

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
Российской академии наук

На правах рукописи

Федоров Владимир Викторович

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ РОСТА, СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ
ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ФТОРИДОВ (CaF_2 ; MnF_2) И МЕТАЛЛОВ (Co ; Ni)**

специальность

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физ.-мат. наук
Сергей Михайлович Сутурин

Санкт-Петербург

2015 г.

Содержание

Введение	5
Глава 1 Обзор литературы.....	10
1.1 Эпитаксиальные магнитные наночастицы на основе переходных металлов	10
1.1.1 Свойства объемных кристаллов кобальта и никеля	11
1.1.2 Эпитаксиальный рост кобальта и никеля	12
1.1.3 Слои фторида кальция на подложках кремния	15
1.1.4 Гетерограницы в системах большим рассогласованием параметров решетки - Co (Ni) на CaF ₂	19
1.2 Эпитаксиальные пленки фторидов-антиферромагнетиков	20
1.2.1 Антиферромагнитные фториды переходных металлов группы железа	20
1.2.2 Структурные и магнитные свойства объемных кристаллов и тонких пленок MnF ₂	21
1.3 Размерные эффекты и эффекты близости.....	23
1.3.1 Однодоменность и суперпарамагнетизм	23
1.3.2 Эффект магнитной близости	26
1.4 Эффект обменного смещения петли магнитного гистерезиса	31
1.4.1 Однонаправленная анизотропия в системе ферромагнетик–антиферромагнетик	31
1.4.2 Основные теоретические модели	33
1.4.3 Современное состояние проблемы	37
1.4.4 Эффект магнитной близости в гетероструктурах ферромагнетик / антиферромагнетик	38
1.4.5 Практическая значимость эффектов магнитной близости и обменного смещения	40
Глава 2 Методика эксперимента.....	43
2.1 Технология создания эпитаксиальных магнитоупорядоченных гетероструктур	43
2.1.1 Установка молекулярно-лучевой эпитаксии	43
2.1.2 Кварцевый толщиномер	44
2.1.3 Источники для роста фторидов	45
2.1.4 Диодный источник для роста металлов	45
2.1.5 Дифракция быстрых электронов	45
2.1.6 Физико-химическая подготовка подложек.....	47
2.2 Методы исследования структурно-морфологических свойств.....	48
2.2.1 Атомно-силовая микроскопия	48
2.2.2 Сканирующая и просвечивающая электронные микроскопии	50
2.2.3 Рентгеновская дифракция в геометрии скользящего падения	50
2.2.4 Малоугловое рассеяние рентгеновского излучения в геометрии скользящего падения	51
2.2.5 Рентгеновская рефлектометрия	54
2.2.6 Спектроскопия рассеяния ионов средних энергий.....	55
2.3 Методы исследования магнитных свойств.....	56
2.3.1 Установка векторной магнитометрии на основе магнитооптического эффекта Керра (МОЭК)	56
2.3.2 Магнитооптическая Керровская микроскопия.....	58
2.3.3 Рентгеновский магнитный циркулярный дихроизм	59
2.3.4 Рентгеновская резонансная магнитная рефлектометрия	64
2.3.5 Вибрационная магнитометрия.....	65
Глава 3 Самоорганизованные массивы эпитаксиальных наночастиц кобальта и никеля на фториде кальция	66

3.1	Оптимизация технологии роста буферных слоев CaF_2 на Si	66
3.2	Процессы формирования эпитаксиальных наночастиц Co на поверхности CaF_2 на подложках Si (111)	69
3.2.1	Влияние температуры подложки и количества нанесенного материала	69
3.2.2	Роль атомных ступеней поверхности CaF_2 (111) на процессы зарождения и роста наночастиц	74
3.2.3	Кристаллическая структура эпитаксиальных наночастиц Co.....	77
3.2.4	Двухстадийная технология роста с использованием низкотемпературного затравочного слоя; механизм коалесценции	81
3.3	Самоупорядоченные массивы эпитаксиальных наночастиц Co с различной ориентацией .	85
3.3.1	Рост Co на поверхности буферного слоя CaF_2 с ориентацией (111), (001) и (110).....	85
3.3.2	Эпитаксиальные соотношения, анализ картин дифракции быстрых электронов.	87
3.3.3	Исследование формы и огранки эпитаксиальных наночастиц	88
3.3.4	Рентгеноструктурный анализ	92
3.4	Самоупорядоченные массивы эпитаксиальных наночастиц Ni с различной ориентацией...	99
3.4.1	Эпитаксиальные наночастицы Ni на поверхностях буферного слоя CaF_2 с ориентацией (111), (001) и (110)	99
3.4.2	Исследование формы и огранки островков методом малоуглового рентгеновского рассеяния.....	101
3.4.3	Рентгеноструктурный анализ.....	103
3.5	Основные результаты исследования процессов роста и структуры массивов наночастиц Co и Ni	106
Глава 4	Гетероструктуры на основе ферромагнитных кобальта и никеля и антиферромагнитного фторида марганца	108
4.1	Процессы формирования и структура эпитаксиальных слоев фторида марганца	108
4.1.1	Эпитаксиальные слои MnF_2 с ориентацией (111)	108
4.1.2	Двухстадийная методика выращивания MnF_2	110
4.1.3	Рентгеноструктурный анализ MnF_2 (111)	111
4.1.4	Процессы формирования и кристаллическая структура эпитаксиальных слоев MnF_2 с ориентацией (100)	114
4.1.5	Процессы эпитаксиального роста слоев MnF_2 с ориентацией (110)	120
4.2	Гетероструктуры ферромагнетик / антиферромагнетик	123
4.2.1	Эпитаксиальные гетероструктуры ферромагнетик / антиферромагнетик	123
4.2.2	Гетероструктуры Co/ MnF_2 (111).....	123
4.2.3	Гетероструктуры Co/ MnF_2 (110).....	128
4.2.4	Эпитаксиальные магнитные наночастицы Co на поверхности MnF_2 (100)	131
4.2.5	Гетероструктуры Ni/ MnF_2	134
4.3	Основные результаты исследования процессов роста и структурных свойств, гетероструктур ферромагнетик / антиферромагнетик	136
Глава 5	Магнитные свойства эпитаксиальных гетероструктур на основе фторидов (CaF_2; MnF_2) и металлов (Co и Ni)	138
5.1	Магнитные свойства массивов эпитаксиальных наночастиц металлов на поверхности CaF_2 на Si	138
5.1.1	Магнитные и магнитооптические свойства массивов наночастиц Co	138

5.1.2	Магнитные свойства массивов эпитаксиальных наночастиц Ni	144
5.2	Магнитные свойства эпитаксиальных гетероструктур ферромагнетик / антиферромагнетик	145
5.2.1	Магнитные свойства гетероструктур Co/MnF ₂ (111).....	145
5.2.2	Одноосная магнитная анизотропия гетероструктур Co/MnF ₂ (110)	148
5.2.3	Особенности магнитных свойств гетероструктур Ni/MnF ₂	155
5.3	Обменное смещение петли гистерезиса и эффект магнитной близости в эпитаксиальных гетероструктурах ферромагнетик/антиферромагнетик	159
5.3.1	Однонаправленная магнитная анизотропия гетероструктур Co (Ni) / MnF ₂	159
5.3.2	Эффект магнитной близости в гетероструктурах Co/MnF ₂ , исследование методом рентгеновского циркулярного магнитного дихроизма.....	166
5.3.3	Эффект магнитной близости в гетероструктурах Ni/MnF ₂	176
5.3.4	Исследование эффекта близости методом рентгеновской резонансной рефлектометрии.	177
5.4	Основные результаты исследования магнитных свойств эпитаксиальных гетероструктур	183
	Заключение	186
	Благодарности.....	189
	Список работ, опубликованных автором по теме диссертации	190
	Литература	191

Введение

Актуальность проблемы

Настоящая диссертационная работа посвящена созданию и исследованию магнитных и структурных свойств эпитаксиальных гетероструктур со слоями ферромагнитных переходных металлов кобальта и никеля и антиферромагнитного фторида марганца. Гетероструктуры ферромагнетик (ФМ) / антиферромагнетик (АФМ) представляют собой класс новых искусственных материалов, при охлаждении которых в приложенном магнитном поле ниже температуры Нееля проявляется однонаправленная магнитная анизотропия или так называемый эффект обменного смещения петли магнитного гистерезиса. Открытый еще в 1956 году эффект [1], используется при создании приборов на основе спиновых клапанов для того, чтобы зафиксировать направление намагниченности “опорного” ферромагнитного слоя. Однако до сих пор отсутствует единая картина, описывающая механизмы взаимодействия между ФМ и АФМ слоями [2,3].

