 4.2. Малоугловая дифракция образцов МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ № 1–5 (справа), образцы пронумерованы в соответствии с возрастанием толщины

Таблица 4.1. Толщины бислоев (Å) образцов многослойной наноструктуры $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ по данным малоугловой дифракции в различных порядках отражения

№ образца	*№ отражения*	*2Θ, deg.*	*Θ, deg.*	*d (n=1)*	*d (n=2)*	*d (n=3)*
1	1	0,41	0,20	215	430	
	2	2,28	1,14	**38**	77	
2	1	0,44	0,22	200	401	602
	2	1,63	0,81	**54**	108	162
	3	3,13	1,56	28	**56**	84
3	1	0,49	0,24	180	360	540
	2	1,32	0,66	**66**	133	200
	3	2,47	1,23	35	**71**	107
	4	3,63	1,81	24	48	**73**
4	1	0,43	0,21	205	410	616
	2	1,23	0,61	**71**	143	215
	3	2,26	1,13	39	**78**	117
	4	3,31	1,65	26	53	**80**
5	1	0,46	0,23	192	384	576
	2	1,19	0,59	**74**	148	222
	3	2,24	1,12	39	**78**	118
	4	3,27	1,63	27	54	**81**

По данным малоугловой рентгеновской дифракции МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$, только наиболее толстый образец № 5 дает 3 четких порядка отражения от бислоев, толщиной около 8 нм. На рисунке 4.2 им соответствуют лини 2(1), 3(2), 4(3) (в скобках указаны порядки отражений). Аналогичные результаты получены для образца № 4. Линии с номером 3 в этих образцах оказывается наиболее интенсивными, поскольку первый порядок

отражений от границ композитных слоев (~ 4 нм) накладывается на второй порядок отражений от бислоев (~ 8 нм). В остальных образцах с меньшими номерами и меньшими толщинами дифракционные отражения смещаются в сторону больших углов, свидетельствуя об уменьшении толщин бислоев до 5 нм (образец № 2) и 4 нм (образец № 1).

В таблице 4.2 приведено сравнение номинальных и экспериментальных толщин МНС.

Таблице 4.2. Номинальные/экспериментальные толщины бислев (металлокомпозитный слой +прослойка) образцов МНС двух типов (нм)

	$[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$				
№ образцов	1	2	3	4	5
Бислой	5,7/3,9	6,4/5,5	7,1/6,9	7,8/7,8	8,1/8,0
Ме слой	4,7	5,3	5,9	6,4	6,5
Прослойка	1.0	1,1	1,2	1,4	1,6

4.2 Определение электронного строения и фазового состава оксида кремния в металлокомпозитных слоях аморфной МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ методом УМРЭС

Используя метод ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии была исследована диэлектрическая составляющая (SiO_2) композитных металлосодержащих слоев. Регистрации Si $L_{2,3}$-спектров кремния проводилась при разных значениях высокого напряжения на рентгеновской трубке с образцами на ее аноде.

На рисунке 4.3 приведены Si $L_{2,3}$-спектры от образцов № 1, № 3 и № 5 МНС. Толщины диагностируемых слоев соответствовали 10, 60 и 120 nm, кроме самого тонкого образца №1 (60 и 120), поскольку на глубине анализа в 10 nm спектр получился шумным.

Экспериментальные Si $L_{2,3}$-спектры кремния для всех трех образцов (рисунок 4.3) имеют форму, характерную для оксидов кремния (рисунок 4.4), с небольшой

вариацией относительной интенсивности двух главных пиков спектра. Такая вариация, впервые наблюдаемая в работе [75], свидетельствует об изменениях стехиометрии оксидов кремния во всех исследованных нами образцах МНС по сравнению с диоксидом кремния стехиометрического состава, приведенном в качестве одного из эталонов на рисунке 4.4.

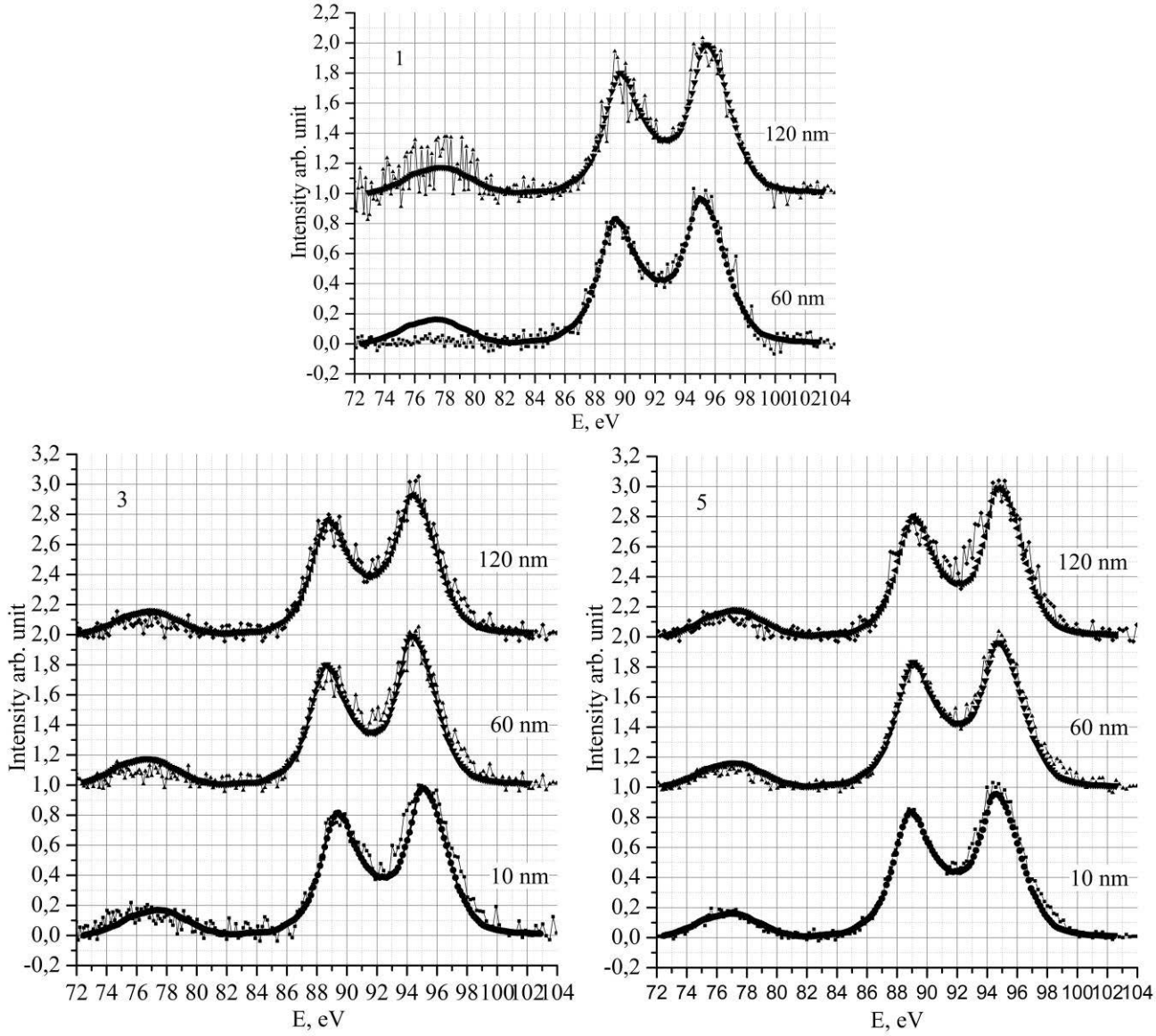


Рисунок 4.3. Экспериментальные Si $L_{2,3}$-спектры образцов МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$, и моделированные спектры (толстые линии)

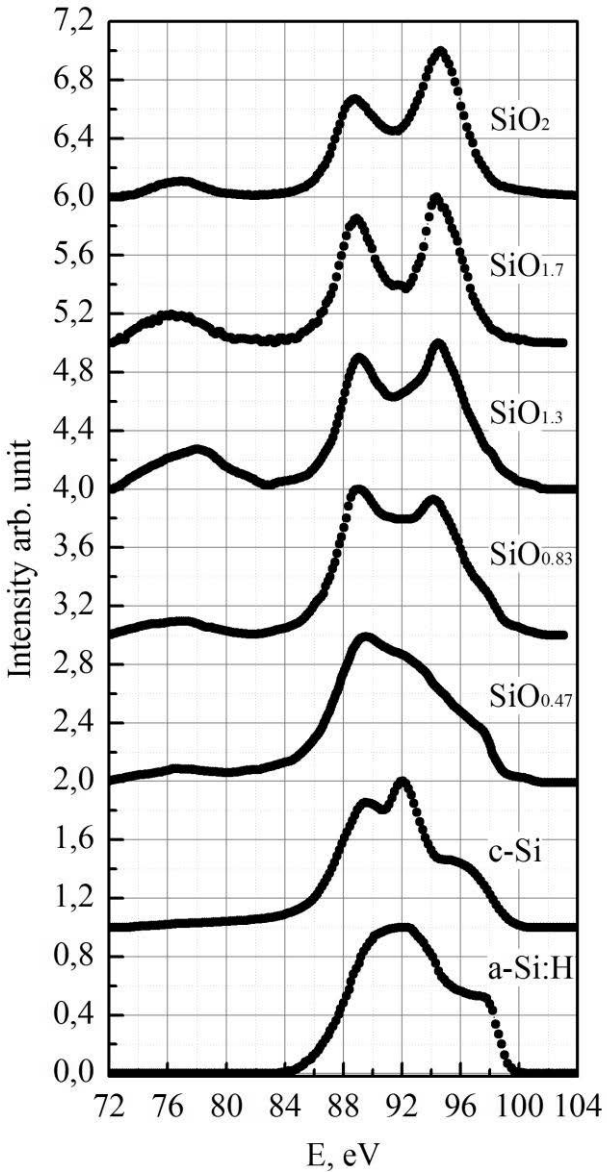


Рисунок 4.4. Эталонные Si $L_{2,3}$-спектры кремния: монокристаллического *c*-Si, аморфного *a*-Si, субоксидов кремния $SiO_{0.47}$, $SiO_{0,8}$, $SiO_{1.3}$, $SiO_{1.7}$ [75] и диоксида кремния SiO_2, используемые для моделирования экспериментальных спектров при определении фазового состава оксидов кремния в многослойных структурах

Определение фазового состава оксидов в составе аморфных композитных слоев МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ проводилось путем сравнения экспериментального спектра с моделированным из нескольких эталонных спектров кремния Si $L_{2,3}$ от известных фаз (рисунок 4.4). Моделированные спектры мы получали, используя алгоритм и разработанную нами математическую методику анализа сложной формы рентгеновского эмиссионного

спектра валентной полосы образца [114]. Отклонение моделированных спектров от экспериментальных при использовании данной методики составляет не более 10%.

Результаты моделирования, приведенные в таблице 4.3, указывают на то, что в составе композитных слоев МНС преобладает субоксидная фаза $SiO_{1.7.}$ При этом с увеличением толщины образца (№ 5) и глубины анализа (120 нм) относительное содержание субоксидной и диоксидной фаз кремния в композитных слоях МНС начинает практически выравниваться, но появляется низший субоксид $SiO_{0.8}$. В самом тонком образце №1 преобладает субоксидная фаза $SiO_{1.7}$.

Заслуживает внимания тот факт, что при исследовании и моделировании Si $L_{2,3}$-спектров кремния аморфной МНС мы не обнаружили влияния образования силицидов 3d- металлов на форму спектров валентной зоны оксидов кремния.

Таблица 4.3. Относительное содержание субоксидных и диоксидной фаз кремния в композитных металлосодержащих слоях МНС $[(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$, (%)

Глубина анализа	*Образец 11*			*Образец 31*			*Образец 51*		
	$SiO_{0.8}$	*$SiO_{1.7}$*	*SiO_2*	*$SiO_{0.8}$*	*$SiO_{1.7}$*	*SiO_2*	*$SiO_{0.8}$*	*$SiO_{1.7}$*	*SiO_2*
10 nm (1кV)	-	-	-	-	80	20	20	65	15
60 nm (3кV)	5	70	25	-	75	25	15	50	35
120 nm (6кV)	-	100	-	-	75	25	10	45	45

4.3 Исследование межатомного взаимодействия в МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ методом ИК-спектроскопии

Характерной чертой многослойной наноструктуры $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ является то, что в составе металлосодержащего композитного слоя находится диоксид кремния (SiO_2), а углерод располагается в прослойках [115–120]. Учитывая факт, что ранее методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии не было обнаружено силицидов металлов (Co и Fe) на интерфейсах слой/прослойка, можно ожидать образования карбидов.

На рисунках 4.5 – 4.6 сплошными тонкими линиями изображены экспериментальные ИК-спектры образцов № 1 и № 5 (меньшей и большей толщины) МНС, и штриховыми толстыми линиями представлены моделированные спектры, соответствующие разложению на компоненты в форме гауссиан. В таблице 4.4 приведены значения максимумов мод в обратных сантиметрах, полученных в результате разложения ИК-спектров исследуемых МНС.

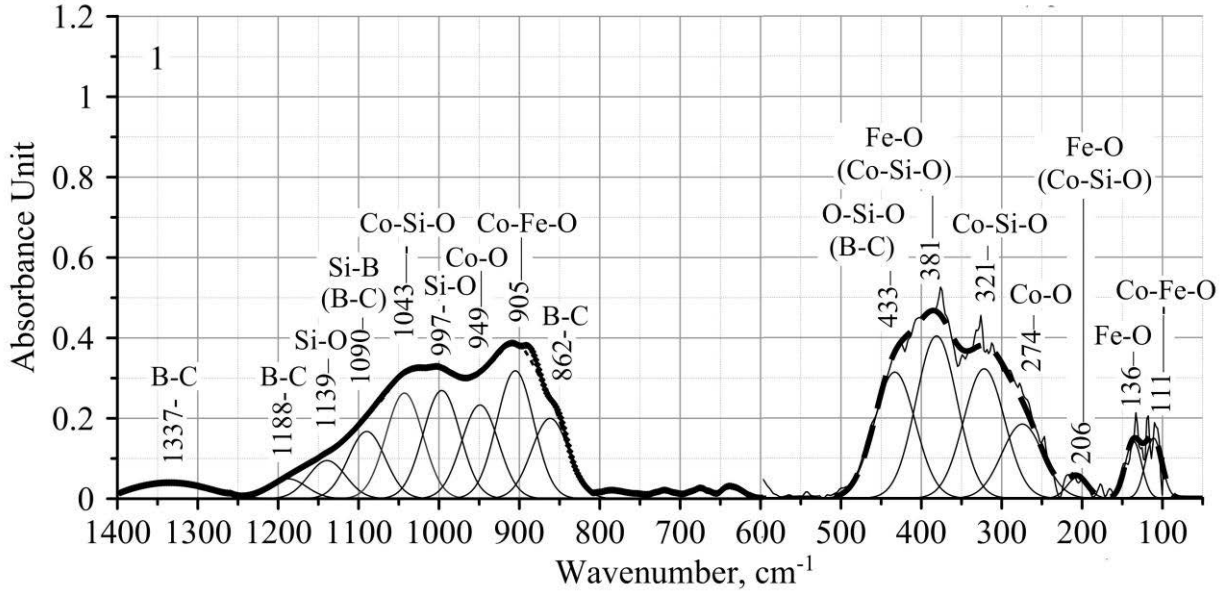


Рисунок 4.5. ИК-спектр $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ № 1 в диапазоне 100-1400 см$^{-1}$

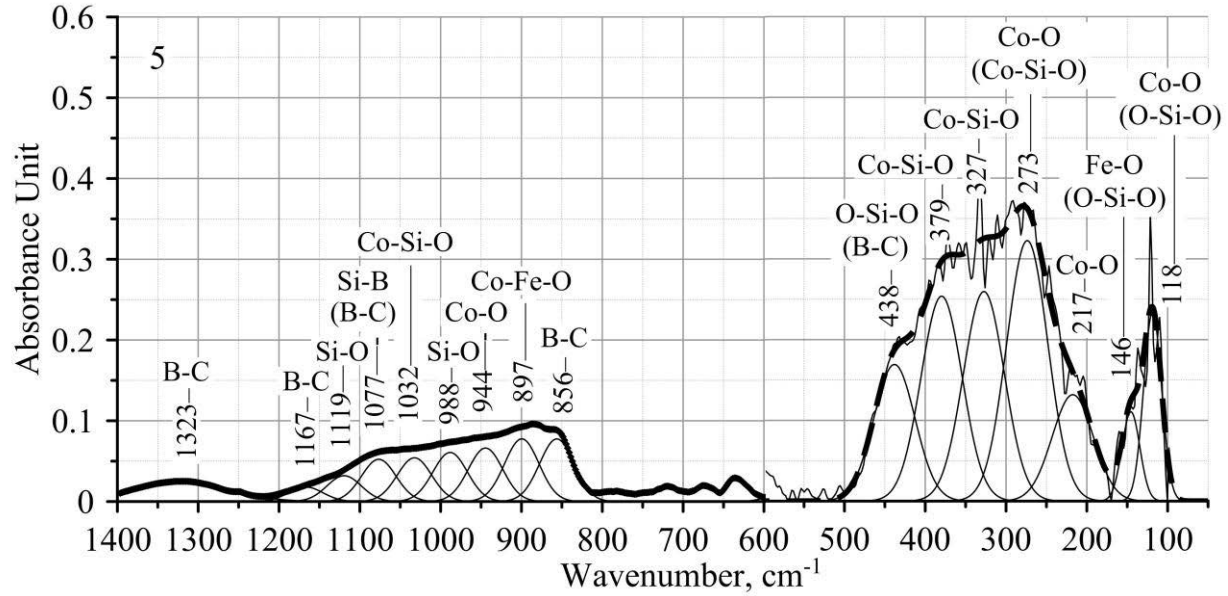


Рисунок 4.6. ИК-спектр $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ № 5 в диапазоне 100-1400 см$^{-1}$

Таблица 4.4. Моды ИК-спектров МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ в диапазоне 100-1400 $см^{-1}$

Моды, $см^{-1}$		
$[(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$		*Литературные данные*
1-1	*5-1*	
1337	1323	**B-C:** 1340 [129]
1188	1167	**B-C:** ~1200 [121]
1139	1119	**Si-O:** 1120, 1150-1170 [129]
1090	1077	**Si-B:** 1080 [129] **B-C:** 1100 [153]
1043	1032	**Co-Si-O:** 1030 [129]
997	988	**Si-O:** 980 [125] 960 [129] 1000 [128]
949	944	**Co-O:** 936-940 [154]
905	897	**Co-Fe-O:** 900 [129]
862	856	**B-C:** 850 [153]
433	452	**B-C:** 420 [153] **O-Si-O:** 454-456 [128]
381	399	**Co-Si-O:** 375 **Fe-O:** 375 [129]
323	327	**Co-Si-O:** 320-330 [129]
274	273	**Co-O:** 275 **Co-Si-O:** 260 [129]
206	217	**Co-Si-O:** 205 **Co-O:** 200, 220 **Fe-O:** 200 [129]
	146	**O-Si-O:** 150 **Fe-O:** 135 [129]
136		**Fe-O:** 135 [129]
	118	**O-Si-O:** 120 **Co-O:** 120 [129]
111		**Co-Fe-O:** 105 [129]

Из рисунков 4.5 – 4.6 видно, что в ИК-спектрах данной МНС происходит перераспределение интенсивности в низкочастотную область, где преобладают связи оксидов кобальта и кремния. Моды карбида бора B-C в высокочастотной области показывают значительно меньшую относительную интенсивность, что свидетельствует о меньшей вероятности образования карбидов бора через слой SiO_2, экранирующий металлические гранулы в композите $(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}$. К тому же в этой МНС практически отсутствуют моды карбида кремния.

4.4 XPS-исследования образования химических связей на межфазных границах в металлокомпозитных слоях и на интерфейсах в МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$

Основная цель исследования методом XPS МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ заключалась в определении характера химических связей металлических кластеров с атомами ближайшего окружения в композитных слоях и на интерфейсах композитный слой/прослойка, от которых зависит само существование магнитных кластеров CoFeB в структуре [130, 131].

На рисунке 4.7 приведены обзорные XPS спектры МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$, зарегистрированные после каждого очередного удаления слоя образца в течение 5 минут.

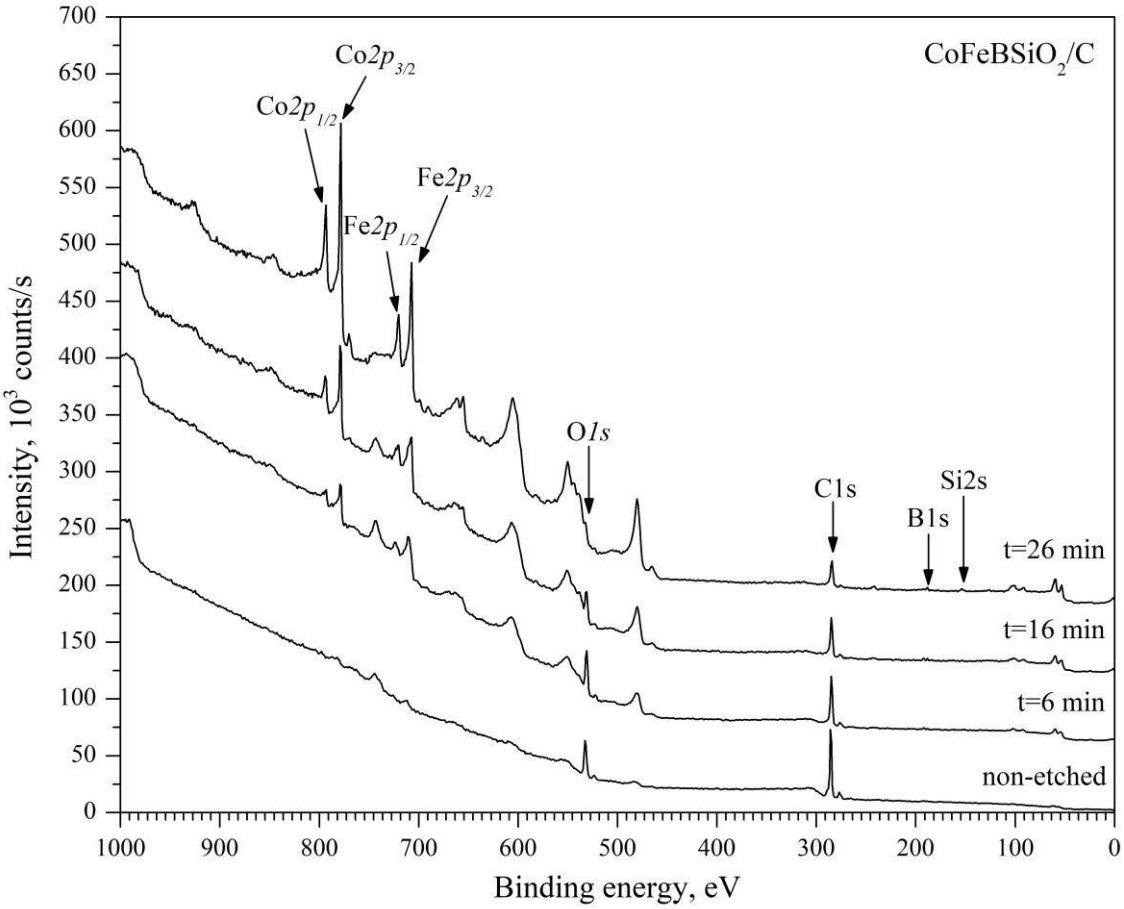


Рисунок 4.7. Обзорные рентгеноэлектронные спектры XPS МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$.

На рисунке 4.7 наблюдаются закономерные изменения относительных интенсивностей остовных линий всех элементов МНС с увеличением времени бомбардировки ионами.

На рисунках 4.8–4.10 приведены спектры XPS элементов металлических кластеров CoFeB, а именно спин-дублеты Co$2p_{1/2,3/2}$, Fe$2p_{1/2,3/2}$ и одиночная линия B$1s$ в составе данной МНС, полученные от исходных поверхностных слоев (non-etched) и после многократного травления ионным пучком с интервалом 5 минут при скорости ионного травления 1нм/мин.

Из полученных результатов разложения спектров на компоненты (рисунки 4.8 и 4.10) видно, что металлы на поверхности МНС окислены, о чем свидетельствуют энергии связи главных максимумов оксидных компонент Co-O E_B~781,4 eV и Fe-O E_B~710,6 eV [92, 132]. При этом компонента оксидов Co-O исчезает только после 16 минут травления (около 16 нм), а компонента оксидов железа Fe-O лишь после 26 минут травления (около 26 нм). Таким образом проявляется влияние связей металлических кластеров с кислородом матрицы SiO_2 в композитных слоях. В глубине образца оксидные компоненты металлов полностью исчезают и энергии связи металлических компонент устанавливаются в положениях Co$2p_{3/2}$ E_B = 778,7 eV и Fe$2p_{3/2}$ E_B = 707,3 eV, соответствующих металлам Co, Fe, сплавам Co-Fe и близким к ним по энергиям связям Me-B, т.-е. кластерам CoFeB. При этом следует иметь ввиду, что энергии связи Fe-C в Fe_3C располагаются также вблизи главного максимума Fe$2p_{3/2}$ ($E_{Fe\text{-}C}$~ 708,1 eV) [92, 132]. Интенсивность полученных экспериментальных спектров в этой МНС растет с увеличением глубины анализа.

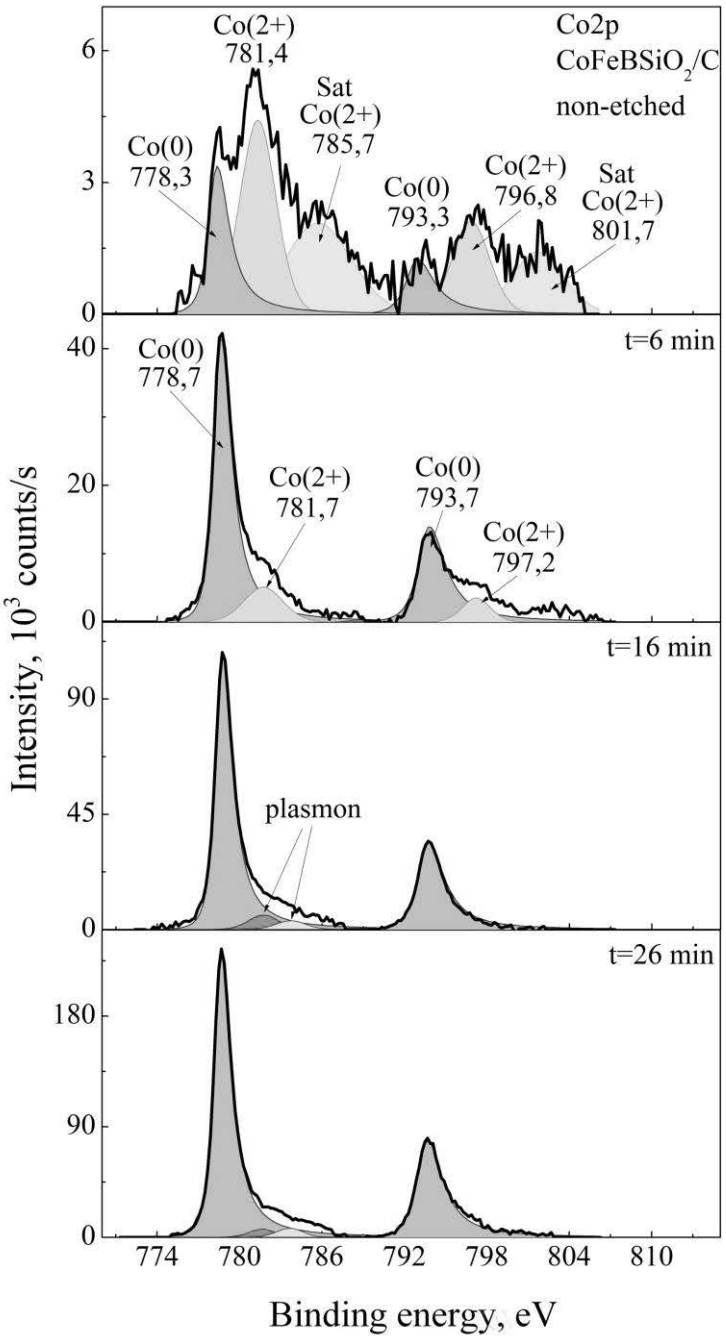


Рисунок 4.8. Рентгеноэлектронные спектры XPS Co$2p_{1/2,3/2}$ в МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$

