

05:06

Стабилизация орторомбической фазы NiF_2 в эпитаксиальных гетероструктурах на подложках $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$

© А.Г. Банщикова, К.В. Кошмак, А.В. Крупин, Н.С. Соколов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: andy@fl.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 31 марта 2012 г.

Впервые методом молекулярно-лучевой эпитаксии выращены эпитаксиальные слои NiF_2 на подложках $\text{CaF}_2(111)/\text{Si}(111)$. Методами дифракции быстрых электронов и рентгеновской дифрактометрии установлено, что слои кристаллизовались в метастабильной орторомбической фазе и были определены эпитаксиальные соотношения на гетерогранице $\text{NiF}_2/\text{CaF}_2$: $(100)_{\text{NiF}_2} \parallel (111)_{\text{CaF}_2}$, $[001]_{\text{NiF}_2} \parallel [1\bar{1}0]_{\text{CaF}_2}$.

Фундаментальным препятствием в разработке и получении новых материалов и структур для сверхплотной магнитной записи является суперпарамагнитный предел. Для его преодоления недавно было предложено использовать гетероструктуры ферромагнетик (ФМ)–антиферромагнетик (АФМ) и наблюдаемый в них эффект обменного смещения [1]. Хотя этот эффект широко используется в головках чтения жестких дисков современных компьютеров, его механизмы недостаточно поняты. В этом отношении изучение гетероструктур ФМ — дифторид подгруппы железа привлекательно из-за относительной простоты магнитной структуры этих фторидов. Объемные кристаллы фторидов Co, Ni, Mn и Fe при нормальных условиях имеют тетрагональную кристаллическую структуру типа рутила (TiO_2). Среди них особый интерес представляет NiF_2 из-за отличной от других фторидов магнитной структуры [2]. В работе [3] в гетероструктурах Co– NiF_2 обнаружен эффект обменного смещения и заметное увеличение T_N — температуры перехода АФМ для пленок NiF_2 толщиной 40–60 nm. Эти пленки имели тетрагональную структуру с параметрами решетки $a = b = 4.651\text{Å}$ и $c = 3.084\text{Å}$ [4] при комнатной температуре. Кроме того, известно, что при высоких давлениях и температурах происходит трансформация из рутиловой фазы

в метастабильную орторомбическую кристаллическую структуру типа CaCl_2 с параметрами решетки $a = 4.560 \text{ \AA}$, $b = 4.770 \text{ \AA}$, $c = 3.065 \text{ \AA}$ [5]. В работах [6,7] в эпитаксиальных слоях MnF_2 толщиной до $1 \mu\text{m}$, выращенных на подложках кремния, наблюдалась стабилизация орторомбической фазы. Однако вопрос о возможности гетероэпитаксиальной стабилизации метастабильной фазы фторида никеля оставался открытым. В данной работе были выполнены эксперименты по изучению процессов эпитаксиального роста слоев NiF_2 на подложках $\text{Si}(111)$ при различных условиях. С помощью методов дифракции быстрых электронов (ДБЭ) и высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии была изучена их кристаллическая структура.

Гетероструктуры выращивались на установке молекулярно-лучевой эпитаксии. Прямоугольные подложки размером $22 \times 14 \times 0.4 \text{ mm}$ нарезались из ориентированных пластин кремния. Подложки проходили предварительную химическую обработку по методу Шираки. Защитный окисный слой удалялся при температуре 1200°C в условиях сверхвысокого вакуума $\sim 10^{-8} \text{ Pa}$, в результате чего эпитаксиальный рост выполнялся на атомно-чистой поверхности $\text{Si}(111)$. На поверхности кремния при температуре 700°C выращивался буферный слой CaF_2 толщиной 100 nm .

Эпитаксиальные слои NiF_2 выращивались при температурах и скоростях роста в диапазонах $350\text{--}450^\circ\text{C}$ и $1\text{--}5 \text{ nm/min}$ соответственно. В процессе роста для контроля кристаллического качества буферного слоя и пленки NiF_2 поэтапно снимались *in situ* картины дифракции быстрых электронов с энергией 15 keV . После вынесения готовой структуры на атмосферу производились измерения топографии поверхности методом атомно-силовой микроскопии. Были выращены структуры с толщинами слоев NiF_2 от 100 до 900 nm , что позволило применить методы рентгеновской дифрактометрии. Рентгеноструктурные измерения выполнялись *ex situ* на двухкристальном высокоразрешающем (не хуже 10 arcsecond) рентгеновском дифрактометре ATX-G (Rigaku Co) с использованием $\text{Ge}(220)$ монохроматора и с длиной волны $\text{CuK}\alpha$. Кривые отражения $\theta\text{--}2\theta$ измерялись в симметричной брэгговской геометрии в диапазоне углов θ от 10° до 60° .

На рис. 1 представлена картина ДБЭ, наблюдавшаяся после выращивания 100 nm слоя NiF_2 при температуре 350°C при азимуте электронного луча, параллельном направлению $[1\bar{1}0]$ буферного слоя CaF_2 (111). На картине видны четкие дифракционные рефлексы, указывающие на

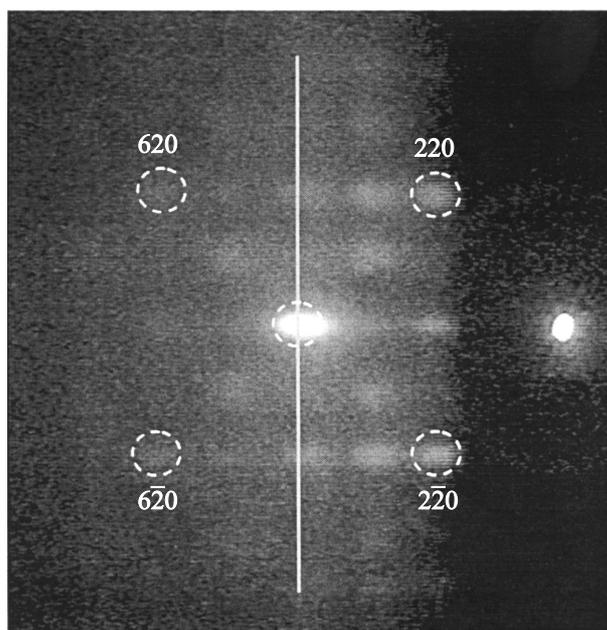


Рис. 1. Картина ДБЭ от слоя NiF₂ (100 nm при 350°C) в азимуте, когда луч параллелен [110]_{CaF₂}.

наличие эпитаксиального роста NiF₂. Проиндексированными кружками на рисунке показаны расчетные положения рефлексов орторомбической фазы от слоев NiF₂ в ориентации, когда направление [001] параллельно электронному лучу. Хорошее соответствие наблюдаемой и расчетной картин позволяет сделать вывод о том, что направление [001] кристаллической решетки NiF₂ лежит параллельно падающему электронному лучу, т. е. перпендикулярно плоскости рисунка.

На рис. 2, *a* показано распределение интенсивности дифракции вдоль линии, проходящей через рефлекс (400)_{NiF₂} в направлении [010], представленной на рис. 1. Кроме наиболее интенсивного центрального пика 400 наблюдаются отчетливые боковые максимумы, соответствующие рефлексам 420 и 420-бар, а также более слабые особенности, обусловленные наличием рефлексов 410 и 410-бар. Сопоставление наблюдаемой

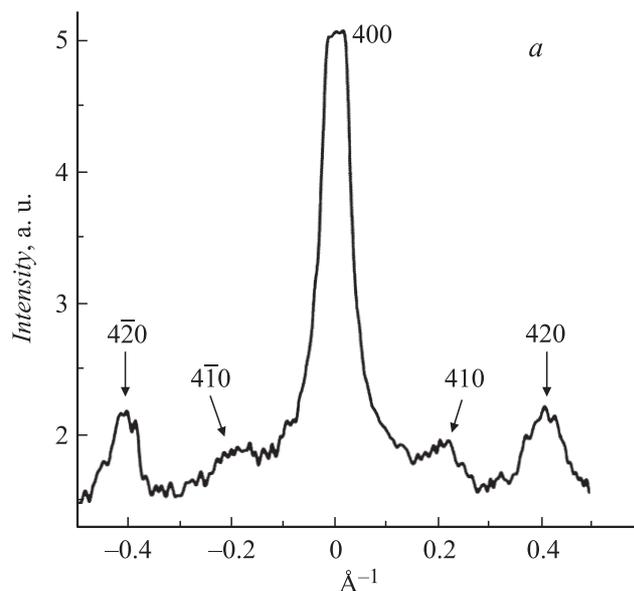


Рис. 2. Распределение интенсивностей электронной дифракции в области рефлекса 400: *a* — вдоль [010] и *b* — вдоль [001] с азимутами электронного луча $[1\bar{1}0]_{\text{CaF}_2}$ и $[11\bar{2}]_{\text{CaF}_2}$, соответственно.

картины с картиной ДБЭ от буферного слоя $\text{CaF}_2(111)$ позволило произвести оцифровку шкалы в обратном пространстве, показанную на оси абсцисс рис. 2, *a*, а затем определить параметр *b* кристаллической решетки NiF_2 , который оказался равным $4.87 \pm 0.15 \text{ \AA}$. Это значение хорошо соответствует известным данным по NiF_2 для орторомбической фазы [5]. Из аналогичного профиля распределения интенсивности дифракции, измеренного при азимуте электронного луча вдоль $[11\bar{2}]_{\text{CaF}_2}$, представленного на рис. 2, *b*, было получено, что параметр *c* составляет $2.99 \pm 0.10 \text{ \AA}$, что также хорошо соответствует известным данным для орторомбической фазы NiF_2 .

Таким образом, анализ картин дифракции указывает на возможное наличие метастабильной орторомбической фазы NiF_2 в изучаемых эпитаксиальных пленках. Однако точность метода ДБЭ в используемой методике определения параметров решетки является недостаточной

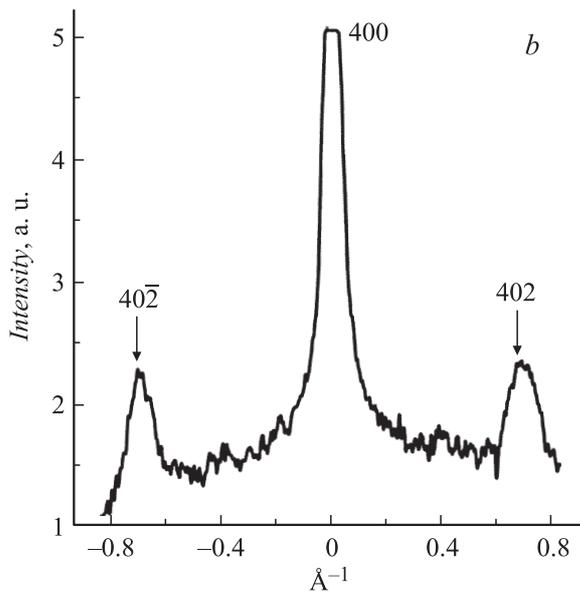


Рис. 2 (продолжение).

для надежной идентификации орторомбической фазы. В связи с этим для более точного определения параметров решетки были проведены рентгенодифракционные измерения.

На рис. 3 показана кривая дифракционного отражения в симметричной геометрии $\theta-2\theta$ от структуры #1057. Кроме интенсивных рефлексов 111 и 333 и запрещенного рефлекса 222 от кремния, отчетливо наблюдаются два пика от слоя NiF₂ при углах $\theta_{200} = 19.72^\circ$ и $\theta_{400} = 42.46^\circ$. В таблице представлены значения углов θ_{200} и θ_{400} для рефлексов от слоев NiF₂ различной толщины (100–900 nm), выращенных при разных температурах (350–450°). В нижней части таблицы для сравнения приведены расчетные значения этих углов для тетрагональной [4] и орторомбической [5] фаз, соответствующих параметру решетки в кристалле NiF₂ (параметр a для орторомбической, a и b для тетрагональной фазы). Видно, что измеренные значения углов, практически одинаковые для всех выращенных структур, с высокой точностью совпадают с ожидаемыми значениями углов для орторомби-

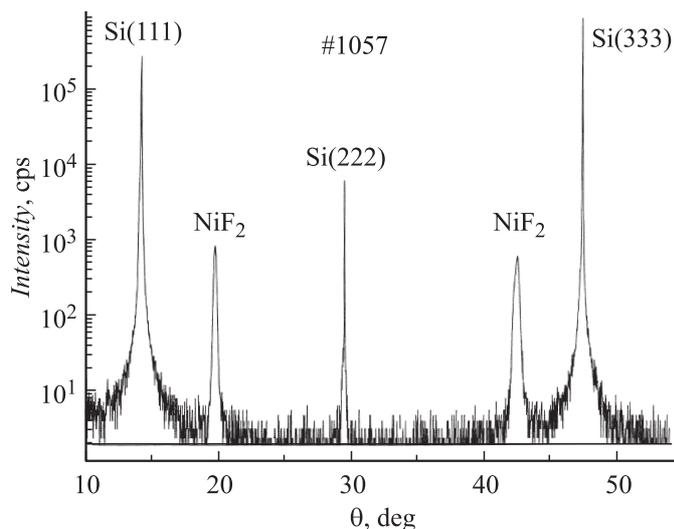


Рис. 3. Кривая $\theta-2\theta$ сканирования от структуры #1057 (NiF_2 толщиной 100 nm, выращенный при 350°C).

ческой метастабильной фазы NiF_2 с параметром решетки $a = 4.560 \text{ \AA}$. Из сравнения приведенных в таблице значений для разных структур заключаем, что эффект стабилизации метастабильной фазы NiF_2 ярко выражен и повторяется для всего набора структур, выращенных при разной температуре и имеющих разную толщину.

Необходимо отметить, что во всех структурах, выращенных при 350 и 400°C , не обнаруживалось каких-либо рефлексов, присущих тетрагональной фазе. Однако слабые рефлексы, принадлежащие этой фазе, наблюдались на кривых $\theta-2\theta$ от структур, выращенных при 450°C . Это может быть объяснено конкуренцией между процессами гетероэпитаксиальной стабилизации и образования кристаллической фазы, характерной для объемных кристаллов.

На основании полученных результатов можно сделать выводы об эпитаксиальных соотношениях на гетерогранице между фторидами никеля и кальция. В соответствии с рентгеновскими данными плоскость $(100)_{\text{NiF}_2} \parallel (111)_{\text{CaF}_2}$. Второе соотношение можно получить,

Расчетные и экспериментальные значения положений рефлексов 200 и 400 для серии образцов, выращенных при разных условиях

| Номер образца | Толщина, nm | Температура, °C | $2\theta_{200}$, deg | $2\theta_{400}$, deg |
|---------------------------------|-------------|-----------------|-----------------------|-----------------------|
| 1057 | 100 | 350 | 19.72 | 42.46 |
| 1059 | 300 | 350 | 19.74 | 42.45 |
| 1061 | 300 | 400 | 19.72 | 42.43 |
| 1062 | 100 | 450 | 19.74 | 42.48 |
| 1067 | 900 | 350 | 19.72 | 42.43 |
| Расчетные значения для двух фаз | | Орторомбическая | 19.74 | 42.50 |
| | | Тетрагональная | 19.35 | 41.50 |

используя картину ДБЭ, показанную на рис. 1. Из нее следует, что $[001]_{\text{NiF}_2} \parallel [1\bar{1}0]_{\text{CaF}_2}$. Стоит упомянуть также, что вследствие симметрии третьего порядка поверхности CaF₂(111) можно ожидать, что, как минимум, три домена должны существовать в слое NiF₂. Установленные эпитаксиальные соотношения относятся к одному структурному домену, а для остальных они должны быть аналогичными.

Таким образом, продемонстрирован устойчивый эпитаксиальный рост слоев NiF₂ на CaF₂(111)/Si(111). Выращенные структуры охарактеризованы методами дифракции быстрых электронов, а также высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии. Показано, что в выбранных условиях роста фторид никеля кристаллизуется на CaF₂(111)/Si(111) в метастабильной орторомбической фазе. Установлено, что в этом случае реализуются следующие эпитаксиальные соотношения: $(100)_{\text{NiF}_2} \parallel (111)_{\text{CaF}_2}$, $[001]_{\text{NiF}_2} \parallel [1\bar{1}0]_{\text{CaF}_2}$. Толщина впервые полученных слоев NiF₂ в орторомбической фазе со структурой CaCl₂ достигала 900 nm, что является достаточным для проведения нейтрондифракционных измерений с целью определения магнитного порядка в эпитаксиальных слоях этой ранее неисследованной метастабильной фазы.

Авторы благодарят И.В. Голосовского, М.А. Яговкину и С.М. Сутина за продуктивные дискуссии по теме данной статьи.

Работа была поддержана Министерством образования и науки Российской Федерации, контракт № 16.513.11.3095.

Список литературы

- [1] *Skumryev V., Stoyanov S., Yong Zhang, Hadjipanayis G., Givord D., Nogue's J.* // Nature. 2003. V. 423. P. 850–853.
- [2] *Cooke A.H., Gehring K.A., Lasenby R.* // Proc. Phys. Soc. 1965. V. 85. P. 967–977.
- [3] *Shi H., Lederman D., O'Donovan K.V., Borchets J.A.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. Art. 214416.
- [4] *Stout J.W., Reed S.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. P. 5279.
- [5] *Austin A.E.* // J. Phys. Chem. Solids. 1969. V. 30. P. 1282.
- [6] *Kaveev A.K., Anisimov O.V., Banshchikov A.G., Kartenko N.F., Ulin V.P., Sokolov N.S.* // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. Art. 013519(1–8).
- [7] *Kyutt R.N., Banshchikov A.G., Kaveev A.K., Sokolov N.S., Lomov A.A., Ohtake Y., Tabuchi M., Takeda Y.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. V. 40. P. 4896–4901.