

УРАН “Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН”

На правах рукописи



Малыгин Денис Евгеньевич

**ФОРМИРОВАНИЕ СИЛИЦИДОВ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА НА ПОВЕРХНОСТИ  
ЧИСТОГО И ОКИСЛЕННОГО МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ**

Специальность 01.04.04 – Физическая электроника

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2009

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук “Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН”

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,  
Пронин Игорь Иванович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
профессор Рутьков Евгений Викторович,  
УРАН ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН

кандидат физико-математических наук,  
доцент Князев Сергей Александрович,  
ГУ Телекоммуникаций им. М.А. Бонч-Бруевича

Ведущая организация: Санкт-Петербургский Государственный Политехнический Университет

Защита состоится «19» марта 2009г. 14 часов. На заседании диссертационного совета Д 002.205.03 в Учреждении Российской академии наук Физико-техническом институте имени А.Ф. Иоффе РАН по адресу: 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая 26

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждения Российской академии наук Физико-техническом институте имени А.Ф. Иоффе РАН

Автореферат разослан « » февраля 2009 г.  
Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.205.03,  
кандидат физико-математических наук



Красильщиков А. М.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования.

Базовым материалом современной твердотельной электроники является кремний. Широкое применение в кремниевой технологии находят микроструктуры, созданные на основе тонких пленок силицидов переходных  $3d$  металлов. Особый интерес среди них вызывают силициды железа и кобальта, которые благодаря перспективности их практических приложений активно исследуются на протяжении двух последних десятилетий. Так, например, дисилицид кобальта уже используются в качестве межсоединений в сверхбольших интегральных схемах, а полупроводниковый дисилицид железа, имеющий ширину запрещенной зоны  $0,85$  эВ (что соответствует минимуму поглощения излучения оптическими волокнами) является перспективным материалом для оптоэлектроники. Мощный импульс исследованию силицидов железа дало создание магнитных гетероструктур на основе кремния и изучение механизма возникновения антиферромагнитной связи в трехслойных (Fe/Si/Fe) и многослойных структурах Fe/Si. В последние годы в связи с бурным развитием спинтроники много внимания уделяется сверхтонким слоям ферромагнитного силицида  $\text{FeSi}_3$ , представляющим интерес с точки зрения их использования для инжекции спин поляризованных электронов в полупроводники [1].

На поверхности кремния могут формироваться не только стабильные силициды железа и кобальта, но и метастабильные соединения (например,  $\text{FeSi}$  со структурой типа CsCl,  $\gamma\text{-FeSi}_2$  со структурой  $\text{CaF}_2$ ,  $\alpha\text{-FeSi}_2$  при температурах ниже  $1200$  К и др.). Образование метастабильных фаз обусловлено близостью постоянных их кристаллических решеток к решетке кремния. Поэтому из-за ориентирующего влияния подложки и кинетического фактора в тонких слоях энергетически более выгодным может оказаться формирование метастабильных соединений. Эти процессы очень сложны и представляют большой научный интерес, так как метастабильные фазы могут обладать необычными свойствами. Теории, позволяющей объяснить все многообразие фазовых переходов в рассматриваемых системах, пока не существует. Экспериментальные же результаты во многом не согласуются друг с другом. Поэтому проблема начальных стадий силицидообразования в системах Fe/Si и Co/Si до сих пор продолжает обсуждаться в литературе и требует проведения дальнейших исследований [2 – 5].

Одним из наиболее информативных и многообещающих для решения данной проблемы методов анализа поверхности является фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС) с использованием синхротронного излучения. К настоящему времени имеется несколько работ, в которых она применялась для исследования процессов формирования силицидов железа и кобальта на поверхности кремния [см., например, 6, 7]. Результаты проведенных исследований показали, что Si 2p спектр основных  $2p$ -электронов кремния очень чувствителен к фазовому составу формируемых пленок. Однако значения энергий связи, приводимые для одинаковых фаз в разных работах, сильно расходятся. Эти расхождения могут быть отчасти вызваны недостаточно высоким энергетическим разрешением использованных приборов. Как правило, оно составляло  $0,15 - 0,3$  эВ, что затрудняло разложение спектров на составляющие. Кроме того, определенную роль могло сыграть и использование в качестве подложек разных граней монокристаллического кремния. Однако оценить влияние этого фактора затруднительно, так как соответствующие данные для силицидов железа, сформированных в одинаковых экспериментальных условиях на разных гранях кремния, в литературе отсутствуют.

### Цель и задачи диссертационной работы.

Целью настоящей работы было восполнить имеющийся пробел знаний и изучить в одинаковых экспериментальных условиях методом ФЭС высокого энергетического раз-

решения начальные стадии формирования силицидов железа и кобальта на поверхности двух основных граней монокристаллического кремния – Si(100)2×1 и Si(111)7×7.

Для ее достижения были поставлены следующие задачи:

- Освоить метод ФЭС высокого энергетического разрешения (~ 0,1 эВ) и разработать методику разложения спектров остовных электронов на элементарные составляющие, в частности, соответствующие различным фазам силицидов.

- Разработать малогабаритные напылительные источники Fe и Co, пригодные для размещения в вакуумной камере экспериментальной станции Российско-Германского канала синхротронного излучения BESSY, и освоить методику формирования тонких пленок силицидов железа и кобальта методом твердофазной эпитаксии в условиях сверхвысокого вакуума.

- Получить в идентичных экспериментальных условиях комплекс данных по динамике изменения спектров Si 2p, Fe 3p, Co 3p электронов, а также электронов валентной зоны в ходе нанесения пленок металлов на реконструированные поверхности Si(100)2×1 и Si(111)7×7, а также при отжиге образцов с напыленными пленками до различных температур.

- Провести всесторонний анализ полученных данных, выявить закономерности процессов силицидообразования в исследованных системах и определить характерные энергии связи Si 2p электронов для различных силицидов железа и кобальта;

Поскольку рассматриваемые процессы очень чувствительны к состоянию поверхности кремния и наличию загрязнений (в частности, кислорода) была также поставлена задача выяснить, как влияет на их протекание тонкая окисная пленка SiO<sub>x</sub>, сформированная на поверхности кремния *in situ*.

### **Научная новизна работы.**

Впервые методом ФЭС высокого энергетического разрешения с использованием синхротронного излучения изучены начальные стадии процесса твердофазной эпитаксии силицидов железа и кобальта на реконструированных поверхностях Si(100)2×1 и Si(111)7×7, а также поверхности кремния, покрытой тонким (~ 0.5 нм) окисным слоем.

### **Научная и практическая значимость работы.**

- Установлены закономерности взаимодействия атомов железа и кобальта с поверхностью кремния при комнатной температуре в диапазоне доз нанесенного металла до 20 монослоев (МС). В частности, выявлены условия, когда атомы наносимого металла химически взаимодействуют с поверхностью монокристаллического кремния и когда осуществляется рост пленки металла.

- Определена последовательность формирования силицидных фаз в процессе отжига кристаллов, покрытых пленками железа разной толщины; найдены характерные температуры синтеза стабильных и метастабильных фаз силицидов железа и определены значения энергии связи Si 2p электронов в сформированных силицидах. Уточнена фазовая диаграмма системы Fe/Si(100)2×1.

- Обнаружен и исследован эффект проникновения атомов железа и кобальта при комнатной температуре под сверхтонкие пленки оксидов кремния, сформированные *in situ* на поверхности монокристаллического кремния.

Полученные результаты имеют и большое практическое значение, так как установленные значения энергий связи Si 2p электронов силицидов железа, важны для практических приложений метода фотоэлектронной спектроскопии остовных уровней. Обнаруженный эффект проникновения атомов железа и кобальта под окисный слой может быть

использован для улучшения морфологических характеристик сверхтонких слоев дисилицидов железа и кобальта, формируемых на поверхности кремния.

#### **Основные защищаемые положения:**

1. Разработка методики разложения спектров остовных электронов на составляющие и получение комплекса данных по энергиям связи Si 2*p* электронов для стабильных и метастабильных фаз силицидов железа.

2. Изучение особенностей взаимодействия атомов Fe с реконструированными поверхностями Si(100)2×1 и Si(111)7×7 при комнатной температуре, обуславливающих различия в закономерностях роста пленок железа нанометровой толщины на этих поверхностях.

3. Исследование последовательности фазовых превращений метастабильных силицидов железа в процессе отжига ультратонких (0,5 нм) пленок Fe, нанесенных на поверхность Si(100)2×1.

4. Обнаружение различной реакционной способности поверхности Si(100)2×1 к образованию силицидов железа и кобальта; формулировка более простого сценария твердофазного синтеза силицидов кобальта.

5. Обнаружение эффекта проникновения атомов железа и кобальта под субнанометровый окисный слой при их нанесении на поверхность окисленного кремния и протекания твердофазной реакции силицидообразования под окисным слоем.

#### **Апробация результатов работы.**

Основные результаты работы были представлены и обсуждались на XXXV–XXXVII Международных конференциях по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (Москва, 2005 – 2007), V и VI Национальных конференциях по применению Рентгеновского, Синхротронного излучений, Нейтронов и Электронов для исследования материалов (РСНЭ, Москва, 2005, 2007), IV Республиканской конференции по физической электронике (UzPES-4, Ташкент, 2005), X Международной конференции по формированию полупроводниковых интерфейсов (ICFSI-10, Экс-Прованс, Франция, 2005), XXIII Международной научной конференции по поверхности (ECOSS-23, Берлин, 2005), III Всероссийской конференции (с международным участием) Химия поверхности и нанотехнология (Хилово, Псковская обл., 2006), Всероссийской межвузовской научно-технической конференции студентов и аспирантов XXXV неделя науки СПбГПУ (Санкт-Петербург, 2006), VIII и IX Всероссийских молодежных конференциях по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике (СПб, 2006, 2007).

#### **Публикации.**

По теме диссертации опубликованы 24 печатные работы, в том числе 8 статей в реферируемых журналах.

#### **Структура и объем диссертации.**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитированной литературы. Общий объем диссертации составляет 147 стр., включая 64 рисунка, а также список литературы из 108 наименований.

#### **КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.**

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы, её научная новизна и практическая значимость, основные положения, выносимые на защиту, а также приведены сведения об апробации работы, объеме и структуре диссертации.

**Первая глава** носит обзорный характер и раскрывает современное состояние проблемы, которой посвящена диссертация. В первом параграфе главы приведены основные сведения, касающиеся строения и свойств стабильных и метастабильных фаз силицидов железа и кобальта.

Во втором параграфе подробно рассмотрены и проанализированы литературные данные по начальным стадиям формирования силицидов железа на монокристаллическом кремнии методом твердофазной эпитаксии. Рассмотрены особенности взаимодействия атомов железа с поверхностями Si(100)2×1 и Si(111)7×7 при комнатной температуре. Отмечено наличие разногласий в результатах разных авторов, касающихся химического взаимодействия наносимых атомов металла с кремниевой подложкой. Далее приведены экспериментальные данные по твердофазному синтезу силицидов железа в процессе отжига образцов с нанесенными на их поверхность пленками железа. Из них следует, что закономерности силицидообразования зависят от толщины нанесенной пленки. При покрытиях более 30 монослоев, как правило, происходит последовательное формирование трех стабильных силицидов железа – Fe<sub>3</sub>Si, ε-FeSi и β-FeSi<sub>2</sub>. В то же время в области покрытий менее 5 МС в сходных экспериментальных условиях наблюдалось формирование как стабильных, так и метастабильных фаз.

В следующем параграфе представлены результаты аналогичных исследований для силицидов кобальта. При отжиге образцов, покрытых толстыми пленками кобальта, также как в случае системы Fe/Si, наблюдается формирование трех стабильных силицидов кобальта (Co<sub>2</sub>Si, CoSi, CoSi<sub>2</sub>). Однако при покрытиях менее 10 МС первые две фазы не образуются, а сразу же синтезируется дисилицид кобальта.

В четвертом параграфе рассмотрены особенности роста дисилицида кобальта на окисленном кремнии. Отмечено, что присутствие на поверхности монокристаллического кремния тонкой окисной пленки может приводить к улучшению морфологических свойств пленок дисилицида кобальта. Однако механизм этого явления не установлен.

В заключительном параграфе проанализированы причины имеющихся в литературе разногласий по рассмотренной проблеме и сформулированы цель и задачи настоящего исследования.

**Во второй главе** описана методика и техника эксперимента. Первый ее параграф посвящен методу ФЭС остовных уровней высокого энергетического разрешения. Рассмотрены физические основы метода, его возможности и ограничения, а также технические требования к источникам электромагнитного излучения и электронным спектрометрам. Особое внимание уделено проблеме анализа формы линии Si 2*p* спектров.

В следующем разделе описано устройство экспериментальной установки и методика проведения экспериментов. Основные измерения проводились на Российско-Германском канале синхротронного излучения на накопительном кольце BESSY (г. Берлин). Сверхвысоковакуумная экспериментальная установка, подключенная к источнику синхротронного излучения, включала в себя камеру подготовки образцов и аналитическую камеру. Обе они имели безмасляные системы откачки, позволявшие получать предельный вакуум 10<sup>-8</sup> Па. Камера подготовки образцов была оснащена оборудованием для наблюдения картин дифракции медленных электронов, кварцевыми микровесами для определения толщин наносимых пленок, системой напуска газов и манипулятором с четырьмя степенями свободы, на котором устанавливался держатель для крепления четырех образцов. Последние представляли собой пластинки монокристаллического кремния КЭФ-1 размером 4×20×0,3 мм<sup>3</sup>. Точность выведения граней Si(100) и Si(111) составляла 0,1°. Перед установкой в вакуумную камеру они проходили стандартную процедуру очистки и пассивации по методу Шираки. Окончательная очистка их поверхности проводилась после достижения рабочего вакуума 2 × 10<sup>-8</sup> Па. Для получения атомно-чистой поверхности образцы подвергались кратковременному (порядка 10 секунд) прогреву до температуры 1500 К и далее - медленному охлаждению до комнатной температуры.

При исследовании тройных систем с участием кислорода окисление поверхности

монокристаллов кремния проводилось как при комнатной, так и повышенной (780 К) температуре путем экспозиции в атмосфере кислорода при давлении  $\sim 10^{-5}$  Па.

Измерения спектров проводились с помощью фотоэлектронного спектрометра CLAM-4, полное энергетическое разрешение которого (с учетом разрешения монохроматора синхротронного излучения) обычно составляло  $\sim 0,1$  эВ. Регистрировались фотоэлектроны, вылетающие в конусе, ориентированном вдоль нормали к поверхности. Основные измерения проводились при энергии фотонов  $h\nu = (130 - 135)$  эВ, которая соответствует области наибольшей поверхностной чувствительности при возбуждении остовных Si 2*p* электронов. В ряде случаев для облегчения интерпретации спектров снимались также объемно-чувствительные спектры при  $h\nu = 112$  эВ.

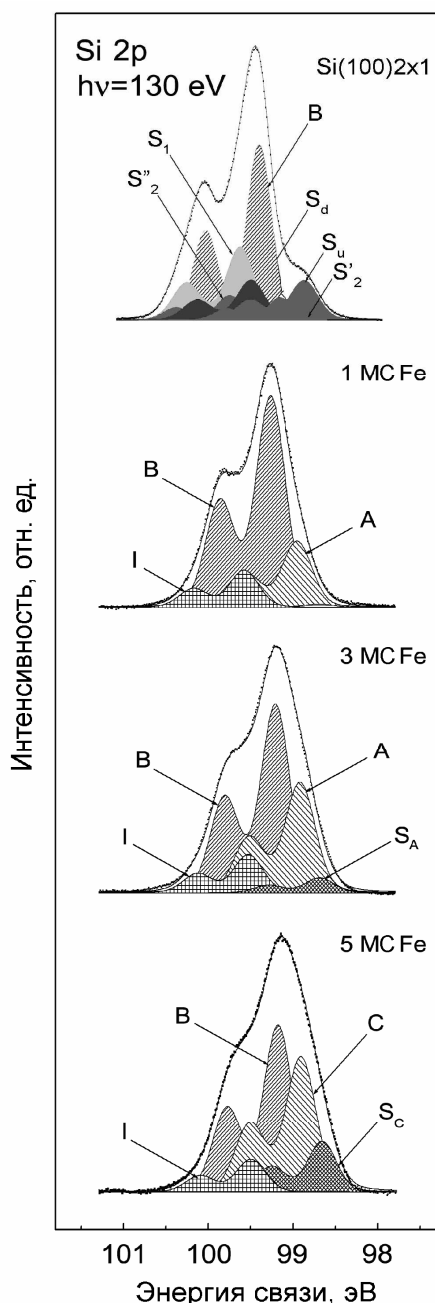
Напыление металлов на поверхность подложки проводилось при комнатной температуре из тщательно обезгаженных и прокалброванных источников железа и кобальта, смонтированных на фланцах CF 35. Скорость нанесения покрытий в стандартном режиме составляла 1 МС/мин. При этом за один монослой принималось количество атомов, соответствующее их концентрации либо на Si(100) поверхности, либо на Si(111) поверхности. Все измерения фотоэлектронных спектров проводились при комнатной температуре в вакууме не хуже, чем  $1.2 \times 10^{-8}$  Па.

В третьем параграфе главы описана методика обработки экспериментальных данных, а также математического моделирования полученных спектров (разложения их на составляющие). При анализе спектров из них предварительно вычитался фон, создаваемый, во-первых, более быстрыми фотоэлектронами, потерявшими часть своей энергии при выходе из кристалла (а также возбужденными ими вторичными электронами), и, во-вторых, - самими возбужденными фотоэлектронами, испытавшими незначительные потери энергии. Первая составляющая фона экстраполировалась с помощью полиномов, а вторая – методом Ширли.

Спектры остовных 2*p* электронов кремния раскладывались на объемные и поверхностные спин-орбитальные дублеты с расщеплением 2*p*<sub>3/2</sub> и 2*p*<sub>1/2</sub>-подуровней, равным 0,61 эВ. Все эти составляющие описывались Voigt-функциями, представляющими собой свертки функций Лоренца и Гаусса. В качестве исходных данных задавалось количество мод в спектре, значения их энергетических сдвигов и полуширины Voigt-функций. Предварительные значения этих параметров выбирались исходя из имеющихся литературных данных, либо на основе визуального анализа измеренных спектров. Далее производилось суммирование выбранных функций и сравнение полученного результата с экспериментом. При этом для достижения наилучшей аппроксимации экспериментальных кривых варьировались интенсивности мод и соответствующие им ширины распределений Гаусса. Процедуры вычитания фона и разложения спектров на составляющие осуществлялись с помощью оригинальных программ, разработанных автором.

**В третьей главе** представлены результаты исследования начальных стадий формирования силицидов железа и кобальта на поверхности монокристаллического кремния. Основными источниками информации являлись спектры фотовозбужденных Si 2*p* и Fe 3*p* остовных электронов, а также спектры фотовозбужденных валентных электронов.

В первом параграфе описаны результаты экспериментов по исследованию системы Fe/Si(100)2x1. Сначала рассмотрено взаимодействие атомов Fe с поверхностью Si(100)2x1, находящейся при комнатной температуре. Типичные Si 2*p* спектры, полученные для чистой реконструированной поверхности Si(100)2x1 и после нанесения на нее возрастающих доз Fe представлены на Рис. 1. Спектр исходной поверхности кремния хорошо согласуется с литературными данными. Он состоит из объемной моды В (99,4 эВ) и пяти поверхностных мод, обусловленных верхними и нижними атомами ассиметричных димеров (*S<sub>u</sub>* и *S<sub>d</sub>*), атомами первого (*S<sub>1</sub>*) и второго (*S<sub>2</sub>* и *S<sub>2</sub>'*) монослоев. Нанесение первого монослоя железа приводит к исчезновению поверхностных мод подложки, сдвигу объемной моды В кремния в сторону меньших энергий связи электронов на  $\sim 0,2$  эВ, обусловленному загибом зон кремния вверх, и к появлению новых составляющих спектра. Уве-



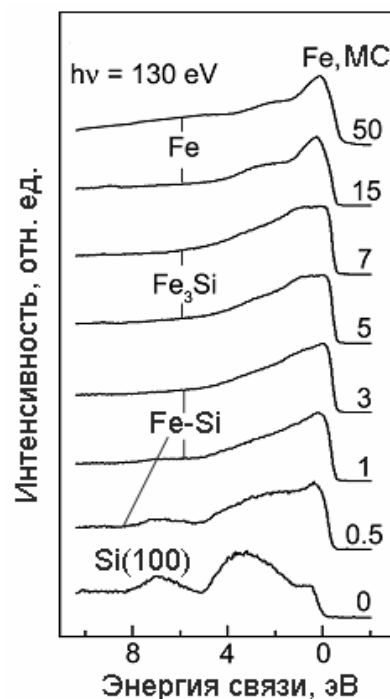
**Рис. 1.** Спектры Si 2p электронов, измеренные после нанесения тонких пленок железа на поверхность Si(100)2x1.

рост этого силицида. Последующее нанесение металла (15 МС и 50 МС) вновь меняет спектр валентной зоны, который приобретает вид, типичный для образцов массивного железа, демонстрируя рост пленки Fe. Напыление 50 МС Fe приводит также к формированию линии Fe 3p, характерной для массивного железа, а, кроме того, к полному затуханию линии Si 2p. Таким образом, химическое взаимодействие между атомами Fe и Si обнаруживается только после нанесения критической дозы металла, равной ~5 МС, и проявляется в формировании силицида Fe<sub>3</sub>Si, рост которого наблюдается до 8 МС.

личение дозы напыления до 3 МС приводит к заметному усилению моды A (98,91 эВ), которая соответствует новой фазе, формирующейся на поверхности образца.

Обращение к спектрам валентных электронов (Рис. 2) показывает, что при нанесении первых трех МС Fe наблюдается затухание особенностей, обусловленных подложкой, и формирование четкого максимума вблизи уровня Ферми, типичного для твердого раствора Fe-Si. Это свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия между атомами железа и кремния и позволяет полагать, что рассмотренная выше мода A спектра соответствует атомам кремния, растворенным в железе. Имеющаяся в Si 2p спектре небольшая мода S<sub>d</sub>, сдвинутая относительно моды A на 0,28 эВ в область меньших энергий связи, является поверхностной составляющей фазы твердого раствора. Наконец, слабая мода I при энергии 99,52 эВ, связана с атомами кремния, находящимися в области межфазовой границы твердого раствора Fe-Si и кремния. Нанесение на поверхность образца пяти монослоев Fe приводит к резкому изменению спектра валентной зоны. Вместо максимума вблизи уровня Ферми возникает новый широкий максимум с почти плоской вершиной, который типичен для богатого железом силицида Fe<sub>3</sub>Si. Это свидетельствует о возникновении данной силицидной фазы, которой в Si 2p спектре соответствует мода C. Отрицательные энергетические сдвиги мод A и C относительно моды B объемного кремния объясняются усилением роли межатомной релаксации, так как сформированные фазы, в отличие от кремния, обладают металлическими свойствами.

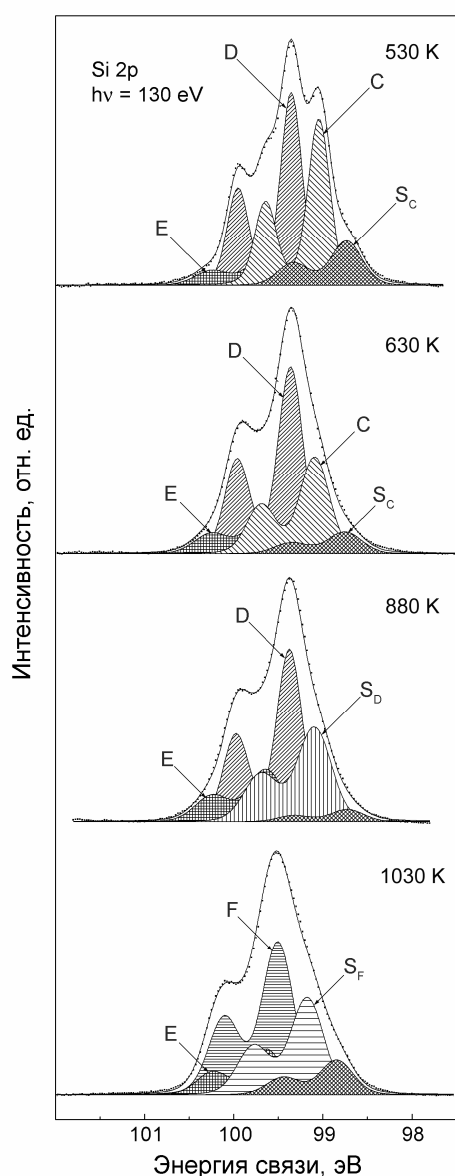
Характерная для Fe<sub>3</sub>Si форма максимума валентных электронов сохраняется при увеличении дозы Fe, по крайней мере, до семи МС, что указывает на дальнейший



**Рис. 2.** Спектры валентных электронов, измеренные после нанесения тонких пленок железа на поверхность Si(100)2x1.



Во второй части параграфа приведены сведения, касающиеся твердофазного синтеза силицидов железа в процессе отжига кристаллов, на поверхность которых были нанесены достаточно толстые пленки Fe (50 МС). Изменение химического состава приповерхностной области образца, обусловленное термостимулированной реакцией силицидообразования, было обнаружено после отжига до температуры 530 К, когда резко изменился вид спектра валентных электронов, и появились пики кремния. При этом форма линии Si 2*p* спектра оказалась достаточно сложной (см. Рис. 3), что свидетельствует о присутствии в спектре нескольких мод. Основной вклад в спектр, измеренный после отжига образца до 530 К, дают две моды – *C'* и *D* с энергиями связи 99,04 эВ и 99,38 эВ. Интенсивность моды *C'* убывает с дальнейшим ростом температуры отжига. Эта компонента исчезает после прогрева до 880 К, и доминирующей в спектре становится мода *D*. Такая динамика изменения мод позволяет, в соответствии с литературными данными, отождествить моду *C'* с силицидом Fe<sub>3</sub>Si, а моду *D* – с моносилицидом ε-FeSi. При этом, в отличие от аморфного Fe<sub>3</sub>Si, образующегося при комнатной температуре, силицид Fe<sub>3</sub>Si, формирующийся в процессе отжига, является поликристаллическим, и энергия связи компоненты *C'* оказывается несколько выше, чем моды *C*.



**Рис. 3.** Si 2*p* спектры, измеренные после отжига образца, покрытого пленкой железа толщиной 50 монослоев.

Следующая стадия твердофазной реакции атомов железа и кремния наблюдалась при повышении температуры отжига до 1030 К, когда исчезли моды *D* и *S<sub>D</sub>* силицида ε-FeSi и появилась новая пара мод *F* и *S<sub>F</sub>* с энергиями связи 99,5 и 99,17 эВ. Обнаруженные одновременно изменения в спектре валентной зоны, состоящие в исчезновении ступеньки на уровне Ферми и возникновении нового максимума, типичного для дисилицида железа β-FeSi<sub>2</sub>, свидетельствуют о формировании данного соединения. Высокая интенсивность его поверхностной составляющей *S<sub>F</sub>* указывает на сегрегацию кремния на поверхности образца. Таким образом, анализ спектров Si 2*p* электронов и спектров валентной зоны позволил выявить формирование трех стабильных фаз силицидов железа – Fe<sub>3</sub>Si, ε-FeSi и β-FeSi<sub>2</sub>, и определить энергии связи их Si 2*p* электронов. Результаты, полученные при отжиге образца с 15 МС Fe, принципиально не отличаются от описанных выше. В этом случае также наблюдалось формирование трех стабильных фаз силицидов железа. Однако температуры их образования оказались несколько ниже. Заметим, что до нашей работы наименьшее покрытие Fe, при котором наблюдалось формирование трех стабильных фаз силицидов железа, составляло 30 МС.

Полученные в результате проведения данных экспериментов энергии связи Si 2*p* электронов для стабильных силицидов железа, а также для твердого раствора Fe-Si и аморфного силицида Fe<sub>3</sub>Si приведены в Таблице 1. Кроме того, в таблицу включены представленные ниже данные для метастабильных силицидов железа.

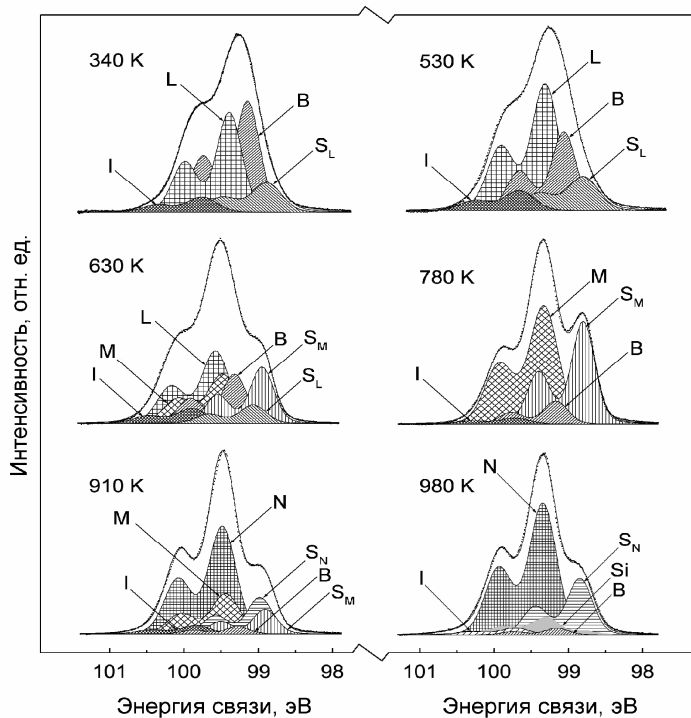
Обращает на себя внимание возрастание энергии связи Si 2*p* электронов у стабильных силицидов с увеличением содержания в них кремния. Учитывая, что в

ряду  $\text{Fe}_3\text{Si} \rightarrow \varepsilon\text{-FeSi} \rightarrow \beta\text{-FeSi}_2$  происходит переход от металла к полупроводнику, природу этих энергетических сдвигов целесообразно связать с релаксационными процессами.

**Таблица 1.**

Силицид	Fe-Si	$\text{Fe}_3\text{Si}$ аморф	$\text{Fe}_3\text{Si}$ крист.	$\varepsilon\text{-FeSi}$	$\beta\text{-FeSi}_2$	FeSi (CsCl)	$\gamma\text{-FeSi}_2$	$\alpha\text{-FeSi}_2$
Полуширина, эВ	0,35	0,4	0,38	0,37	0,37	0,36	0,38	0,37
Энергия связи, эВ	98,91	98,93	99,05	99,36	99,49	99,44	99,33	99,38

Последняя часть первого параграфа главы посвящена исследованию процесса твердофазного синтеза силицидов железа при отжиге кристаллов кремния со сверхтонкими пленками Fe (5 МС). Исходные спектры Si 2p и валентных электронов данного образца приведены на Рис. 1 и Рис. 2, а Si 2p спектры, снятые в процессе отжига образца и результаты их разложения на составляющие иллюстрирует Рис. 4. Первая стадия протекания твердофазной реакции в этом случае наблюдалась уже после прогрева образца до температуры 340 К и проявлялась в ослаблении моды B, исчезновении моды  $\text{Fe}_3\text{Si}$  и в появлении новой моды L с энергией связи 99,44 эВ, не соответствующей ни одной из мод стабильных фаз силицидов железа.



**Рис. 4.** Результаты разложения на составляющие Si 2p спектров, измеренных после отжига образца с 5 монослоями железа.

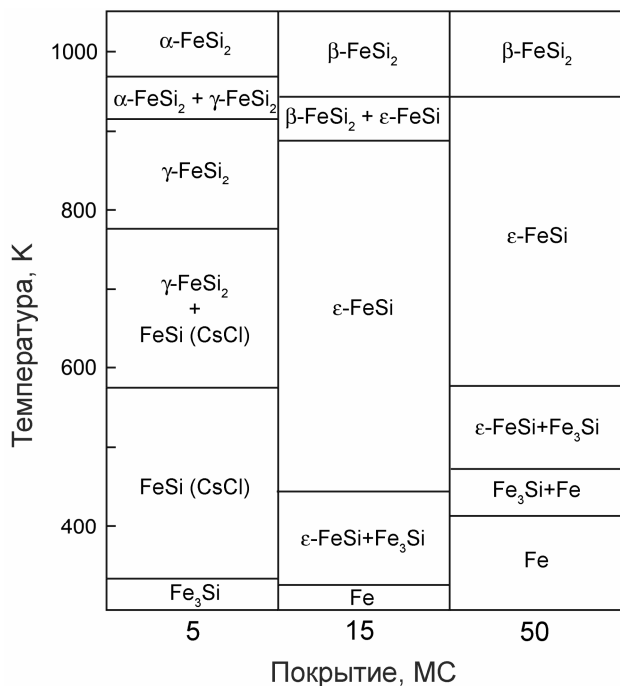
Вторая мода  $S_L$  является поверхностной составляющей моды L. При повышении температуры отжига до 410 К интенсивность моды L усиливается, а при дальнейшем прогреве до 530 К Si 2p спектр остается практически неизменным, демонстрируя постоянство элементного состава анализируемого приповерхностного слоя, соответствующего новой фазе кремния. Спектр валентных электронов меняется строго синхронно с Si 2p спектром. Сильно изменивший свою форму после отжига до 340 К, он также почти не меняется в диапазоне температур 410 – 530 К. Его вид не соответствует спектрам валентной зоны стабильных силицидов железа, а типичен для силицида FeSi со структурой типа CsCl, свидетельствуя о трансформации  $\text{Fe}_3\text{Si}$  в эту метастабильную фазу силицида железа.

Следующий этап твердофазной реакции был обнаружен после отжига образца до температуры 630 К, когда в Si 2p спектре заметно ослабела мода L и появились моды M и  $S_M$  с энергиями 99,33 эВ и 98,80 эВ, представляющие собой объемную и поверхностную составляющие нового силицида. С дальнейшим повышением температуры эти изменения нарастали и при 780 К моды метастабильного силицида FeSi с CsCl структурой перестали наблюдаться, а моды M и  $S_M$  стали доминирующими в спектре. В диапазоне температур 639 К – 790 К спектр валентной зоны наиболее близок к спектру метастабильного силицида  $\gamma\text{-FeSi}_2$ . Поэтому синтезированный в данных условиях силицид железа может быть отождествлен с метастабильной фазой  $\gamma\text{-FeSi}_2$ .

Последняя стадия процесса наблюдалась при отжиге образца до температуры 910 К, когда в Si 2p спектре было обнаружено резкое падение интенсивности моды  $\gamma\text{-FeSi}_2$  а за-

тем и полное ее исчезновение при нагреве образца до 980 К. Одновременно возникли новые составляющие спектра  $N$  и  $S_N$ , которые соответствуют метастабильному силициду  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>, покрытому слоем сегрегированного кремния. Таким образом, при отжиге образца, покрытого сверхтонкой пленкой железа, происходит формирование только метастабильных силицидов железа. Определенные для них энергии связи Si 2*p* остовных электронов различаются между собой заметно меньше, чем в случае стабильных фаз, и все имеют положительные энергетические сдвиги относительно моды объемного кремния.

Вся совокупность результатов, полученных для системы Fe/Si(100)2×1, обобщена на Рис. 5 в виде фазовой диаграммы, построенной для трех толщин пленок железа.

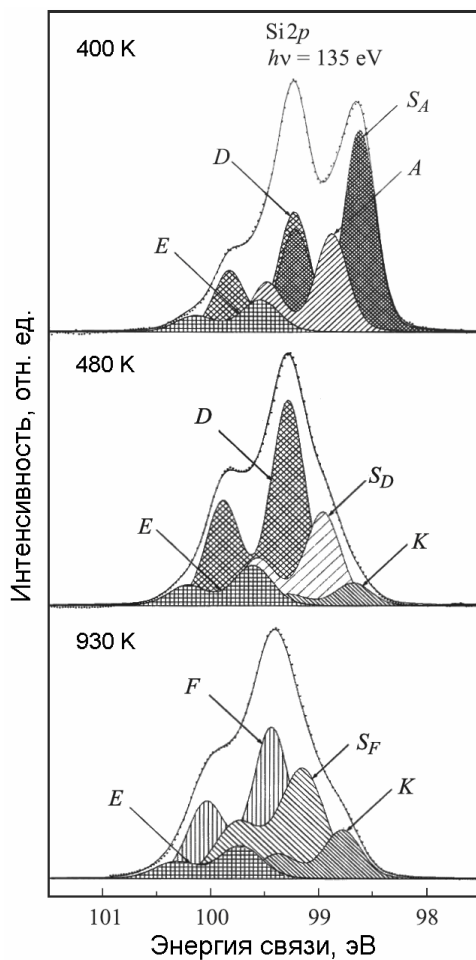


**Рис. 5.** Участки фазовой диаграммы системы Fe/Si(100)2×1, полученные для покрытий 5, 15 и 50 монослоев.

стабильного моносилцида FeSi со структурой типа CsCl (мода  $L$ ). При дальнейшем росте дозы Fe до 8 МС на этом слое растет пленка твердого раствора Fe-Si с сегрегированным кремнием, а при больших покрытиях наблюдается формирование пленки Fe.

Таким образом, нанесение атомов железа на поверхность Si(111)7×7, находящуюся при комнатной температуре, приводит не к формированию богатого железом силицида Fe<sub>3</sub>Si, как в случае системы Fe/Si(100)2×1, а к образованию тонкого слоя метастабильного силицида FeSi с CsCl структурой, на котором в дальнейшем растет пленка твердого раствора Fe-Si, а затем – слой железа.

Далее рассмотрены результаты, полученные на втором этапе твердофазной эпитаксии силицидов железа на поверхности Si(111)7×7 при отжиге образца, на поверхность которого было нанесено 27 МС Fe. Результаты анализа Si 2*p* спектров, полученных на разных стадиях реакции силицидообразования при отжиге системы до различных температур, показаны на Рис. 6. Из приведенных данных, а также результатов измерения спектров валентной зоны следует, что специфический вид Si 2*p* линии, наблюдавшейся после отжига образца до температуры 400 К, обусловлен образованием в его приповерхностной области слоя твердого раствора Fe-S (мода  $A$ ), покрытой сегрегированным кремнием (мода  $S_A$ ). Причем, интенсивность моды  $S_A$  примерно в два раза превышает интенсивность компоненты самого раствора, что свидетельствует о сравнительно небольшой его толщине. Непосредственно под пленкой раствора возникает слой стабильного моносилцида  $\epsilon$ -FeSi. Основным аргументом в пользу его формирования служит присутствие в спектре



**Рис. 6.** Si 2p спектры, измеренные после отжига образца Si(111)7×7, на поверхность которого было нанесено 27 монослоев железа.

МС) приводит к исчезновению из спектра компонент асимметричных димеров, что свидетельствует об утрате поверхностью ее реконструкции. Увеличение покрытия до 2,5 МС сопровождается появлением в спектре новой моды с отрицательным энергетическим сдвигом, равным  $-0,3$  эВ, соответствующей твердому раствору Co-Si. Дальнейшее напыление кобальта в диапазоне до шести монослоев приводит к росту пленки твердого раствора Co-Si.

Далее рассмотрены результаты, относящиеся ко второму этапу твердофазной эпителизации дисилицида кобальта. Представлены, в частности, данные для случая, когда на поверхность кремния было нанесено шесть монослоев кобальта. Отжиг образца до температуры 550 К привел к ослаблению мод объемного кремния и твердого раствора, а также к появлению новой моды с положительным энергетическим сдвигом  $0,3$  эВ. Согласно литературным данным эта мода соответствует стабильному дисилициду кобальта со структурой типа  $\text{CaF}_2$ . Дальнейшее повышение температуры отжига до 630 К сопровождается полным исчезновением моды твердого раствора и усилением компоненты  $\text{CoSi}_2$ , которая становится доминирующей. О формировании этого соединения свидетельствует также характерное изменение вида спектра валентных электронов (Рис. 7). Три характерные особенности плотности электронных состояний валентной зоны этого соединения обозначены на рисунке стрелками.

Повышение температуры отжига образца до 880 К вновь изменяет вид спектров. Наблюдается ослабление моды дисилицида кобальта, усиливается объемная мода кремния и вновь обнаруживаются поверхностные моды  $S_u$  и  $S_d$  асимметричных димеров реконструи-

еще одной новой моды  $D$  ( $99,3$  эВ), энергетическое положение которой хорошо согласуется с энергией связи Si 2p электронов в этом силициде (см. Таблицу 1).

Повышение температуры отжига до 480 К приводит к почти полному исчезновению мод твердого раствора и сегрегированного кремния. Основной компонентой анализируемой приповерхностной области становится фаза  $\epsilon\text{-FeSi}$ . Последняя стадия термостимулированной реакции силицидообразования была зарегистрирована после достижения температуры 930 К. Анализ измеренного Si 2p спектра (см. Рис. 6) показал, что вместо мод  $D$  и  $S_D$  в нем появились компоненты –  $F$  и  $S_F$  с энергиями связи  $99,45$  эВ и  $99,15$  эВ, практически совпадающими с таковыми для объемной и поверхностной мод фазы  $\beta\text{-FeSi}_2$ . Спектр электронов валентной зоны в этом случае также хорошо соответствует литературным данным по  $\beta\text{-FeSi}_2$ .

В заключение параграфа отмечается, что, в данной системе, в отличие от случая Fe/Si(100), богатый железом силицид  $\text{Fe}_3\text{Si}$  не образуется и при отжиге образца, покрытого достаточно толстым (27 МС) слоем железа.

Последний параграф третьей главы посвящен изучению процессов формирования силицидов кобальта на поверхности Si(100)2×1. Анализ Si 2p спектров, измеренных после нанесения возрастающих доз Co на данную поверхность, показывает, что напыление субмонослойной пленки кобальта ( $0,6$

рованной поверхности Si(100)2×1. Все это свидетельствует о появлении на поверхности образца оголенных участков подложки.