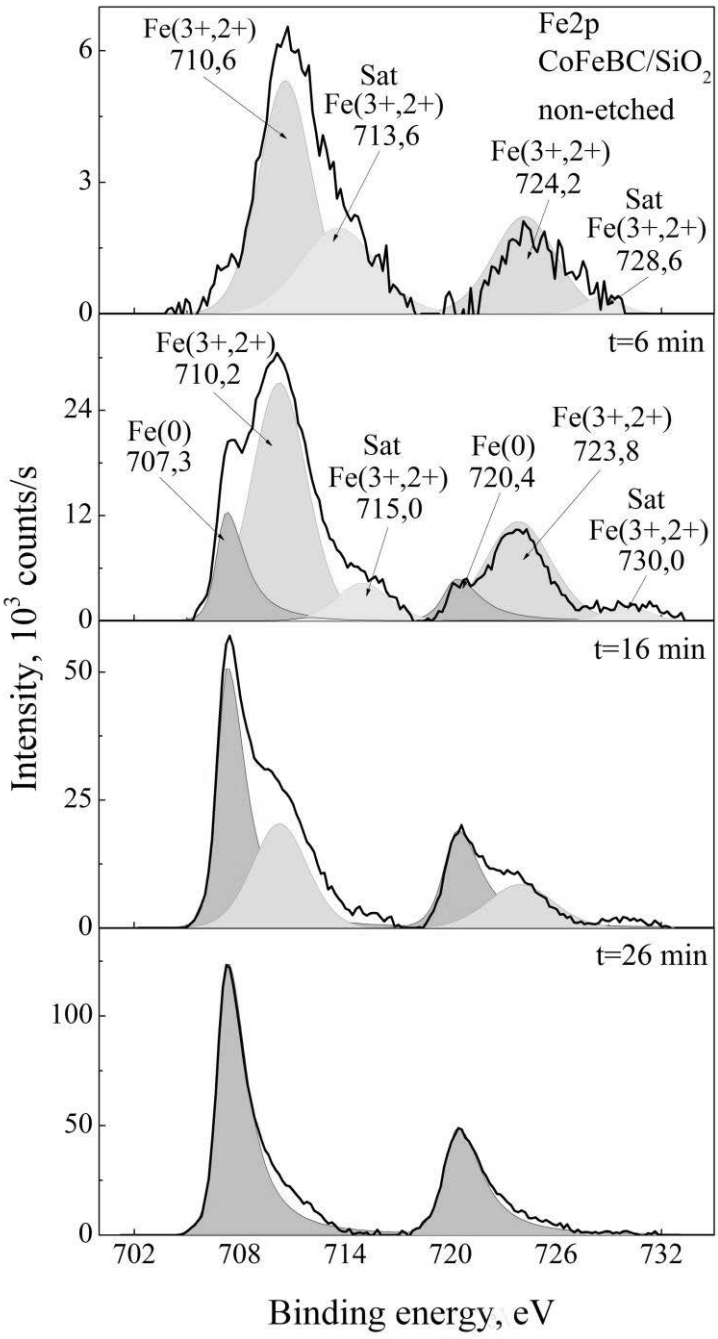


Рисунок 4.9. Рентгеноэлектронные спектры XPS Fe$2p_{1/2,3/2}$ в МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$

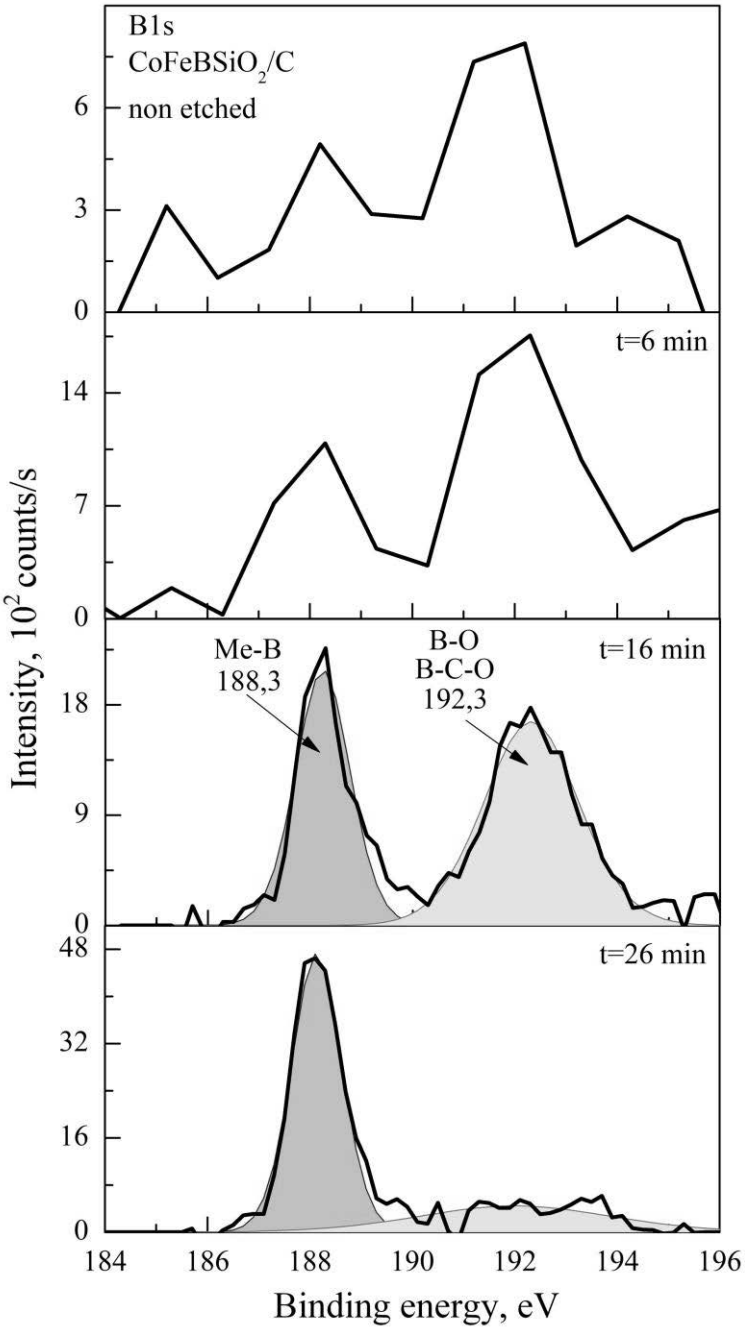


Рисунок 4.10. Рентгеноэлектронные спектры XPS B*1s* в МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$

XPS спектры бора B*1s* в данной МНС имеют две хорошо разделенных компоненты (рисунок 4.10), одна из которых (E_B ~ 188,3 eV) принадлежит связям бора с металлами Me-B в кластерах CoFeB, а вторая – связям бора с кислородом B-O.

В МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ с оксидом кремния в композитных слоях во всех спектрах C*1s* представленных на рисунке 4.11, кроме последнего (26 мин травления), преобладает компонента несвязанного углерода от прослоек (E_{C-C}=

285,0 eV). Однако после 6-ти минут травления появляется компонента карбидов, относящаяся к химическим связям на интерфейсах, интенсивность которой возрастает по мере увеличения времени бомбардировки ионами. К этим же интерфейсным связям относится и малоинтенсивная, но не исчезающая компонента C-O.

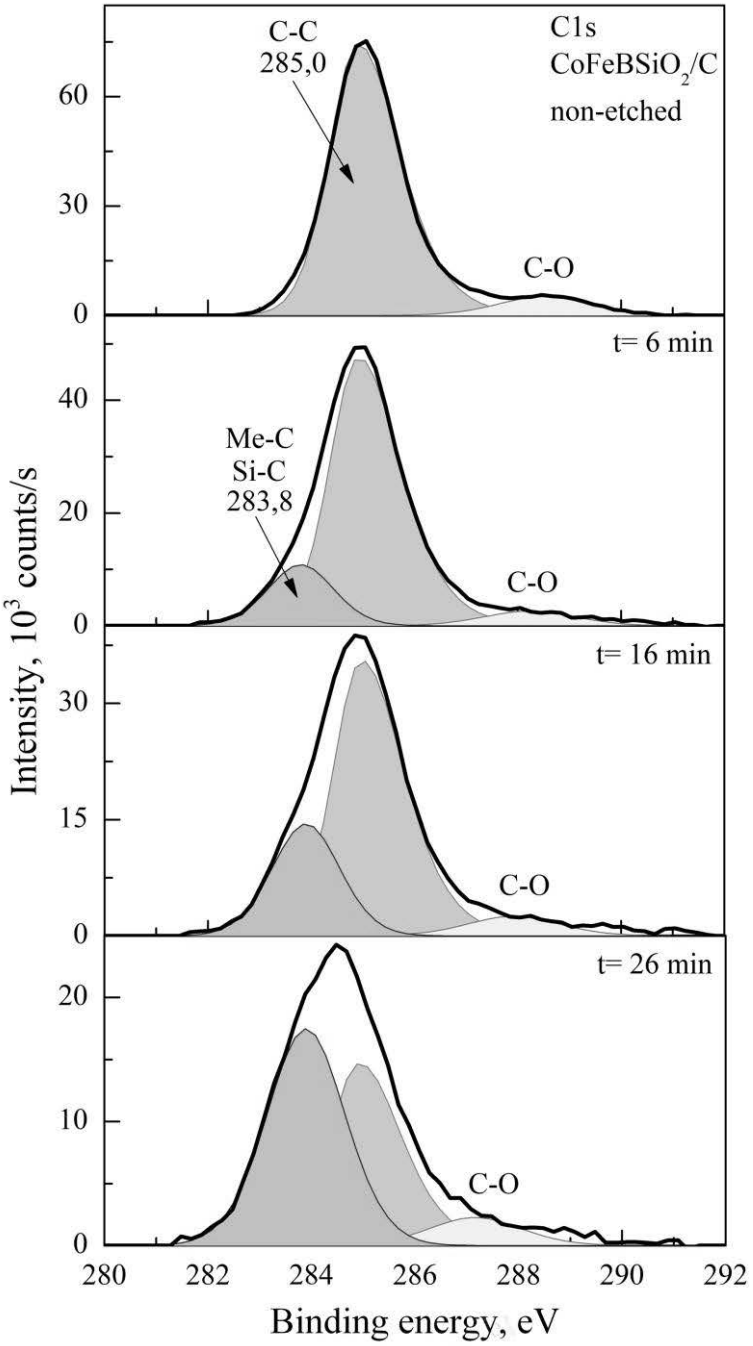


Рисунок 4.11. Рентгеноэлектронные спектры XPS C*1s* в МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$

В спектрах кислорода и кремния (рисунки 4.12 и 4.13) МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ с SiO_2 в металл-композитном слое, максимум O*1s* смещается в сторону связей Me-O. На спектрах Si*2s* в этой МНС появляется свободный кремний Si в ходе обменной реакции внутри композита между SiO_2 и металлическими кластерами, в результате которой кислород образует связи с металлами, а освободившийся кремний образует собственные кластеры [90].

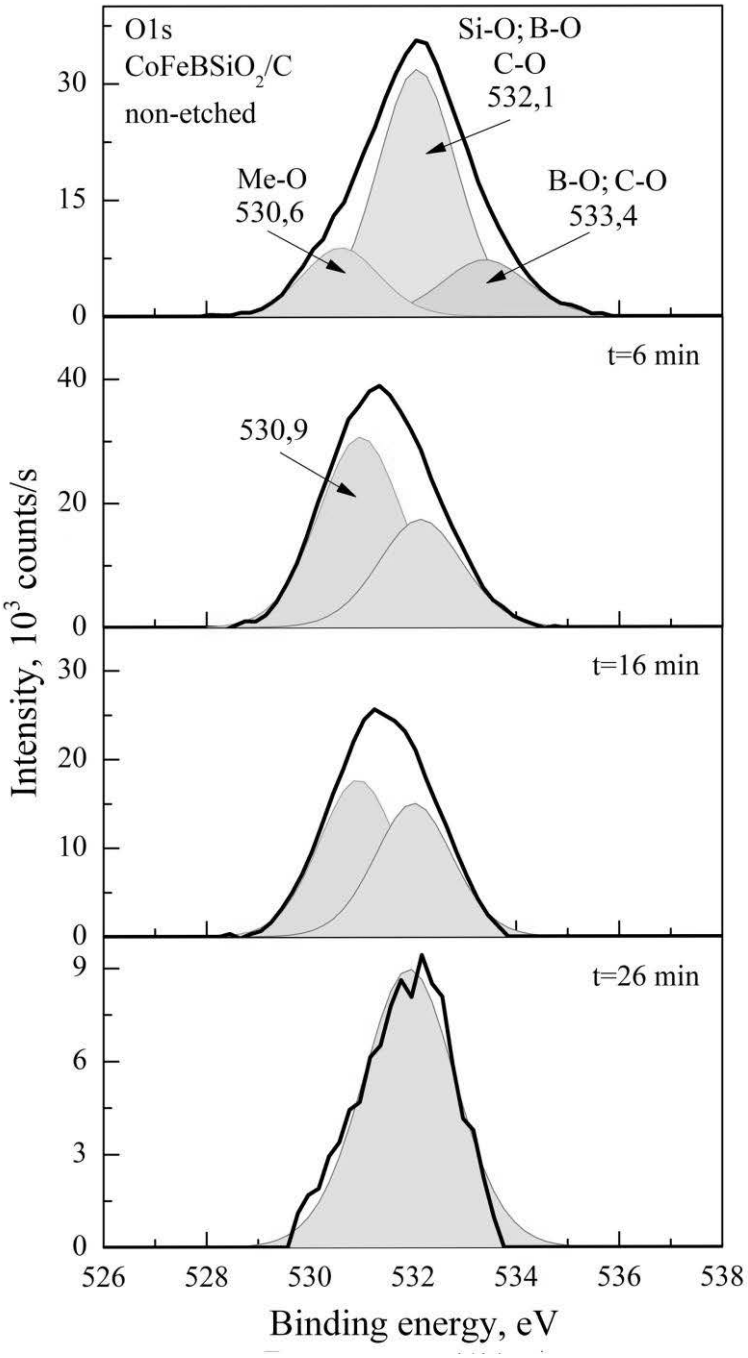


Рисунок 4.12. Рентгеноэлектронные спектры XPS O*1s* в МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$

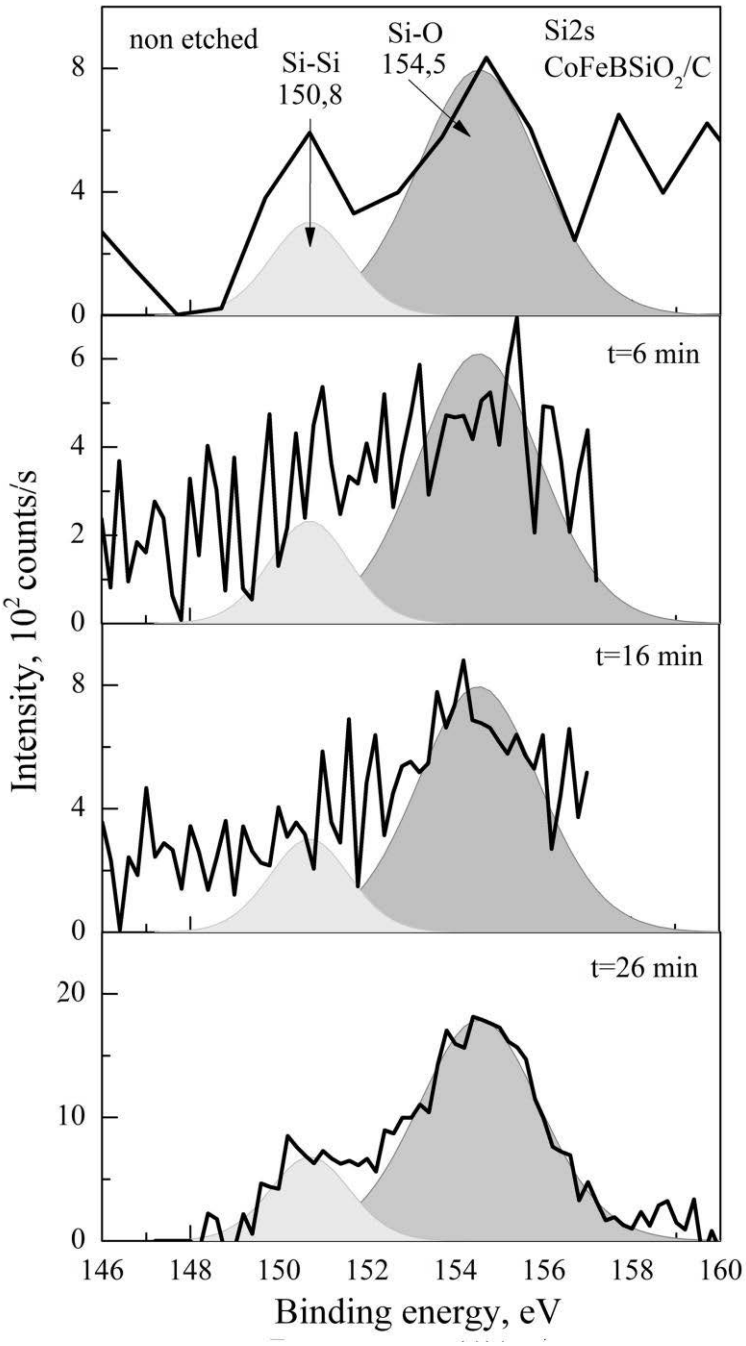


Рисунок 4.13. Рентгеноэлектронные спектры XPS Si*2s* в МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$.

