

05:06

## Стабилизация орторомбической фазы $\text{NiF}_2$ 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  $\text{NiF}_2$  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  $\text{NiF}_2/\text{CaF}_2$ :  $(100)_{\text{NiF}_2} \parallel (111)_{\text{CaF}_2}$ ,  $[001]_{\text{NiF}_2} \parallel [1\bar{1}0]_{\text{CaF}_2}$ .

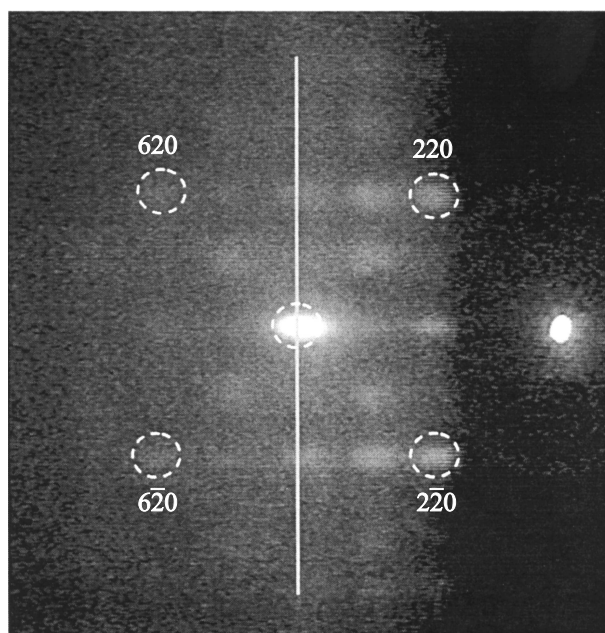
Фундаментальным препятствием в разработке и получении новых материалов и структур для сверхплотной магнитной записи является суперпарамагнитный предел. Для его преодоления недавно было предложено использовать гетероструктуры ферромагнетик (ФМ)–антиферромагнетик (АФМ) и наблюдаемый в них эффект обменного 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 ( $\text{TiO}_2$ ). Среди них особый интерес представляет  $\text{NiF}_2$  из-за отличной от других фторидов магнитной структуры [2]. В работе [3] в гетероструктурах Co– $\text{NiF}_2$  обнаружен эффект обменного смещения и заметное увеличение  $T_N$  — температуры перехода АФМ для пленок  $\text{NiF}_2$  толщиной 40–60 nm. Эти пленки имели тетрагональную структуру с параметрами решетки  $a = b = 4.651\text{\AA}$  и  $c = 3.084\text{\AA}$  [4] при комнатной температуре. Кроме того, известно, что при высоких давлениях и температурах происходит трансформация из рутиловой фазы

в метастабильную орторомбическую кристаллическую структуру типа  $\text{CaCl}_2$  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  $\text{MnF}_2$  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  $\text{NiF}_2$  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  $1200^\circ\text{C}$  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  $700^\circ\text{C}$  выращивался буферный слой  $\text{CaF}_2$  толщиной  $100 \text{ nm}$ .

Эпитаксиальные слои  $\text{NiF}_2$  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  $\text{NiF}_2$  поэтапно снимались *in situ* картины дифракции быстрых электронов с энергией  $15 \text{ keV}$ . После вынесения готовой структуры на атмосферу производились измерения топографии поверхности методом атомно-силовой микроскопии. Были выращены структуры с толщинами слоев  $\text{NiF}_2$  от  $100$  до  $900 \text{ nm}$ , что позволило применить методы рентгеновской дифрактометрии. Рентгеноструктурные измерения выполнялись *ex situ* на двухкристальном высокоразрешающем (не хуже  $10 \text{ arcsecond}$ ) 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  $\theta$  от  $10^\circ$  до  $60^\circ$ .

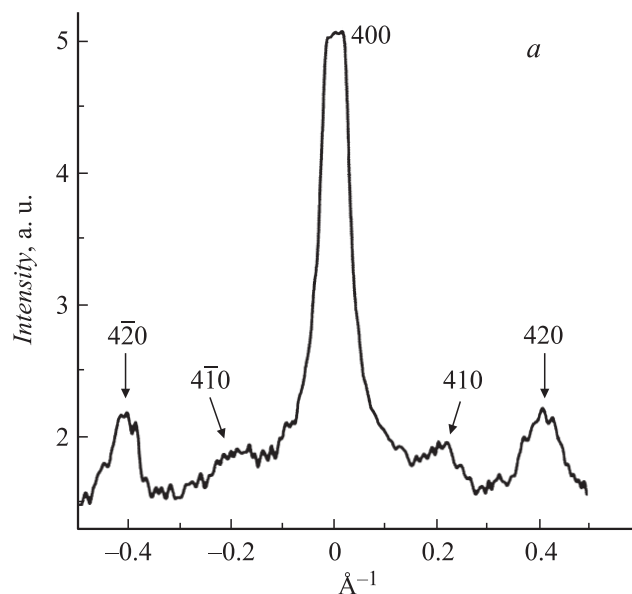
На рис. 1 представлена картина ДБЭ, наблюдавшаяся после выращивания  $100 \text{ nm}$  слоя  $\text{NiF}_2$  при температуре  $350^\circ\text{C}$  при азимуте электронного луча, параллельном направлению  $[1\bar{1}0]$  буферного слоя  $\text{CaF}_2$  (111). На картине видны четкие дифракционные рефлексы, указывающие на



**Рис. 1.** Картина ДБЭ от слоя NiF<sub>2</sub> (100 nm при 350°C) в азимуте, когда луч параллелен [110]<sub>CaF<sub>2</sub></sub>.

наличие эпитаксиального роста NiF<sub>2</sub>. Проиндексированными кружками на рисунке показаны расчетные положения рефлексов орторомбической фазы от слоев NiF<sub>2</sub> в ориентации, когда направление [001] параллельно электронному лучу. Хорошее соответствие наблюдаемой и расчетной картин позволяет сделать вывод о том, что направление [001] кристаллической решетки NiF<sub>2</sub> лежит параллельно падающему электронному лучу, т. е. перпендикулярно плоскости рисунка.

На рис. 2, *a* показано распределение интенсивности дифракции вдоль линии, проходящей через рефлекс (400)<sub>NiF<sub>2</sub></sub> в направлении [010], представленной на рис. 1. Кроме наиболее интенсивного центрального пика 400 наблюдаются отчетливые боковые максимумы, соответствующие рефлексам 420 и 420, а также более слабые особенности, обусловленные наличием рефлексов 410 и 410. 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  $\text{NiF}_2$ , который оказался равным  $4.87 \pm 0.15 \text{ \AA}$ . Это значение хорошо соответствует известным данным по  $\text{NiF}_2$  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  $\text{NiF}_2$ .

Таким образом, анализ картин дифракции указывает на возможное наличие метастабильной орторомбической фазы  $\text{NiF}_2$  в изучаемых эпитаксиальных пленках. Однако точность метода ДБЭ в используемой методике определения параметров решетки является недостаточной

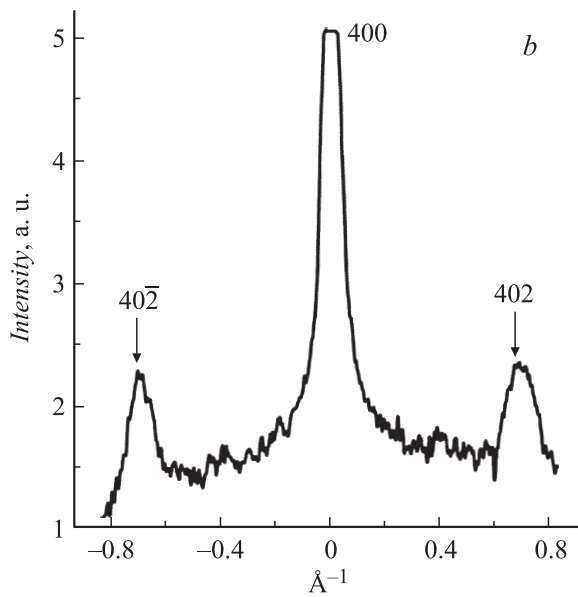
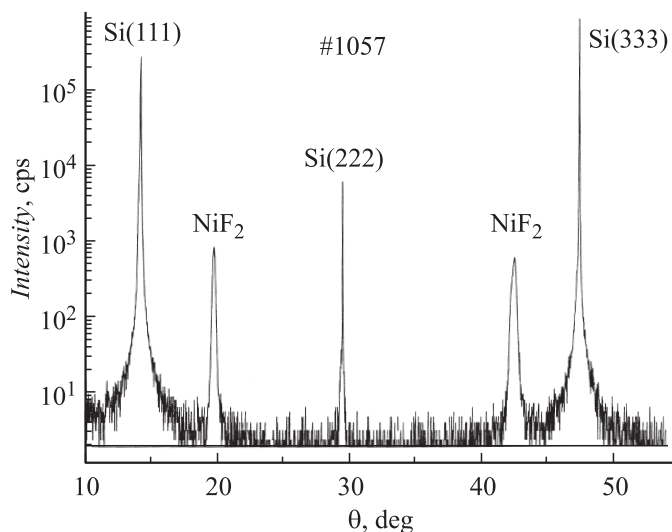


Рис. 2 (продолжение).

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 NiF<sub>2</sub> при углах  $\theta_{200} = 19.72^\circ$  и  $\theta_{400} = 42.46^\circ$ . В таблице представлены значения углов  $\theta_{200}$  и  $\theta_{400}$  для рефлексов от слоев NiF<sub>2</sub> 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 NiF<sub>2</sub> (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 ( $\text{NiF}_2$  толщиной 100 nm, выращенный при  $350^\circ\text{C}$ ).

ческой метастабильной фазы  $\text{NiF}_2$  с параметром решетки  $a = 4.560 \text{ \AA}$ . Из сравнения приведенных в таблице значений для разных структур заключаем, что эффект стабилизации метастабильной фазы  $\text{NiF}_2$  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  $400^\circ\text{C}$ , не обнаруживалось каких-либо рефлексов, присущих тетрагональной фазе. Однако слабые рефлексы, принадлежащие этой фазе, наблюдались на кривых  $\theta-2\theta$  от структур, выращенных при  $450^\circ\text{C}$ . 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 CaF<sub>2</sub>(111) можно ожидать, что, как минимум, три домена должны существовать в слое NiF<sub>2</sub>. Установленные эпитаксиальные соотношения относятся к одному структурному домену, а для остальных они должны быть аналогичными.

Таким образом, продемонстрирован устойчивый эпитаксиальный рост слоев NiF<sub>2</sub> на CaF<sub>2</sub>(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 CaF<sub>2</sub>(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 NiF<sub>2</sub> в орторомбической фазе со структурой CaCl<sub>2</sub> 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.