На правах рукописи

Apr

БУЙЛОВ НИКИТА СЕРГЕЕВИЧ

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

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Воронеж - 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный университет»

Научный руководитель Заслуженный деятель науки РФ, доктор физико-математических наук, профессор Домашевская Эвелина Павловна

Яловега Эдуардовна, Официальные оппоненты: Галина доктор физико-математических наук, доцент, ΦΓΑΟΥ BO «Южный федеральный университет», физический факультет, кафедра физики наносистем и спектроскопии, заведующий

> Стогней Олег Владимирович, доктор физико-математических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», факультет радиотехники и электроники, кафедра физики твердого тела, профессор

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук», г. Ижевск

Защита состоится <u>12</u> ноября 2020 г. в <u>15:10</u> на заседании диссертационного совета Д 212.038.06 при Воронежском государственном университете по адресу: 394018, г. Воронеж, Университетская площадь 1, физический факультет, ауд. <u>428</u>.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Воронежского государственного университета http://www.science.vsu.ru.

Автореферат разослан _____ 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.038.06

1 hall

Голощапов Дмитрий Леонидович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы:

Переход к использованию низкоразмерных систем в микроэлектронике и физике конденсированного состояния повлек за собой интенсивное развитие технологий композитных наноматериалов, которые представляют собой кластеры или нанокристаллы в объемной фазе. Свойства таких веществ существенно отличаются от свойств вещества в макроскопическом состоянии. Новые характеристики связанны не только с уменьшением размеров самих объектов, но и волновой природой процессов переноса, взаимодействиями на поверхности раздела и другими факторами. Таким образом, управляя размерами, составом 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 материалов 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 достижений ИЗ 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 (MHC) двух типов [(CoFeB)₆₀C₄₀/SiO₂]₂₀₀ и [(CoFeB)₃₄(SiO₂)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 SiO₂ 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 0 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 Со и Fe вблизи главных K-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, электронного взаимодействиях межфазных строения, межатомных на границах И интерфейсах И магнитных свойствах MHC $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ И [(CoFeB)₃₄(SiO₂)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, среди объектов которой отсутствуют исследуемые нами типы МНС.

<u>Цель работы.</u> 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 SiO2 и углеродной компонент и инверсным расположением двух последних в металлокомпозитных слоях или в прослойках.

Основными задачами, 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)₆₀C₄₀/SiO₂]₂₀₀ и [(CoFeB)₃₄(SiO₂)₆₆/C]₄₆ методами рентгеновской дифракции и рефлектометрии.

2. Исследовать электронно–энергетическое строение валентной зоны и определить фазовый состав диэлектрической компоненты SiO₂ в зависимости от ее расположения в прослойках или в матрице металлокомпозитных слоев МНС [(CoFeB)₆₀C₄₀/SiO₂]₂₀₀ и [(CoFeB)₃₄(SiO₂)₆₆/C]₄₆ методом УМРЭС.

3. Определить характер межатомных взаимодействий и химических связей в многослойных наноструктурах [(CoFeB)₆₀C₄₀/SiO₂]₂₀₀ и [(CoFeB)₃₄(SiO₂)₆₆/C]₄₆ с использованием ИК–спектроскопии, РФЭС и ХАNES.

4. Получить информацию о локальной электронной структуре металлических кластеров CoFeB, координационных числах и межатомных расстояниях в аморфных MHC [(CoFeB)₆₀C₄₀/SiO₂]₂₀₀ и [(CoFeB)₃₄(SiO₂)₆₆/C]₄₆ методом EXAFS с использованием синхротронного излучения СИ.

5. Исследовать магнитооптические эффекты и определить магнитные свойства образцов МНС [(CoFeB)₆₀C₄₀/SiO₂]₂₀₀ и [(CoFeB)₃₄(SiO₂)₆₆/C]₄₆.

Научная новизна работы определяется тем, что:

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

2. Установлено преобладание химических связей на межфазных границах между металлическими кластерами CoFeB и элементами окружающей матрицы в металлокомпозитных слоях с образованием карбоборидных полу/оболочек в матрице из углерода или окси-боридных оболочек в матрице из SiO₂, 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)₆₀C₄₀/SiO₂]₂₀₀ и [(CoFeB)₃₄(SiO₂)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 прослойками, немагнитными a также позволяют управлять электромагнитными свойствами подобных МНС, используя данные о межатомных взаимодействиях в сложных гетерофазных наноструктурах.

Научные положения, выносимые на защиту.

1. Аморфное состояние образцов МНС двух типов [(CoFeB)₆₀C₄₀/SiO₂]₂₀₀ и [(CoFeB)₃₄(SiO₂)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.

Содержание кластеров CoFeB 2. металлических выше порога перколяции c использованием углерода В качестве матрицы слоев обеспечивают планарность металлокомпозитных интерфейсов в образцах МНС [(CoFeB)₆₀C₄₀/SiO₂]₂₀₀.

3. Содержание в металлокомпозитных слоях металлических кластеров СоFeB ниже порога перколяции и использование в качестве матрицы диоксида кремния SiO₂, являющегося источником окисления металлов, приводят к нарушению планарности интерфейсов в образцах MHC [(CoFeB)₃₄(SiO₂)₆₆/C]₄₆.

4. Диэлектрическая компонента, полученная ионно-плазменным распылением мишени из кристаллического кварца *q*-SiO₂, независимо от различного положения в МНС двух типов, в прослойках МНС или в качестве диэлектрической матрицы в металлокомпозитных слоях, наряду с аморфным диоксидом SiO₂ содержит аморфные субоксиды SiO_{1.3} и SiO_{1.7}.

5. Образование в металлокомпозитных слоях на межфазных границах металлических кластеров CoFeB с углеродной матрицей С или оксидной матрицей SiO_{2-х} 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 MHC 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-(Петрозаводск 2017); XVI Российской 2017 научной студенческой конференции (Томск 2018); Topical areas of fundamental and applied research XVI (North Charleston 2018); Национальный молодежный научный симпозиум (Воронеж 2018); Х всероссийская школа-семинар студентов, направлению аспирантов молодых ученых по «Диагностика И 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 ИК-И 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 научноисследовательского 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 УдмФИЦ УрО PAH. оборудовании ЦКП 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.

<u>Структура и объем диссертационной работы</u> 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, теоретическая и практическая значимость полученных результатов и научные положения, выносимые на защиту.

В первой главе, с опорой на данные литературных источников даётся описание основных свойств аморфных наногранулированных композитов и многослойных наноструктур d-металлов, содержащих углерод. Излагаются известные данные о структуре исследуемых материалов и их основных свойствах. электрических магнитных И a также 0 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 особое внимание уделяется описанию объектов многослойных исследования И ионно-лучевому методу получения наноструктур двух типов [(CoFeB)₆₀C₄₀/SiO₂]₂₀₀ и [(CoFeB)₃₄(SiO₂)₆₆/C]₄₆ с разным содержанием металлической, диэлектрической SiO₂ и углеродной расположением компонент инверсным двух последних И B металлокомпозитных слоях или в прослойках. На рисунке 1 схематически представлен общий вид исследуемых МНС.



Рисунок 1. Схематическое представление МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ (слева) и $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ (справа), содержащих металлокомпозитные слои и неметаллические прослойки из SiO₂ или углерода С.

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 спектрах. Далее излагаются методы рентгеновской дифракции РД и рентгеновской рефлектометрии РР, инфракрасной ИК-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии РФЭС, методы спектроскопии рентгеновского поглощения XANES и EXAFS, а также методики получения магнито–оптических спектров для определения магнитного состояния наноразмерных структур.

Третья глава посвящена изложению экспериментальных результатов исследования атомного, электронного строения и магнитных свойств МНС [(CoFeB)₆₀C₄₀/SiO₂]₂₀₀ с содержанием металлической компоненты выше

порога перколяции в углеродой матрице металлокомпозитных слоев. В начале главы излагаются результаты РД и рефлектометрии, которые указывают на аморфное состояние исследуемой структуры и сохранение в ней планарных интерфейсов. Определены толщины бислоев (~6 нм), равные сумме металлокомпозитных слоев (CoFeB)₆₀C₄₀ и прослоек из SiO₂, и являющиеся периодами сверхструктур, дающих 4-5 порядков отражения на малых углах (Рисунок 2 слева).



Рисунок 2. Рентгеновская рефлектометрия (слева) и ИК-спектр (справа) образца свехструктуры МНС[(CoFeB)₆₀C₄₀/SiO₂]₂₀₀ с периодом ~6 нм, равным толщине бислоев (4/2 нм).

Результаты исследования ИК-спектров показали (Рисунок 2 справа), что наряду с наличием многочисленных связей Si-O от прослоек SiO_{2-х}, самую интенсивную моду дают связи В-С карбида бора, образовавшиеся на межфазных границах металлических кластеров с углеродной матрицей в металлокомпозитных слоях. С помощью УМРЭС было установлено атомное и электронное строение прослоек диоксида кремния в составе образцов с разной толщиной слоев аморфной МНС. На основе моделирования распределения интенсивности Si L_{2 3}-спектров кремния (Рисунок 3) установлено отклонение стехиометрического состава диэлектрической фазы в составе MHC OT распыляемого кварца α-SiO₂. По результатам моделирования, наряду с SiO₂ половины аморфным диоксидом кремния около состава диэлектрических прослоек составляют аморфные субоксиды SiO_{0.8}, SiO_{1.3} и SiO_{1,7}.



Рисунок 3. Экспериментальные Si $L_{2,3}$ -спектры образцов многослойной наноструктуры [(CoFeB)₆₀C₄₀/SiO₂]₂₀₀ с разной толщиной металлокомпозитных слоев (2-4 нм) и прослоек SiO₂ (1-2 нм), и моделированные спектры (толстые линии).

РФЭС С использованием метода установлено, что MHC В $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ образующиеся в результате самоорганизации металлические кластеры CoFeB образуют химические связи на межфазных границах с углеродом в металлокомпозитных слоях, образуя карбидные/карбо-боридные преимущественно оболочки. РФЭС совокупности с результатами Результаты В спектрскопии рентгеновского поглощения XANES и EXAFS подтвердили сохранение металлических кластеров в МНС [(CoFeB)₆₀C₄₀/SiO₂]₂₀₀. Исследование спектров в области главного К-края поглощения XANES Fe и Co (рисунок 4а) показало, что атомы двух металлов в данной МНС имеют одинаковое локальное окружение. С практически помощью моделирования и подгонки Фурье преобразований протяженной тонкой структуры спектров за К-краями поглощения EXAFS (рисунок 4б) получена информация о координационных числах Fe и Co, которые имеют сопоставимые друг с другом координационные числа окружения другими атомами N=6,78 и N=7,68, близкие к значению N=8 в ОЦК α-Fe, и межатомные расстояния в МНС.



Рисунок 4. а) Спектры XANES Со К-краев и Fe К-краев, совмещенные в энергетической шкале Со К-края, для MHC $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$. б) Сравнение преобразований Фурье экспериментальных (сплошная кривая) и теоретических сигналов (точки) EXAFS за К-краем поглощения Со и Fe в R-координатах.

Заключительная часть главы посвящена исследованию магнитооптических свойств MHC $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ посредством измерения спектральной и полевой зависимости экваториального эффекта Керра (ЭЭК), в результате которых в этой MHC обнаружен ферромагнитный порядок, практически не зависящий от толщины металлокомпозитных слоев и прослоек образцов MHC (рисунок 5).



Рисунок 5. Полевые зависимости ЭЭК аморфной МНС $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ с разными толщинами металлокомпозитных слоев и прослоек в образцах: №1(2/1нм), №2(3/1.5 нм) и №3(4/2 нм).

В четвертой главе представлены экспериментальные результаты исследования атомного, электронного строения и магнитных свойств [(CoFeB)₃₄(SiO₂)₆₆/C]₄₆ MHC второго типа с содержанием В металлокомпозитных слоях кластеров CoFeB ниже порога перколяции в матрице из диоксида кремния SiO₂ и с углеродными прослойками. В начале главы излагаются результаты РД и рефлектометрии (Рисунок 6 слева), указывающие на аморфное состояние образцов исследуемой МНС и нарушение в них планарности интерфейсов. Определены толщины бислоев (~5-7 нм), равные сумме металлокомпозитных слоев (CoFeB)₃₄(SiO₂)₆₆ (3-5нм) и прослоек (1-2 нм) из SiO₂, и являющиеся периодами сверхструктур, дающих 2-3 порядка менее интенсивных и более размытых отражений только от бислоев на малых углах.



Рисунок 6. Рентгеновская рефлектометрия (слева) образцов свехструктур МНС[(CoFeB)₆₀C₄₀/SiO₂]₂₀₀ с разными периодами ~5-7 нм, и ИК-спектр обрзца МНС с периодом~7 нм (справа).

На ИК-спектрах образцов исследованной МНС наряду с модами связей Si-O диоксида кремния проявляются не менее интенсивные

связи с металлами Со-Fe-O (Рисунок 6 справа). Последнее явление сопровождается изменением стехиометрического состава распыляемого кварца α -SiO₂ в сторону уменьшения содержания кислорода. На рисунке 7 представлены результаты УМРЭС, с помощью которых было исследовано атомное и электронное строение номинального диоксида кремния SiO₂ в составе металлокомпозитных слоев МНС. Результаты моделирования распределения интенсивности Si $L_{2,3}$ -спектров показали на преобладание субоксида SiO_{1,7} в составе металлокомпозитных слоев, подтверждая тот факт, что часть кислорода перешла на окисление металлов.



Рисунок 7. Экспериментальные Si $L_{2,3}$ -спектры MHC [(CoFeB)₃₄(SiO₂)₆₆/C]₄₆, и моделированные спектры (толстые линии) в образцах с разной толщиной металлокомпозитных слоев (3-5 нм) и углеродных прослоек (1-2 нм).

Спектры РФЭС остовных уровней всех компонент MHC [(CoFeB)₃₄(SiO₂)₆₆/C]₄₆ показали, что металлические кластеры CoFeB образуют химические связи также преимущественно В металлокомпозитных слоях на межфазных границах с элементами окружающей матрицы SiO₂, образуя металлооксидные/окси-боридные оболочки.

Результаты спектрометрии рентгеновского поглощения MHC [(CoFeB)₃₄(SiO₂)₆₆/C]₄₆ XANES в области главных К-краев поглощения Fe и Co (рисунок 8 a) показали, что локальное окружение атомов двух MHC 3d-металлов данной различаются результате В В преимущественного окисления атомов железа Fe в кластерах CoFeB. С Фурье преобразований помощью моделирования И подгонки протяженной тонкой структуры спектров за К-краями поглощения Со и Fe EXAFS (рисунок 8 б) была получена информация об уменьшении почти в 2 раза координационных чисел атомов Fe до величины N=3,37, близкой к оксидам железа, тогда как общее число атомов в окружении кобальта N=6,70практически не изменилось отношению по к предыдущей МНС.



Рисунок 8. а) Спектры XANES Со К-краев и Fe К-краев, совмещенные в энергетической шкале Со К-края, для MHC [(CoFeB)₃₄(SiO₂)₆₆/C]₄₆, б) Сравнение преобразований Фурье экспериментальных (сплошная кривая) и теоретических сигналов (точки) EXAFS за К-краем поглощения железа в R-координатах.

В заключительном параграфе изложены результаты исследования магнитооптических свойств МНС [(CoFeB)₃₄(SiO₂)₆₆/C]₄₆ посредством измерения спектральной и полевой зависимости экваториального эффекта Керра ЭЭК (рисунок 9), которые обнаружили суперпарамагнитный порядок в образцах в данной МНС.



Рисунок 9. Полевые зависимости ЭЭК обазцов МНС $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ с разными толщинами металлокомпозитных слоев и углеродных прослоек: № 2, № 3 и № 4.

Основные выводы, сформулированные на основе результатов, полученных в ходе выполнения диссертационной работы, представлены в заключении.

Полученные экспериментальные результаты вместе с результатами моделированя позволили сделать следующие **ВЫВОДЫ**:

1. Независимо от кристаллического состояния мишеней (аморфный сплав CoFeB, кристаллический кварц α-SiO₂, графит), распыляемых ионно-

лучевым методом, полученные многослойные наноструктуры двух типов [(CoFeB)₆₀C₄₀/SiO₂]₂₀₀ и [(CoFeB)₃₄(SiO₂)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)₆₀C₄₀/SiO₂]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 $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ сверхструктуре 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 MHC [(CoFeB)₆₀C₄₀/SiO₂]₂₀₀, либо более толстые металло-оксиборидные оболочки в матрице из SiO₂, препятствующие контактам металлических кластеров в MHC [(CoFeB)₃₄(SiO₂)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 Fe координационных чисел атомов И Co В MHC двух типов [(CoFeB)₆₀C₄₀/SiO₂]₂₀₀ и [(CoFeB)₃₄(SiO₂)₆₆/C]₄₆ и их ферромагнитные или суперпарамагнитные свойства соответственно.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Электронное строение и фазовый состав диэлектрических прослоек в многослойной аморфной наноструктуре [(CoFeB)₆₀C₄₀/SiO₂]₂₀₀] / Э.П. Домашевская, Н.С. Буйлов [и др.] // Физика твердого тела. – Санкт-Петербург, 2017. – Т. 59, №1. – С. 161 – 166.

2. Электронное строение и фазовый состав оксида кремния в композитных металлсодержащих слоях многослойной аморфной наноструктуры (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)₃₄(SiO₂)₆₆/C]₄₆ с углеродными прослойками / Э.П. Домашевская, Н.С. Буйлов [и др.] //Неорганические материалы. – Москва, 2017. – Т. 53, № 9. – С. 950 – 956.

3. Исследование межатомного взаимодействия в многослойных наноструктурах [(CoFeB)₆₀C₄₀/SiO₂]₂₀₀ и [(CoFeB)₃₄(SiO₂)₆₆/C]₄₆ с композитными металлосодержащими слоями методом ИК- спектроскопии / Э.П. Домашевская, Н.С. Буйлов [и др.] // Неорганические материалы. – Москва, 2018, Т. 54, № 2. С. 153–159.

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

Буйлов, Н.С. Особенности атомного и электронного строения 5. многослойной $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ / H.C. наноструктуры Буйлов, Э.П. Домашевская // XXIII Международная конференция студентов, фундаментальным аспирантов И молодых ученных ПО наукам, Международный молодежный научный форум «Ломоносов 2016»: сборник тезисов докладов – Москва, 2016. – Т. 2. – С. 283 – 284.

6. Определение фазового состава диэлектрических прослоек в многослойных наноструктурах [(CoFeB)₆₀C₄₀/SiO₂]₂₀₀ методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии / Э.П. Домашевская, Н.С. Буйлов [и др.] // XXII Всероссийская конференция, Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь «РЭСХС»: программа и тезисы докладов. – Владивосток, 2016. – С. 80.

7. Определение фазового состава диэлектрических прослоек в многослойных наноструктурах с композитными слоями [(CoFeB)₆₀C₄₀/SiO₂]₂₀₀ неразрушающим методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии / Э.П. Домашевская, Н.С. Буйлов [и др.] // VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи «НАНО 2016»: сборник материалов. – Москва, 2016. – С. 445 – 446.

8. 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 [et al.] // 17-th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis ECASIA'17: Abstract Book. – Montpellier, 2017. – P.88.

9. Буйлов, Н.С. Исследование межатомного взаимодействия в многослойных аморфных композитах [(CoFeB)₆₀C₄₀/SiO₂]₂₀₀ и [(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)₃₄(SiO₂)₆₆/C]₄₆ методом ИК-спектроскопии / Н. С. Буйлов // XXIV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученных по фундаментальным наукам, Международный молодежный научный форум «Ломоносов 2017»: сборник тезисов докладов. – Москва, 2017. – С. 666 – 668.

10. Буйлов, H.C. Определение состава диэлектрических И интерфейсов полупроводниковых прослоек И многослойных В наноструктурах с композитными металлосодержащими магнитными слоями методом рентгеновской эмисионной и ИК-спектроскопии / Н. С. Буйлов // Ш Всероссийский научный форум «Наука будущего – Наука молодых»: сборник тезисов участников форума. – Нижний Новгород, 2017. – Т. 2. – С. 188 - 190.

11. H.C. Определение Буйлов, состава диэлектрических И полупроводниковых прослоек и интерфейсов в сложных гетерофазных многослойных структурах аморфных композитными С слоями [(CoFeB)₆₀C₄₀/SiO₂]₂₀₀ и [(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)₃₄(SiO₂)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: программа и тезисы докладов. – Петрозаводск, 2017. – С. 24 – 25.

12. Определение состава диэлектрических и полупроводниковых прослоек и интерфейсов в сложных гетерофазных аморфных многослойных структурах с композитными металлосодержащими слоями [(CoFeB)₆₀C₄₀/SiO₂]₂₀₀ и [(CoFeB)₃₄(SiO₂)₆₆/C]₄₆ методами рентгеновской эмиссионной и ИК спектроскопии / Э. П. Домашевская, Н.С. Буйлов [и др.] // Четвертая международная школа – семинар. Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия, НСОПП-2017: программа и тезисы докладов. – Петрозаводск, 2017. – С. 140 – 150.

Буйлов, Н.С. Особенности тонкой структуры спектров XANES 13. 3d-металлов в гранулаъ композитных слоев аморфных многослойных $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ $[(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ И наноструктур / Н.С. Буйлов, А.Л. Тригуб // XXV Международная конференция студентов, аспирантов молодых ученных по фундаментальным И наукам,

Международный молодежный научный форум «Ломоносов 2018»: сборник тезисов докладов. – Москва, 2018. – С. 371 – 373.

14. 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 / Н.С. Буйлов [и др.] // Физика твердого тела: сб. материалов XVI Российской научной студенческой конференции. – Томск, 2018. – 242 с.

15. 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 [et al.] // Topical areas of fundamental and applied research XVI. – North Charleston, 2018. – P. 87 – 90.

16. Синхротронные исследования химического состояния атомов на поверхности композитных многослойных наноструктур [(CoFeB)₆₀C₄₀/SiO₂]₂₀₀, полученных методом ионно–лучевого распыления / H.C. Буйлов [и др.] // Фундаментальные и прикладные исследования молодых ученных в области получения композитных материалов нового поколения: материалы национального молодежного научного симпозиума. – Воронеж, 2018. – С. 33 – 37.

17. Буйлов, Н.С. Диагностика многослойных наноструктур С композитными металлосодержащими магнитными слоями $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ И $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ методом XANES спектроскопии / Н.С. Буйлов, А.Л. Тригуб // Труды Х всероссийской школысеминара студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Диагностика наноматериалов и наноструктур»: сборник тезисов докладов. – Рязань, 2018. – Т. 2. – С. 42 – 45.

18. Буйлов, Н.С. Особенности тонкой структуры спектров ХАΝЕЅ Ккраев 3d-металлов в гранулах композитных слоев аморфных многослойных наноструктур [(CoFeB)₆₀C₄₀/SiO₂]₂₀₀ и [(CoFeB)₃₄(SiO₂)₆₆/C]₄₆ / Н.С. Буйлов, А.Л. Тригуб // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2019» [Электронный ресурс] – Москва, 2019. – 1 электрон. опт. Диск (DVD-ROM).

19. Interatomic interaction and the phase composition of buried dielectric interlayers in the amorphous multilayer nanostructure $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ / E.P. Domashevskaya, N.S. Builov [et al.] // 8-th International Conference on Nanotechnology and materials science: book of abstracts. – Amsterdam, 2019 – P. 53.

20. Спектры рентгеновского поглощения за К-краями Fe и Co двух МHC [(CoFeB)C/SiO₂]₂₀₀ и [(CoFeB)(SiO₂)/C]₄₆ / H.C. Буйлов [и др.] //

Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь «РЭСХС»: материалы XXIII Всероссийской конференции с международным участием. – Воронеж, 2019 – С. 93.

21. Рентгеноэлектронные исследования межатомного взаимодействия в многослойных наноструктурах / Н.С. Буйлов [и др.] // Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь «РЭСХС»: материалы XXIII Всероссийской конференции с международным участием. – Воронеж, 2019 – С. 94.

22. Буйлов, Н.С. Подгонка EXAFS спектров К-краев 3d-металлов в гранулах композитных слоев аморфных многослойных наноструктур [(CoFeB)₆₀C₄₀/SiO₂]₂₀₀ и [(CoFeB)₃₄(SiO₂)₆₆/C]₄₆ / Н.С. Буйлов, А.Л. Тригуб, А.А. Гуда // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2020» [Электронный ресурс] – Москва, 2020. – URL: https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2020/index.htm.

Работы [1-4] опубликованы в периодических изданиях, рекомендованных ВАК для публикации основных результатов диссертации, и рецензируются в международных базах цитирования WoS и SCOPUS.