Таким образом, информация, полученная с помощью спектров XPS остовных уровней всех элементов МНС показала, что в результате самоорганизации металлические кластеры CoFeB образуют химические связи прежде всего на межфазных границах с элементами окружающей матрицы в композитных слоях, образуя преимущественно оксидные/окси-боридные оболочки в матрице из SiO_2

При этом несмотря на преобладание межфазных взаимодействий по отношению к интерфейсным, в МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ происходит размытие границ между слоями и прослойками согласно результатам рентгеновской рефлектометрии.

В Таблице 4.5 приведены значения энергий связи и полуширины всех компонент спектров этих элементов.

Таблица 4.5. Энергии связи и полуширины остовных уровней МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$.

Линия	*Время ионного травления*	*CoFeBSiO₂/C*		*Литературные данные*
		E_b, eV	*FWMH*	
C*1s*	0 min	285.0	1.6	**C-C** 285.0 [92]
	5 min	283.8	2	**Fe-C** 283.2; 283.9 **Si-C** 283.3; 283.9 [92] **B-C** 283.2 [133, 155, 156]
		285.0	1.3	-
	15 min	283.8	1.9	-
		285.0	1.3	-
	25 min	283.8	1.6	-
		285.0	1.4	-
Co*2p*$_{3/2}$	0 min	778.3	1.4	**Co-B** 778.0; 778.4 **Co-Co** 778.0-778.5 [92]
		781.4	3.1	**Co-O** 781.3 [92]
	5 min	778.7	1.3	-
		781.7	3.3	-
	15 min	778.7	1.2	-
	25 min	778.7	1.2	-
Fe*2p*$_{3/2}$	0 min	710.6	3.7	**Fe-O** 710.1-710.8; 711.1-711.6 [92]
	5 min	707.3	1.3	**Fe-B** 706.9-707.4 **Fe-Fe** 707-707.4 [92]
		710.2	3.7	-
	15 min	707.3	1.4	-
		710.2	3.7	-
	15 min	707.3	1.4	-
B*1s*	0 min			**Fe-B** 187.7-188.3; **Co-B** 188.1 [92]
				B-O 192.4 [92]
	5 min			-
				-
	15 min	188.3	1.4	-
		192.3	2.2	-
	25 min	188.3	1.2	-
		192.3	2.3	-
				B-C 189.2 [134]
O*1s*	0 min	530.6	1.8	**Co-O** 530.4; **Fe-O** 530.7 [92]
		532.1	1.8	**Si-O** 532.0-532.4 [92, 135]; **B-O** 532.5 [92]; **C-O** 532.3 [136]; **C=O** 531.8 [137]
		533.4	1.8	**B-O** 533.3 [92]
	5 min	530.9	1.9	-
		532.1	1.9	-
	15 min	530.9	1.8	-
		532	1.8	-
	25 min	532	2.1	-
Si*2s*	0 min			**Si-O** 153.6 [138]
	5 min			**Si-Si** 150.5-150.7 [92]
				-
	15 min			-
				-
	25 min	150.8	2	-
		154.5	3.3	**Si-O** 153.6 [30]; **Si-O** 154.2-154.5 [92]
				Si-C 151.7 [92, 134]

4.5 Спектры рентгеновского поглощения XAS в МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$

Полные спектры рентгеновского поглощения XAS К-краев металлов в МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$, приведены на рисунке 4.14. Далее из этих спектров были выделены области XANES, к которым относятся пред краевые области, области главных К-краев поглощения и области выше краев поглощения протяженностью около 100 эВ, представленные на рисунке 4.15.

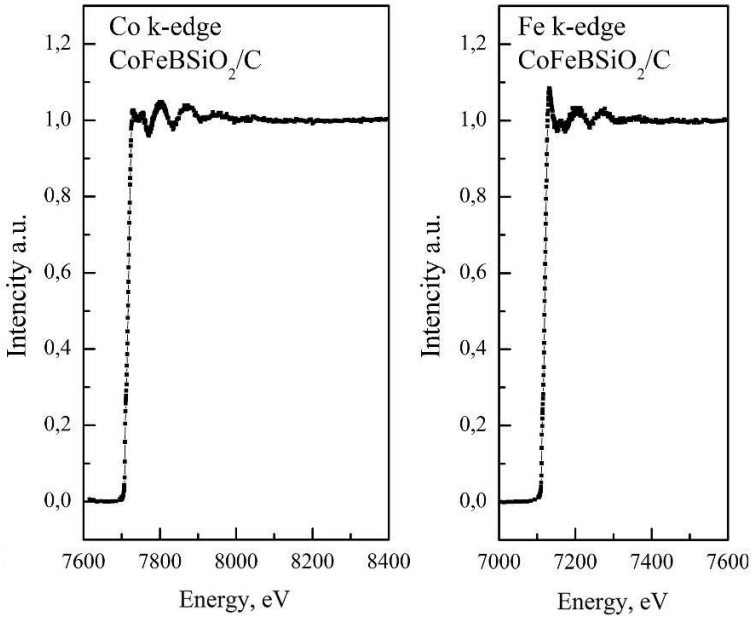


Рисунок 4.14. Спектры XAS Co К-края (слева) и Fe К-края (справа) МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$

4.5.1 XANES спектры МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$

На рисунке 4.15 представлено сравнение тонкой структуры XANES в области К-краев поглощения Co и Fe МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ с эталонными К-спектрами поглощения фольги α-Co (ГПУ структура с координационным числом 12) и α-Fe (ОЦК структура с координационным числом 8). Как и следовало ожидать, экспериментальные спектры МНС отличаются от эталонных спектров, что свидетельствует о различии ближнего атомного порядка металлических кластеров CoFeB аморфных МНС и поликристаллических фольг [131, 139–146].

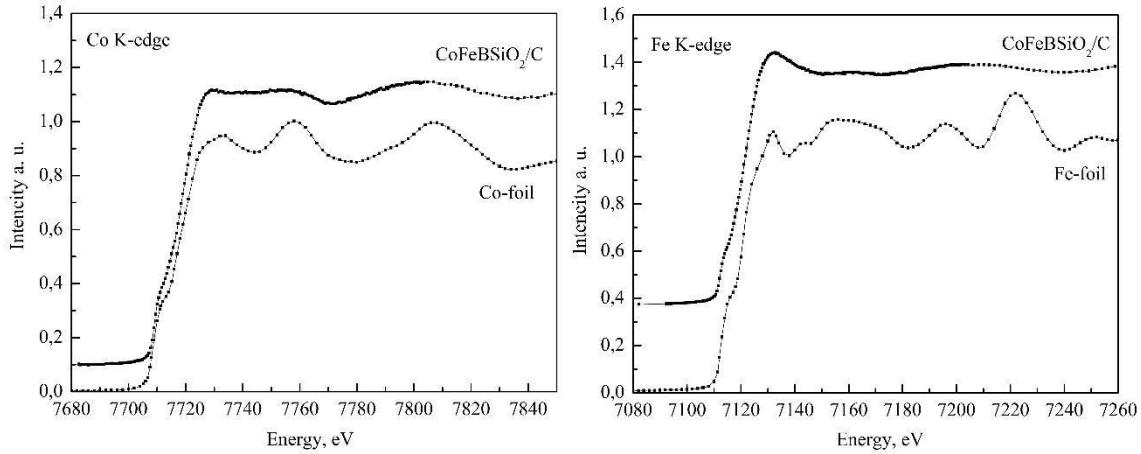


Рисунок 4.15. Спектры XANES вблизи Co K-края поглощения (слева) и Fe K-края поглощения (справа) МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ в сравнении с эталонными спектрами фольг α-Co и α-Fe

Для того, чтобы качественно оценить, схоже ли локальное окружение атомов разных металлов Co и Fe, было решено совместить спектры XANES Co K-края и Fe K-края поглощения МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ в энергетической шкале Co K-края поглощения (рисунок 4.16). Тонкая структура вблизи главных краев поглощения Fe и Co различается, что указывает на различное локальное окружение атомов металлов Co и Fe. Это связано с предполагаемым взаимодействием металлических кластеров с элементами матрицы SiO_2 и прежде всего, с кислородом [131, 139–146].

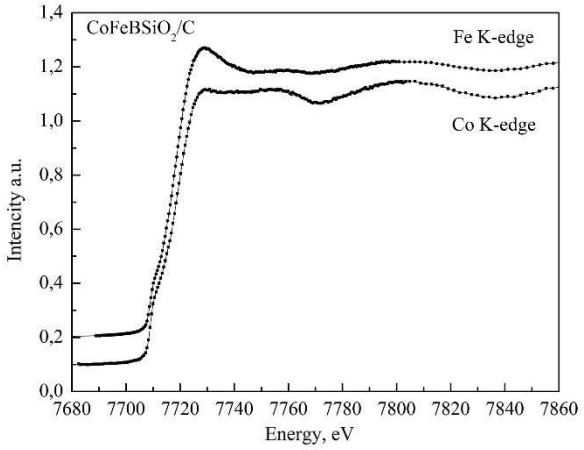


Рисунок 4.16. Спектры XANES Co K-краев и Fe K-краев, совмещенные в энергетической шкале Co K-края для МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$

4.5.2 EXAFS – исследование ближнего порядка в МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$

Далее мы обратились к анализу протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения EXAFS, которая простирается на несколько сотен электроновольт (>500 эВ) за главными К-краями поглощения Co и Fe (рисунок 4.14), и проанализировали осциллирующие части зависимости коэффициентов поглощения от энергии, представив их в виде Фурье-образов в R–координатах и в k–координатах.

На рисунках 4.17 и 4.18 показана подгонка преобразований Фурье экспериментальных и теоретических сигналов EXAFS исследуемой МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$. Качество подгонки определяется значением R-фактора, который не превышает 0.03. Ввиду наличия эффектов самопоглощения для спектров, измеренных в режиме флуоресценции, определение абсолютных значений координационных чисел было затруднительным. Поэтому в таблице 4.6 приведены значения $S_0^2 \cdot N$, по которым можно проследить тенденцию изменения КЧ для разных образцов [147, 148]. Значения сдвига по энергии и фактора Дебая-Уоллера были зафиксированы для всех образцов с целью обеспечения стабильности подгонки.

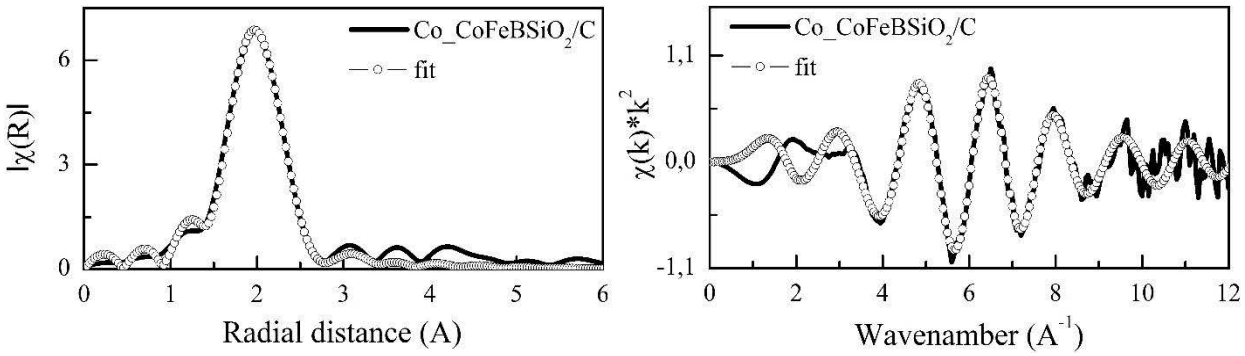


Рисунок 4.17. Сравнение преобразований Фурье экспериментальных (сплошные кривые) и теоретических сигналов (точки) EXAFS за К–краем поглощения кобальта в R–координатах (слева) и в k–координатах (справа)

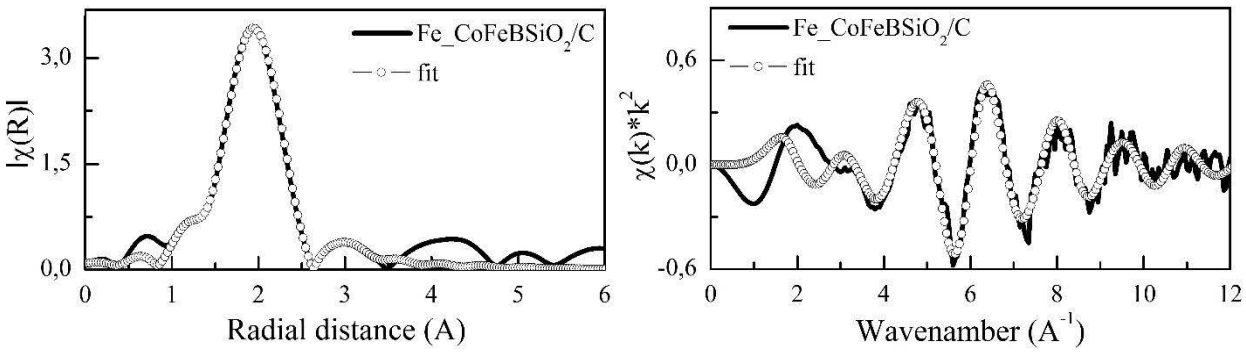


Рисунок 4.18. Сравнение преобразований Фурье экспериментальных (сплошная кривая) и теоретических сигналов (точки) EXAFS за К–краем поглощения железа в R–координатах (слева) и в k–координатах (справа)

Таблица 4.6. Основные параметры локального атомного окружения Fe и Co в МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ и реперные параметры для фольги Fe и Co

		CS-1 (B;C;O)		CS-1 (met.)		CS-2 (met.)		R	σ^2	ΔE
		R (Å)	$S_0^2 \cdot N_1$	R(Å)	$S_0^2 \cdot N_2$	R (Å)	$S_0^2 \cdot N_3$			
ref	Fe-foil ОЦК			2.46	8	2.84	6			
	Fe-foil ГЦК			2,42	12	3,43	6			
	Co-foil ГПУ			2.50	12	3.53	6			
Fe	$CoFeBSiO_2/C$	1.97	1.02	2.44	2.08	2.99	0.27	0.002	0.009	-11
Co	$CoFeBSiO_2/C$	1.88	1.05	2.43	4.09	2.95	1.56	0.003	0.009	-9

В таблице 4.6 приведены основные параметры локального атомного окружения Fe и Co в МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$, полученные в результате подгонки преобразований Фурье вместе с параметрами эталонных образцов фольги Fe и Co, представленных для сравнения с полученными результатами.