В работе [4] было показано, что на поверхности буферных слоев CaF_2 на подложках Si могут быть получены эпитаксиальные слои MnF_2 с метастабильной при нормальных условиях орторомбической структурой типа $\alpha\text{-PbO}_2$. Использование в качестве АФМ тонких пленок MnF_2 в метастабильной модификации представляет интерес в связи с тем, что их магнитные свойства будут отличаться от свойств, наблюдаемых в объемном материале. В качестве ФМ материала были выбраны переходные элементы: никель и кобальт. Значительное отличие констант магнитокристаллической анизотропии, а также магнитных моментов кобальта и никеля ($1.2\mu_B$ и $0.6\mu_B$ на атом, соответственно), позволяет рассматривать их как “магнито жесткий” и “магнито мягкий” ферромагнетики. Соотношение свободных энергий поверхности металлов и фторидов должно способствовать росту кобальта и никеля на поверхности фторида в виде отдельных наноразмерных островков. Создание и исследование гетероструктур, в которых ФМ слой представлен в виде упорядоченного массива эпитаксиальных наночастиц с заданными размерами и плотностью, а также контролируемой магнитной анизотропией, представляет интерес с точки зрения получения функциональных устройств без применения сложных и дорогостоящих литографических процедур.

На настоящий момент большая часть публикаций посвящена исследованию систем ФМ/АФМ, образованных либо сплошными слоями, либо состоящих из отдельных частиц типа ядро - оболочка. Исследование эффекта обменного смещения в системах с эпитаксиальными наночастицами на поверхности АФМ ранее не изучалось. Значительное внимание в настоящей работе уделено исследованию свойств системы ФМ/АФМ при температурах, превышающих температуру АФМ упорядочения, что также мало освещено в литературе.

В работе применяются современные методы рентгеновского магнитного циркулярного дихроизма, а также рентгеновской резонансной магнитной рефлектометрии [5], отличительной особенностью, которых является возможность получать информацию о магнитных свойствах с элементной селективностью и, тем самым, исследовать каждый из слоев структуры в отдельности, что позволяет подойти к исследованию гетероструктур на качественно новом уровне. Для определения кристаллической структуры эпитаксиальных слоев используется *in-situ* метод дифракции быстрых электронов (ДБЭ) и *ex-situ* метод рентгеновской дифракции в геометрии скользящего падения (Grazing incidence X-ray diffraction); особенностью методов является высокая поверхностная чувствительность. Для исследования

морфологии поверхности и границ раздела применены как микроскопические методы, такие как атомно-силовая (АСМ), сканирующая и просвечивающая электронные микроскопии (СЭМ, ПЭМ), так и методы, основанные на рассеянии рентгеновского излучения, делающие возможным интегральную оценку параметров гетероструктуры: малоугловое рентгеновское рассеяние в геометрии скользящего падения (Grazing-incidence small-angle x-ray scattering) и рентгеновская рефлектометрия (X-ray Reflectometry).

Исходя из вышеизложенного, имеются достаточные основания считать тему представленной диссертации весьма актуальной, как с точки зрения фундаментального исследования, так и с точки зрения решения практических задач.

Цель работы, основные задачи

Целью данной работы являлось изучение процессов формирования, а также исследование структурных и магнитных свойств наногетероструктур на основе ферромагнитных металлов кобальта и никеля и антиферромагнитного фторида марганца, выращенных на поверхности буферных слоев фторида кальция на подложках кремния.

Основные задачи, поставленные в данной работе:

- Изучение процессов формирования самоупорядоченных массивов эпитаксиальных наночастиц кобальта и никеля на поверхностях фторида кальция (CaF_2) на подложках кремния с ориентациями (111) и (001). Описание ростовых процессов в рамках модели. Определение формы и огранки островков кобальта и никеля, изучение их кристаллической структуры, установление эпитаксиальных соотношений.
- Исследование процессов эпитаксиального роста магнитоупорядоченных гетероструктур ФМ/АФМ со слоями кобальта и никеля и фторида марганца на подложках кремния с ориентациями (111) и (001). Изучение морфологии поверхности гетероструктур ФМ/АФМ и их кристаллической структуры.
- Анализ результатов исследования магнитных свойств магнитооптическими методами, сопоставление с результатами исследования структуры и морфологии гетероструктур.
- Исследование «обменного смещения» петли магнитного гистерезиса и других «эффектов близости» на гетерогранице ФМ/АФМ методами рентгеновского магнитного циркулярного дихроизма, а также рентгеновской резонансной магнитной рефлектометрии. Сопоставление полученных данных с результатами магнитооптических исследований.

Научная новизна

Большая часть результатов диссертационного исследования являются новыми и оригинальными. Научную новизну диссертационной работы определяют следующие наиболее существенные достижения, полученные лично соискателем:

- Методом молекулярно-лучевой эпитаксии выращены упорядоченные массивы эпитаксиальных наночастиц кобальта и никеля на поверхностях CaF_2 (111), (110) и (001). Найдены условия, при которых в эпитаксиальных наночастицах кобальта стабилизируется метастабильная кубическая фаза. Предложена теоретическая модель, описывающая процессы формирования наночастиц.

- В гетероструктурах ферромагнетик / антиферромагнетик на основе фторидов и металлов обнаружен эффект магнитной близости, проявляющийся как ниже, так и выше температуры Нееля: установлено, что на гетерограницах Co/MnF₂ и Ni/MnF₂ между Co (Ni) и ионами Mn²⁺ возникает обменное взаимодействие антиферромагнитного типа в результате, которого в слое фторида-антиферромагнетика формируется нескомпенсированный магнитный момент ионов Mn²⁺ пропорциональный намагниченности слоя ФМ.

Научная и практическая значимость

В диссертационной работе получен ряд новых результатов, представляющих интерес, как с позиции исследования фундаментальных свойств объектов физики конденсированного состояния, так и с точки зрения их практического применения:

Разработан метод получения самоупорядоченных, обладающих одноосной магнитной анизотропией, одномерных массивов эпитаксиальных наночастиц кобальта и никеля, расположенных вдоль атомных ступеней вицинальной поверхности CaF₂/Si(111). Разработанная двухстадийная методика роста делает возможным создание массивов эпитаксиальных наночастиц с заданными размерами и плотностью, что может быть полезно при создании функциональных устройств без применения сложных литографических процедур.

Разработана технология создания эпитаксиальных гетероструктур ферромагнетик / антиферромагнетик со слоями магнитных наночастиц кобальта и никеля, на поверхности антиферромагнитного фторида марганца с различными кристаллографическими ориентациями: (111), (110) и (100), и контролируемым характерным масштабом поверхностного рельефа. Полученные результаты демонстрируют возможность эффективного управления такими параметрами, характеризующими магнитные свойства гетероструктур, как энергия одноосной магнитной анизотропии и коэрцитивная сила.

В гетероструктурах металл ферромагнетик - фторид антиферромагнетик обнаружен “эффект магнитной близости”: образование ферромагнитного порядка ионов Mn²⁺ в приграничной области слоя MnF₂ в результате антиферромагнитного обменного взаимодействия со слоем ФМ. Полученный результат демонстрирует проявление в магнитоупорядоченных гетероструктурах новых, не наблюдаемых в объемных материалах магнитных свойств, и представляет значительный интерес как при дальнейшем исследовании природы эффекта обменного смещения, так и с точки зрения возможности управления параметрами магнитной анизотропии в функциональных гетероструктурах.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Механизм Вольмера-Вебера, реализующийся при молекулярно-лучевой эпитаксии кобальта и никеля на поверхности буферных слоев CaF₂ (111), (110) и (001) на подложках Si, приводит к образованию самоупорядоченных массивов наноразмерных островков. Зависимость поверхностной плотности и размеров островков Co и Ni от условий роста может быть описана с помощью кинетической модели нуклеации и роста. Нанесение низкотемпературного затравочного слоя позволяет уменьшить десорбцию на стадии роста основного высокотемпературного слоя, что делает возможным создание массивов эпитаксиальных наночастиц металлов с заданными размером и поверхностной плотностью.

2. Кристаллографическая ориентация Co и Ni строго задается ориентацией решетки буферного слоя, благодаря соответствию трех постоянных решетки металла двум постоянным решетки фторида. В эпитаксиальных наночастицах кобальта стабилизируется метастабильная при нормальных условиях кубическая фаза. Вероятность дефектообразования, связанного с чередованием кубической и гексагональной упаковок, может быть существенно снижена путем выбора повышенной температуры роста (>500 °C).

3. При гетероэпитаксиальной стабилизации метастабильной фазы MnF_2 типа $\alpha-PbO_2$ на поверхностях CaF_2 (111), (110) и (001) слой разбивается на ориентационные домены. Число типов доменов определяется симметричными отношениями и структурой гетерограницы между орторомбической и кубической решеткой MnF_2 и CaF_2 . Характерный размер доменов может быть задан выбором режимов двухстадийного роста.