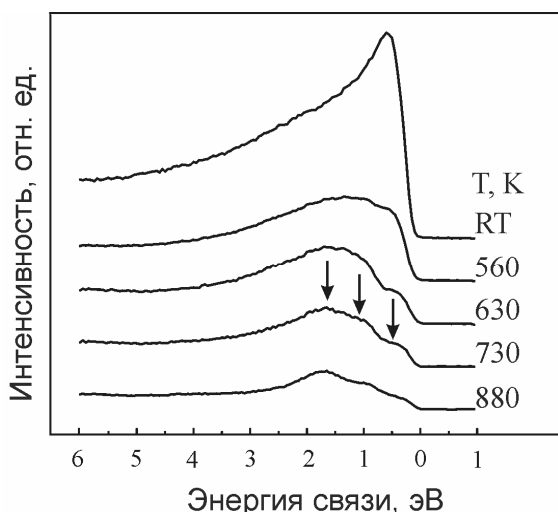


Рис. 7. Спектры валентной зоны, измеренные после отжига образца Si(100), покрытого Co толщиной 6 монослоев.

**Четвертая глава** работы посвящена исследованию процессов формирования силицидов кобальта и железа на поверхности окисленного кремния. Так как структура и стехиометрия окисного слоя, возникающего на ранних стадиях окисления монокристаллического кремния, до настоящего времени надежно не установлены, проблема его формирования продолжает обсуждаться в литературе. Поэтому первой задачей при изучении процессов силицидообразования на окисленном кремнии было исследовать методом фотоэлектронной спектроскопии сверхтонкий окисный слой, образующийся на поверхности Si(100)2×1 при экспозиции ее в кислороде. Этот вопрос и рассмотрен в первом параграфе главы.

Таким образом, система Co/Si(100)2×1 является существенно более простой по сравнению с системой Fe/Si(100)2×1. В режиме твердофазной эпитаксии при отжиге образца в ней сразу же возникает стабильный дисилицид кобальта, а силициды Co<sub>2</sub>Si и CoSi не формируются. Не образуются также и метастабильные силициды кобальта. По-видимому, такой характер силицидообразования связан с близостью постоянных решеток Si и CoSi<sub>2</sub>, и сходством их кристаллических структур.

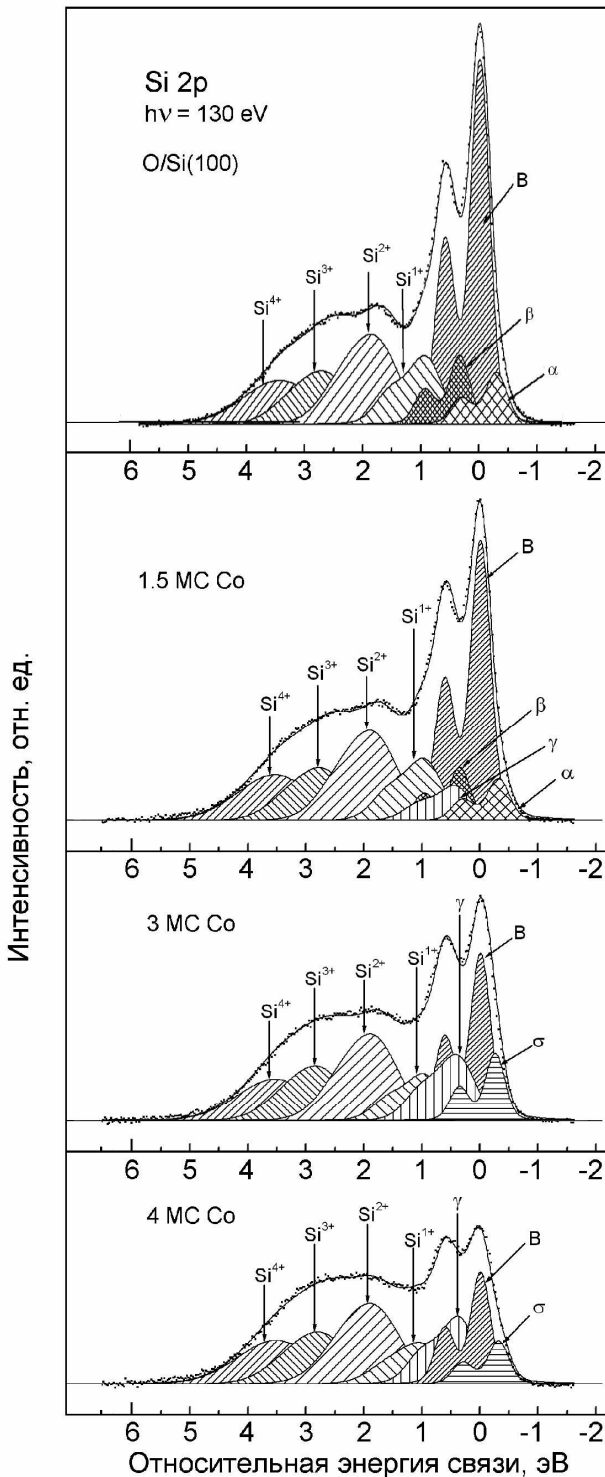
Межфазовая граница Co/Si(100)2×1 является, кроме того, менее реакционно-способной, чем интерфейс Fe/Si(100)2×1. Термостимулированные процессы силицидообразования протекают в ней при существенно более высоких температурах.

Таблица 2.

Мода	Bulk	Si <sup>1+</sup>	Si <sup>2+</sup>	Si <sup>3+</sup>	Si <sup>4+</sup>	α	β
Отн. эн. связи, эВ	0	0,94	1,73	2,52	3,31	0,35	-0,32
Полуширина, эВ	0,35	0,6	0,8	0,85	1,08	0,44	0,57

Типичный Si 2p спектр поверхности Si(100)2×1, окисленной *in situ* при комнатной температуре до состояния насыщения, и результаты разложения его на составляющие показаны на Рис. 8. Видно, что в результате окисления из спектра исчезает ступенька на правом склоне пика 2p<sub>3/2</sub>, обусловленная верхними атомами димеров реконструированной поверхности Si(100)2×1, т.е. реконструкция поверхности утрачивается. Главные же изменения состоят в появлении четырех новых мод окисленного кремния, характеризующихся значительными (до 4 эВ) положительными энергетическими сдвигами относительно линии чистого кремния. Они обусловлены окисными фазами SiO<sub>x</sub>, в которых валентность атомов кремния варьируется от +1 до +4 и определяется числом атомов кислорода, с которыми взаимодействует атом кремния. Параметры окисных мод приведены в таблице 2, и они хорошо согласуются с имеющимися литературными данными. Кроме объемного дублета кремния и четырех окисных мод в спектре присутствуют еще две более слабые моды α и β. Подобные составляющие были обнаружены в ряде работ последних лет и соответствуют атомам кремния, находящимся в области межфазовой границы SiO<sub>x</sub>/Si. Оценка толщины сформированного окисного слоя показала, что его толщина составляет 4 Å.

Следующий параграф главы IV посвящен изучению процессов формирования дисилицида кобальта на поверхности окисленного кремния. Примеры Si 2p спектров, снятых при нанесении различных доз кобальта (1,5 МС, 3 МС и 4 МС) на поверхность окисленного кремния приведены на Рис. 8. Анализ полученных данных показывает, что окисные моды спектра при нанесении первых монослоев металла практически не меняются. Вместе с тем в области линий чистого кремния, наблюдается сильное падение интенсивности всего 2p дублета и, кроме того, происходит выравнивание интенсивностей максимумов, расположенных в области 2p<sub>3/2</sub> и 2p<sub>1/2</sub> подуровней. Такая динамика изменения Si 2p спектра свидетельствует о том, что наносимые на окисленную поверхность образца атомы кобальта не остаются на ней, а проникают под сформированный окисный слой. Действительно, если бы этого не происходило, то растущая на поверхности пленка кобальта также экранировала бы и моды окисного слоя, что не наблюдается на эксперименте.



**Рис. 8.** Si 2p спектры, измеренные после окисления Si(100)2x1 и последующего нанесения Co, а также результаты их разложения на составляющие.

В пользу правильности сделанного предположения свидетельствует и то, что интенсивность линии Co 3p, хотя и увеличивается с ростом дозы нанесенного металла, однако остается заметно ниже уровня сигнала, наблюдавшегося при напылении тех же количеств адсорбата на эталонную вольфрамовую ленту. Предложенную модель также подтверждают и уточняют результаты разложения Si 2p спектров на составляющие, приведенные на Рис. 8. Видно, что напыление 1,5 МС кобальта приводит к падению интенсивности объемной моды B кремния, заметному уменьшению интерфейсных мод  $\alpha$  и  $\beta$  и появлению новой моды  $\gamma$  с положительным энергетическим сдвигом, равным  $\sim 0,4$  эВ. Ослабление мод  $\alpha$  и  $\beta$  непосредственно свидетельствует об изменениях, происходящих в области межфазовой границы SiO<sub>x</sub>/Si. Об этом же говорит и формирование новой интерфейсной моды  $\gamma$  кремния, свойства которой определяются тремя компонентами – атомами Co, Si и O. То, что нанесение данной дозы кобальта не приводит к полному затуханию мод  $\alpha$  и  $\beta$  показывает, что новая фаза, формирующаяся в области межфазовой границы, растет островками.

При нанесении трех монослоев кобальта моды  $\alpha$  и  $\beta$  уже не наблюдаются, а интенсивность составляющей  $\gamma$  заметно возрастает. Это свидетельствует о том, что новая межфазовая граница в данной системе уже сформировалась. Кроме того, возникает еще одна новая мода  $\sigma$  с отрицательным энергетическим сдвигом 0,3 эВ, соответствующая моде твердого раствора Co-Si, формирующей

При нанесении трех монослоев кобальта моды  $\alpha$  и  $\beta$  уже не наблюдаются, а интенсивность составляющей  $\gamma$  заметно возрастает. Это свидетельствует о том, что новая межфазовая граница в данной системе уже сформировалась. Кроме того, возникает еще одна новая мода  $\sigma$  с отрицательным энергетическим сдвигом 0,3 эВ, соответствующая моде твердого раствора Co-Si, формирующей



щегося при напылении кобальта на чистую поверхность Si(100)2×1. В данных условиях его формирование происходит под окисным слоем SiO<sub>x</sub>. Проникновение атомов Co под окисный слой, по-видимому, связано с его дефектностью.

Далее рассмотрены термостимулированные реакции силицидообразования, протекающие при отжиге окисленного образца кремния, на поверхность которого была нанесена пленка кобальта толщиной 8 МС. Результаты анализа Si 2*p* спектров, измеренных после отжига образца до различных температур, показывают, что реакция в данной системе начинается при достижении температуры, равной ~520 К. В этом случае так же, как и в случае чистого кремния в Si 2*p* спектре возникает мода дисилицида кобальта. Ее интенсивность возрастает с повышением температуры отжига, и при 850 К она становится доминирующей в спектре. Что касается окисных мод, то отжиг образца приводит к заметному перераспределению их интенсивностей. При этом основным эффектом состоит в усилении мод Si<sup>4+</sup> и Si<sup>3+</sup>. В целом же интенсивность этой части Si 2*p* спектра меняется незначительно.

Таким образом, полученные результаты непосредственно показывают, что в тройной системе Co/SiO<sub>x</sub>/Si(100) процесс силицидообразования протекает под слоем SiO<sub>x</sub>. Тонкий окисный слой, сформированный на поверхности Si(100)2×1, пространственно ограничивает область протекания реакции силицидообразования и препятствует атомным перестройкам, ухудшающим морфологию силицидной пленки, формируемой на поверхности чистого кремния. В этом, по-видимому, и состоит положительная роль предварительного окисления поверхности монокристаллического кремния.

В третьем параграфе главы рассмотрено формирование силицидов железа на поверхности окисленного кремния. Отмечено, что процессы, протекающие при нанесении атомов железа на поверхность Si(100)2×1 при комнатной температуре, в значительной степени аналогичны рассмотренным выше для системы Co/SiO<sub>x</sub>/Si(100)2×1. Показано, в частности, что на начальной стадии напыления (до 5 МС) атомы железа не остаются на поверхности образца, а проникают под окисный слой. Как и ранее, в Si 2*p* спектрах появляются моды тройной интерфейсной фазы Fe-Si-O и твердого раствора Fe-Si. Большое сходство наблюдается и в эволюции спектров валентной зоны. Таким образом, результаты, полученные на первом этапе твердофазной эпитаксии, свидетельствуют об общности эффекта проникновения атомов двух 3*d*-металлов (Co и Fe) под окисный слой SiO<sub>x</sub> при нанесении их на поверхность окисленного кремния.

В заключительной части данного раздела описаны результаты исследования процессов твердофазного синтеза силицидов железа, протекающих при отжиге образцов, покрытых пленкой железа толщиной 4 МС. Так же, как и при исследовании двойной системы Fe/Si, имеется строгая корреляция в изменениях Si 2*p* спектров и спектров валентной зоны. Отмечено, что первый же низкотемпературный отжиг образца до 340 К приводит к трансформации значительной части твердого раствора Fe-Si в метастабильный силицид FeSi со структурой типа CsCl, который продолжает расти при дальнейшем повышении температуры. Следующая стадия силицидообразования была обнаружена после достижения температуры 630 К, когда в приповерхностной области образца появилась полупроводниковая фаза β-FeSi<sub>2</sub>. Она полностью вытесняет метастабильный моносилицид железа при температурах выше 700 К. Отмечено также, что в процессе отжига образца происходит перестройка и самого окисного слоя кремния.

## Основные результаты и выводы.

1. Разработана методика разложения спектров фотовозбужденных основных электронов кремния на объемные и поверхностные моды, аппроксимируемые сверткой функций Лоренца и Гаусса. Проанализированы экспериментальные данные, полученные на разных стадиях твердофазного синтеза силицидов железа и кобальта, и определены энер-

гии связи Si 2*p* электронов для ряда стабильных и метастабильных фаз силицидов железа. Установлено, что для стабильных фаз значения энергии связи возрастают с увеличением содержания кремния в силициде, и эта зависимость обусловлена ослаблением релаксационных процессов в акте фотоэмиссии.

2. Изучено взаимодействие атомов железа с двумя основными поверхностями монокристаллического кремния – Si(100)2×1 и Si(111)7×7, находящимися при комнатной температуре. Показано, что если атомы Fe, нанесенные на поверхность Si(111)7×7, сразу же вступают с ней в химическое взаимодействие, которое приводит к образованию метастабильной фазы FeSi со структурой типа CsCl, то на поверхности Si(100)2×1 в тех же условиях формируется твердый раствор Fe-Si, а стабильная фаза Fe<sub>3</sub>Si образуется лишь после нанесения критической дозы Fe, равной ~5 МС.

3. Исследованы закономерности фазовых превращений силицидов железа, протекающих при отжиге тонких (менее 50 МС) пленок Fe, нанесенных на поверхность Si(100)2×1, и выявлена их зависимость от толщины исходного слоя металла. Обнаружено, что в случае сверхтонких пленок (5 МС) происходит последовательное формирование трех метастабильных фаз силицидов железа – FeSi со структурой типа CsCl, γ-FeSi<sub>2</sub> и α-FeSi<sub>2</sub>. Для пленок железа толщиной 15 МС обнаружено последовательное формирование трех стабильных силицидов железа – Fe<sub>3</sub>Si, ε-FeSi и β-FeSi<sub>2</sub>.

4. Показано, что межфазовая граница Co/Si(100)2×1 является менее реакционно-способной, чем интерфейс Fe/Si(100)2×1, поскольку, во-первых, при комнатной температуре на ней не образуются силициды кобальта, а, во-вторых, термостимулированная реакция силицидообразования начинается при существенно более высокой температуре (~550 К), чем в системе Fe/Si (380 К). При этом сценарий твердофазной реакции в системе Co/Si(100)2×1 более прост по сравнению со случаем железа, и ее результатом является образование соединения CoSi<sub>2</sub> со структурой типа CaF<sub>2</sub>.

5. Обнаружен эффект проникновения атомов железа и кобальта, наносимых при комнатной температуре на окисленную *in situ* поверхность Si(100)2×1, под субнанометровый окисный слой SiO<sub>x</sub>. Показано, что результатом этого процесса является формирование интерфейсной трехкомпонентной фазы (металл-кремний-кислород) и твердого раствора металл-кремний. Установлено, что термостимулированные реакции силицидообразования в системах Fe/SiO<sub>x</sub>/Si(100)2×1 и Co/SiO<sub>x</sub>/Si(100)2×1 протекают под сформированным окисным слоем.

#### Список цитированной литературы

1. J. Hafner, S. Spisak // Phys. Rev. B, 2007, V. 75, p. 195411.
2. R. Tsushima, Y. Michishita, S. Fujii, H. Okado, K. Umezawa, Y. Maeda, Y. Terai, K. Oura, M. Katayama // Surf. Sci., 2005, V. 579, p. 73
3. M.V. Ivanchenko, E.A. Borisenko, V.G. Kotlyar, O.A. Utas, A.V. Zotov, A.A. Saranin, V.V. Ustinov, N.I. Solin, L.N. Romashev, V.G. Lifshits // Surf. Sci., 2006, V. 600, p. 2623.
4. K. Kataoka, K. Hattori, Y. Miyatake, and H. Diamon // Phys. Rev. B, 2006, V. 74, p. 155406.
5. Н.И. Плюснин, В.М. Ильященко, С.В. Крылов, С.А. Китань // Письма в ЖТФ, 2007, Т. 33, с. 79.
6. J. M. Gallego, J. M. Garcia, J. Alvarez, and R. Miranda // Phys. Rev. B, 1992, V. 46, p. 13339.
7. M. Probst, R. Denecke, C. Whelan, M. Kinne, D. Borgmann and H.-P. Steinruck // Surface and Interface Analysis, 2002, V. 34, p. 744.

#### Список публикаций по теме диссертации

1. М.В.Гомоюнова, И.И.Пронин, Н.Р.Галль, Д.Е.Малыгин, С.Л.Молодцов, Д.В.Вялых. Взаимодействие атомов кобальта с окисленной поверхностью Si(100)2×1. ФТТ, 2005, Т. 47, №10, с. 1901 – 1906.



2. М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин, Д.Е. Малыгин, С.М. Соловьев, Д.В. Вялых, С.Л.Молодцов. Взаимодействие атомов железа с поверхностью Si(100)2×1. ЖТФ, 2005, Т. 75, №9, с.106 – 110.
3. М.В. Гомоюнова, Д.Е. Малыгин, И.И. Пронин. Формирование сверхтонких слоев силицидов железа на поверхности монокристаллического кремния. ФТТ, 2006, Т. 48, №10, с. 1898 – 1902.
4. М.В. Гомоюнова, Д.Е. Малыгин, И.И. Пронин. Взаимодействие атомов железа с поверхностью окисленного кремния. ЖТФ, 2006, Т. 76, №9, с.136 – 139.
5. M.V.Gomoyunova, I.I.Pronin, D.E.Malygin, N.R.Gall, D.V.Vyalikh, S.L.Molodtsov. Photoemission study of cobalt interaction with the oxidized Si(100)2×1 surface. Surf. Sci., 2006, V. 600, p. 2449 – 2456.
6. А.С.Ворончихин, М.В.Гомоюнова, Д.Е.Малыгин, И.И.Пронин. Формирование интерфейсных фаз силицидов железа на поверхности окисленного кремния в режиме твердофазной эпитаксии. ЖТФ, 2007, Т. 77, №. 12, с. 55 – 60.
7. M.V. Gomoyunova, I.I. Pronin, D.E. Malygin, A.S. Voronchihin, D.V. Vyalikh, S.L. Molodtsov. Initial stages of iron silicide formation on the Si(100)2×1 surface. Surf. Sci., 2007, V. 601, p. 5069 – 5076.
8. М.В.Гомоюнова, Д.Е.Малыгин, И.И.Пронин. Процессы силицидообразования в системе Fe/Si(111)7×7. ФТТ, 2008, Т. 50, №. 8, с. 1518 – 1523.
9. M.V.Gomoyunova, I.I.Pronin, D.E.Malygin, S.M.Soloviev, D.V.Vyalikh, S.L.Molodtsov. Interaction of Fe atoms with Si(100)2×1 surface. BESSY–Annual Reports 2004, p. 161–162
10. M.V. Gomoyunova, I.I. Pronin, D.E. Malygin, A.S. Voronchihin, D.V. Vyalikh, S.L. Molodtsov. The initial stages of oxide-mediated growth of iron silicides on silicon. BESSY – Annual Reports 2006, p. 417 – 418.
11. М.В. Гомоюнова, И. И. Пронин, Д.Е. Малыгин. Взаимодействие атомов железа с чистой и окисленной поверхностью Si(100)2×1. Тезисы докладов XXXV Международной конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, Москва 31 мая – 2 июня 2005 г., с.117.
12. М.В. Гомоюнова, И.И.Пронин, Д.Е.Малыгин. Низкоразмерные структуры на основе кобальта и железа, сформированные на монокристаллическом кремнии. IV Республиканская конференция по физической электронике (UzPEC-4), Ташкент, 2 – 4 ноября 2005 г. Тезисы докладов, с.24.
13. I.I. Pronin, M.V. Gomoyunova, D.E. Malygin, D.V. Vyalikh, S.L. Molodtsov. The initial stages of Co/SiO<sub>x</sub>/Si(100) interface formation. 10th International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces (ICFSI-10) Aix-en-Provence, France, July 3 – 8, 2005. Abstracts, PI-19.
14. I.I. Pronin, A.D. Bouravlev, M.V. Gomoyunova, D.E. Malygin, D.V. Vyalikh, S.L. Molodtsov. High-resolution photoemission study of Fe/Si(100)2×1 and Fe/SiO<sub>x</sub>/Si(100)2×1 systems. 23<sup>rd</sup> International Conference on Surface Science, Berlin, Germany, 4 – 9 September 2005, Abstracts, p. 332.
15. И.И. Пронин, М.В. Гомоюнова, Д.Е.Малыгин. Рост нанометровых пленок силицидов железа и кобальта на поверхности монокристаллического кремния. V Национальная конференция по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования наноматериалов и наносистем. Москва, 14 – 19 ноября 2005. Тезисы докладов, с. 249.
16. М. В. Гомоюнова, И. И. Пронин, Д. Е. Малыгин. Твердофазный синтез силицидов железа в системе Fe/Si(100)2×1. Тезисы докладов XXXVI Международной конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, Москва 30 мая – 1 июня 2006 г., с.34.
17. И.И. Пронин, М.В. Гомоюнова, Д.Е. Малыгин. Синтез и исследование низкоразмерных структур 3d-металлов (Fe, Co) на чистой и окисленной поверхности кремния. Тезисы докладов Третьей Всероссийской конференции (с международным участием) "Химия

- поверхности и нанотехнология", Хилово (Псковская обл.) 24 сентября – 1 октября 2006 г., с.91.
18. Д.Е. Малыгин, А.С. Ворончихин, И.И. Пронин. Рост сверхтонких слоев железа и силицидов железа на поверхности монокристаллического кремния. Тезисы докладов Восьмой всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике. Санкт-Петербург, 4 – 8 декабря 2006 г., СПб, изд. Политехнического университета, с. 21.
  19. А.С. Ворончихин, Д.Е. Малыгин, И.И. Пронин. Начальные стадии формирования силицидов железа на поверхности Si(100)2×1. Материалы Всероссийской межвузовской научно-технической конференции студентов и аспирантов. XXXV неделя науки СПбГПУ 2006 г. Часть VI. СПб, Изд. Политехнического университета, 2007, с. 151.
  20. А.С. Ворончихин, М.В. Гомоюнова, Д.Е. Малыгин, И.И. Пронин. Электронное строение сверхтонких слоев стабильных и метастабильных силицидов железа, сформированных на поверхности кремния. Тезисы докладов XXXVII Международной конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, Москва 29 – 31 мая 2007 г., с. 66.
  21. М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин, А.С. Ворончихин, Д.Е. Малыгин. Формирование метастабильных интерфейсных фаз силицидов железа на монокристаллическом кремнии. Тезисы докладов VI Национальной конференции по применению Рентгеновского, Синхротронного излучений, Нейтронов и Электронов для исследования материалов (РСНЭ-2007). Москва, Институт кристаллографии РАН, 12 – 17 ноября 2007 г., с. 199.
  22. И.И. Пронин, М.В. Гомоюнова, А.С. Ворончихин, Д.Е. Малыгин. Электронное строение и магнитные свойства сверхтонких слоев силицидов железа, сформированных на поверхности кремния. Тезисы докладов VI Национальной конференции по применению Рентгеновского, Синхротронного излучений, Нейтронов и Электронов для исследования материалов (РСНЭ-2007). Москва, Институт кристаллографии РАН, 12 – 17 ноября 2007 г., с. 326.
  23. М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин, А.С. Ворончихин, Д.Е. Малыгин. Формирование низкоразмерных структур на основе железа на поверхности чистого и окисленного кремния. Тезисы докладов конференции Наноразмерные системы: строение – свойства – технологии (НАНСИС-2007). Киев, 21 – 23 ноября 2007 г., с. 115.
  24. Д.Е. Малыгин, А.С. Ворончихин, И.И. Пронин. Начальные стадии роста силицидов железа на реконструированной поверхности кремния Si(111)7×7. Тезисы докладов девятой всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике. СПб, 3 – 7 декабря 2007 г., с. 23.