В первой координационной сфере исследуемой МНС на ближайшем расстоянии R ~1,93 Å наблюдается наличие одного атома относящегося к числу легких элементов (C, B или O) [149], однако чувствительность метода не позволяет определить конкретный сорт этого атома.

Далее на следующих расстояниях R ~2,44 Å и R ~2,97 Å от металлов Fe и Co располагаются тяжёлые атомы металлов (связи Me-Me). Однако количество

ближайших соседей металла в окружении атомов Fe существенно меньше (2,35), чем для атомов Co (5,65).

В результате, в МНС с композитными слоями из металлических кластеров в матрице из SiO_2 и прослойками углерода, общее число атомов в окружении железа составляет N=3,37, а общее число атомов в окружении кобальта N=6,70.

Таким образом, результаты подгонки спектров EXAFS для МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$, показали, что число атомов в ближайшем окружении железа почти в два раза меньше чем у кобальта. Такая ситуация характерна, скорее, для соединений железа с кислородом и кремнием, атомы которых образуют матрицу композита в этой МНС.

4.6 Магнитооптические свойства и магнитное состояние образцов МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$

Для исследования МО–свойств МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ нами был использован МО–эффект Керра в экваториальной геометрии. В работе были получены зависимости ЭЭК от энергии световых квантов (рисунок 4.19) и от напряженности приложенного магнитного поля (рисунок 4.20). В процессе напыления МНС использовался V–образный экран, который позволил в одном технологическом процессе получить образцы с градиентом толщины. В связи с этим, МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ была разделена на 3 части, которые пронумерованы в соответствии с увеличением толщины слой/прослойка 2, 3 и 4. Структурный анализ МНС не показал существенных отличий в фазовом составе и межатомных взаимодействиях в зависимости от толщин исследуемых образцов.

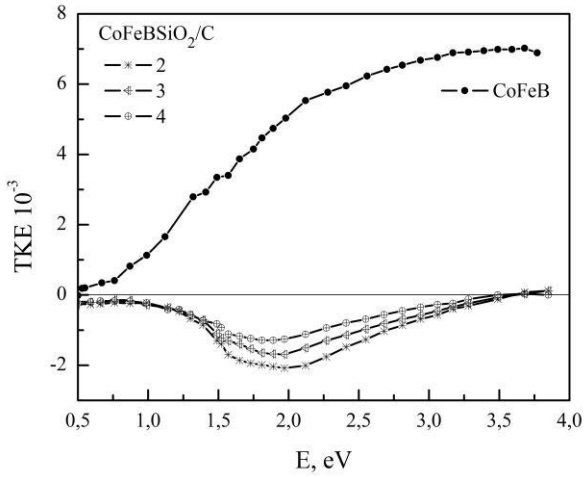


Рисунок 4.19. Спектральные зависимости ЭЭК аморфной МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ с разными толщинами образцов: 2, 3 и 4 и аморфного сплава CoFeB. TKE- Transverse Kerr Effect

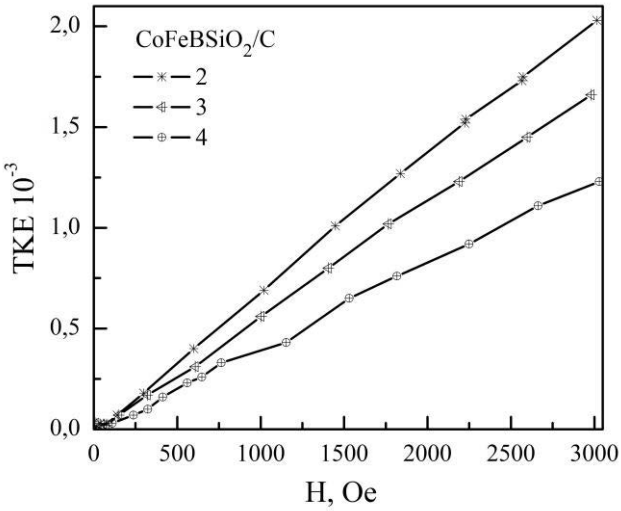


Рисунок 4.20. Полевые зависимости ЭЭК аморфной МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ с разными толщинами образцов: 2, 3 и 4 TKE Transverse Kerr Effect

Из представленных на рисунке 4.20 спектральных зависимостей для МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ видно, что зависимости ЭЭК в МНС отличаются по знаку от спектральной зависимость ЭЭК в аморфном сплаве CoFeB [149, 150]. Общий вид кривых полученных от МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ соответствует зависимостям, полученным в работе [150, 151] для пленочных композитов, напыленных на неподвижную подложку и имеющих идентичный состав с композитным металлосодержащим слоем данной МНС.

На рисунке 4.20 представлены полевые зависимости ЭЭК для МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$. Поскольку величина ЭЭК пропорциональна намагниченности образца, то изучая зависимость ЭЭК от приложенного магнитного поля, можно судить о том, какой магнитный порядок реализуется в образце.

В МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ с SiO_2 в металл-композитных слоях и нарушенными интерфейсами [116, 152] на рисунке 4.20 отчетливо видно, что зависимость ЭЭК от величины поля носит линейный характер, свойственный материалам с суперпарамагнитным характером намагниченности. Такой магнитный порядок является характерным для наноструктур в доперколяционном состоянии с низким содержанием ферромагнитной фазы и малым размером магнитных частиц [5, 150, 157], каковыми и являются данные МНС, содержащие в композитных слоях наряду с металлическими кластерами малых размеров оксидные, окси-боридные и даже силикатные кластеры переходных металлов. Уменьшение угла наклона линейных зависимостей ЭЭК(Н) (рисунок 4.20) с увеличением толщины образцов МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ 2, 3 и 4 связано, вероятнее всего, с изменением морфологии (формы и размеров) и плотности магнитных гранул в общей структуре МНС.

Выводы по 4–й главе

1. Все компоненты исследуемой МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$, как металло-композитные слои с диэлектрической матрицей, так и углеродные прослойки, являются аморфными. Значительное уменьшение числа и интенсивности максимумов отражения малоугловой РД, а также их значительное уширение свидетельствуют о размытии границ раздела между металлокомпозитными слоями и углеродными прослойками в результате межатомных взаимодействий на интерфейсах МНС

2. Результаты моделирования экспериментальных УМРЭС Si $L_{2,3}$ спектров кремния аморфной МНС указывают на отклонение стехиометрического состава диэлектрической матрицы композитного слоя от стехиометрии распыляемого

кварца в сторону уменьшения содержания кислорода с образованием субоксида $SiO_{1,7}$ наряду с аморфной фазой SiO_2. При этом образования силицидов на межфазных границах между металлическими кластерами и кремнийоксидной матрицей не обнаружено.

3. Перераспределение интенсивности ИК-спектров в низкочастотную область обусловлено тем, что SiO_2 в составе металлокомпозитного слоя МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ является источником кислорода, который образует оксидные связи Co-Fe-O и Co-Si-O, дающие интенсивные моды в ИК- спектре. Углерод, находясь в прослойках между композитными слоями, образует слабоинтенсивные интерфейсные связи с бором.

4. В соответствии с данными XPS, металлические кластеры CoFeB взаимодействуют с элементами окружающей матрицы SiO_{2-x}, образуя оксидные/окси-боридные оболочки.

5. В МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ тонкая структура К-спектров рентгеновского поглощения двух металлов Fe и Co различается из–за взаимодействия металлических кластеров с элементами матрицы SiO_2 в композитных слоях, что свидетельствует об их частичном разрушении.

6. Результаты подгонки Фурье преобразований спектров EXAFS для МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ показывают, что число атомов в ближайшем окружении железа (N=3,37) почти в два раза меньше чем у кобальта (N=6,70). Такая ситуация характерна для соединений железа с кислородом, источником которого является диоксид кремния матрицы металлокомпозита этой МНС.

7. Спектральные зависимости ЭЭК МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ принципиально отличаются от спектральной зависимости ЭЭК исходного аморфного сплава CoFeB как по форме так и по знаку. Полевые зависимости ЭЭК МНС с SiO_2 в составе металлокомпозитных слоев носят линейный характер, свойственный для суперпарамагнетиков, что связано с наличием нарушенных кластеров CoFeB, покрытых толстыми сплошными оболочками из оксидных/окси-боридных соединений Co и Fe и не контактирующих между собой.

Заключение и выводы по диссертационной работе

Исходя из цели диссертационной работы, которая заключалась в определении особенностей атомного и электронного строения МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ и $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ с различным содержанием металлического сплава и инверсным расположением углерода и диоксида кремния в металлокомпозитных слоях или прослойках, а также влияния этой особенности на характер химических связей и магнитный порядок МНС, был проведен ряд исследований различными методами анализа поверхностных слоев и всей толщины образцов МНС, среди которых преобладали неразрушающие методы, а также метод РФЭС с послойным удалением слоев ионным травлением. Комбинирование многих методов с различной глубиной анализа от нескольких нанометров до нескольких микрон позволило оценить характер межатомного взаимодействия атомов как на межфазных границах внутри металлокомпозитных слоев, так и на интерфейсах металлокомпозитный слой/ неметаллическая прослойка при различных глубинах анализа и его влияние на магнитооптические свойства в образцах МНС с различной толщиной нанослоев.

Анализ рентгеновской дифракции РД показал, что независимо от содержания металлического сплава и положения углерода в составе композитных слоев или прослоек, обе МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ и $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ являются аморфными. Однако по данным малоугловой рентгеновской дифракции МУРД, образцы сверхструктуры МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ с преобладанием металлических кластеров и углеродом в металлокомпозитных слоях, и периодом около 6 нм, показывают более совершенную планарность интерфейсов и дают 4-5 порядков отражения, в отличие от образцов сверхструктуры $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ примерно с такими же периодами, в которых происходит размытие интерфейсов и наблюдается 2-3 порядка менее интенсивных отражений.

Исследование методом УМРЭС поверхностных слоев МНС от 10 до 120 нм без разрушения показало отклонение стехиометрического состава диэлектрической компоненты от стехиометрии распыляемого кварца α-SiO_2 в

сторону уменьшения содержания кислорода, независимо от ее расположения в прослойках или в металлокомпозитных слоях. При этом ни на интерфейсах, ни на межфазных границах в композитных слоях не наблюдается силицидообразования металлов.

Исследование всей толщины МНС методом ИК–спектроскопии показало, что в зависимости от местоположения углерода и диоксида кремния в МНС, их ИК–спектры существенно отличаются как по количеству мод, так и по соотношению интенсивности между ними. Перераспределение интенсивности между двумя областями спектров, высокочастотной и низкочастотной обусловлено тем, что в МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ основной вклад в формирование ИК–спектра дают связи Si-O прослоек SiO_{2-x} и связи B-C карбида бора, которая свидетельствует о наличии карбо-боридной оболочки вокруг металлических кластеров, препятствующей образованию связей металлов с кремнием и кислородом. В МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ существенное перераспределение интенсивности ИК-спектров в низкочастотную область связано с образованием связей металлов с кислородом Co-Fe-O, что обусловлено нахождением SiO_x в составе металло-композитных слоев и более интенсивным обменом его компонент с металлами. Углерод, находясь в прослойках между композитными слоями, значительно меньше взаимодействует с атомами бора композитных слоев.

Информация, полученная с помощью спектров XPS остовных уровней всех элементов МНС показала, что металлические кластеры CoFeB образуют химические связи прежде всего в металлокомпозитных слоях на межфазных границах с элементами окружающей матрицы, образуя карбидные/карбо-боридные оболочки в матрице из углерода или оксидные/окси-боридные оболочки в матрице из $SiO_{2-x,}$ препятствующие образованию силицидов металлов.

Подобие тонкой структуры XANES К-краев Fe и Co в МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ указывает на практически одинаковое локальное окружение атомов Co и Fe в результате сохранения в композитных слоях кластеров исходного сплава CoFeB в углеродной матрице, тогда как в МНС

$[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ тонкая структура спектров рентгеновского поглощения Fe и Co различается из-за взаимодействия металлических кластеров с кислородом матрицы SiO_{2-x} в металлокомпозитных слоях этой МНС.

Результаты подгонки Фурье образов спектров EXAFS подтверждают предположение о сохранении в аморфных композитных слоях кластеров исходного сплава CoFeB в углеродной матрице композитных слоев МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$, в которых атомы Fe и Co имеют сопоставимые друг с другом координационные числа окружения другими атомами N=6.78 и N=7.68, близкие к координационному числу атомов металлического ОЦК железа α- Fe (N=8).

В МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$, с углеродными полу/прослойками, и матрицей SiO_{2-x} в металлокомпозитных слоях, число атомов в окружении Co уменьшается незначительно (N=6,70), тогда как число атомов в ближайшем окружении Fe почти в два раза меньше (N=3,37) и характерно, скорее, для соединений железа с кислородом из матрицы SiO_2 металлокомпозитных слоев этой МНС.

Сравнительные исследования магнитооптических эффектов в двух МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ и $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ с разным содержанием металлических кластеров и инверсным расположением неметаллических фаз C и SiO_2 в металлокомпозитных слоях или прослойках показал, что в обоих МНС магнитооптический отклик и магнитный порядок определяются фазовым составом и характером межатомных взаимодействий в металлокомпозитных слоях.

Результаты показывают, что при формировании МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ с высоким содержанием металлического сплава x=60, превышающим порог перколяции (около x=50), ферромагнитные кластеры, окружённые тонкими не сплошными полуоболочками карбоборидов, контактируют и взаимодействуют между собой. В результате обменного взаимодействия между атомами 3d-металлов возникает ферромагнитый отклик, характерный для магнитомягкого поведения образцов.

Образцы МНС другого типа $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ с содержанием металлических кластеров x=34 ниже порога перколяции, погруженных в диэлектрическую матрицу SiO_{2-x} металлокомпозитных слоев, показывают линейный характер магнитооптического отклика, свойственный для суперпарамагнетиков. Это связано с наличием в МНС нарушенных кластеров по сравнению с исходным сплавом CoFeB, окруженных сплошными толстыми оболочками из оксидных/окси-боридных соединений переходных металлов и не контактирующих и не взаимодействующих между собой.

ВЫВОДЫ:

1. Независимо от кристаллического состояния мишеней (аморфный сплав CoFeB, кристаллический кварц α-SiO_2, графит), распыляемых ионно-лучевым методом, полученные многослойные наноструктуры двух типов $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ и $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ с разным содержанием металлической, диэлектрической и углеродной компонент и инверсным расположением двух последних в металлокомпозитных слоях или в прослойках, являются рентгеноаморфными.

2. Толщины бислоев периодических свехструктур МНС, равные сумме металлокомпозитных слоев (4-5 нм) и неметаллических прослоек (2-3 нм), определенные методом рентгеновской рефлектометрии, в пределах 0.1 нм совпадают с номинальными, технологически заданными толщинами.

3. Сверхструктура МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$, содержащая в металлокомпозитных слоях металлические кластеры выше порога перколяции и углерод, показывает хорошую планарность интерфейсов и дает 4-5 порядков отражения в образцах с разными толщинами бислоев, равными периодам сверхструктур.

4. В сверхструктуре $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$, содержащей в металлокомпозитных слоях металлические кластеры ниже порога перколяции в матрице из диоксида кремния, происходит размытие интерфейсов и наблюдается 2-3 порядка отражения в образцах с разными толщинами бислоев, равными периодам сверхструктур.

5. Распыляемый из мишеней ионно-лучевым методом кварц SiO_2 независимо от различного положения в составе МНС двух типов, либо в прослойках, либо в качестве диэлектрической матрицы в металлокомпозитных слоях, находится в аморфном состоянии, в котором наряду с диоксидом SiO_2 присутствуют фазы с недостатком кислорода в виде субоксидов $SiO_{1.7}$ и $SiO_{1.3}$.

6. В металлокомпозитных слоях, в зависимости от содержания металлической компоненты выше или ниже порога перколяции, на межфазных границах металлических кластеров CoFeB с окружающей матрицей образуются либо тонкие карбо-боридные оболочки/полуоболочки в матрице из углерода, не препятствующие контактам металлических кластеров в МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$, либо более толстые металло-окси-боридные оболочки в матрице из SiO_2, препятствующие контактам металлических кластеров в МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$,

7. Образование как карбо-боридных, так и металло-окси-боридных оболочек вокруг кластеров CoFeB в металлокомпозитных слоях МНС экранирует их от образования силицидов 3d- металлов на межфазных границах и на интерфейсах.

8. Относительное содержание металлической компоненты CoFeB в металлокомпозитных слоях МНС выше или ниже порога перколяции и химические связи на межфазных границах определяют различия в распределении локальной парциальной плотности электронных состояний и координационных чисел атомов Fe и Co в МНС двух типов $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ и $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ и их ферромагнитные или суперпарамагнитные свойства соответственно.

Список используемых сокращений и условных обозначений

МНС многослойная наноструктура

НК нанокомпозит

РД рентгеновская дифракция

МУРД малоуголовая рентгеновская дифракци

РР рентгеновская рефлектомертия

USXES Ultrasoft X-ray Emission Spectroscopy – Ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия (УМРЭС)

SiO_2 диоксид кремния

SiO_x, $SiO_{1.3}$, $SiO_{1.7}$ субоксиды кремния

ИК инфракрасная спектроскопия

СИ синхротронное излучение

XPS X-ray photoelectron spectroscopy – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

XAS X-ray absorption spectroscopy – спектроскопия рентгеновского поглощения

XAFS X-ray absorption fine structure – тонкая структура рентгеновского поглощения

XANES X-ray absorption near edge structure –рентгеновское поглощение вблизи главного края

EXAFS extended X-ray absorption fine structure – протяжённая тонкая структура рентгеновского поглощения за главным краем

CS coordination chemistry – координационная сфера (КС)

CN coordination number – координационное число (КЧ)

TKE Transverse Kerr Effect – экваториальный эффект Керра (ЭЭК)

Список литературы

1. Квантовый эффект Холла / под ред. Р. Пренджа, С. Гирвина. – М.: Мир, 1989. – 408 с.
2. Шик, А.Я. Квантовый эффект Холла / А. Я. Шик, Ю. В. Шмарцев: Сб. ст., пер. с англ. – М.: Мир, 1986. – 232 с.
3. Цидильковский, И. М. Кристаллизация трехмерного электронного газа / И. М. Цидильковский // Успехи физических наук. – 1987. – Т. 152, № 4. – С. 583–622.
4. Care C.M., Electron crystallization / C.M. Care, N.H. March // Advances in Physics. – 1975. – Vol. 24. – P. 101-116
5. Нелинейные явления в нано и микрогетерогенных системах / С. А. Гриднев, Ю. Е. Калинин, А. В. Ситников, О. В. Стогней. – М. : БИНОМ, Лаборатория знаний, 2012. – 352 с.
6. Стогней, О. В. Анизотропия аморфных наногранулированных композитов CoNbTa–SiOn и CoFeB–SiOn / О. В. Стогней, А. В. Ситников // ФТТ. – 2010. – Т.52, № 12. – С. 2356 – 2364.
7. Стогней, О. В. Электроперенос и магнитные свойства аморфных наногранулированных композиций металл – диэлектрик: дис. д-ра физ.-мат. наук : 01.04.07 / Стогней Олег Владимирович. – Воронеж, 2004. – 289 с.
8. Neugebauer, C. A. Resistivity of Cermet Films Containing Oxides of Silicon / C. A. Neugebauer // Thin Solid Films. – 1970. – Vol. 6, №6. – P. 443 – 447.
9. Gittleman J. L. Magnetic roperties of Granular Nikel Films / J. L. Gittleman, Y. Goldstain, S. Bozowski // Physical Review B. – 1972. – Vol. 5, № 9. – P. 3609 – 3621.
10. Structural and electrical properties of granular metal films / B. Abeles, P. Sheng, M. D. Coutts, Y. Arie // Advances in Physics. – 1975. – Vol. 24, № 3. –P. 407 – 461.
11. Helman, J.S. Tunneling of Spin-Polarized Electrons and Magnetoresistance in Granular Ni Films / J.S. Helman, B. Abeles // Phys. Rev. Lett. – 1976. – Vol. 37, № 21. – P. 1429 – 1433.

12. Sheng, P. Hopping conductivity in granular Metals / P. Sheng, B. Abeles, Y. Arie // Phys. Rev. Lett. – 1973. – Vol. 31, № 1. – P. 44 – 47.
13. Abeles, B. Enhancement of Superconductivity in Metal Films / B. Abeles, R.W. Cohen, G.W. Cullen // Phys. Rev. Lett. – 1966. – Vol. 17, № 12. – P. 632 – 634.
14. Magnetoresistance of granular ferromagnets / A. Gerber, A. Milner, B. Groisman et al. // Physical Review B. – 1997. – Vol. 55, № 10. – P. 6446 – 6452.
15. Spin-dependent electronic transport in granular ferromagnets / A. Milner, A. Gerber, B. Groisman et al. // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 76, № 3. – P.475 – 478.
16. Проводимость, магнитосопротивление и эффект Холла в гранулированных пленках Fe-SiO_2 / Б. А. Аронзон, А. Е. Варфоломеев, Д. Ю. Ковалев и др. // ФТТ. – 1999. – Т. 41, № 6. – С. 944 – 950.
17. Tunnel, MR and spin electronics in metal-nonmetal granular systems / S. Mitani, H. Fujimori, K. Takanashi et al. // JMMM. – 1999. – Vol. 198-199. – P. 179 – 184.
18. Соколов, И. М. Размерности и другие геометрические критические показатели в теории протекания / И. М. Соколов // УФН. – 1986. – Т.150, № 10. – С. 221 – 255.
19. Efros, A. L. Conduction of nanostructured metall–insulator / A. L. Efros, B. I. Shklovski // Phys. Stat. Solid. B. – 1976. – Vol. 76, № 2. – P. 475 – 490.
20. Mitani, S. Spin-dependent tunneling phenomena in insulating granular systems / S. Mitani, H. Fujimori, S. Ohnuma // JMMM. – 1997. – Vol. 165, № 1 – 3. – P. 141 – 148.
21. Fujimori, H. Tunnel-type GMR in metal-nonmetal granular alloy thin films / H. Fujimori, S. Mitani, S. Ohnuma // Mater.Sci. & Eng. – 1995. – Vol. 31, № 1 – 2. – P. 219 – 223.
22. Honda, S. Tunneling giant magnetoresistance in Fe-SiO_2 multilayered and alloyed films / S. Honda, T. Okada, M. Nawate // JMMM. – 1997. – Vol. 165, № 1 – 3. – P. 153 – 156.

23. Sheng, P. Hopping Conductivity in Granular Disordered Systems / P. Sheng, J. Klafter // Phys. Rev. B. – 1983. – Vol. 27, № 4. – P. 2583 – 2586.

24. Lin, C.-H. Hopping conduction in granular metals / C. H. Lin, G. Y. Wu // Physica B. – 2000. – Vol. 279, № 4. – P. 341 – 346.

25. Hughes, R. C. Electronic and ionic charge carriers in irradiated single crystal and fused quartz / R.C. Hughes // Rad. Effects. – 1975. – Vol. 26, № 4. – P.225 – 235.

26. Mott, N.F. Electronic properties of vitreous silicon dioxide / N.F. Mott // Physics of SiO_2 and Its Interfaces. – Pergamon Press. – 1978. – P. 1 –13.

27. Поклонский, Н. А. Ионизационное равновесие и прыжковая электропроводность в легированных полупроводниках : Монография / Н. А. Поклонский. – Минск : БГУ, 2004. –196 с.

28. Аронзон, Б. А. Неомическая прыжковая проводимость и кинетика ее релаксации / Б. А. Аронзон, Д. Ю. Ковалев, В. В. Рыльков // ФТП. – 2005. – Т. 39, № 7. – С. 844 – 852.

29. Мотт, Н. Электронные процессы в некристаллических веществах: Монография в 2-х т. Т. 1 / Н. Мотт, Э. Дэвис. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Мир, 1982. – 368 с.

30. Сторожилов, С.А. Атомное и электронное строение нанокомпозитов металл – диэлектрик $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_x(SiO_2)_{1-x}$ и $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_x(SiO_2)_{1-x}$: дис. канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 / Сторожилов Сергей Анатольевич. – Воронеж, 2008. – 135 с.

31. Шпак, А. П. Самоорганизация структуры в материалах различной природы / А. П. Шпак, Ю. А. Куницкий, З. С. Самойленко. – Киев: Академпериодика, 2002. – 167 с.

32. Закис, Ю. Р. Дефекты в стеклообразном состоянии вещества / Ю. Р. Закис. – Рига: Зинатне, 1984. – 202 с.

33. Закис, Ю. Р. Простейшие термические дефекты в стеклах. / Ю. Р. Закис // Физика и химия стеклообразующих систем. –1980. – № 7. – С. 3 – 36.

34. Spaepen, F. Structural imperfection in amorphous metals / F. Spaepen // J. Non–Crystal. Solids. – 1978. – Vol. 31, № 1–2. – P. 207–221.

35. Белащенко, Д. К. К теории самодиффузии в аморфных металлах / Д. К. Белащенко // ФММ. – 1982. – Т. 53, № 6. – С. 1076–1084.

36. Egami, T. Structural defects in amorphous solids. A computer simulation study / T. Egami, K. Maeda, V. Vitek // Phil. Mag. A. –1980. – Vol. 41, № 6. – P. 883–901.

37. Аль Аззави, Х. С. М. Структура, электрические и магнитные свойства многослойных пленок нанокомпозит-нанокомпозит : дис. канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 / Аль Аззави Хайдер С. Мохамед. – Воронеж, 2016. – 123 с.

38. Электрические свойства нанокомпозитов металл-углерод / А. А. Алешников, Ю. Е. Калинин, А. В. Ситников и др. // Вестник ВГТУ. – 2012. – № 8 (11). – С. 83 – 86.

39. Слюсарёв, В. А. Магнитные и магниторезистивные свойства гранулированных нанокомпозитов $Co_{41}Fe_{39}B_{20} – Al_2O_3$, $Co_{41}Fe_{39}B_{20} – SiO_2$ и $Co_{86}Ta_{12}Nb_2 – SiO_2$: дис. канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 / Слюсарев Виталий Алексеевич. – Воронеж, 2002. – 140 с.

40. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия : учебник для студентов политехнических и металлургических вузов / Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, А. И. Иванов, Л. Н. Расторгуев. – М. : Металлургия, 1982. – 632 с.

41. Штанский, Д.В. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения в нанотехнологических исследованиях / Д. В. Штанский // Ж. Рос. хим. об–ва им. Менделеева. – 2002. – т. XLVI. – №5. – С. 81 – 89.

42. Жарков, С. М. Методы современной просвечивающей электронной микроскопии в исследовании материалов / С. М. Жарков // Jornal of Siberian Federal University. Chemistry – 2009. –№ 2 (4). – С. 294–306.

43. Алешников, А. А. Структура и электрические свойства композитов металл – углерод : дис. канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 / Алешников Александр Александрович. – Воронеж, 2014. – 150 с.

44. Калинин, Ю. Е. Электрические свойства аморфных нано-композитов $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_x(Al_2O_3)_{1-x}$ / Ю. Е. Калинин, А. Н. Ремизов, А. В. Ситников // ФТТ. – 2004. – Т. 46, № 11. – С. 2076 – 2082 .

45. Электрические и диэлектрические свойства тонкопленочных наногетерогенных структур / С. А. Гриднев, А. Г. Горшков, М. Н. Копытин и др. // Известия РАН, сер. Физическая. – 2006. – Т. 70, № 8. – С. 1130 – 1133.

46. Калинин, Ю. Е. Физические свойства нанокомпозитов металл-диэлектрик с аморфной структурой / Ю. Е. Калинин, А. В. Ситников, О. В. Стогней // Альтернативная энергетика и экология. – 2007. – № 10 (54). – С. 145 – 148.

47. Диаграммы состояния двойных металлических систем : Справочник : в 3-х т. Т. 1/ под ред. Н. П. Лякишева. М. : Машиностроение, 1996. – 992 с.

48. Хандрих, К. Аморфные ферро– и ферримагнетики / Хандрих К., Кобе С. – Пер. с нем. – М. : Мир, 1982. – 296 с.

49. Кекало, И. Б. Направленное упорядочение и магнитные свойства аморфных сплавов на основе Co–Fe с нулевой магнитострикцией / И. Б. Кекало, В. Л. Столяров, Б. Ю. Цветков // Аморфные металлические сплавы. – М. : Металлургия, 1983. – С. 54–67.

50. Магнитные свойства нанокомпозитов ферромагнетик – углерод / А. А. Алешников, Ю. Е. Калинин, А. В. Крячко, А. В. Ситников // Вестник ВГТУ. – 2012. – № 11. – С. 77 – 82.

51. Magnetic properties of composites metal-carbon / A. A. Aleshnikov, Al Azzavi H. C. M., Yu. E. Kalinin et al. // Moscow International Symposium on Magnetism (MISM-2014). – Moscow, 29 June – 3 July 2014. – Book of abstracts. – P. 768.

52. Exchange coupling of ferromagnetic across metallic and semiconducting interlayers / D E Bürgler, M Buchmeier, S Cramm, S Eisebitt et al. // J. Phys. Condens. Matter. –2003. – Vol. 15, № 5. – P. 443 – 450.

53. Магнетизм слоев Co в составе многослойных пленок Co/Si / В. О. Васьковский, Г. С. Патрин, Д. А. Великанов и др. // ФТТ. – 2007.– Т. 49, № 2. – С. 291 – 296.

54. (Anti–) ferro–magnetic coupling in Fe/Si multilayers from polarized neutron reflectometry / H. Fredrikze, A. Graaf, M. Valkier et al. // Phys. B. – 1997. – Vol. 234 – 236. – P. 498 – 499.

55. Transport properties of sputtering Fe/Si multilayers / L. N. Tong, M. H. Pan, Jing Wu et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1999. – Vol. 198 – 199. – P. 103–107.

56. Магнитные свойства трехслойных пленок Fe/Si/Fe / Г. С. Патрин, С. Г. Овчинников, Д. А. Великанов, В. П. Кононов // ФТТ. – 2001. – Т. 43, № 9. – С. 1023–1027.

57. Планарный эффект Холла и анизотропное магнитосопротивление в слоистых структурах $Co_{0.45}Fe_{0.45}Zr_{0.1}$/α–Si с перколяционной проводимостью / Б. А. Аронзон, А. Б. Грановский , А. Б. Давыдов и др. // ЖЭТФ. – 2006. – Т. 130, №. 1. – С. 127–137.

58. Interlayer Magnetic Couplingfor Fe/Si Multilayer / W. Szuszkiewicz, K. Fronc, M. Baran et al. // J. Superconductivity: Inc. Nov. Magn. – 2003. – Vol. 16, № 1. – P. 1152 – 1158.

59. Fert, A. Conditions for efficient spin injection from a ferromagnetic metal into a semiconductor / A. Fert, H. Jaffres // Phys. Rev. B. – 2001. – Vol. 64, № 18. – P. 184420 – 184426.

60. Giant injection magnetoresistance in the heterostructure gallium arsenide/granular film with cobalt nanoparticles / L. V. Lutsev, A. I. Stognij, N. N. Novitskii, A. A. Stashkevich // JMMM. – 2006. – Vol. 300, № 1. – P. e12 – e15.

61. Optical and magneto–optical properties of $[Co_{0.45}Fe_{0.45}Zr_{0.1}/α–Si]_n$ multilayers / M. V. Vashuk, E. A. Gan'shina, S. Phonghirun et al. // J. Non–crystall. Solids. – 2007. – Vol. 353. – P. 8 – 10. – P. 962 – 964.

62. Усиление манитооптического отклика в многослойной системе нанокомпозит–гидрогенизированный аморфный кремний / Е. А. Ганьшина,

Н. С. Перов, С. Пхонгхирун и др. // Известия РАН, сер. Физ. – 2008. – Т. 72, № 10. – С. 1455–1457.

63. Электрические и магнитные свойства мультислойных структур на основе композита $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{33.9}(SiO_2)_{66.1}$ / О. В. Дунец, Ю. Е. Калинин, М. А. Каширин, А. В. Ситников // ЖЭТФ. – 2013. – Т. 83, № 9.– С. 114–120.
64. Межатомные взаимодействия на интерфейсах многослойных наноструктур $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}/a\text{-}Si)_{40}$ и $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}/SiO_2)_{32}$ / Э. П. Домашевская, В. А. Терехов, С. Ю. Турищев и др. // ФТТ. – 2016. – Т. 58, № 5. – С. 991 – 999.
65. Магнитные свойства и спиновая динамика многослойных гранулированных гетероструктур CoFeB−SiO2 / Е. Н. Каблов, О. Г. Оспенникова, В. П. Пискорский и др. // ФТТ. – 2016. – Т. 58, № 6.– С. 1086–1092.
66. Urse, M. Structural, electrical and magnetic properties of (FeNi)-Zr-Nb-N thin films / M. Urse, A.-E. Moga, M. Grigoras// J. Optoelectron. Adv. Mater. – 2004. – Vol. 6, № 2. – P. 629 – 632.
67. XPS-исследования межатомных взаимодействий в поверхностном слое многослойных наноструктур $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}/a\text{-}Si)_{40}$ и $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}/SiO_2)_{32}$ / Э. П. Домашевская, А. В. Чернышев, С. Ю. Турищев и др. // ФТТ. – 2014. – Т. 56, № 11. – С. 2219 – 2230.
68. XANES–исследования межатомных взаимодействий в многослойных наноструктурах $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}/a\text{-}Si)_{40}$ и $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}/SiO_2)_{32}$ / Э. П. Домашевская, А. В.Чернышев, С. Ю. Турищев и др. // ФТТ. – 2013. – Т. 55, № 6. – С. 1202 – 1210.
69. Features of magnetic properties and FMR of CoFeZr / Si layered nanosystems due to their inner structure / J. Chekrygina, A. Devizenko, Y. Kalinin et al. // Solid State Phenomena. – 2012. – Vol. 190. – P. 605 – 608.
70. Особенности локальной атомной структуры металлических слоев многослойных наноструктур $(CoFeZr / SiO_2)_{32}$ и $(CoFeZr / a\text{-}Si)_{40}$ с различными прослойками / Э. П. Домашевская, А. А. Гуда, А. В. Чернышев, А. В. Ситников // ФТТ. – 2017. – Т. 59, № 2. – С. 373 – 378.

71. Resistive and magnetoresistive properties of granular amorphous CoFeB-SiO_n composites / O. V. Stognei, Yu. E. Kalinin, A. V. Sitnikov et al. // The Physics of Metals and Metallography. – 2001. – Т. 91, № 1. – P. 21 – 28.

72. Плясова, Л. М. Введение в рентгенографию катализаторов: учеб. пособие / Л. М. Плясова. – Новосибирск : Институт катализа им. Г.К. Борескова, 2010. – 58 с.

73. Зимкина, Т. М. Ультрамягкая рентгеновская спектроскопия / Т. М. Зимкина, В. А. Фомичев. – Ленинград : Издательство Ленинградского университета, 1971. – 132с.

74. Немошкаленко, В. А. Теоретические основы рентгеновской эмиссионной спектроскопии / В. А. Немошкаленко, В. Г. Алешин. – Киев: Изд–во Наукова думка, 1974. – 376с.

75. Wiech, G. Electronic structure of amorphous SiOx:H alloy films by X-rayemission spectroscopy: Si K, Si L, and O K emission bands / G. Wiech, H. O. Feldhutter, A. Simunek // Phys. Rev. B. – 1993. – Vol. 47, № 12. – P. 6981 – 6989.

76. Нестеров, Д. Н. Особенности электронно-энергетического строения двумерных и одномерных наноструктур кремния: дис. канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 / Нестеров Дмитрий Николаевич. – Воронеж, 2017. – 122 с.

77. Determination of the phase composition of the surface layers in porous silicon using ultrasoft X-ray emission spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy techniques / V. A. Terekhov, V. M. Kashkarov, E. Yu. Manukovskii et al. // J. Electron Spectr. and Rel. Phen. – 2001. – Vol. 114-116. – P. 895 – 900.

78. Тростянский, С. Н. Электронное строение ионно-имплантированного и гидрированного кремния: дисс. к-та физ.-мат. наук. : 01.04.10 / Тростянский Сергей Николаевич. – Воронеж, 1990. – 153 с.

79. Ахметов, Т.К. Структурно-физические свойства пленок карбида кремния, синтезированых ионно-лучевыми методами : дисс. докт. философии : 6D074000 Наноматериалы и нанотехнологии / Ахметов Тимур Каримович. – Алма–Ата, 2014. – 111 с.

80. Егоров, Н. Б. Инфракрасная спектроскопия редких и рассеянных элементов : Методическое пособие по курсу «Физико – химические методы анализа» / Н. Б. Егоров, В. В. Шагалов. – Томский политехнический университет. – Томск, 2008. – 20 с.
81. Tolstoy, V. P. Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films / V.P. Tolstoy, I.V. Chernyshova, V.A. Skryshevsky. – John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. 739 p.
82. Смит, А. Л. Прикладная ИК – спектроскопия / А. Л. Смит. – М. : МИР 1982. – 328 с.
83. J. Michael Hollas Modern Spectroscopy / J. Michael Hollas. – John Wiley & Sons Ltd. – Fourth Edition. – The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex, England. 452 p.
84. Гремлих,Ганс-Ульрих Язык спектров. Введение в интерпретацию спектров органических соединений / Ганс-Ульрих Гремлих. –ООО «Брукер Оптик». – 2002. –94с.
85. Бриггс, Д. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Д. Бриггс, М. П. Сих. – Пер. с англ. М.: Мир, 1987. – 600 с.
86. Шалимова, К. В. Физика полупроводников / К.В. Шалимова. – М.: Энергия, 1976. – 416 с.
87. Анализ твердотельных гетеронаносистем методом РФЭС: Учебно-методическое пособие. / Д. Е. Николичев, А. В. Боряков, С. И. Сурodин, Р. Н. Крюков. – Н.Новгород: Изд-во Нижегородского госуниверситета, 2013. – 50с.
88. Jo, M. Direct simultaneous determination of XPS background and inelastic differential cross section using Tougaard's algorithm / M. Jo // Surface Science. – 1994. – Vol. 320, № 1 – 2. – P. 191 – 200.
89. Wagneretal, C.D. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy / C.D. Wagneretal. – U.S.A., Perkin-Elmer Corporation, 1979. – P. 190.

90. Effect of cobalt precursor and pretreatment conditions on the structure and catalytic performance of cobalt silica-supported Fischer–Tropsch catalysts / J. S. Girardon, A. S. Lermontov, L. Gengembre et al. // Journal of Catalysis. – 2005. – Vol. 230, № 2. – P. 339 – 352.

91. Shirley, D. A. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold / D. A. Shirley // Phys. Rev. B – 1972. – Vol. 5, № 12. – P. 4709 (24 pp).

92. X-ray NIST Photoelectron Spectroscopy Database, hhttp://srdata.nist.gov/xpsi.

93. Кочубей, Д. И. EXAFS и XANES спектроскопия / Д. И. Кочубей, В. В. Канажевский. – Новосибирск: ИК СО РАН им. Г.К. Борескова, 1992. – 30 с.

94. Зубавичус, Я. В. Рентгеновское синхротронное излучение в физико-химических исследованиях / Я. В. Зубавичус, Ю. Л. Словохотов // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 5. – С. 429 – 463.

95. Зыкин, М. А. EXAFS- и XANES-спектроскопия: методическая разработка / М. А. Зыкин, Я .В. Зубавичус. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2011. 51 с.

96. Фетисов, Г. В. Синхротронное излучение: методы исследования структуры вещества / Г. В. Фетисов. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2007. – 672 с.

97. Bunker, G. Introduction to XAFS: A practical guide to absorption fine structure spectroscopy / G. Bunker. – Published in the United State of America by Cambridge university press : New York, 2010. – P. 260.

98. Турищев С.Ю. Электронно-энергетическое строение наноразмерных структур на основе кремния и его соединений : дисс. докт. физ.-мат. наук. : 01.04.10 / Турищев Сергей Юрьевич. – Воронеж, 2014. – 277 с.

99. Norman, D. X-ray absorption spectroscopy (EXAFS and XANES) at surfaces / D. Norman // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1986. – Vol. 19, № 18. – P. 3273–3311.

100. Рентгеноспектральный метод изучения структуры аморфных тел: EXAFS-спектроскопия / Д. И. Кочубей, Ю. А. Бабанов, К. И. Замараев и др. – Новосибирск: Наука. Сиб.отд-ние, 1988. – 306 с.

101. Chernyshov, A. A. Structural Materials Science end-station at the Kurchatov Synchrotron Radiation Source: Recent instrumentation upgrades and experimental results / A. A. Chernyshov, A. A. Veligzhanin, Y. V. Zubavichus // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. – 2009. – Vol. 603, № 1 – 2. – P. 95 – 98.
102. Ravel, B. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT / B. Ravel, M. Newville // J. Synchrotron Radiat. – 2005. – Vol. 12. – P. 537 – 541.
103. Multiple-scattering calculations of X-ray-absorption spectra / S. I. Zabinsky, J. J. Rehr, A. Ankudinov et al. // Phys. Rev. B. – 1995. – Vol. 52, № 4. – P. 2995 – 3009.
104. Кринчик, Г. С. Физика магнитных явлений : учеб. пособие / Г. С. Кринчик. – М. : МГУ, 1985. – 336 с.
105. Krinchik, G.S. Investigation of Interband Transitions in Ferromagnetic Metals and Alloys by the Magneto-optical Method / G.S. Krinchik, V.S. Gushchin // JETP. – 1969. – Vol. 29. – №. 6. – P. 984 – 988.
106. Магнитооптическое исследование гранулированных пленок оксида кремния с ферромагнитными частицами CoNbTa / А. В. Кимель, Р. В. Писарев, А. А. Ржевский и др. // ФТТ. – 2003. – Т. 45, № 2. – С. 269 – 272.
107. Вонсовский, С. В. Магнетизм : Монография / С. В. Вонсовский. – М.: Наука, 1971.– 1032 с.
108. William, F. B. Thermal Fluctuations of a Single-Domain Particle / F. B. William // Phys. Rev. – 1963. – Vol. 130, № 5. – P. 1677.
109. Электронное строение и фазовый состав диэлектрических прослоек в многослойной аморфной наноструктуре $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ / Э. П. Домашевская, Н .С. Буйлов, В. А. Терехов и др. // ФТТ. – 2017. – Т. 59, №1. – С. 161 – 166.
110. Буйлов, Н. С. Особенности атомного и электронного строения многослойной наноструктуры $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ / Н. С. Буйлов, Э. П. Домашевская // XXIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам : сборник тезисов. –

«ЛОМОНОСОВ-2016». – Секция «Физика». – Физический факультет МГУ. – Т.2. — М., 2016. – С. 283 – 284.

111. Определение состава диэлектрических прослоек в многослойных наноструктурах $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии / Э. П. Домашевская, Н. С. Буйлов, В. А. Терехов // Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь: XXII всероссийская конференция: программа и тезисы докладов. - Владивосток: Дальневост. федерел. ун-т, 2016. – С. 80.
112. Определение фазового состава диэлектрических прослоек в многослойных наноструктурах с композитными слоями $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ неразрушающим методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии / Домашевская Э.П., Буйлов Н.С., Терехов В.А., Барков К.И., Ситников А.В. // VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи «НАНО 2016», Москва, 22-25 ноября 2016 г., Сборник материалов. - с. 445-446
113. Domashevskaya, E.P. The phase composition of buried dielectric interlayers and interatomic interactions in the amorphous multilayer nanostructures $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ by USXES and IR data / E.P. Domashevskaya, N.S Builov, V.A. Terekhov, K.A. Barkov, V.G. Sitnikov // 17-th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis ECASIA'17, France, Montpellier, September 24-29th, 2017: Abstract Book. - 2017. – p.88
114. Мануковский, Э.Ю. Электронная структура, состав и фотолюминесценция пористого кремния: автореферат дис. кандидата физико-математических наук : 01.04.10 / Мануковский Эдуард Юрбевич. – Воронеж., 2000. – 18 с.
115. Исследование межатомного взаимодействия в многослойных наноструктурах $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ и $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ с композитными металлосодержащими слоями методом ИК- спектроскопии / Э. П. Домашевская, Н. С. Буйлов, А. Н. Лукин, А. В. Ситников // Неорганические материалы. – 2018. – Т. 54, № 2. – С. 153 – 159.

116. Буйлов, Н. С. Исследование межатомного взаимодействия в многослойных аморфных композитах $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ и $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ методом ИК-спектроскопии / Н. С. Буйлов // XXIV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам: сборник тезисов. – «ЛОМОНОСОВ-2017». – Секция «Физика». – Подсекция «Физика твердого тела». – Физический факультет МГУ. – Т.2. – М., 2017. – С. 666 – 668.

117. Буйлов, Н. С. Определение состава диэлектрических и полупроводниковых прослоек и интерфейсов в многослойных наноструктурах с композитными металлосодержащими магнитными слоями методом рентгеновской эмисионной и ИК-спектроскопии / Н. С. Буйлов // III Всероссийский научный форум «Наука будущего- Наука молодых», Нижний Новгород, 12-14 сентября, 2017 г. - Сборник тезисов участников форума 2017.– т. 2.– с. 188-190

118. Буйлов, Н. С., Определение состава диэлектрических и полупроводниковых прослоек и интерфейсов в сложных гетерофазных аморфных многослойных структурах с композитными слоями $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ и $[(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ методами рентгеновской эмиссионной и ИК-спектроскопии / Н. С. Буйлов, Э. П. Домашевская // Четвертая международная школа – семинар. Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия. НСОПП-2017, Петрозаводск – Урозеро, 9-12 октября, 2017 г.–Программа и тезисы докладов. – с. 24-25

119. Определение состава диэлектрических и полупроводниковых прослоек и интерфейсов в сложных гетерофазных аморфных многослойных структурах с композитными металлосодержащими слоями $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ и $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ методами рентгеновской эмиссионной и ИК спектроскопии / Домашевская Э.П., Буйлов Н.С., Терехов В.А., Барков К.И., Ситников А.В. // Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия, Сборник статей по материалам Четвертой международной молодежной научной школы-семинара Петрозаводск –Урозеро, 2017 г.-с. 140-150

120. Состав диэлектрических и полупроводниковых прослоек и интерфейсов в сложных гетерофазных аморфных многослойных структурах с композитными металлосодержащими слоями $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ и $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ по данным ИК-спектроскопии / Домашевская Э.П., Буйлов Н.С., Терехов В.А., Барков К.И., Ситников А.В. // Физика твердого тела: сб. материалов XVI Российской научной студенческой конференции, г. Томск, 17–20 апреля 2018 г.– под ред. И.Ю. Литовченко. – Томск: Изд-во НТЛ, 2018. – 242 с.

121. Получение и свойства пленок аморфного гидрогенизированного карбида бора / А. С. Ананьев, О. И. Коньков, В. М. Лебедев и др. // ФТП. – 2002. – Т. 36, №8. – С. 1006 – 1009.

122. Четверикова, А. Г. Исследования полиминеральной глины, содержащей трехслойные алюмосиликаты физическими методами / А. Г. Четверикова, В. С. Маряхина // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2015. – Т. 176, №1. – С. 250 – 255.

123. Optical study of annealed cobalt–porous silicon nanocomposites / Bouzourâa M. B., Rahmani M., Zaïbi M. A. et al. // Journal of Luminescence. – 2013. – Vol.143. – P. 521 – 525.

124. Инфракрасная спектроскопия слоев карбида кремния, синтезированных методом замещения атомов на поверхности монокристаллического кремния / Грудинкин С. А., Голубев В. Г., Осипов А. В. и др. // ФТТ. – 2015. – Т. 57, № 12. – С. 2469 – 2474.

125. Рентгеновская и инфракрасная спектроскопия слоев, полученных совместным распылением разнесенных в пространстве источников SiO_2 и Si / Шамин С. Н., Галахов В.Р., Аксенова В. И. и др. // ФТП. – 2010. – Т. 44, № 4. – С. 550 – 555.

126. Properties study of silicon carbide thin films prepared by electron cyclotron resonance plasma technology / A. Valovič, J. Huran, M. Kučera, A.P. Kobzev // Eur. Phys. J. Appl. Phys. – 2011. – Vol. 56, № 2. – P. 24013 – 24028.

127. Bernal, M. E. P. Preparation and properties of Co-Fe mixed oxides obtained by calcination of layered double Hydroxides / M. E. P. Bernal, R. J. R. Casero, V. Rives // Ceramics − Silikáty. – 2004. – Vol.48, № 4. – P. 145 – 154.

128. Паньков, В. В. Структура и свойства нанокомпозитов SiO_2–Fe_2O_3 / В. В. Паньков, М. И. Ивановская, Д. А. Котиков // « Химические проблемы создания новых материалов и технологий » : Сб. статей под ред. О.А. Ивашкевича. – Минск. – БГУ., 2008. – С. 24 – 38.

129. Nyquist, R. A. Infrared spectra of inorganic compounds / R. A. Nyquist, R. O. Kagel. – New York and London: Academic press, 1971. – 499 p.

130. XPS and XAS investigations of multilayer nanostructures based on the amorphous CoFeB alloy / E.P.Domashevskaya, N.S.Builov, S.A. Ivkov et. al. // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 2020. – Vol. 243. – P. 146979

131. Рентгеноэлектронные исследования межатомного взаимодействия в многослойных наноструктурах / Буйлов Н.С., Чукавин А.И., Валеев Р.Г., Домашевская Э.П. // Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь «РЭСХС»: материалы XXIII Всероссийской конференции с международным участием, Воронеж, 2019, Издательский дом ВГУ,– с. 94.

132. Multiple-scattering calculations of X-ray-absorption spectra / S. I. Zabinsky, J. J. Rehr, A. Ankudinov et al. // Phys. Rev. B. – 1995. – Vol. 52, № 4. – P. 2995 – 3009.

133. Bias in bonding behavior among boron, carbon, and nitrogen atoms in ion implanted a-BN, a-BC, and diamond like carbon films / M. F. Genisel, M. N. Uddin, Z. Say et al. // Journal of Applied Physics. – 2011. – Vol. 110. – P. 074906 (10 pp). DOI: 10.1063/1.3638129.

134. X-ray absorption studies of carbon–related materials / W. F. Pong, C. L. Yueh, Y. D. Chang et al. // J. Synchrotron Rad. – 2001. – Vol. 8. – P. 145–149.

135. Evidence of the oxygen vacancies-induced roomtemperature ferromagnetism in the $(In_{0.97_x}Fe_xSn_{0.03})_2O_3$ films / D. Yang, Y. An, S. Wang et al. // RSC Adv. – 2014. – Vol. 4, № 64. – P. 33680 – 33686.

136. Influence of the Si Substrate on the Transport and Magnetotransport Properties of Nanostructured Fe-Ag Thin Films / J. Alonso, I. Orue, J.É.M. Barandiaran et al. // IEEE Transactions on Magnetics. – 2008. – Vol. 44, № 11. – P. 2784 – 2787.

137. Smelting of Fe-bearing glass during hypervelocity capture in aerogel / MA Marcus, S Fakra, AJ Westphal et al. // Meteoritics & Planetary Science. – 2008. – Vol. 43, № 1/2. – P. 87–96.

138. Encapsulation of Iron Carbide in Carbon Nanocapsules / NS Kopelev, V Chechersky, A Nath et al. // Chem. Mater. – 1996. – Vol. 7, № 7. – P. 1419 – 1421.

139. Буйлов, Н. С. Особенности тонкой структуры спектров XANES 3d-металлов в гранулаъ композитных слоев аморфных многослойных наноструктур $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ и $[(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ // Буйлов Н. С., Тригуб А. Л. // XXV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученных по фундаментальным наукам, Международный молодежный научный форум «Ломоносов 2018», Москва 2017.-Сборник тезисов докладов. – с. 371-373

140. Synchrotron studies of atom chemical states on surface of composite multilayer nanostructures $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ obtained by ion beam sputtering / E.P. Domashevskaya, N.S. Builov, S.Yu. Turishev, A.V. Sitnikov // Topical areas of fundamental and applied research XVI. – North Charleston. – SC, USA. – 2018. – July 30-31th. – p. 87-90

141. Синхротронные исследования химического состояния атомов на поверхности композитных многослойных наноструктур $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$, полученных методом ионно–лучевого распыления / Домашевская Э.П., Буйлов Н.С., Турищев С.Ю., Ситников А.В. // Фундаментальные и прикладные исследования молодых ученных в области получения композитных материалов нового поколения, Воронеж 25-27 сентября, 2018 г.–Материалы национального молодежного научного симпозиума. –с. 33-37

142. Буйлов, Н. С. Диагностика многослойных наноструктур с композитными металлосодержащими магнитными слоями [(CoFeB)60C40/SiO2]200 и [(CoFeB)34(SiO2)66/C]46 методом XANES спектроскопии / Буйлов Н. С., Тригуб А. Л. // Труды X всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Диагностика наноматериалов и наноструктур», Рязань 01-06 окября 2018 г.– т. 2.– с. 42-45

143. Буйлов, Н. С. Особенности тонкой структуры спектров XANES К-краев 3d-металлов в гранулах композитных слоев аморфных многослойных наноструктур $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ и $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ / Буйлов Н. С., Тригуб А. Л. // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2019» / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс] – М.: МАКС Пресс, 2019. – 1 электрон. Опт. Диск (DVD-ROM); ISBN 978-5-317-06100-5

144. Interatomic interaction and the phase composition of buried dielectric interlayers in the amorphous multilayer nanostructure [(CoFeB)60C40/SiO2]200 / E.P. Domashevskaya, N.S. Buylov, V.A. Terekhov, K.A. Barkov // 8th International Conference on Nanotechnology and materials science, Netherlands, Amsterdam, April 24-26, 2019.– Book of abstracts.– p.53

145. Спектры рентгеновского поглощения за К-краями Fe и Co двух МНС $[(CoFeB)C/SiO_2]_{200}$ и $[(CoFeB)(SiO_2)/C]_{46}$ / Буйлов Н.С., Тригуб А.Л., Гуда А.А., Домашевская Э.П. // Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь «РЭСХС»: материалы XXIII Всероссийской конференции с международным участием, Воронеж, 2019, Издательский дом ВГУ,– с. 93.

146. Подгонка EXAFS спектров К-краев 3d-металлов в гранулах композитных слоев аморфных многослойных наноструктур $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ и $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ / Буйлов Н.С., Тригуб А.Л., Гуда А.А. // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2020» / Отв.ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс] – М.: МАКС Пресс, 2020. – Режим доступа: https://lomonosov-

msu.ru/archive/Lomonosov_2020/index.htm, свободный – Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2020».

147. Evidence of the Core−Shell Structure of (Photo)magnetic CoFe Prussian Blue Analogue Nanoparticles and Peculiar Behavior of the Surface Species / A Bordage, R Moulin, E Fonda et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2018. – Vol. 140, № 32. – P. 10332−10343.
148. Iron oxidation state of impact glasses from the Zhamanshin crater studied by X-ray bsorption spectroscopy / A.N. Kravtsova, L. V. Guda, A.A. Guda et. al. // Radiat. Phys. Chem. –2019. –https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2018.12.017.
149. Investigation of local structural and magnetic properties of discontinuous tocontinuous layer of Co at Co/MgO interface in MgO/Co/MgO trilayer structure / P. Rajput, A. Singh, M. Kumar et. al. // J. Alloys Compd. – 2017. – Vol 700. – P. 267–271.
150. Эволюция оптических и магнитооптических свойств в нанокомпозитах аморфный металл-диэлектрик / Ганьшина Е. А., Вашук М. В., Виноградов А. Н., и др // ЖЭТФ. – 2004. – Т. 125. – №. 5. – С. 1172-1183.
151. Magneto-Optical Properties of Nanocomposites Ferromagnetic-Carbon / Gan'shina E. , Garshin V., Perova N. et. al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials.– 2019.– Vol. 470.– P. 135-138
152. Электронное строение и фазовый состав оксида кремния в композитных металлсодержащих слоях многослойной аморфной наноструктуры $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ с углеродными прослойками / Э. П. Домашевская, Н. С. Буйлов, В. А. Терехов и др. // Неорганические материалы. – 2017. – Т. 53, № 9. – С. 950 – 956.
153. ИК-спектроскопия карбидов бора различной стехиометрии / Е. В. Лифшиц, Э. П. Шевякова, И. Т. Остапенко и др. // Вопросы атомной науки и техники, Серия Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2004. – №3. – С.19 – 22.
154. Межатомное взаимодействие и моды ИК-спектров в аморфных нанокомпозитах $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_x(SiO_2)_{1-x}$ / Щекочихин А.В., Домашевская

Э.П., Карпов С.И., Стогней О.В. // Вестник ВГУ, серия: Физика. Математика. – 2008. – № 1. – С. 109 – 114.

155. Chen, X. Microstructure, mechanical and tribological properties of Ti–B–C–N films prepared by reactive magnetron sputtering / X. Chen, Z. Wang, S. Ma, V. Ji // Diamond & Related Materials. – 2010. – Vol. 19, № 10. – P. 1336 – 1340.
156. Electrical transport properties of (BN)-rich hexagonal (BN) C semiconductor alloys / M. R. Uddin, T. C. Doan, J. Li et al. // AIP Advances. – 2014. – Vol. 4. – P. 087141 (8 pp).
157. Magnetooptical Properties of Layer-by-Layer Deposited Ferromagnet—Dielectric Nanocomposites / V. E. Buravtsova, E. A. Ganshina, S. A. Kirov, et. al // Materials Sciences and Applications.– 2013.– Vol. 4.– 30410, 8 pp