4. Методом молекулярно-лучевой эпитаксии могут быть получены гетероструктуры ферромагнетик / антиферромагнетик с планарной границей раздела на основе ферромагнитных металлов Co и Ni и антиферромагнитного фторида марганца. Зарождение Co и Ni на поверхности MnF_2 происходит в виде островков. Размер островков оказывается меньше, а поверхностная плотность больше, чем на поверхности CaF_2 , что связано с большей энергией связи адатомов на поверхности MnF_2 .

5. Массивы отдельно стоящих эпитаксиальных наночастиц Co и Ni на поверхностях CaF_2 (111), (110) и (001) обладают магнитной анизотропией типа легкая плоскость, обусловленной формой частиц и магнитным дипольным взаимодействием между ними. В цепочках наночастиц, упорядоченных вдоль атомных ступней поверхности CaF_2 (111), наблюдается одноосная магнитная анизотропия, вызванная межчастичным магнитным дипольным взаимодействием.

6. В слоях плотно расположенных частиц Co и Ni с эффективной толщиной более 3 нм, выращенных на поверхности MnF_2 , существенное влияние на процессы перемагничивания оказывает обменное взаимодействие между частицами, в результате которого перемагничивание слоя осуществляется за счет образования доменов с противоположной ориентацией намагниченности и движения доменных стенок. Для слоев Co и Ni на поверхности CaF_2 обменное взаимодействие между частицами наблюдается при эффективных толщинах более 10 нм.

7. На гетерограницах Co/ MnF_2 (111), (110) и (001), и Ni/ MnF_2 (111) как выше, так и ниже $T_{Неелл}$ MnF_2 , имеет место антиферромагнитное обменное взаимодействие между Co (Ni) и ионами Mn^{2+} , в результате которого на интерфейсе ФМ/ MnF_2 появляется нескомпенсированный магнитный момент ионов Mn^{2+} , пропорциональный намагниченности ферромагнетика.

Степень достоверности и апробация результатов исследования

Основные выводы диссертационной работы и выносимые на защиту положения являются достаточно обоснованными. Надежность и достоверность полученных результатов подтверждается следующим: 1) Воспроизводимостью экспериментальных данных. 2) Согласием экспериментальных результатов с предложенными теоретическими моделями. 3) Соответствием результатов, полученных микроскопическими методами и методами, основанных на рассеянии рентгеновского излучения, дающих интегральную оценку структуры образцов. 4) Применением для исследования кристаллической структуры и магнитных свойств с элементной чувствительностью передовых методов с использованием синхротронного излучения.

По основным результатам диссертации в рецензируемых международных научных журналах опубликовано четыре статьи, их список представлен в конце диссертации. Результаты исследований, составляющих основу диссертационной работы, докладывались на семинарах лаборатории и на 24 национальных и международных конференциях. В том числе непосредственно автором, были представлены доклады на следующих всероссийских и международных школах и конференциях: 47-ая Зимняя Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния (ФКС 2013) , СПб, 11- 16 марта 2013 г.; Международный симпозиум “Спиновые волны 2013” (Spin Waves 2013), Санкт-Петербург 9-15 Июня 2013 г.; Международный симпозиум “Joint European Magnetic Symposia” (JEMS 2013), Родос, Греция, 25-30 августа 2013 г.; Международная конференция “Donostia International Conference on Nanoscaled Magnetism and Applications” (DICNMA 2013), Сан-Себастьян, Испания, 9-13 сентября 2013 г.; Международная конференция “International Conference on Surface X-ray and Neutron Scattering” (SXNS13), Гамбург, Германия, 7-11 Июля, 2014г.; Российская молодежная конференция по физике и астрономии "ФизикА.СПб", Санкт-Петербург, 29-30 октября 2014 г.; Молодежная секция совещания по использованию рассеяния нейтронов и синхротронного излучения в конденсированных средах (РНСИ-КС-2014), Санкт-Петербург, 27-31 октября 2014 г.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения, изложенных на 206 страницах машинописного текста. Диссертация включает 151 рисунок, 12 таблиц и список литературы из 369 наименований.

Первая глава представляет собой обзор литературы, отражающий современное состояние в области создания гетероструктур со слоями фторидов и эпитаксиальных металлических наночастиц, а также в области исследования магнитных эффектов близости. Представлена постановка задачи. **Во второй главе** описаны: устройство технологической установки, а также методы, используемые в настоящей работе для исследования морфологии поверхности и границ раздела гетероструктур, их кристаллической структуры и магнитных свойств. **Третья глава** посвящена исследованию процессов роста и кристаллической структуры эпитаксиальных наноразмерных островков металлов кобальта и никеля на поверхности буферных слоев CaF_2 на подложках кремния. В исследовании широко применяются методы малоуглового рассеяния рентгеновского излучения и рентгеноструктурного анализа. **В четвертой главе** описана технология получения гетероструктур ферромагнетик / антиферромагнетик на основе антиферромагнитного фторида MnF_2 и ферромагнитных металлов Co и Ni , а также отражены результаты исследования кристаллической структуры и морфологии слоев и границ раздела. **В пятой главе** особенности магнитных свойства гетероструктур изучаются магнитооптическим методом (эффект Керра), а также методами с элементной селективностью – рентгеновским магнитным циркулярным дихроизмом поглощения и отражения. Исследуется влияние структуры и морфологии, а также роль взаимодействия на границе раздела между слоями с различным магнитным порядком на магнитные свойства гетероструктур. В конце каждой из глав диссертационной работы представлены основные результаты выполненного исследования. В заключении сформулированы выводы диссертации. В конце диссертационной работы находится перечень публикаций, раскрывающий основное содержание диссертационной работы, а также представлен список использованной литературы.

Глава 1 Обзор литературы

Появление и развитие ростовых технологий, таких как молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ, molecular beam epitaxy - MBE), сделало возможным создание объектов обладающих пониженной размерностью, таких как: а) тонкие слои, с толщинами сопоставимыми с постоянной элементарной ячейки материала слоя; б) тонкопленочные гетероструктуры и сверхрешетки; в) сильно анизотропные, условно одномерные объекты - "нити"; г) наночастицы. В подобных системах можно ожидать появления новых магнитных свойств, не проявлявшихся ранее в объемных материалах, связанных как с размерными эффектами, так и с эффектами взаимодействия на интерфейсах гетероструктур. Целью настоящей работы является исследование процессов роста магнитоупорядоченных нано- и гетероструктур, выяснение влияния кристаллической структуры и морфологии на их магнитные свойства, а также исследование эффектов близости на границе раздела между двумя различными по своим магнитным свойствам материалами.

1.1 Эпитаксиальные магнитные наночастицы на основе переходных металлов

Интерес к исследованию магнитных свойств отдельных наночастиц и их массивов обусловлен необходимостью развития представлений о фундаментальных свойствах нанообъектов и в целях получения магнитных материалов для сверхплотной записи информации. Так перспективным является создание функциональных структур, где каждому биту информации соответствовала бы отдельная частица. Магнитные наночастицы в зависимости от структуры, формы, размера и взаимодействия между ними могут обладать такими уникальными свойствами как однодоменность и проявлять высокие значения коэрцитивной силы и остаточной намагниченности, или напротив проявлять суперпарамагнитное поведение.

Особый интерес представляет возможность создания упорядоченных ансамблей магнитных наночастиц с заданными размерами и поверхностной плотностью, а также контролируемой магнитной анизотропией. Для создания упорядоченных массивов наночастиц в настоящее время применяются различные методы, основанные на использовании фото-, электронной или рентгеновской литографии, однако наиболее заманчивой представляется идея самоорганизованного формирования наноструктур. Одним из наиболее перспективных методов создания массивов наночастиц является молекулярно-лучевая эпитаксия. В процессах эпитаксиального роста определяющую роль играет соотношение свободных энергий поверхности подложки γ_1 , растущего слоя γ_2 и энергии гетерограницы γ_{12} . При определенных условиях ($\gamma_1 > \gamma_2 + \gamma_{12}$) энергетически выгодным может оказаться формирование на поверхности отдельных объемных островков, что может быть использовано для создания массивов наночастиц. Так образование отдельно стоящих островков наблюдалось при росте Au, Pt, Cu на подложках галогенидов щелочных металлов (NaCl, KCl, KBr [6] и др.). В целом, островковый механизм роста может наблюдаться при эпитаксии большей части металлов на поверхности диэлектриков. Рассмотрим более подробно на основе каких магнитных материалов и на каких поверхностях могут быть получены массивы эпитаксиальных наночастиц.

1.1.1 Свойства объемных кристаллов кобальта и никеля

Не смотря на множество существующих на сегодняшний день магнитных материалов, по-прежнему представляет интерес создание и исследование магнитных свойств нано- и гетероструктур на основе $3d$ переходных металлов, подробно исследованных в объемной форме. Это связано как и с относительной простотой создания структур на их основе - не требуется заботиться о стехиометрическом составе, так и с тем, что магнитные свойства гетероструктур, помимо свойств конкретного материала, определяются множеством факторов, таких как форма, кристаллическая структура, наличие дефектов, свойства поверхности и границ раздела и др.

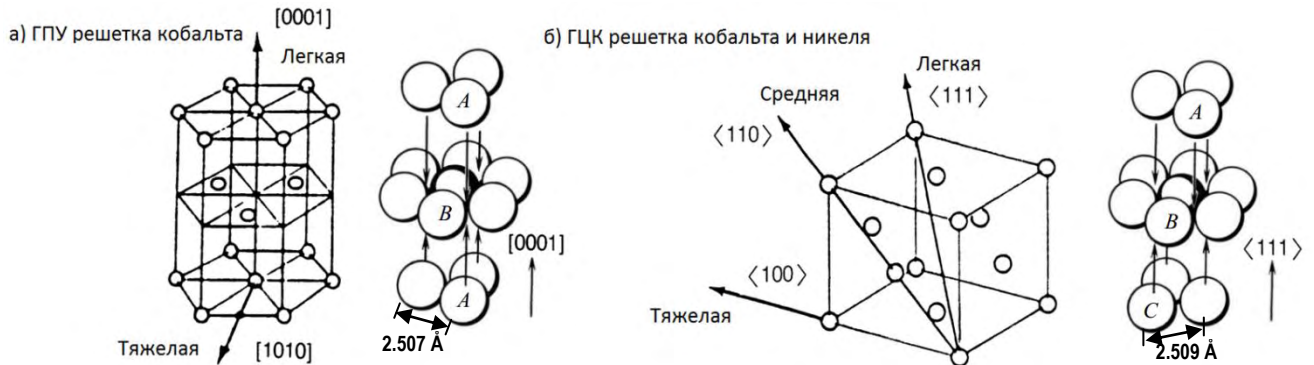


Рис. 1 Элементарные ячейки, и направления осей легкого и тяжелого намагничивания для а) ГПУ, б) ГЦК кристаллических фаз кобальта, и б) ГЦК решетки никеля.

В представленной работе в качестве ферромагнитных материалов, обладающих условно “магнито жестким” и “магнито мягким” поведением, была выбрана пара материалов: кобальт и никель. Основные свойства объемных кристаллов кобальта и никеля, согласно [7], приведены в Табл. 1. Кобальт характеризуется высокими значениями температуры Кюри $T_c \approx 1400^\circ \text{K}$ и намагниченностью насыщения $M_s \approx 1.8 \text{ Тл}$. Объемные кристаллы кобальта имеют гексагональную плотно упакованную (ГПУ, $a=2.51\text{Å}$, $c=4.07\text{Å}$) структуру, стабильную при температурах до 750 K , и в сравнении с никелем обладают выраженной одноосной магнитокристаллической анизотропией $E_m \approx 10^6 \text{ erg/cm}^3$, с осью легкого намагничивания направленной вдоль кристаллографического направления $[0001]$. При дальнейшем повышении температуры происходит фазовый переход в гранецентрированную кубическую (ГЦК, $a=3.54\text{Å}$) структуру, стабильную до температуры плавления, при этом происходит существенное изменение магнитокристаллической анизотропии и магнитострикционных свойств кобальта. Для высокотемпературной ГЦК модификации кобальта легкие оси намагничивания становятся параллельны осям $\langle 111 \rangle$ кристалла, а оси трудного намагничивания параллельны направлениям $\langle 100 \rangle$. Не смотря на то, что температура перехода между ГПУ (-AB-) и ГЦК (-ABC-) структурами составляет 750°K , разность энергий этими двумя фазами довольно мала, что может приводить к образованию дефектов в объемных кристаллах, связанных с включением ГЦК фазы [8,9]. При давлениях более 60 ГПа в объемных кристаллах кобальта наблюдалась четырехслойная плотная упаковка типа -ABAC- $[10]$ (двойная ГПУ-структура или ϵ' -фаза Co).

Объемные кристаллы никеля имеет стабильную гранецентрированную (ГЦК) структуру. В сравнении с кобальтом, никель обладает существенно меньшей намагниченностью насыщения $M_s \approx 0.6 \text{ Тл}$, а также на два порядка меньшей константой магнитокристаллической анизотропии ($\sim 10^4$

эрг/см³) и как следствие более низкой температурой Кюри $T_c \approx 631^\circ \text{ K}$. Легкие и тяжелые оси намагничивания никеля и высокотемпературной ГЦК-фазы кобальта совпадают.

Табл. 1 Физические параметры кобальта и никеля.

Материал	Пост. решетки, Å	Плотность, г/см ³	Температура плавления, °C	Козф. лин. терм. расш. [10 ⁻⁶ /K] (T=300 K)	T _{Кюри} , [K]	M _s (T=300 K) [Тл]	Константы магнито-кристаллической анизотропии (T=300 K) [эрг/см ³]	
							k ₁	k ₂
ГПУ Co	a=2.507 c=4.070	8.9	-	12.2	-	1.79	4.1 · 10 ⁶	2 · 10 ⁶
ГЦК Co	3.545	8.788	1492	-	1388	1.79	-2 · 10 ⁶	1 · 10 ⁶
ГЦК Ni	3.52	8.908	1452	13	631	0.61	-5 · 10 ⁴	2.3 · 10 ⁴

1.1.2 Эпитаксиальный рост кобальта и никеля

Эпитаксиальному росту тонких пленок кобальта и никеля, на подложках Cu [11–23], а также других металлических подложках, таких как Mo или Au [24,25], посвящено крайне многочисленное число работ. Интерес к сверхтонким (<1 нм) слоям металлов наблюдается с конца 80 годов, и вызван проявлением в них поверхностной магнитной анизотропии, исследованию межслоевого РККИ-взаимодействия и эффекта гигантского магнитосопротивления в многослойных гетероструктурах. Структурные и магнитные свойства подобных структур как правило изучались такими методами, как дифракция медленных электронов, рентгеновский магнитный циркулярный дихроизм [26,27], а также магнито-оптический эффект Керра [28].

В первых работах (1963-1965 гг.) посвященных эпитаксиальному росту пленок Co с использованием подложек NaCl, KCl [29] и MgO [30] наблюдалась стабилизация гранецентрированной кубической (ГЦК) структуры, однако пленки имели много двойников и дефектов упаковки. Рост псевдоморфных слоев Co с ГЦК структурой также наблюдался на подложках Cu(001) [15,22,23,31] и W(110) [32], однако, пленкам Co выращенным на подложках Cu(111), в силу сходства плоскостей типа (111) ГЦК-фазы и (0001) ГПУ-фазы было свойственно перестроение в ГПУ-фазу при толщинах слоев Co более 5 монослоев [33]. В работах посвященных эпитаксиальному росту кобальта на подложках и GaAs(001) [34] была продемонстрирована возможность гетероэпитаксиальной стабилизации объемно-центрированной кубической (ОЦК) структуры кобальта кобальта. В наночастицах кобальта полученных химическими методами наблюдалась структура типа β -Mn [35,36].

Как было показано в работах [11,32,37,38], магнитные свойства структур существенно зависят от типа стабилизированной в слоях кобальта кристаллической структуры. Так в работе [39] методом импульсного лазерного осаждения на поверхности буферного слоя W(110) на подложке Al₂O₃ (11 $\bar{2}$ 0) были получены отдельно стоящие островки кобальта, имеющие, преимущественно ГЦК (Co(111)||W(110)), но также и ГПУ (Co(0001)||W(110)) структуру – см. Рис. 2. Характерный размер островков составлял порядка 300-400 нм в ширину и 50 нм в высоту. Магнитная структура островков исследовалась методами магнитной силовой микроскопии, а также лоренцовской просвечивающей электронной микроскопии.. Хотя островки и имели схожую форму и размеры, однако их магнитные свойства существенно отличались: было обнаружено, что в ГЦК островках образуется замкнутая доменная структура, причем в центре

островка намагниченность выходит из плоскости, в то время как намагниченность ГПУ островков определяется их магнитокристаллической анизотропией - их легкая ось направлена по нормали к поверхности, а на картинах магнито-силовой микроскопии наблюдается полосковая доменная структура (Рис. 2). В теоретической работе [37] было показано, что влияние на магнитные свойства также могут оказывать дефекты упаковки, связанных с двойникованием или случайным перестроением из ГЦК в ГПУ фазу и наоборот. В связи с обнаружением в системе Fe/MgO/Fe эффекта туннельного магнитосопротивления, начиная с 2001-х наблюдается рост интереса к созданию эпитаксиальных гетероструктур на основе металлических ферромагнитных и диэлектрических туннельных слоев [40]. Можно найти ряд работ, посвященный росту как Co, так и Ni на поверхностях диэлектрических оксидов, таких как MgO [41,42] или Al₂O₃ [43], причем в последней была продемонстрирована возможность контролируемой стабилизации как ГПУ- так и ГЦК-фаз кобальта на Al₂O₃.

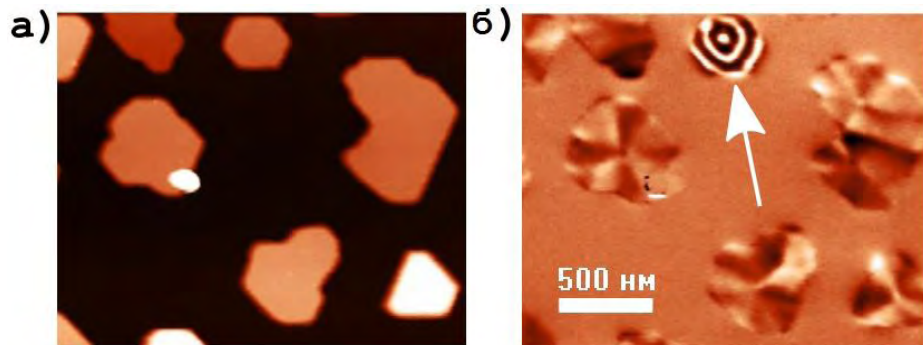


Рис. 2 Топография поверхности структуры Co/W(110)/Al₂O₃ (11 $\bar{2}$ 0), полученная методом атомно-силовой микроскопии б) Контраст, полученный в режиме магнитной силовой микроскопии, стрелкой помечен островок с ГПУ структурой. Изображения взяты из работы [39].

Эпитаксиальный рост пленок никеля с ГЦК структурой наблюдался на подложках, алмаза [44], Si [45], MgO и Al₂O₃ [46]. Однако в ряде работ было показано, что в тонких пленках и наночастицах [47] никеля помимо равновесной ГЦК-структуры (β -фаза) может быть стабилизирована ГПУ-структура или α -фаза никеля. Для α -фазы никеля можно ожидать одноосной магнитокристаллической анизотропии аналогичной наблюдаемой в объемных ГПУ-кристаллах Co. Так α -фаза наблюдалась при эпитаксиальном росте Ni на подложках MgO с использованием буферных слоев Cr [48–50]. До этого ГПУ-структура никеля наблюдали лишь в минерале гарутите, представляющем раствор Fe(30) и Ir (20%) в Ni (50%). При гетероэпитаксии на подложках Fe(001) наблюдался рост псевдоморфных слоев никеля толщиной до 6 атомных слоев с объемно-центрированной кубической (ОЦК) структурой [51].

Заметно менее изученной темой является исследование процессов роста и магнитных свойств, эпитаксиальных наночастиц кобальта или никеля, кристаллографически ориентированных подложкой. Термодинамическими параметрами, определяющими характер роста при гетероэпитаксии, в случае отсутствия химических реакций на интерфейсе, являются свободные энергии поверхности растущего слоя и подложки γ_{film} и $\gamma_{\text{substrate}}$, а также энергия интерфейса пленка/подложка $\gamma_{\text{interface}}$. Если $\gamma_{\text{substrate}} > \gamma_{\text{interface}} + \gamma_{\text{film}}$ то наносимый материал будет смачивать подложку и будет осуществляться послойный рост, и наоборот, если $\gamma_{\text{substrate}} < \gamma_{\text{interface}} + \gamma_{\text{film}}$ то система пленка/подложка будет стараться минимизировать площадь интерфейса и на поверхности подложки будут образовываться островки. Такой механизм роста также называют режимом роста Фольмера – Вебера. В зависимости от разницы между величинами энергий $\gamma_{\text{substrate}}$ и $\gamma_{\text{interface}} + \gamma_{\text{film}}$ отдельные островки могут наблюдаться либо лишь на начальных стадиях роста или при высоких температурах подложки, либо в случае значительного разницы между поверхностными энергиями наблюдаться во всем диапазоне ростовых условий. В некоторых случаях энергия образования

зародыша на подложке может быть сравнимой с энергией образования зародыша при гомогенном зарождении. При этом сильно возрастает роль неоднородностей на подложке, таких как атомные ступени, дислокации, вакансии и т.д., снижающих барьер зародышеобразования. Эта особенность, связанная с преимущественным осаждением на участках сосредоточения дефектов нашла свое применение для исследования физики поверхности методом электронной микроскопии и называется методом декорирования [52], и также может быть использована для создания самоупорядоченных массивов наночастиц [53,54]. Так в работе [55] наблюдалась рост островков Ga, на зародышах Al расположенных вдоль атомных ступеней буферного слоя CaF₂(111) на Si(111) (см. Рис. 3). При исследовании проводимости структуры вдоль цепочек Ga наблюдалась ступенчатая вольт-амперная характеристика свойственная для процессов одноэлектронного тунеллирования.

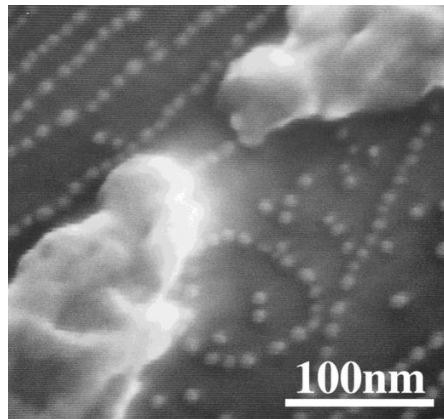


Рис. 3 Массив частиц Al/Ga (ядро/оболочка) самоупорядоченных вдоль атомных ступеней буферного слоя CaF₂(111) на Si(111) и подведенные к ним методом электронной литографии контакты (изображение получено методом сканирующей электронной микроскопии, работа [55]).

Образование отдельно стоящих островков также наблюдалось на начальных этапах роста металлов в системах Ni/TiO₂ [56,57], Au/MgO [58]. Образование хорошо ограниченных наноразмерных островков пирамидальной формы с ГЦК-структурой наблюдалось при росте Co [59] и Ni [60] на реконструированной поверхности SrTiO₃(001) (Рис. 4). В работе [61] был произведен сравнительный анализ процессов роста и выполнена оценка энергии адсорбции Co и Ni на поверхности TiO₂: было установлено что в сравнении с Au Ni и Pt, Co обладает наибольшей энергией связи с TiO₂ что приводит к меньшей длине диффузии и большей плотности зародышеобразования. Более подробное описание особенностей взаимодействия металлов с поверхностями оксидов (TiO₂, SrTiO₃, Al₂O₃, MgO, SiO₂ и др.) можно найти в обзоре Вагнера и Фу [62].

С целью создания гибридных структур, проявляющих как полупроводниковые, так и магнитные свойства, для создания функциональных устройств на их основе, представляет интерес создание магнитоупорядоченных гетероструктур на кремниевых подложках. Так в работе [63] был создан полевой МОП-транзистор на основе структуры Co/Si. В ряде работ было показано, что при росте как кобальта [64,65] так и никеля [66–68] на поверхности кремния, даже при комнатной температуре, неизбежна химическая реакция с образованием силицидов. Для предотвращения этой реакции представляется целесообразным использование буферного слоя. В работе [69] использовался буферный слой TiN/Si(001) на поверхности которого были получены самоорганизованные массивы эпитаксиальных наночастиц Ni .

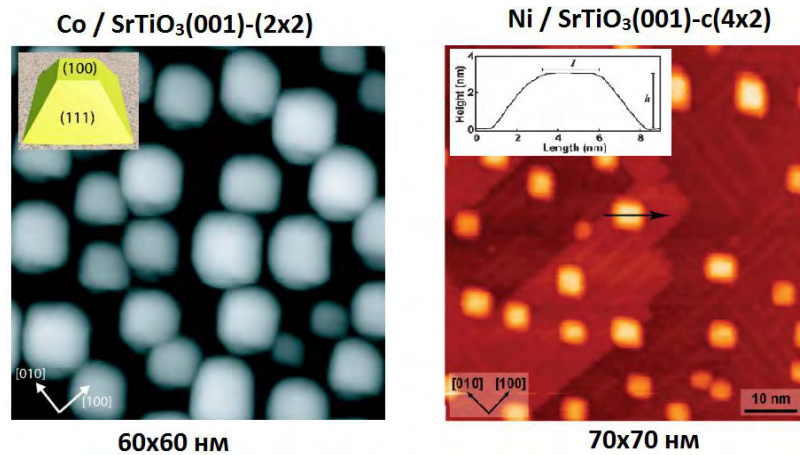


Рис. 4 Изображения наночастиц кобальта и никеля на реконструированной поверхности SrTiO_3 полученные методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) полученные в работах [59] и [60].

В ФТИ им. А.Ф. Иоффе в группе Н.С. Соколова были достигнуты значительные успехи по росту эпитаксиальных слоев фторида кальция на кремниевых подложках с ориентациями (111) и (001) [70]. Термодинамически CaF_2 стабильнее [71], чем CoF_2 или NiF_2 , а значит химическая реакция на интерфейсе не столь вероятна, по сравнению с ростом Co или Ni на Si. Вследствие значительного отличия свободных энергий поверхности Co и Ni в сравнении с CaF_2 ($A_{\text{Co}} = 2500\text{--}2900$ эрг/см²; $A_{\text{CaF}_2(111)} = 450\text{--}550$ эрг/см²) при эпитаксии металлов на поверхности CaF_2 можно ожидать островкового роста и формирования слоя в виде отдельно стоящих наночастиц. Это предположение было подтверждено в работах группы Н.С. Соколова [72,73] где рост Co на поверхности буферных слоев CaF_2 на Si исследовался методами атомно-силовой микроскопии и дифракции быстрых электронов. Островковый механизм роста переходных металлов (Fe, Co, Ag) на поверхности CaF_2 (111) ранее наблюдался в работе Венейбэлса и соавт. [74], однако, в силу плохо подготовленной, сильно дефектной поверхности подложки, в авторам не удалось провести полноценное исследование ростовых процессов. Также на поверхности буферных слоев $\text{CaF}_2(111)$ на Si(111) наблюдалась стабилизация α -фазы Fe [75,76], с эпитаксиальными соотношениями $\text{Fe}(110) \parallel \text{CaF}_2(111)$ и $\text{Fe}[1\bar{1}0] \parallel [1\bar{2}1]\text{CaF}_2$ установленными методом рентгеновской дифракции. В ряде работ была показана возможность образования островков Ge на поверхности CaF_2 [77–80]. Далее рассмотрим свойства эпитаксиальных слоев CaF_2 более подробно.

1.1.3 Слои фторида кальция на подложках кремния

Фторид кальция имеет структуру флюорита [81], представляющую собой кубическую плотнейшую упаковку катионов Ca^{2+} (ГЦК), в которой анионы F^- занимают все свободные тетраэдрические позиции. Структура флюорита является родственной со структурой алмаза, наблюдаемой в кремнии. CaF_2 является хорошим диэлектриком, его удельное сопротивление превышает 10^{13} Ом·см, диэлектрическая проницаемость $\epsilon=6.7$, а ширина прямой и непрямой запрещенных зон составляет порядка 12 и 6 эВ соответственно. Особенностью фторидов (CaF_2 , MnF_2) является большая энергия химической связи, что способствует сублимации в виде молекул и способствует сохранению стехиометрического состава растущих слоев при термическом испарении. Интерес к тонким слоям CaF_2 [82,83] был мотивирован перспективами их практического применения в микроэлектронике, например в качестве подзатворного диэлектрика полевого транзистора или барьерного слоя в резонансно-туннельном диоде [84].

На настоящий момент выполнено множество работ и обзоров посвященных исследованию процессов роста, кристаллической структуры, и электрических свойств эпитаксиальных слоев CaF_2 на поверхностях полупроводниковых подложек, таких как InP [85], GaAs [86–88], Si [89–96] и др.. Наиболее изученным являются свойства эпитаксиальных слоев CaF_2 на поверхности Si с ориентацией (111) [91,92,94–100]. При данной ориентации подложки, фториду навязывается направление роста типа $\langle 111 \rangle$, что с учетом низкой свободной энергии поверхности (111) CaF_2 , приблизительно в 3 раза меньшей чем энергия $\text{Si}(111)$ [101] и хорошего согласования постоянных решетки CaF_2 и Si (при комнатной температуре $\Delta a/a < 0.6\%$, $a_{\text{CaF}_2} = 5.46 \text{ \AA}$, $a_{\text{Si}} = 5.43 \text{ \AA}$) способствует тенденции роста в виде гладких слоев. В зависимости от условий определяющих степень пресыщения и подвижность адатомов на поверхности подложки, какими являются скорость роста, температура подложки [102] и ширина вицинальных ступеней [103], можно наблюдать различные режима роста CaF_2 на $\text{Si}(111)$ [93,99,104]: а) режим течения ступеней, б) послойный режим роста, в) островковый рост.

Из данных рентгеновской дифрактометрии, а также дифракции быстрых электронов было установлено, что при температурах подложки ниже 600°C ориентация решетки слоя CaF_2 совпадает с кристаллографическими направлениями решетки Si –наблюдается эпитаксия типа “А”(Рис. 5). Рост слоя CaF_2 при этом происходит благодаря зарождению островков [90]. Высота островка равна высоте одного молекулярного слоя F-Ca-F в направлении $\langle 111 \rangle$ и составляет 3.16 \AA . Для каждой температуры роста CaF_2 устанавливается свой равновесный размер островка W_{CaF_2} , определяемый плотностью и подвижностью адатомов. При превышении равновесного размера островка, увеличивается вероятность зарождения на нем следующего островка CaF_2 . Если это происходит до того момента пока растущие однослойные островки сливаются и образуют сплошную пленку, то сплошным слой CaF_2 образуется лишь при коалесценции многослойных островков – наблюдается островковый рост (схематическое изображение под Рис. 6 а). При низких температурах подложки ($\sim 200^\circ\text{C}$) отдельные островки CaF_2 , как правило, сливаются в сплошную пленку уже при 2-3 монослоях покрытия, образуется однородная, относительно ровная поверхность без дырок, но из-за малого равновесного размера островков поверхность не является атомно-гладкой и имеет низкую пространственную когерентность. Морфология такой поверхности приведена на Рис. 6 а).

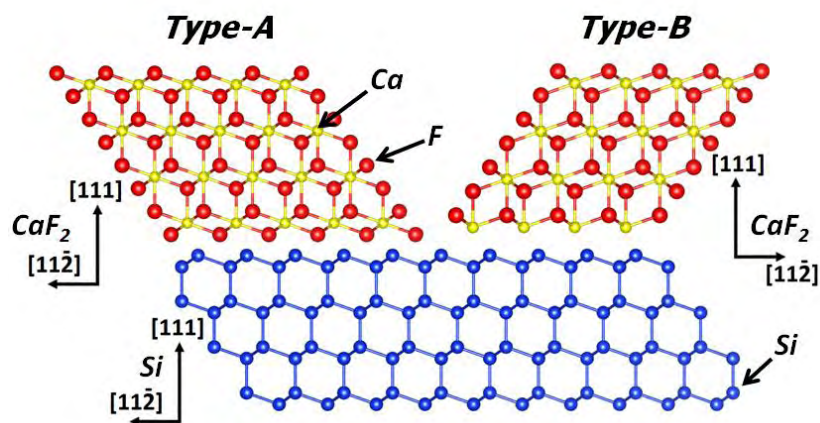


Рис. 5 а) Ориентация решеток CaF_2 (111) и $\text{Si}(111)$ при эпитаксии типа “А”; б) ориентация решеток CaF_2 (111) и $\text{Si}(111)$ при эпитаксии типа “В”

При температурах подложки более 650°C в результате поверхностной реакции на кремнии образуется смачивающий интерфейсный слой Ca-F, поверх которого растет CaF_2 [97,105,106]. Решетка слоя CaF_2 при этом оказывается развернутой на 180° относительно кристаллографического направления

[111] кремния – наблюдается эпитаксия типа В (Рис. 5) [91]. К недостаткам высокотемпературной эпитаксии типа “В” можно отнести образование дислокаций несоответствия при коалесценции островков CaF_2 зародившихся на соседних атомных ступенях подложки. С увеличением температуры растет и размер образующихся островков, при этом, если растущие однослойные островки успевают коалесцировать, до момента зарождения на них островков следующего слоя – наблюдается послыйный рост (схематическое изображение под Рис. 6 б).

При росте на вицинальной поверхности существенную роль на морфологию растущего слоя оказывает и ширина террас подложки [103]. При высоких температурах равновесный размер островка может стать сравнимым с шириной террас кремния W_{Si} . В случае если W_{CaF_2} совпадает с W_{Si} , при росте будет повторяться морфология подложки. Если W_{CaF_2} окажется меньше W_{Si} , для того чтобы сохранить равновесный размер островков W_{CaF_2} и поддержать общий наклон поверхности подложки $\text{Si}(111)$ на каждой террасе Si будут расти многоуровневые островки CaF_2 (Рис. 6 в)). Если W_{CaF_2} окажется больше W_{Si} , то для того чтобы сохранить ширину террасы W_{CaF_2} и поддержать общий наклон поверхности $\text{Si}(111)$, будет происходить эшелонирование моноатомных ступеней CaF_2 . Эти оба процесса неблагоприятно сказываются на качестве растущих слоев. Формирование атомно-гладкой поверхности CaF_2 на вицинальной поверхности $\text{Si}(111)$ с разориентацией порядка 10-15 угловых минут, происходит при температурах 700-800°C. Морфология поверхности при высокотемпературном росте приведена на Рис. 6 б). На рисунке видны атомные ступени поверхности CaF_2 , ширина террас составляет 80-90 нм.

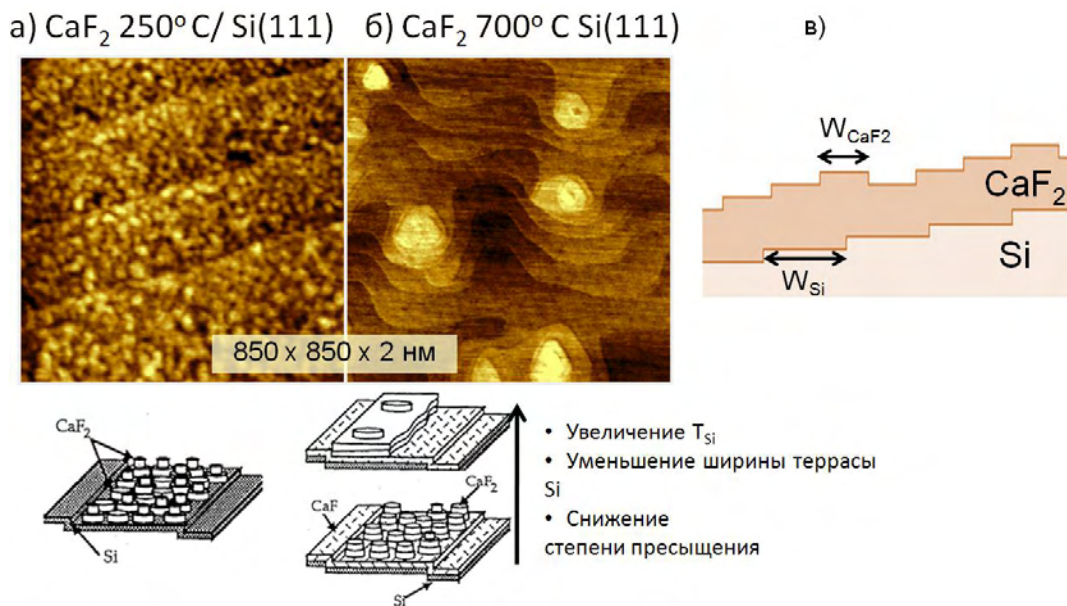


Рис. 6 а) АСМ изображение поверхности CaF_2 (111)/ $\text{Si}(111)$ при низкотемпературном росте и эпитаксии типа “А” б) АСМ изображение поверхности CaF_2 (111)/ $\text{Si}(111)$ при высокотемпературном росте и эпитаксии типа “В”; в) механизм компенсации несоответствия ширины террас Si и размера островков CaF_2 .

В сравнении с $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ заметно менее изученным являются процессы эпитаксиального роста CaF_2 на поверхности Si с ориентацией (001) [82]. Образование гладких слоев CaF_2 (001) невозможно в силу расходящейся с увеличением толщины слоя свободной энергии поверхности¹. Однако можно ожидать, что в результате эпитаксии слой $\text{CaF}_2(001)$, сохранит ориентацию $\text{Si}(001)$, но при этом его морфология будет формироваться так, чтобы не иметь плоскостей {001} например, путем огранки поверхности растущего слоя плоскостями {111} с низкой поверхностной энергией. Действительно в

¹ В направлении [001] решетка CaF_2 представляет последовательность полярных бислоев - $2\text{F}^- - \text{Ca}^{2+}$ -, что дает расходящуюся с увеличением числа слоев энергию поверхности.

проведенных ранее в группе Н.С. Соколова исследованиях [107,108] было установлено, что при температурах 200-500 °С CaF_2 растет в виде четырехугольных пирамид, ограниченных плоскостями (111) и имеющих четырехугольное основание (001), стороны которого ориентированы вдоль направлений $\langle 110 \rangle$ подложки кремния. Характерный линейный размер такой пирамиды при ростовой температуре ~300 °С, составляет 10 нм, что лежит на нижней границе латерального разрешения прибора и потому может быть принято лишь в качестве верхней границы возможного размера. Средняя высота структур составляет 4 нм.

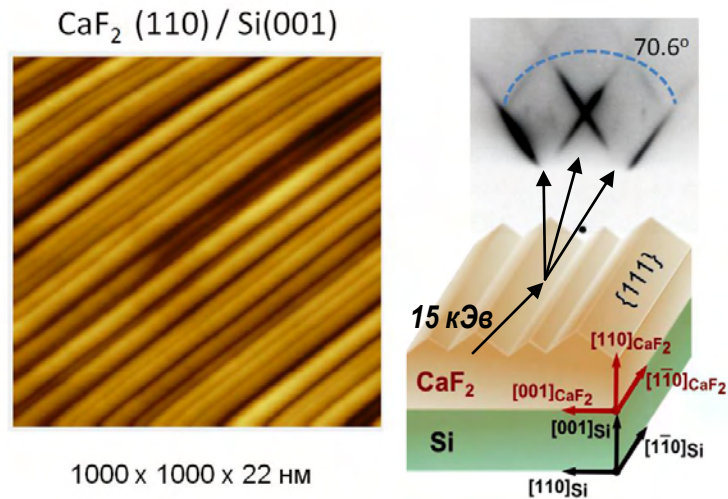


Рис. 7 АСМ изображение поверхности CaF_2 (110)/Si(001) при росте при $T_{\text{подложки}} > 700^\circ \text{C}$; эпитаксиальные соотношения и характерная огранка поверхности.

Как было показано в работах [107–118] другим возможным вариантом роста на поверхности Si(001) может быть изначальный отказ от ориентации (001). Структура интерфейса $\text{CaF}_2/\text{Si}(001)$ и её зависимость от ростовых параметров исследовалась методами фотоэмиссионной спектроскопии [113], сканирующей туннельной микроскопии [117], рентгеновской дифракции поверхности при малых углах падения (Surface X-ray Diffraction) [116]. Информацию о поверхностной реконструкции и начальных этапах роста при высоких температурах подложки удалось получить методами дифракции быстрых электронов [109,111], атомно-силовой и сканирующей туннельной микроскопии [110,112,116]. В работах [107,108,114–117] выполненных ранее в группе Н.С.Соколова было показано, что при нанесении CaF_2 на поверхность кремния при температурах выше 700°C происходит диссоциация молекул CaF_2 и образование “смачивающего слоя” толщиной порядка 3 \AA , задающего ориентацию (110) для последующего роста CaF_2 . По данным ДБЭ и рентгеноструктурного анализа было установлено, что при высокотемпературном росте CaF_2 выполняются следующие эпитаксиальные соотношения: $\text{CaF}_2(110) \parallel \text{Si}(001)$, $\text{CaF}_2[1\bar{1}0] \parallel \text{Si}\langle 1\bar{1}0 \rangle$ и $\text{CaF}_2[001] \parallel \text{Si}\langle 110 \rangle$. Рассогласование решеток плоскостей $\text{CaF}_2(110)$ и Si(001) сильно отличается в двух взаимно перпендикулярных направлениях типа Si $\langle 110 \rangle$, в одном из них оно составляет 0.6% (при $T=300\text{K}$), а поперек к нему достигает 45%, что ограничивает рост в этом направлении $[110]$. В результате на поверхности образуются неограниченно вытянутые вдоль одного из направлений $\langle 110 \rangle$ Si островки (см. Рис. 7), или так называемые “гофры” с боковыми склонами образованными плоскостями типа $\{111\}$ с углом при вершине равным 109.4° , при коалесценции которых наблюдаются дефекты упаковки [109,111]. При направлении луча электронного дифрактометра вдоль гофр, в результате рассеяния электронов, на картине ДБЭ, четко видны тяжи с углом между ними в $180-109.4=70.6^\circ$ (Рис. 7), соответствующим углу между нормальными к двум наклонным плоскостям $\{111\}$.

При образовании смачивающего слоя CaF_2 (110) на поверхности $\text{Si}(001)$ существует два эквивалентных направления типа $\langle 110 \rangle$. Ориентация слоя определяется направлением рядов димеров на поверхности $\text{Si}(001)$ с реконструкцией 2×1 , и объясняется высокой анизотропией диффузии на димеризованной поверхности [119]. Соседние террасы $\text{Si}(001)$ имеют взаимно перпендикулярные ориентации рядов димеров вдоль направлений типа $\langle 110 \rangle$. Выбор азимута разориентации, то есть направления ступеней, подложки Si менее $10\text{--}20^\circ$ к одному из направлений $\langle 110 \rangle$ делает это направление преимущественным для роста CaF_2 , и образующийся смачивающий слой, будучи в меньшей степени ограниченным шириной террасы, способствует перестройке системы террас кремния [107,108,115].

1.1.4 Гетерограницы в системах большим рассогласованием параметров решетки - Co (Ni) на CaF_2

Постоянные решеток Ni ($a=3.524 \text{ \AA}$) и высокотемпературной ГЦК-фазы кобальта ($a=3.545 \text{ \AA}$) близки между собой и соотносятся с постоянной решетки CaF_2 (5.46 \AA) как $2/3$, при этом утроенная постоянная ГЦК решетки металла оказывается на $\sim 2.6\%$ (0.29 \AA) для Co и на $\sim 3.1\%$ (0.35 \AA) для Ni меньше удвоенной постоянной решетки CaF_2 . Можно предположить вероятность эпитаксиальной ориентации растущего слоя металла, при которой каждая третья атомная плоскость кобальта или никеля будет согласована с каждой второй плоскостью CaF_2 , а кристаллографические направления решетки металла, будут совпадать с направлениями решетки CaF_2 (Рис. 8).

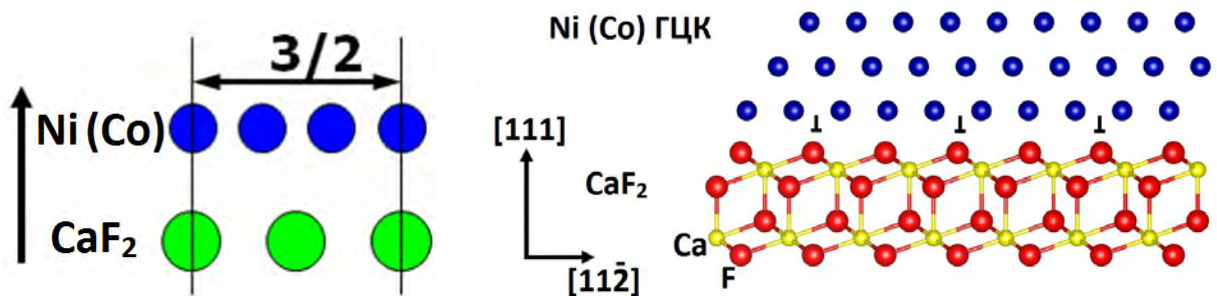


Рис. 8 Согласование решеток металл/фторид при эпитаксии типа “куб к кубу” с согласованием атомных плоскостей 3 к 2.

Эпитаксиальный рост в системах с сильным рассогласованием параметров решеток ($>7\%$), за счет согласования групп атомных плоскостей, наблюдался ранее в литературе и получил название “domain matching epitaxy” [120–122]. Например, несмотря на рассогласование в $\sim 22\%$, то есть соотношение постоянных решеток пленка/подложка лежащее между $3/4$ и $4/5$, на подложках $\text{Si}(001)$ ($a=5.43$) наблюдался эпитаксиальный рост слоев MgO ($a=4.216$) [123] и TiN ($a=4.24$) [69], причем на картинах просвечивающей электронной микроскопии наблюдалось чередование согласования атомных плоскостей пленки и подложки 4 к 3 и 5 к 4 . По мнению [121] необходимым условием для эпитаксии такого типа является малая критическая толщина псевдоморфного слоя (порядка одного монослоя), так как при перестройке псевдоморфных слоев большей толщины подобное перестроение атомных плоскостей на интерфейсе становится маловероятным и как правило наблюдается релаксация решетки растущего слоя с образованием большого количества дефектов (трещин, дислокаций и т.п.). При эпитаксии кобальта на поверхности CaF_2 (111) стабилизации именно ГЦК, а не ГПУ фазы кобальта может способствовать лучшее

согласование межплоскостных расстояний между решетками CaF_2 ($a_{\langle 11\bar{2} \rangle \text{CaF}_2} \cdot \frac{2}{3} = 2.575 \text{ \AA}$) и ГЦК-фазы Co ($a_{\langle 11\bar{2} \rangle} = 2.509 \text{ \AA}$), в сравнении с ГПУ фазой ($a_{\langle 11\bar{2}0 \rangle} = 2.507 \text{ \AA}$).

Вышесказанное делает целесообразным на первом этапе провести исследование процессов эпитаксиального роста, структурных и магнитных свойств металлов Co и Ni на поверхности диэлектрических буферных слоев CaF_2 на кремнии, и уже в дальнейшем перейти к созданию более сложных гетероструктур ферромагнетик/антиферромагнетик.

1.2 Эпитаксиальные пленки фторидов-антиферромагнетиков

1.2.1 Антиферромагнитные фториды переходных металлов группы железа

Наиболее распространенными антиферромагнитными материалами в работах посвященных исследованию обменного смещения в эпитаксиальных системах ферромагнетик/антиферромагнетик (ФМ/АФМ), являются оксиды (CoO , NiO , FeO , Fe_2O_3), а также фториды переходных металлов (FeF_2 [124–131], MnF_2 [127,130,132–134], CoF_2 , NiF_2 [135]). Использование фторидов связано как с простотой их кристаллической структуры (тетрагональная структура типа рутила) [136], так и относительной простотой магнитной структуры [137,138], проявляющей выраженную одноосную анизотропию [139–141]. Физические параметры антиферромагнитных фторидов группы железа, а также значения эффективного поля обменного взаимодействия и поля анизотропии, согласно [142] приведены в Табл. 2.

Табл. 2 Физические параметры антиферромагнитных фторидов группы железа.

Материал	Пост. решетки, [Å] при 300К	Плотность, [г/см³] при 300К	Темп. плавления, [°C]	Темп. Нееля, [К]	Спиновое квантовое число и магнитный момент		Эффект. поле обменного взаимодейд. H_{ex} , [кГ]	Поле анизотропии H_A , [кГ]	Энергия обменного взаимодейд. J_{AFM} [мэВ]	Константа одноосной анизотропии K_{AFM} [$\frac{\text{мэВ}}{\text{спин}}$]
					S	μ_s [μ_B]				
FeF_2	a=4.6966 c=3.3091	4.09	970	78.4	2	3.93	434	149	-1.2	2.5
MnF_2	a=4.8734 c=3.3099	3.98	856	67.3	5/2	5.04	465	6.97	-1.3	0.12
CoF_2	a=4.6951 c=3.1798	4.46	1127	37.7	3/2	2.21	324	32		
NiF_2	a=4.6506 c=3.0836	4.72	~1300	73.3	1	1.96	См. [143]			

К недостаткам антиферромагнитных фторидов можно отнести низкие температуры Нееля, как правило, лежащие ниже температуры жидкого гелия, что затрудняет практическое применение систем на их основе. Наиболее изученной парой антиферромагнетиков с более чем на порядок отличной энергией одноосной магнитной анизотропии являются FeF_2 и MnF_2 (См. Табл. 2). Основными результатами и наблюдениями полученными в ходе исследований обменного смещения в системах с АФМ слоями FeF_2 и MnF_2 , являются:

- обнаружение обменного смещения петли гистерезиса, в случае полностью скомпенсированного интерфейса АФМ [124,144,145];
- ортогональная ориентация легких осей ФМ и АФМ компонент системы [124,127];
- обнаружение эффекта положительного обменного смещения при охлаждении системы в сильных магнитных полях [126,127,146].

Для создания эпитаксиальных слоев антиферромагнитных фторидов FeF_2 и MnF_2 со структурой рутила в вышеупомянутых работах использовалось термическое испарение (в том числе с помощью электронного удара) на подложки MgF_2 , MgO или Al_2O_3 [125,145]. Ранее группой Н.С. Соколова была показана возможность стабилизации орторомбических фаз $\alpha\text{-PbO}_2$ для MnF_2 [4] и CaCl_2 для NiF_2 [147] при эпитаксиальном росте на поверхности буферных слоев CaF_2 на $\text{Si}(111)$. Стабилизация ромбической фазы может существенно сказаться на результирующих магнитных свойствах системы ФМ/АФМ, что делает актуальным создание и исследование гетероструктур ФМ/АФМ на основе MnF_2 на Si .

1.2.2 Структурные и магнитные свойства объемных кристаллов и тонких пленок MnF_2

Фториды металлов группы железа (FeF_2 , MnF_2 , CoF_2 , NiF_2) имеют объемно-центрированную тетрагональную решетку типа рутила ($a=b \neq c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) [136]. Ионы металла Me^{2+} формируют две простые тетрагональные подрешетки, сдвинутые друг относительно друга на половину пространственной диагонали. Каждый ион Me^{2+} имеет октаэдрическое окружение ионами F^- (см. Рис. 9 а)). Для двух указанных подрешеток эти октаэдры образуют линейные цепочки развернутые на 90° друг относительно друга вокруг оси c (см. