

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОСТРУКТУРАХ $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{a-Si})_{40}$ И $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{SiO}_2)_{32}$ МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И МАЛОУГЛОВОЙ ДИФРАКЦИИ

© 2017 Э. П. Домашевская, Чан Ван Ту, А. В. Чернышев, А. Н. Лукин

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Россия
e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 31.03.2017 г.

Аннотация. Целью работы является подтверждение химических связей между компонентами многослойной структуры (МНС) методом ИК-спектроскопии, идентификация мод ИК-спектров в МНС $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{a-Si})_{40}$ и $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{SiO}_2)_{32}$ с одинаковыми металлическими слоями и различными прослойками аморфного кремния и диоксида кремния и оценка их толщин методом малоугловой рентгеновской дифракции.

Методом ИК-спектроскопии подтверждено наличие межатомных связей Co-Fe и Fe-Zr в металлических гранулах и связей с кислородом компонент как металлических слоев Fe-O и Co-O, так неметаллических прослоек Si-O-Si и Si-O.

Малоугловая рентгеновская дифракция дает отражения трех типов (от бислоев, от металлических слоев и от прослоек) только в образцах с самыми толстыми прослойками. Образцы с самыми тонкими прослойками не дают сопоставимых отражений от металлических слоев и прослоек из-за их перемешивания с образованием оксидных и силицидных фаз *d*-металлов.

Ключевые слова: ИК-спектроскопия, малоугловая рентгеновская дифракция, многослойные наноструктуры, металлические слои, неметаллические прослойки.

ВВЕДЕНИЕ

Практический интерес к гранулированным нанокompозитам, содержащим ферромагнитную металлическую фазу, обусловлен наличием в них гигантского магнитосопротивления. Поэтому, как сами материалы, так и механизмы, ответственные за появления магнитосопротивления, привлекают внимание ученых.

Ранее в работах [1, 2] с помощью метода ИК-спектроскопии нами исследовались межатомные связи в аморфных гранулированных композитах варьируемых составов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ с металлической фазой $\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20}$ [1] и $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ с металлической фазой $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}$ [2]. Полученные данные позволили установить корреляцию между элементным и фазовым составом аморфных гранулированных композитов, соотношением металлической и диэлектрической фаз и изменениями электромагнитных и резистивных свойств.

В то же время с помощью синхротронных исследований спектров XANES мы получили подтверждающие данные и показали наличие взаимодействия между атомами металлической и диэ-

лектрической компонент в этих же нанокompозитах [3–5]. Было установлено, что наиболее активная роль в этом процессе принадлежит ионам *d*-металлов (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+}), которые взаимодействуют с ионами кислорода диэлектрической компоненты и образуют «наноперриты» $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO} \cdot \text{ZrO}_2$ в нанокompозитах $(\text{CoFeZr})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ и $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}$ в нанокompозитах $(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$.

Затем мы перешли к исследованию многослойных наноструктур (МНС) $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{a-Si})_{40}$ и $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{SiO}_2)_{32}$ с металлическими слоями $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}$ и различными прослойками из оксида кремния или аморфного кремния с помощью методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновской спектроскопии с использованием синхротронного излучения [6, 7]. Было показано, что в поверхностных слоях все компоненты металлического слоя Co, Fe, Zr находятся в окисленном состоянии, и независимо от предполагаемого состава прослоек SiO_2 и a-Si, состояние кремния в поверхностных слоях МНС оказывается практически одинаковым и близким к состоянию нестехиометрического оксида кремния. Однако

последние исследования этих же МНС с различными прослойками [8, 9] методами не только ультрамягкой [8], но и высокоэнергетической рентгеновской спектроскопии [9], дающие информацию от всей толщины МНС, показали на существенные различия их атомного и электронного строения. В МНС $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{SiO}_2)_{32}$ металлические слои (Ме слои) состоят из нанокристаллов $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}$, образующих твердые растворы на основе ОЦК Fe, и в оксидных прослойках кремний в основном сохраняет связи с кислородом. Поэтому электромагнитные свойства таких МНС с оксидными прослойками должны проявлять анизотропные свойства.

Другая ситуация наблюдается в МНС с прослойками из аморфного кремния $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{a-Si})_{40}$, в которых практически весь кремний расходуется на образование немагнитных силицидных фаз с *d*-металлами: Co, Fe и Zr [8, 9], и когда толщина такой прослойки превосходит толщину металлического слоя, МНС становятся немагнитными [10].

Целью данной работы является подтверждение химических связей между элементами МНС методом ИК-спектроскопии, идентификация мод ИК-спектров в МНС $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{a-Si})_{40}$ и $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{SiO}_2)_{32}$ с одинаковыми металлическими слоями и различными прослойками аморфного кремния и диоксида кремния и оценка их толщин методом малоугловой рентгеновской дифракции (МУРД).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объекты исследования представляли собой многослойные наноструктуры $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{a-Si})_{40}$ и $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{SiO}_2)_{32}$ со сложным составом металли-

ческой компоненты $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}$ различной толщины, чередующейся с неметаллическими прослойками. Все образцы нанокомпозитов, исследованные в данной работе, были получены на кафедре ФТТ ВГТУ на установке ионно-лучевого распыления [11].

Многослойные наноструктуры $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{a-Si})_{40}$ и $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{SiO}_2)_{32}$ были получены методом ионно-лучевого распыления двух мишеней на вращающуюся ситалловую подложку. Одной мишенью являлась металлическая пластина сплава $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}$, полученного методом индукционной плавки в вакууме. Вторая мишень представляла собой пластину кварца SiO_2 или кремния. Для создания градиента толщины неметаллической прослойки между мишенью и подложками устанавливался V-образный экран. Напыление проводилось в атмосфере Ar при давлении $5 \cdot 10^{-4}$ Торр.

В табл. 1 представлен список исследуемых образцов с указанием толщин металлических слоев и неметаллических прослоек. Символами А1–А5 обозначена серия образцов с прослойками из предполагаемого аморфного кремния, а символами О1–О4 обозначена серия образцов с прослойками из предполагаемого оксида кремния.

ИК-спектры перечисленных в табл. 1 образцов снимались на инфракрасном Фурье-спектрометре VERTEX 70 (ЦКП НО ВГУ), который предназначен для измерения оптических спектров пропускания и отражения в средней области ИК диапазона $400\div 4000$ см^{-1} . Регистрация ИК-спектров на отражение производилась методикой НПВО – нарушенного полного внутреннего отражения.

Для определения толщин бислоев МНС, каждый из которых состоит из суммы металлического

Таблица 1. Толщины металлических слоев и неметаллических прослоек исследуемых образцов двух серий А и О

[Table 1. Thicknesses of metal layers and nonmetallic layers of the investigated samples of two series A and O]

Обозначение образца [Sample designation]	Многослойная наноструктура [Multilayered nanostructures (MLNS)]	Толщины слоев в наноструктурах металл. слой/неметалл. прослойка, нм [The thicknesses metal layers / non-metal. Interlayers of MLNS, nm]
A1	$(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{a-Si})_{40}$	1.4/0.5
A2	$(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{a-Si})_{40}$	1.6/0.5
A3	$(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{a-Si})_{40}$	2/2
A4	$(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{a-Si})_{40}$	2/3
A5	$(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{a-Si})_{40}$	2/4
O1	$(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{SiO}_2)_{32}$	10/0.5
O2	$(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{SiO}_2)_{32}$	12/3
O4	$(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{SiO}_2)_{32}$	12/15

слоя и неметаллической прослойки, был использован метод малоугловой дифракции на дифрактометре ARLX'TRA (ЦКП НО ВГУ) в геометрии параллельного пучка (оптическая схема: параболическое зеркало – тонкопленочный коллиматор). Съемку производили в режиме $2\theta-2\theta$ в интервале углов $1-10^\circ$. В качестве источника рентгеновского излучения служила рентгеновская трубка с $\text{CuK}\alpha$ -излучением, дискриминация неупругорассеянного излучения осуществлялась полупроводниковым энергодисперсионным детектором с разрешением 250 эВ и охладителем на элементах Пельтье. Прибор был откалиброван по стандартному образцу NISTRM-1976a, погрешность положения рефлексов относительно эталона не превышала $0.010^\circ 2\theta$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При регистрации спектров методикой НПВО самая информативная область спектров отражения наблюдалась в пределах $400-1500\text{ см}^{-1}$. На рис. 1 представлены ИК-спектры отражения пяти образцов МНС серии А с различными толщинами прослоек из предполагаемого аморфного кремния и различными толщинами металлических слоев. Тонкая структура ИК-спектров соответствует наличию в образцах серии А многих мод колебания, которые мы отметили стрелками.

В табл. 2 приведены значения мод колебаний, соответствующих различным межатомным связям в образцах МНС серии А с номинальными прослойками из аморфного кремния. В последней строке табл. 2 приведены значения соответствующих мод из литературы вместе со ссылками на соответствующие работы. Полученные результаты (рис. 1 и табл. 2) показывают наличие межатомных связей не только в металлических гранулах Co-Fe и Fe-Zr , но и связей с кислородом компонент как металлических слоев Fe-O и Co-O , так и неметаллических прослоек Si-O-Si и Si-O . При этом наименьшее количество мод показывает ИК-спектр образца А1 с самыми тонкими прослойками.

Далее на рис. 2 представлены ИК-спектры отражения образцов серии О с номинальными прослойками из оксида кремния, на которых стрелками отмечены моды колебаний, соответствующие определенным межатомным связям.

В табл. 3 приведены значения мод колебаний, соответствующих различным межатомным связям в образцах МНС серии О. В последней строке табл. 3 также приведены значения соответствующих мод из литературных данных вместе со ссылками.

Приведенные результаты показывают, что в исследуемой области ИК-спектров выявлены моды, преимущественно, отвечающие связям $3d$ -металлов и кремния с кислородом. И только одна мода

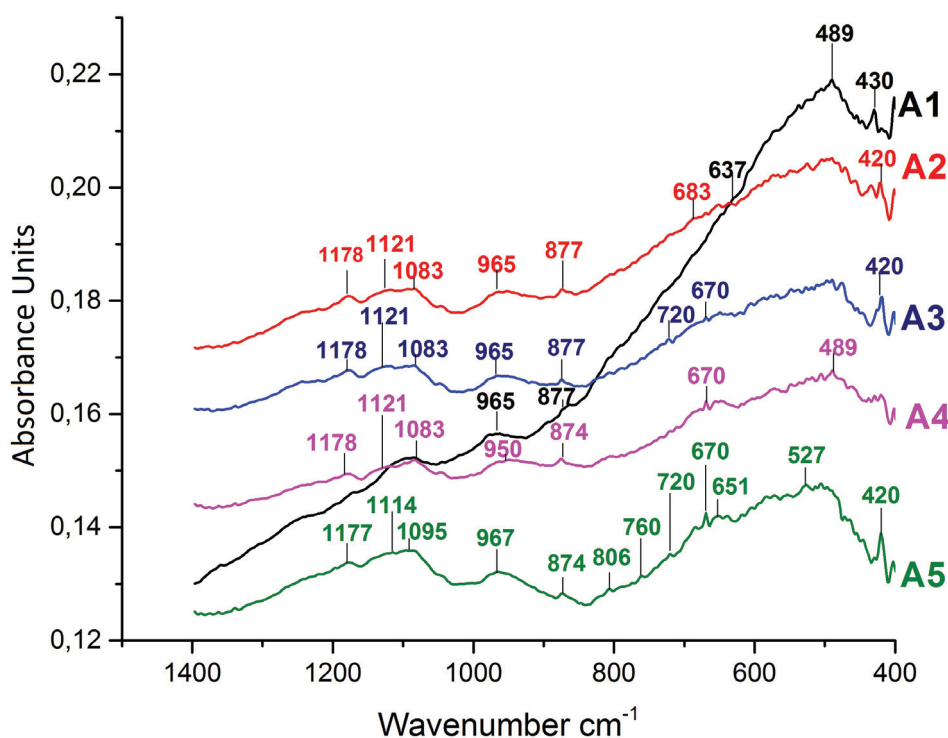


Рис. 1. ИК-спектры образцов серии А $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{a-Si})_{40}$
 [Fig. 1. IR spectra of A-series samples $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{a-Si})_{40}$]

Таблица 2. Характеристические моды межатомных связей в образцах серии А с номинальными прослойками из аморфного кремния

[Table 2. Characteristic modes of interatomic bonds in the samples of the A-series (Co₄₅Fe₄₅Zr₁₀/a-Si)₄₀ with nominal amorphous silicon interlayers]

Образец [Sample]	Моды, см ⁻¹ [Modes, cm ⁻¹]												
	1177	1114	1095	967	874	806	760	720	670	651	527		420
A5(2/4)	1177	1114	1095	967	874	806	760	720	670	651	527		420
A4(2/3)	1178	1121	1083	950	874			720					
A3(2/2)	1178	1121	1083	965	877				683				
A2(1.6/0.5)	1178	1121	1083	965	877								
A1(1.4/0.5)			1090	965	877						637		489 430
Связи [Bonds]	Fe-O [2] 1160	Si-O-Si [12] 1100	Si-O-Si [12] 1100	Co-O [13] 936-940	Si-O [13] 840 или Si-O-Si [2] 830	Si-O-Si [14] 796-801	Co-Fe [14] 764-770	Si-O [15] 748	Fe-O [13] 666-674	Fe-Zr [13] 634-638 Fe-O [13] 666-674	Co-Fe [16] 516-540	Co-Fe [16] 489	O-Si-O [14] 454-456

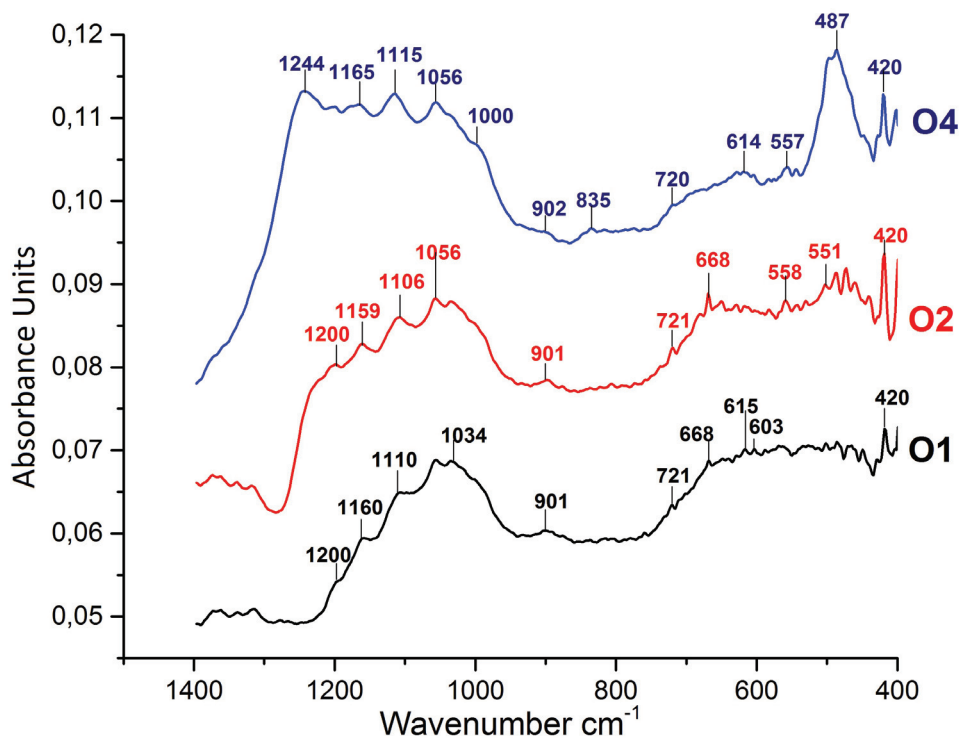


Рис. 2. ИК-спектры образцов серии О (Co₄₅Fe₄₅Zr₁₀/SiO₂)₃₂
[Fig. 2. IR spectra of O-series samples (Co₄₅Fe₄₅Zr₁₀/SiO₂)₃₂]

при ~487 см⁻¹, особенно четко проявляющаяся в образце О1 с самыми тонкими прослойками, соответствует связям металлических слоев МНС Co-Fe [9]. Кроме того, следует отметить существенное отклонение мод ~901 см⁻¹, ~420 см⁻¹ от соответствующих литературных данных (см. табл. 3).

При сравнении полученных результатов методом ИК-спектроскопии двух серий образцов с раз-

личными прослойками следует отметить, что несмотря на значительную общность существенной части мод, в МНС серии О (Co₄₅Fe₄₅Zr₁₀/SiO₂)₃₂ с оксидными прослойками наблюдается значительное превосходство относительной интенсивности высокочастотной части ИК-спектра по сравнению с серией А. При этом самой интенсивной эта часть спектра является в образце О4 с самыми толстыми

Таблица 3. Характеристические моды межатомных связей в образцах серии О с номинальными прослойками из оксида кремния

[Table 3. Characteristic modes of interatomic bonds in the samples of the O-series $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{SiO}_2)_{32}$ with nominal silicon oxide interlayers]

Образец [Sample]	Моды, см ⁻¹ [Modes, cm ⁻¹]															
O4(12/15)	1244	1165	1115	1056	1000		835							487	420	400
O2(12/3)	1200	1159							651			558	501			
O1(10/0.5)				1034		901		721	668	615	603					
Связи [Bonds]	Si-O [13] 1230-1240	Fe-O [2] 1160	Si-O-Si [12] 1100	Si-O-Si [17] 1040-1080	Si-O [14] 1000	Co-O [2] 936-940	Si-O-Si [16] 830	Si-O [13] 748	Fe-O [13] 666-674 Fe-Zr [13] 634-638	Si-Si [17] 620 Или Fe-O [13] 573	Si-Si [17] 620	O-Si-O [15] 552-562	Fe-O [14] 496	Co-Fe [16] 489	O-Si-O [14] 454-456	

ми оксидными прослойками (15 нм), превосходящими по толщине металлические слои (12 нм). В этой части ИК-спектров как раз преобладают связи кремния с кислородом Si-O-Si и Si-O. Полученный результат согласуется с результатами исследований состава прослоек данных МНС неразрушающим методом ультрамягкой рентгеновской спектроскопии [8], в соответствии с которыми в оксидных прослойках кремний сохраняет связи с кислородом в составе диоксида и субоксидов.

Определение толщин слоев и бислоев МНС методом малоугловой рентгеновской дифракции

Для определения толщин слоев аморфных МНС серии А $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{a-Si})_{40}$ и серии О $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{SiO}_2)_{32}$ с металлическими слоями (Me), чередующимися с неметаллическими прослойками a-Si, SiO₂, был использован метод малоугловой рентгеновской дифракции (МУРД). Расчет максимумов дифракционных отражений (табл. 4 и 5) производился в соответствии с формулой Вульфа-Брэггов $2d \sin \theta = n\lambda$, в которой d соответствует толщине бислоев d (толщина металлического слоя d_1 + толщина неметаллической прослойки d_2), или расстоянию между границами металлических слоев d_1 , или расстоянию между границами неметаллических прослоек d_2 . n соответствует порядкам отражения, которые на рис. 3 и 4 указаны цифрами над максимумами дифракционных линий. Цифры без штриха указывают порядок отражения от бислоев толщиной d . Цифрами с одним штрихом обозначены порядки отражений от металлических слоев и цифрами с двумя штрихами обозначены порядки отражения от границ диэлектрических слоев SiO₂ или a-Si. Результаты, приве-

денные в табл. 4, показывают, что самый толстый образец серии А, А5 дает 1 порядок отражений от бислоев толщиной ~ 57 Å (номер линии 2(1)), 1 порядок отражения от границ Me слоев толщиной $d_1 \sim 22$ Å (номер линии 5(1')) и 3 порядка отражений от границ прослоек толщиной $d_2 \sim 45$ Å (номера линий 4(1''), 5(2''), 6(3'')). Первая цифра здесь и далее обозначает порядковый номер линии, а вторая цифра в круглых скобках без штриха указывает на порядок отражения от бислоев, цифра с одним штрихом – порядок отражения от границ металли-

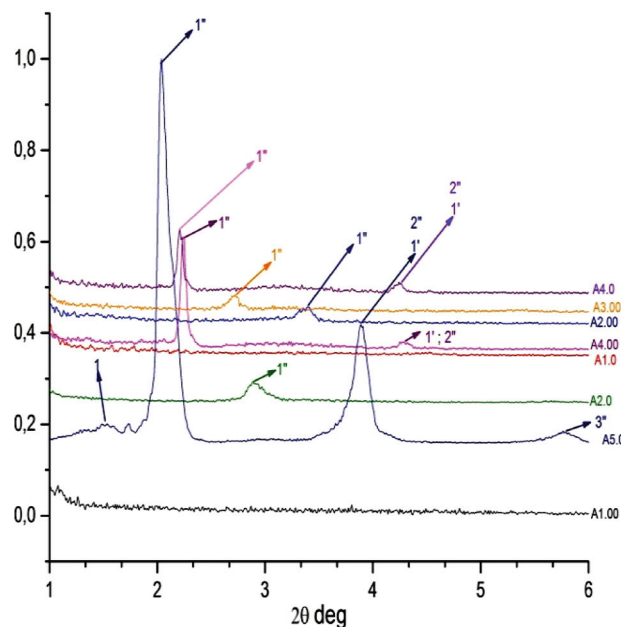


Рис. 3. Дифрактограммы образцов серии А $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{a-Si})_{40}$ в области малых углов 2θ
 [Fig. 3. Diffractograms of A-series samples $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{a-Si})_{40}$ in the region of small angles 2θ]

Таблица 4. Толщины бислоев, металлических слоев и прослоек (Å) по данным малоугловой дифракции в различных порядках отражения образцов серии А ($\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{a-Si}_{40}$)

[**Table 4.** Thicknesses of bilayers, metal layers and interlayers (Å) according to the data of small-angle diffraction in different reflection orders n of the A-series samples ($\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{a-Si}_{40}$)]

№ образца (номинальные толщины слой/ прослойка), Å [Sample No. (Nominal thicknesses metal layer / interlayer), Å]	№ пика	2θ , deg.	θ , deg.	d , Å ($n=1$)	d , Å ($n=2$)	d , Å ($n=3$)
A1.00(14/5)	1	1.07	0.535	82.46	164.92	247.39
A1.0(19 /10)	1	0.65	0.325	135.74	271.49	407.24
A2.00(21/22)	1	0.60	0.3	147.05	294.11	441.17
	2	3.40	1.7	25.95 (1")	51.91	77.86
A2.0(22/25)	1	2.94	1.47	30.05 (1")	60.03	90.04
A3.00(22/28)	1	0.50	0.25	176.47	352.94	529.41
	2	2.72	1.36	32.44 (1")	64.88	97.32
A4.00(23 /33)	1	0.67	0.335	131.69	263.39	395.08
	2	2.24	1.12	39.39(1")	78.78	118.18
	3	4.31	2.155	20.47(1')	40.95(2")	61.43
A4.0(23/41)	1	0.58	0.29	152.13	304.26	456.39
	2	0.82	0.41	107.60	215.21	322.81
	3	2.20	1.1	40.10(1")	80.21	120.32
	4	4.23	2.115	20.86(1')	41.72(2")	62.59
A5(18 /49)	1	0.58	0.29	152.13	304.26	456.39
	2	1.54	0.77	57.29(1)	114.59	171.89
	3	1.73	0.865	51.00	102.01	153.01
	4	2.03	1.015	43.46(1")	86.93	130.40
	5	3.91	1.955	22.57(1')	45.14(2")	67.71
	6	5.78	2.89	15.27	30.54	45.81(3")

ческих слоев и цифра с двумя штрихами – порядок отражения от границ прослоек.

Образец A4.0 дает 1 порядок отражения от границ Me слоев толщиной $d_1 \sim 21$ Å (номер линии 4(1')), 2 порядка отражений от границ прослоек толщиной $d_2 \sim 41$ Å (номера линий 3(1''), 4(2'')).

Образец A4.00 дает 1 порядок отражения от границ Me слоев толщиной $d_1 \sim 20$ Å (номер линии 3(1')), 2 порядка отражений от границ прослоек толщиной $d_2 \sim 40$ Å (номера линий 2(1''), 4(2'')).

Образец A3.00 дает 1 порядок отражений от границ прослоек толщиной $d_2 \sim 32$ Å (номер линии 2(1'')).

Образец A2.0 дает 1 порядок отражений от границ прослоек толщиной $d_2 \sim 30$ Å (номер линии 1(1'')).

Образец A2.00 дает 1 порядок отражений от границ прослоек толщиной $d_2 \sim 26$ Å (номер линии 2(1'')).

Таким образом, полученные результаты МУРД показывают, что только в образце A5(1.8 /4.9) с самой толстой прослойкой наблюдаются отражения всех трех типов: от металлических слоев, от прослоек и от бислоев. Затем в образцах A4.0(2.3 4.1)

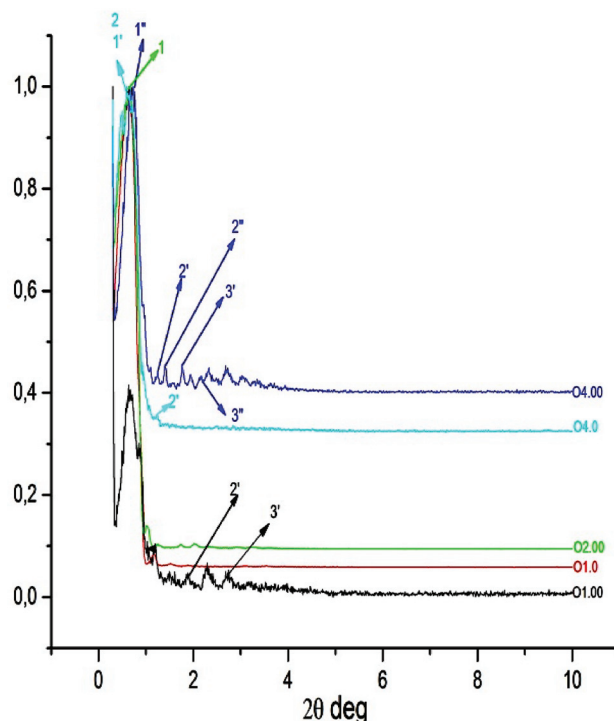


Рис. 4. Дифрактограммы образцов серии О ($\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{SiO}_2$)₃₂ в области малых углов 2θ

[**Fig. 4.** Diffractograms of O-series samples ($\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{SiO}_2$)₃₂ in the region of small angles 2θ]

Таблица 5. Толщины бислоев, металлических слоев и прослоек (Å) по данным малоугловой дифракции в различных порядках отражения образцов серии О (Co₄₅Fe₄₅Zr₁₀/SiO₂)₃₂

[Table 5. Thicknesses of bilayers, metal layers and interlayers (Å) according to the data of small-angle diffraction in different reflection orders *n* of the O-series samples (Co₄₅Fe₄₅Zr₁₀/SiO₂)₃₂]

№ образца (номинальные толщины слой/прослойка), Å [Sample No. (Nominal thicknesses metal layer / interlayer), Å]	№ пика	2θ, deg.	θ, deg.	<i>d</i> , Å (<i>n</i> =1)	<i>d</i> , Å (<i>n</i> =2)	<i>d</i> , Å (<i>n</i> =3)
О 1.00(100/5)	1	0.65	0.325	135.75	271.49	407.24
	2	1.20	0.6	73.53	147.06	220.59
	3	1.49	0.745	59.22	118,44 (2)	177.66
	4	1.85	0.925	47.69	95,39 (2')	143.09
	5	2.28	1.14	38.70	77.40	116.10 (3)
	6	2.72	1.36	32.44	64.88	97.32 (3')
О 1.0(117/5)	1	0.63	0.315	140.05	280.11	420.17
	2	1.16	0.58	76.06	152.13	228.19
О 2.00(121/25)	1	0.67	0.335	131.69 (1)	263.39	395.08
	2	1.01	0.505	87.36	152.13	262.08
О4.00(150/118)	1	0.73	0.365	120.87 (1'')	241.74	362.61
	2	1.26	0.63	70.03	140.05 (2')	210.08
	3	1.39	0.695	63.48	126.96 (2'')	190.44
	4	1.77	0.885	49.85	99.70	149.55 (3')
	5	1.94	0.97	45.48	90.96	136.45
	6	2.15	1.075	41.04	82.08	123.12 (3'')
	7	2.32	1.16	38.03	76.07	114.10
	8	2.72	1.36	32.44	64.88	97.32
	9	3.04	1.52	29.02	58.05	87.08
	10	3.34	1.67	26.42	52.84	79.26
О 4.0(150/120)	1	0.54	0.27	163.39	326.79	490.19
	2	0.60	0.3	147.05 (1')	294.11 (2)	441.17
	3	1.24	0.62	71.15	142.31 (2')	213.47

и А4.00(2.3 /3.3) исчезает отражение от бислоев. В образцах А3.00 и А2.00 с сопоставимыми по толщине металлическими слоями и прослойками наблюдается только один вид отражений, которые мы условно отнесли к прослойкам и обозначили цифрами с двумя штрихами.

И, наконец, в образцах А2 и А1 с самыми тонкими прослойками мы не получили сопоставимых отражений от слоев и прослоек из-за их перемешивания и образования преимущественно силицидных фаз *d*-металлов по данным ультрамягкой рентгеновской спектроскопии [8].

Результаты исследования методом МУРД МНС серии О (Co₄₅Fe₄₅Zr₁₀/SiO₂)₃₂, приведенные на рис. 4 и в табл. 5, показывают, что образец О4.0 дает 1 порядок отражений от бислоев толщиной ~ 294 Å (номер линии 2 (2)); 2 порядка отражения от границ металлических слоев толщиной *d*₁ ~ 142 Å (номера линий 2(1'), 3(2')).

Образец О4.00 дает 2 порядка отражения от границ металлосодержащих слоев толщиной *d*₁ ~ 145 Å (номера линий 2(1'), 4(3'')); и 3 порядка

отражений от границ прослоек *d*₂ ~ 125 Е (номера линий 1(1''), 3(2''), 6(3'')).

Образец О2.00 дает 1 порядок отражений от бислоев толщиной ~ 131 Е (номер линии 1 (1)).

Образец О1.00 дает 2 порядка отражения от бислоев толщиной ~ 120 Å и 2 порядка отражения от границ металлических слоев толщиной *d*₁ ~ 95 Å (номера линий 4(2'), 6(3')).

В отличие от серии А, в большинстве дифрактограмм серии О (Co₄₅Fe₄₅Zr₁₀/SiO₂)₃₂ с оксидными прослойками присутствуют отражения как от бислоев, так и от металлических слоев и прослоек (рис. 4 и табл. 5), что свидетельствует о сохранении границ раздела металлический слой/диэлектрическая прослойка в большинстве образцов серии О, за исключением образцов О1 с самыми тонкими прослойками.

В то же время полученные данные МУРД указывают на изменение номинальных толщин Ме слоев и неметаллических прослоек в результате межатомного взаимодействия на интерфейсах, которое может приводить к полному разрушению гра-

ниц раздела Ме слой/прослойка и «поглощению» самых тонких прослоек, как в образцах О1 и А1 и им подобных.

ВЫВОДЫ

- Методом ИК-спектроскопии подтверждено наличие межатомных связей Co-Fe и Fe-Zr в металлических гранулах и связей с кислородом компонент как металлических слоев Fe-O и Co-O, так неметаллических прослоек Si-O-Si и Si-O.

- ИК-мода металлической связи Co-Fe при $\sim 487 \text{ см}^{-1}$ особенно четко проявляется в образце О1 с исчезающе тонкими прослойками SiO₂.

- Малоугловая рентгеновская дифракция дает отражения трех типов (от бислоев, от металлических слоев и от прослоек) только в образцах с самыми толстыми прослойками. Образцы с самыми тонкими прослойками не дают сопоставимых отражений от слоев и прослоек из-за их перемешивания и образования пограничных оксидных и силицидных фаз *d*-металлов, окружающих металлические гранулы.

- Сопоставление результатов ИК-спектроскопии и МУРД свидетельствует об изменении номинальных толщин металлосодержащих слоев и неметаллических прослоек в результате межатомного взаимодействия на интерфейсах, которое может приводить к полному отсутствию границ раздела Ме слой/прослойка в МНС с самыми тонкими прослойками порядка $\sim 1 \text{ нм}$.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2017–2019 годы. Проект № 3.6263.2017/ВУ.

Результаты исследований получены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием ВГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Щекочихин А. В., Домашевская Э. П., Карпов С. И. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2006, т. 8, № 1, с. 64–66.
2. Щекочихин А. В., Домашевская Э. П., Карпов С. И., Стогней О. В. // *Вестник ВГУ, Серия: Физика, Математика*, 2008, № 1, с. 109–114.
3. Домашевская Э. П., Сторожилов С. А., Турищев С. Ю., Кашкаров В. М., Терехов В. А., Стогней О. В., Калинин Ю. Е., Ситников А. В., Молодцов С. Л. // *ФТТ*, 2008, т. 50, № 1, с. 135 – 141.
4. Домашевская Э. П., Сторожилов С. А., Турищев С. Ю., Кашкаров В. М., Терехов В. А., Стогней О. В., Калинин Ю. Е., Ситников А. В., Молодцов С. Л. // *Известия РАН, Сер. Физ.*, 2008, т. 72, № 4, с. 448–453.
5. Domashevskaya E. P., Storozhilov S. A., Turishchev S. Yu., Kashkarov V. M., Terekhov V. A., Stognej O. V., Kalinin Yu. E., Molodtsov S. L. // *J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2007, vol. 156–158, pp. 180–185.
6. Домашевская Э. П., Чернышев А. В., Турищев С. Ю., Калинин Ю. Е., Ситников А. В., Марченко Д. Е. // *ФТТ*, 2013, т. 55, № 6, с. 1202–1210.
7. Домашевская Э. П., Чернышев А. В., Турищев С. Ю., Калинин Ю. Е., Ситников А. В., Марченко Д. Е. // *ФТТ*, 2014, т. 56, № 11, с. 2219–2230.
8. Домашевская Э. П., Терехов В. А., Турищев С. Ю., Спирин Д. Е., Чернышев А. В., Калинин Ю. Е., Ситников А. В. // *ФТТ*, 2016, т. 58, № 5, с. 991–999.
9. Домашевская Э. П., Гуда А. А., Чернышев А. В., Ситников В. Г. // *ФТТ*, 2017, т. 59, № 2, с. 373–378.
10. Аронзон Б. А., Грановский А. Б., Давыдов А. Б., Докукин М. Е., Калинин Ю. Е., Николаев С. Н., Рыльков В. В., Ситников А. В., Тугушев В. В. // *ЖЭТФ*, 2006, т. 103, № 1, с. 127–130.
11. Стогней О. В., Калинин Ю. Е., Ситников А. В. // *Физика металлов и металловедение*, 2001, т. 91, № 1, с. 21–28.
12. Bouzourâa M. V., Rahmani M., Zaïbi M. A., Lorraine N., Hajji L., Oueslatihttps M. // hal.inria.fr/file/index/docid/840826/pp.1-16
13. Четверикова А. Г., Маряхина В. С. // *Вестник Оренбургского государственного университета*, 2015, т. 176, № 1, с. 250–255.
14. Паньков В. В., Ивановская М. И., Котиков Д. А. // *Химические проблемы создания новых материалов и технологии*. Сб. ст. под ред. Ивашкевича О.А. Минск, БГУ, 2008, вып. 3, с. 24–38.
15. Киосе Т. Л., Джига Т. А., Топоров А. М., Ракитська С. В. // *Вісник ОНУ, Хімія*, 2012, т. 17, № 1(41), с. 13–19.
16. Pérez Bernal M. E., Ruano Casero R. J., Rives V. // *Ceramics – Silikáty*, 2004, vol. 48, № 4, pp. 145–154.
17. Spring M., Higgiti C., Saunders D. // *National Gallery Technical Bulletin*, 2005, vol. 26, pp. 56–70.

INVESTIGATION OF INTERATOMIC INTERACTION IN MULTILAYER NANOSTRUCTURES $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{a-Si})_{40}$ AND $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{SiO}_2)_{32}$ BY METHODS OF IR SPECTROSCOPY AND SMALL ANGLE DIFFRACTION

© 2017 E. P. Domashevskaya, Chan Van Tu, A. V. Chernyshev, A. N. Lukin.

Voronezh State University, 1 Universitetskaya sq., 394018 Voronezh, Russia
e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Received 31.03.2017

Abstract. The aim of this work is to confirm the chemical bonds between the components of multilayer nanostructure (MLNS) by IR spectroscopy, the identification of the IR spectra in the MLNS $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{a-Si})_{40}$ and $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{SiO}_2)_{32}$ with the same metal layers and various interlayers-amorphous silicon or silicon dioxide and estimation of their thickness by the method of small-angle X-ray diffraction.

The presence of interatomic Co-Fe and Fe-Zr bonds in metallic granules and the bonds with oxygen of metal layers components Fe-O and Co-O and nonmetallic Si-O-Si and Si-O interlayers was confirmed by IR spectroscopy.

Small-angle x-ray diffraction produces reflections of three types (from bilayers, from metallic layers and from interlayers) only in samples with the thickest interlayers. Samples with the thinnest interlayers do not give comparable reflections from metal layers and interlayers due to their mixing with the formation of oxide and silicide phases of *d*-metals.

Keywords: IR spectroscopy, small-angle X-ray diffraction, multilayer nanostructures, metallic layers, nonmetallic interlayers.

ACKNOWLEDGEMENTS

The work was financially supported by the Ministry of Education and Science of Russia within the framework of the state task to universities in the field of scientific activity for 2017-2019. Project No. 3.6263.2017 / BV.

The research results were obtained with equipment of Voronezh State University Centre for Collective Use of Scientific Equipment.

REFERENCES

1. Shchekochikhin A. V., Domashevskaya E. P., Kar-pov S. I. *Condensed Matter and Interphases*, 2006, vol. 8, no. 1, p. 64–66. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_08_1_2006_013.pdf (in Russian)
2. Shchekochikhin A. V., Domashevskaya E. P., Kar-pov S. I., Stognej O. V. // *Bulletin of VSU, Series: Physics. Mathematics*, 2008, no. 1, pp. 109–114. Available at: <http://www.vestnik.vsu.ru/pdf/phymath/2008/01/schekochihin.pdf> (in Russian)
3. Domashevskaya E. P., Storozhilov S. A., Turi-shev S. Yu., Kashkarov V. M., Terekhov V. A., Stognej O. V., Kalinin Yu. E., Sitnikov A. V., Molodtsov S. L. *Phys. Solid State*, 2008, vol. 50, no. 1, pp. 139–145. DOI:10.1134/S1063783408010253
4. Domashevskaya E. P., Storozhilov S. A., Turi-shev S. Yu., Kashkarov V. M., Terekhov V. A., Stognej O. V., Kalinin Yu. E., Sitnikov A. V., Molodtsov S. L. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2008, vol. 72, no. 4, pp. 439–442. DOI: 10.3103/S1062873808040059
5. Domashevskaya E. P., Storozhilov S. A., Turi-shchev S. Yu., Kashkarov V. M., Terekhov V. A., Stognej O. V., Kalinin Yu. E., Molodtsov S. L. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2007, vol. 156–158, pp. 180–185. <http://doi.org/10.1016/j.el-spec.2006.11.035>
6. Domashevskaya E. P., Chernyshev A. V., Turi-shev S. Yu., Kalinin Yu. E., Sitnikov A. V., Marchenko D. E. *Phys. Solid State*, 2013, vol. 55, no. 6, p. 1294–1303. DOI:10.1134/S1063783413060097
7. Domashevskaya E. P., Chernyshev A. V., Turi-shev S. Yu., Kalinin Yu. E., Sitnikov A. V., Marchenko D. E. *Phys. Solid State*, 2014, vol. 56, no. 11, pp. 2294–2306. DOI:10.1134/S1063783414110067
8. Domashevskaya E. P., Terekhov V. A., Turi-shev S. Yu., Spirin D. E., Chernyshev A. V., Kalinin Yu. E., Sitnikov A. V. *Phys. Solid State*, 2016, vol. 58, no. 5, pp. 1024–1033. DOI:10.1134/S1063783416050061
9. Domashevskaya E. P., Guda A. A., Chernyshev A. V., Sitnikov V. G. *Phys. Solid State*, 2017, vol. 59, no. 2, pp. 385–391. DOI:10.1134/S1063783417020068
10. Aronzon B. A., Granovsky A. B., Davydov A. B., Dokukin M. E., Kalinin Yu. E., Nikolaev S. N., Rylkov V. V., Sitnikov A. V., Tugushev V. V. *J. Exp. Theor. Phys.*, 2006, vol. 103, no. 1, pp. 110–118. DOI:10.1134/S1063776106070120
11. Stognej O. V., Kalinin Yu. E., Sitnikov A. V. *The Physics of Metals and Metallography*, 2001, vol. 91, no. 1, p. 21–28.

12. Bouzourâa M. B., Rahmani M., Zaïbi M. A., Lorrain N., Hajji L., Oueslatihttps M. // hal.inria.fr/file/index/docid/840826//pp. 1–16.

13. Chetverikova A. G., Maryakhina V. S. *The Bulletin of the Orenburg State University*, 2015, vol. 176, no. 1, pp. 250–255.

14. Pankov V. V., Ivanovskaya M. I., Kotikov D. A. *Chemical Problems of Creating New Materials and*

Technology. Sat. Ed. by Ivashkevich O. A., Minsk, BSU Publ., 2008, iss. 3, pp. 24–38.

15. Kiose T. L., Dzhiga T. A., Toporov A. M., Rakitska S. V. *News of ONU*, Khimiya, 2012, vol. 17, no. 1 (41) pp. 13–19.

16. Pérez Bernal M. E., Ruano Casero R. J., Rives V. *Ceramics–Silikáty*, 2004, vol. 48, no. 4, pp. 145–154.

17. Spring M., Higgiti C., Saunders D. *National Gallery Technical Bulletin*, 2005, vol. 26, pp. 56–70.

Домашевская Эвелина Павловна – д. ф.-м. н., профессор, зав. кафедрой физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Чан Ван Ту – магистрант кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Чернышев Алексей Владиславович – аспирант кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Лукин Анатолий Николаевич – к. ф.-м. н., доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Domashevskaya Evelina P. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Head of Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208363; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Chan Van Tu – the competitor for science degree of Master Science, Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Chernyshev Alex V. – postgraduate student, Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Lukin Anatoly N. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associated Professor, Solid State Physics and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru