

12,13

Эпитаксиальные слои фторида никеля на Si(111): процессы роста и стабилизация орторомбической фазы

© А.Г. Банщикова¹, И.В. Голосовский², А.В. Крупин¹, К.В. Кошмак¹, Н.С. Соколов¹,
Ю.П. Черненко², М.А. Яговкина¹, В.П. Улин¹, М. Tabuchi³

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Петербургский институт ядерной физики, НИЦ „Курчатовский институт“,
Гатчина, Россия

³ Synchrotron Radiation Research Center, Nagoya University,
Nagoya, Japan

E-mail: aban@fl.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 17 февраля 2015 г.)

Изучены процессы роста и кристаллическая структура слоев NiF₂ на гетероэпитаксиальных подложках CaF₂/Si(111). Показано, что методом молекулярно-лучевой эпитаксии при температуре 350–450°C удается реализовать устойчивый эпитаксиальный рост метастабильной орторомбической фазы NiF₂ (структурный тип CaCl₂), при этом толщина слоя фторида никеля в метастабильной фазе может достигать 1 μm. Методами рентгеновской дифрактометрии определены параметры элементарной ячейки в слоях орторомбического фторида никеля: $a = 4.5680(1) \text{ \AA}$, $b = 4.7566(3) \text{ \AA}$, $c = 3.0505(2) \text{ \AA}$, которые очень близки к известным для этой фазы значениям. Установлено, что в широком диапазоне параметров роста выполняется условие $(100)_{\text{NiF}_2} \parallel (111)_{\text{CaF}_2}$, что согласуется с результатами качественного кристаллографического анализа элементов подобия рассматриваемых структур. При этом в плоскости гетерограницы наблюдается образование доменной текстуры, характер которой зависит от температуры роста и толщины слоев фторида никеля.

Работа поддержана грантами РФФИ № 13-02-00121 и 13-02-12429, грантом российского правительства 14.B25.31.0025, а также грантом ЕС FP7-2009-IRSES-247518.

1. Введение

Успешное развитие спинтроники как актуального направления в физике конденсированного состояния связано с решением фундаментальных и прикладных задач в области материаловедения магнитных гетероструктур нанометровых размеров.

В такого рода гетероструктурах, состоящих из ферромагнетика (ФМ) и антиферромагнетика (АФМ), ниже температуры Нееля T_N наблюдается эффект обменного смещения (exchange bias) [1,2], который проявляется в несимметричном расположении петли гистерезиса относительно оси ординат. Величина упомянутого эффекта определяется магнитным состоянием интерфейса пары ФМ–АФМ, которое в свою очередь зависит от кристаллического строения слоев этой пары. Сравнительно недавно было установлено, что антиферромагнитный фторид марганца (MnF₂) со стабильной при обычных условиях тетрагональной структурой в пленках толщиной до 1 μm, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на подложках кремния с буферным слоем фторида кальция (CaF₂), приобретает орторомбическую структуру (структурный тип α-PbO₂) [3,4]. Ранее метастабильная орторомбическая структура порошкового фторида марганца наблюдалась при высоком давлении [5,6].

В связи с этим следует отметить, что аналогичные эксперименты с фторидом никеля (NiF₂) при высоком давлении выполнялись в 1969 г. В работе [7] было установлено, что переход от структуры рутила к структуре искаженного флюорита с $a = 4.840 \text{ \AA}$ происходит при комнатной температуре и давлении $p = 130\text{--}150 \text{ kbar}$. Переход из тетрагональной фазы ($a = b = 4.651 \text{ \AA}$ и $c = 3.084 \text{ \AA}$) в орторомбическую ($a = 4.560 \text{ \AA}$, $b = 4.770 \text{ \AA}$, $c = 3.065 \text{ \AA}$) при давлении около 20 kbar изучался с помощью нейтронной дифрактометрии [8]. Если кристаллическое строение и магнитные свойства слоев стабилизированного орторомбического MnF₂ подробно исследованы [3,4,9,10], то эпитаксиальные слои антиферромагнитного фторида никеля со слабым нескомпенсированным магнитным моментом остаются практически неизученными.

В настоящей работе эпитаксиальные слои фторида никеля на кремнии с буферным эпитаксиальным слоем когерентного кремния фторида кальция были выращены методом МЛЭ и исследованы с целью получения слоев фторида никеля в орторомбической фазе и ее структурной характеристики.

Изучение особенностей строения АФМ пленок вблизи интерфейса ФМ–АФМ представляет несомненный интерес для выяснения механизмов обменного смещения [11] в составе гетероструктур, таких как Co (или Ni)/MnF₂

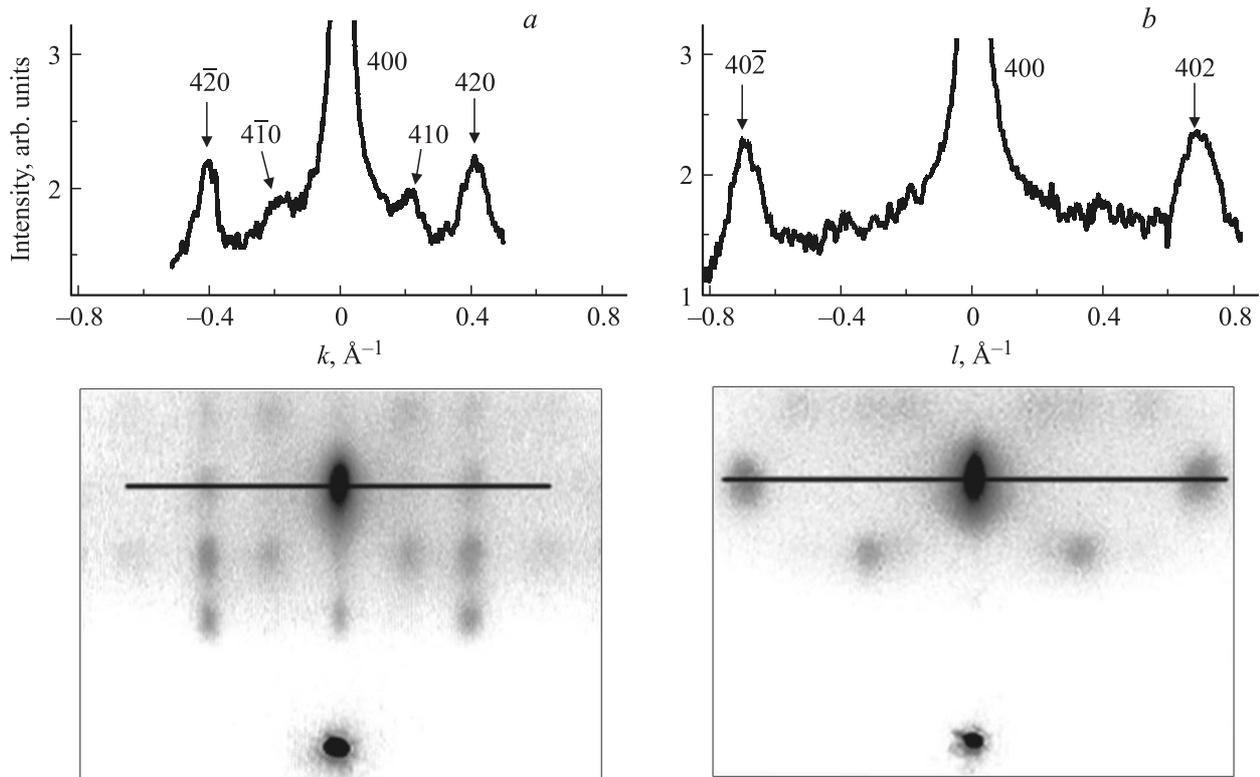


Рис. 1. Картины ДБЭ от слоя NiF_2 толщиной 100 nm, выращенного при 350°C . *a* — направление электронного пучка вдоль $[1\bar{1}0]_{\text{Si}}$; показано распределение интенсивности дифракции электронов вдоль $[010]_{\text{NiF}_2}$ с рефлексом 400 в центре и рефлексами 410, $4\bar{1}0$ и 420, $4\bar{2}0$; *b* — направление электронного пучка вдоль $[1\bar{1}2]_{\text{Si}}$; показано распределение интенсивности дифракции электронов вдоль $[001]_{\text{NiF}_2}$ с рефлексом 400 в центре и рефлексами 402, $40\bar{2}$.

(или NiF_2) [12,13], которые являются удобными модельными объектами.

2. Эксперимент

Гетероструктуры $\text{NiF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ с толщинами слоев NiF_2 в пределах от 100 nm до 1 μm выращивались методом МЛЭ при температурах роста от 300° до 450°C при скорости нанесения вещества 3 nm/min. В качестве буферного слоя использовались эпитаксиальные пленки CaF_2 , которые служили для устранения химического взаимодействия фторида никеля с подложкой кремния. Методика, условия эпитаксиального роста и установка МЛЭ описаны в работе [4].

На подложках монокристаллического кремния Si(111) размером $22 \times 14 \times 0.4$ mm с разориентацией $5\text{--}30^\circ$ после химической обработки по методу Шираки создавался защитный окисный слой, который удалялся при температуре 1200°C в условиях сверхвысокого вакуума. На образовавшейся атомарно-чистой поверхности кремния выращивался эпитаксиальный буферный слой CaF_2 толщиной 100 nm при температуре 700°C . Протекание ростовых процессов и кристаллическое качество слоев контролировались по картинам дифракции быстрых электронов (ДБЭ) с энергией 15 keV.

Основные рентгеноструктурные исследования выполнялись на дифрактометре ATX-G (Rigaku Co) с вращающимся анодом на длине волны излучения $\text{CuK}\alpha$, с использованием двойного монохроматора. В экспериментах с геометрией $\omega/2\theta$ -scan перед детектором устанавливался соллеровский коллиматор с расходимостью $40'$. Точные измерения параметров кристаллической решетки выполнялись на дифрактометре Discovery D8. Кроме того, некоторые измерения производились на четырех-кружном рентгеновском дифрактометре.

3. Результаты и обсуждение

Типичные картины ДБЭ, наблюдаемые на заключительном этапе роста слоя NiF_2 , показаны на рис. 1. Наличие отчетливых рефлексов указывает на преимущественную ориентацию выделенных кристаллографических плоскостей NiF_2 в плоскости подложки. В то же время диффузный фон свидетельствует о заметной степени разупорядочения кристаллитов в латеральных направлениях.

Из анализа картин ДБЭ, показанных на рис. 1, следует, что одна из кристаллографических осей NiF_2 (обозначим ее *a*), направлена по нормали к поверхности пленки,

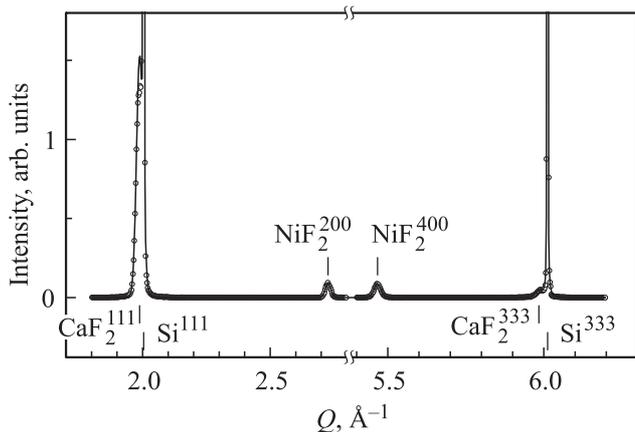


Рис. 2. Типичная кривая $\theta-2\theta$ от системы $\text{NiF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ со слоем NiF_2 толщиной 100 нм.

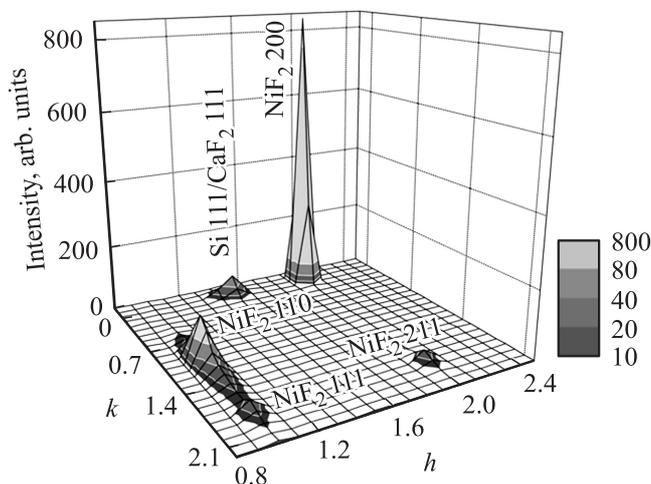


Рис. 3. Распределение интенсивности в (hk) -сечении обратного пространства для образца с толщиной слоя NiF_2 100 нм.

тогда как другая ось (обозначим ее **b**), в плоскости пленки, может быть ориентирована вдоль направления $[11\bar{2}]$ кремния. При этом для третьей (наиболее короткой) оси **c** остается направление $[1\bar{1}0]$.

Для прецизионного измерения параметра ячейки *a* использовался метод рентгеновской дифракции в геометрии $\theta-2\theta$ с учетом того, что, согласно измерениям ДБЭ, ось $[100]_{\text{NiF}_2}$ направлена по нормали к поверхности подложки. Типичная кривая показана на рис. 2. Из уширения представленных на рис. 2 дифракционных линий, полагая, что инструментальное разрешение соответствует ширине линий от монокристаллического кремния, мы произвели оценки корреляционной длины 194(2), 225(5) Å и получили параметры элементарной ячейки для слоев CaF_2 и NiF_2 вдоль нормали к поверхности 5.446(4) и 4.590(1) Å соответственно. Следует отметить, что интенсивности дифракционных сигналов от NiF_2 и CaF_2 составляли несколько процентов от интенсивности линий кремния.

Дополнительная информация о структурных характеристиках гетероструктур со слоями фторида никеля была получена из распределения интенсивности в (hk) -сечении обратного пространства, показанном на рис. 3. Анализ данных, представленных на этом рисунке, приводит к следующим выводам.

1. Направление $[100]_{\text{NiF}_2}$ совпадает с направлением $[111]$ буферного слоя CaF_2 и направлением $[111]$ подложки кремния, что соответствует результатам дифракции быстрых электронов.

2. Рефлекс 110_{NiF_2} имеет сильно анизотропную форму. В *h*-направлении, которое нормально к поверхности пленки, ширина рефлекса значительно меньше, чем в перпендикулярном **k**-направлении, которое лежит в плоскости пленки. Если принять полуширину (ширину на половине высоты) рефлекса $111_{\text{Si}/\text{CaF}_2}$ вдоль направлений *h* и *k* за верхний предел соответствующего инструментального разрешения, то анизотропию формы рефлекса 110 от NiF_2 следует отнести на счет разницы в дисперсии параметров *a* и *b* элементарной ячейки. Это означает, что составляющие слой кристаллиты NiF_2 одинаково ориентированы вдоль нормали к плоскости подложки, но разориентированы в латеральных направлениях. Это может быть обусловлено высоким уровнем внутренних напряжений во фториде никеля, возникающих при формировании эпитаксиального слоя. Наблюдаемая разориентация кристаллитов NiF_2 в плоскости подложки приводит к формированию текстурированного слоя.

3. Наличие такой текстуры в плоскости объясняет присутствие слабых рефлексов 111 и 211 , которые должны отсутствовать в (hk) -сечении. Они соответствуют тем кристаллитам, которые повернуты вокруг нормали к поверхности таким образом, что направление **b** выходит из плоскости (hk) , в которой выполнено сканирование. Для характеристики латерального (в плоскости пленки) разупорядочения были проведены измерения на четырехкружном монокристаллическом рентгеновском дифрактометре. Для этого детектор устанавливался в отражающее положение для разных рефлексов, и измерялась интенсивность при повороте пленки вокруг нормали к поверхности. В этом случае измеряемый сигнал был пропорционален полному объему кристаллитов, находящихся в отражающем положении.

На рис. 4 показаны зависимости интенсивности рефлекса 110_{NiF_2} от угла поворота для образцов, которые различаются толщиной слоя: 100 и 900 нм. Зависимости для других рефлексов аналогичны. В обоих случаях хорошо прослеживается периодичность текстуры через 60° , что соответствует симметрии гексагональной оси, которая совпадает с нормалью к поверхности. В более толстом слое, как показано на рис. 4, характер текстуры меняется: уменьшается число одинаково ориентированных доменов, при этом выделенными направлениями латерального роста становятся параллельные направления $[11\bar{2}]$ и $[1\bar{1}0]$ решетки кремниевой подложки. Это означает, что латеральные эпитаксиальные соотношения

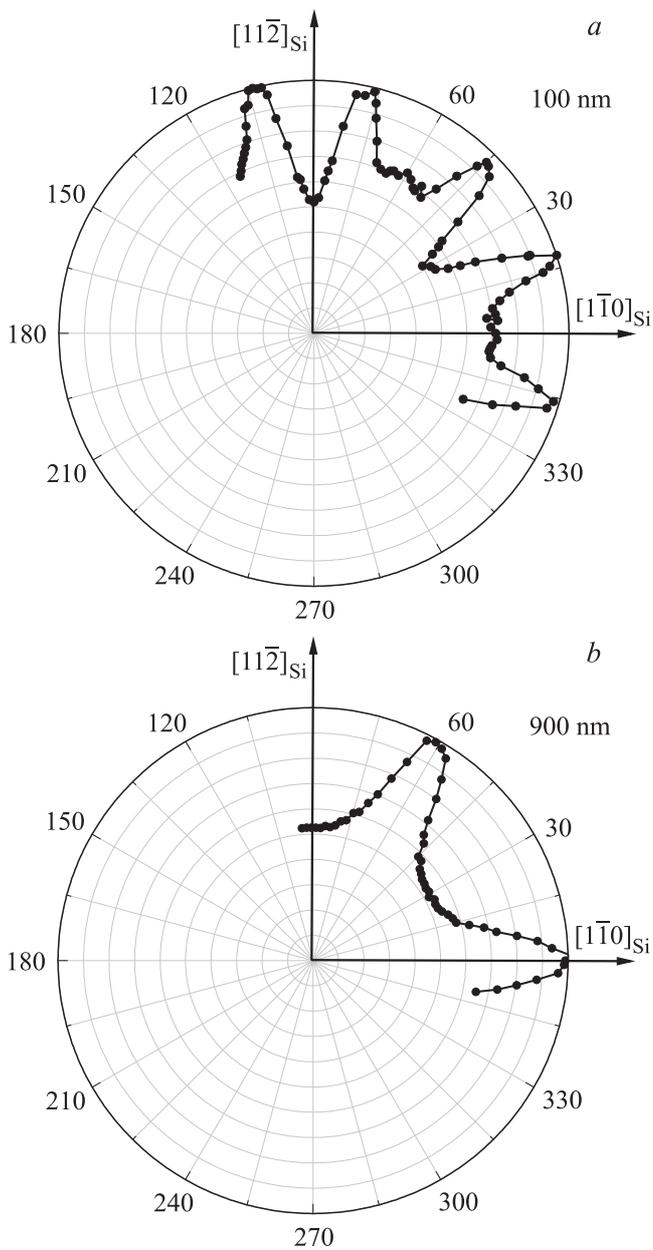


Рис. 4. Зависимость нормированной интенсивности рефлекса 110_{NiF_2} от угла поворота пленки вокруг нормали к поверхности в полярных координатах для образцов с толщинами слоев NiF_2 100 nm *a* и 900 nm *b*.

между буферным слоем CaF_2 и слоем NiF_2 изменяются с его толщиной.

Анализ показывает, что плоскость $(100)_{NiF_2} \parallel (111)_{CaF_2}$ и это эпитаксиальное соотношение вдоль нормали к пленке не меняется. Однако обнаружено, что повышение температуры роста до $400^\circ C$ также сопровождается изменением эпитаксиальных соотношений в плоскости слоя. Если при температуре роста $350^\circ C$ реализуется эпитаксиальное соотношение $[001]_{NiF_2} \parallel [1\bar{1}0]_{CaF_2}$, то при повышении температуры до $400^\circ C$ преобладающей становится ориентация $[010]_{NiF_2} \parallel [1\bar{1}0]_{CaF_2}$.

Как и ожидалось, качество слоя NiF_2 ухудшается с толщиной. Анализ кривых $\theta-2\theta$ сканирования для слоя NiF_2 толщиной 300 nm, выращенного при $400^\circ C$, показал, что кроме ярко выраженных пиков метастабильной орторомбической фазы появляются слабые пики стабильной тетрагональной фазы с различной ориентацией кристаллитов относительно плоскости подложки. Это свидетельствует об ослаблении ориентирующего влияния подложки.

Для более полного исследования разориентации в кристаллитах, которые растут вдоль направлений решетки кремния $[11\bar{2}]$ и $[1\bar{1}0]$, были измерены распределения интенсивностей в (hk) -сечениях обратного пространства вокруг рефлекса 110 от слоя NiF_2 для двух положений образца, которые отличаются поворотом на 90° вокруг нормали (рис. 5). Эти рефлексы соответствуют двум типам микрокристаллов.

Рефлексы на рис. 5 показаны в осях тетрагональной структуры, при этом максимумы рефлексов не совпадают с узлом 110. Это согласуется с результатами приве-

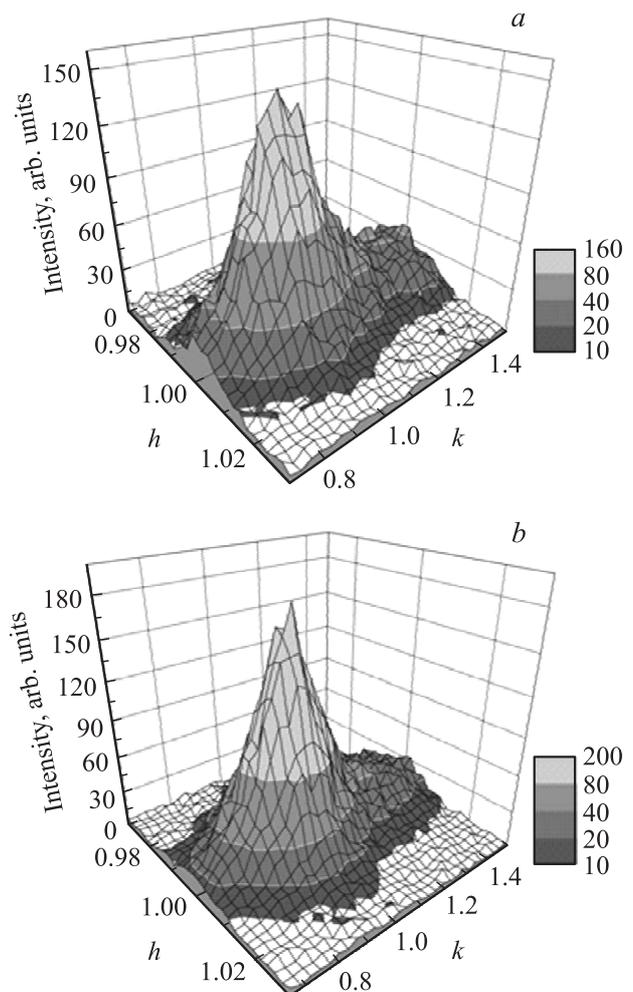


Рис. 5. Распределение интенсивности вблизи рефлекса 110 от слоя NiF_2 толщиной 100 nm для двух положений образца (*a* и *b*), которые отличаются поворотом на 90° вокруг нормали к поверхности.

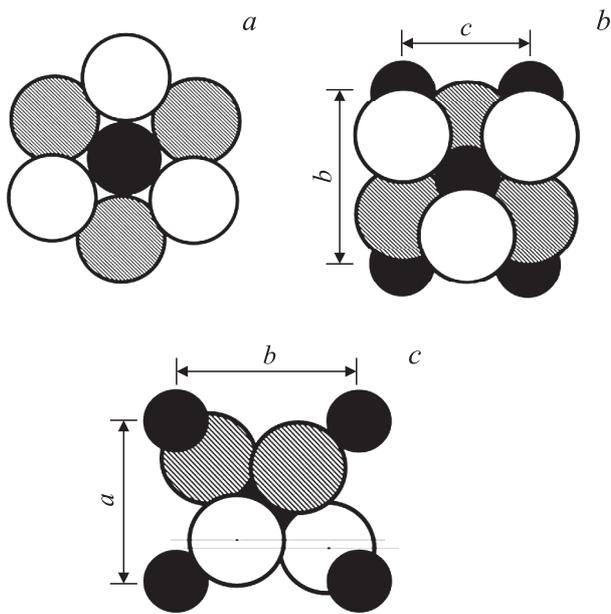


Рис. 6. Расположение атомов в элементах структуры приповерхностных областей $\text{CaF}_2(111)$ (a), а также $\text{NiF}_2(100)$ (b) и $\text{NiF}_2(001)$ (c) для орторомбической фазы. Атомные слои включают F–Ca–F (a) и Ni–F₂–Ni–F₂ (b, c). Атомы металлов обозначены темными кружками, а приинтерфейсные слои атомов F — светлыми кружками. Под ними (в следующих слоях) расположены атомы фтора, обозначенные заштрихованными кружками. На части b для наглядности в ближних узлах удалены атомы никеля. На части c горизонтальными линиями указаны уровни двух приинтерфейсных сеток атомов F.

денных выше измерений параметра a , указывающими на то, что NiF_2 кристаллизуется в орторомбической фазе. Согласно [8,15,16], NiF_2 при больших давлениях кристаллизуется в пространственной группе $Pnmm$ (структура CaCl_2). Расчеты показывают, что в этой группе интенсивности рефлексов 120, 210 и 220 составляют несколько процентов от интенсивности рефлекса 110. Это объясняет, почему эти рефлексы практически не видны на рис. 3.

Измерения наиболее интенсивных рефлексов в образце с толщиной слоя NiF_2 900 nm на четырехкрупном дифрактометре дали следующие параметры элементарной ячейки: $a = 4.5680(1)$ Å, $b = 4.7566(3)$ Å, $c = 3.0505(2)$ Å, что близко к значениям, приведенным для метастабильной орторомбической фазы в порошковом образце [16].

В кристаллохимическом отношении материалы подложки (Si) и буферного слоя (CaF_2) не являются родственными материалу эпитаксиального слоя — орторомбической модификации NiF_2 (структурный тип CaCl_2). Тем не менее при различии характера химических связей и координационных чисел образующих их атомов (4 для F и 8 для Ca в отличие от 3 для F и 6 для Ni) обнаруживаются элементы кристаллографического подобия (рис. 6, a, b). Так, кристаллические решетки

обоих материалов можно представить построенными из трехслойных пакетов атомов F–Me–F. В случае CaF_2 атомы F и Ca образуют плоские сетки с гексагональной симметрией, параллельные плоскостям (111). В случае же орторомбического NiF_2 , соответствующие плоские сетки атомов F и Ni в слое NiF_2 располагаются параллельно плоскостям (100) и (010). При этом расстояния между двумя близлежащими приинтерфейсными сетками атомов фтора в NiF_2 настолько малы, что вместе их можно рассматривать как единый, близкий к планарному атомный слой, построенный по гексагональному мотиву. Наиболее близкой к планарной и гексагонально-симметричному расположению атомов F в слоях, состоящих из совмещенных сеток, является конфигурация для слоя, параллельного плоскости (100) (рис. 6, c). Действительно, расстояние между смежными сетками атомов F составляет всего 0.40 Å в направлении [100], тогда как в направлении [010] — 0.58 Å. Расстояния между ближайшими атомами фтора в таких слоях, состоящих из сдвоенных сеток, составляют два по 3.07 Å и четыре по 2.86 Å. Аналогичные расстояния для слоев, параллельных (010), составляют 3.07 и 2.81 Å. Совокупность этих размерных факторов благоприятствует реализации эпитаксиального соответствия $(100)_{\text{NiF}_2} \parallel (111)_{\text{CaF}_2}$. Однако такое соответствие может быть лишь частичным, поскольку межатомные расстояния F–F в плоскостях $\{111\}_{\text{CaF}_2}$ (3.86 Å) отличаются от приведенных выше расстояний, как минимум, на 20%. Поэтому образующийся на поверхности $\text{CaF}_2(111)$ слой $\text{NiF}_2(100)$ оказывается не сплошным, а представляет собой текстуру, образованную отдельными доменами, имеющими неодинаковую ориентацию осей c [001] и b [010] в плоскости подложки. На рис. 6, a, b схематически показаны расположения атомов F и Me в трехслойных пакетах, параллельных плоскости (111)_{CaF₂}, а также в слоях атомов Ni и сдвоенных слоях атомов F, параллельных плоскости (100) орторомбической фазы NiF_2 (предполагаемое чередование атомных слоев в области гетерограницы F–Ca–F–Ni–F₂–Ni–F₂). Приведенные на рис. 6, a и b схемы расположения атомов отвечают ориентации доменов NiF_2 на гетерогранице $\text{NiF}_2(100)/\text{CaF}_2(111)$ с осью $[010]_{\text{NiF}_2} \parallel [11\bar{2}]_{\text{CaF}_2}$. Именно такая ориентация оказывается преимущественной в эпитаксиальных слоях, выращенных при температуре 350°C.

4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе на примере серии гетероструктур $\text{NiF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$, выращенных методом МЛЭ при различных ростовых условиях, показана возможность получения эпитаксиальных слоев фторида никеля (структурный тип CaCl_2) с метастабильной орторомбической структурой. Следует отметить, что такая структура ранее наблюдалась только в порошкообразном фториде никеля при высоком давлении и

температуре. Путем анализа кривых $\theta-2\theta$, полученных с помощью двухкристальной рентгеновской дифрактометрии и картин дифракции быстрых электронов, определено эпитаксиальное соотношение $(100)_{\text{NiF}_2} \parallel (111)_{\text{CaF}_2}$, сохраняющееся при всех ростовых режимах. Показана устойчивость межплоскостного расстояния a в направлении $(100)_{\text{NiF}_2}$ для слоев орторомбической фазы толщиной до $1 \mu\text{m}$. В координатах обратного пространства выполнен анализ интенсивностей и формы рефлексов (в предположении структуры рутила) в плоскости (hk) обратного пространства, который показал, что кристаллиты NiF_2 в направлении $[111]_{\text{CaF}_2}$ более упорядочены, чем в плоскости слоя, где они могут иметь различную ориентацию по осям \mathbf{b} и \mathbf{c} , что ведет к образованию текстуры. Установлено, что с увеличением температуры роста от 350 до 400°C происходит смена преимущественного эпитаксиального соотношения в текстурированной пленке с $[001]_{\text{NiF}_2} \parallel [1\bar{1}0]_{\text{CaF}_2}$, на $[010]_{\text{NiF}_2} \parallel [1\bar{1}0]_{\text{CaF}_2}$ в плоскости $(100)_{\text{NiF}_2}$ пленки. Экспериментально наблюдаемое эпитаксиальное соотношение $(100)_{\text{NiF}_2} \parallel (111)_{\text{CaF}_2}$ согласуется с ожидаемым на основании качественного анализа элементов кристаллохимического подобия структур CaF_2 и орторомбического NiF_2 .

Список литературы

- [1] W.H. Meiklejohn, C.P. Bean. Phys. Rev. **102**, 1413 (1956).
- [2] V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord. J. Nogués. Nature **423**, 850 (2003).
- [3] A.K. Kaveev, O.V. Anisimov, A.G. Bانشchikov, N.F. Kartenko, V.P. Ulin, N.S. Sokolov. J. Appl. Phys. **98**, 013 519 (2005).
- [4] R.N. Kyutt, A.G. Bانشchikov, A.K. Kaveev, N.S. Sokolov, A.A. Lomov, Y. Ohtake, M. Tabuchi, Y. Takeda. J. Phys. D **40**, 4896 (2007).
- [5] L.M. Azzaria, F. Dacheille. J. Phys. Chem. **65**, 889 (1961).
- [6] С.С. Кабалкина, С.В. Попова. ДАН СССР **8**, 1141 (1964).
- [7] С.С. Кабалкина, Л.Ф. Верещагин, Л.М. Литягина. ФТТ **11**, 1040 (1969).
- [8] J.D. Jorgensen, T.G. Worlton. J.C. Jamieson. Phys. Rev. B **17**, 2212 (1978).
- [9] I.V. Golosovsky, N.S. Sokolov, A. Gukasov, A. Bataille, M. Boehm, J. Nogués. J. Magn. Magn. Mater. **322**, 668 (2010).
- [10] И.В. Голосовский, Н.С. Соколов, А.К. Кавеев, М. Боем, И. Ногес, С. Наннароне. Письма в ЖЭТФ **83**, 185 (2006).
- [11] J. Nogués, I.K. Schuller. J. Magn. Magn. Mater. **192**, 203 (1999).
- [12] H. Shi, D. Lederman, K.V. O'Donovan, J.A. Borchers. Phys. Rev. B **69**, 214 416 (2004).
- [13] S.M. Suturin, V.V. Fedorov, A.G. Bانشchikov, D.A. Baranov, K.V. Koshmak, P. Torelli, J. Fujii, G. Panaccione, K. Amemiya, M. Sakamaki, T. Nakamura, M. Tabuchi, L. Pasquali, N.S. Sokolov. J. Phys.: Cond. Matter **25**, 046 002 (2013).
- [14] А.Г. Банщикова, К.В. Кошмак, А.В. Крупин, Н.С. Соколов. Письма в ЖТФ **38**, 17, 61 (2012).
- [15] A.E. Austin. J. Phys. Chem. Solids **30**, 1282 (1969).
- [16] J.C. Jamieson, A.Y. Wu. J. Appl. Phys. **48**, 4573 (1977).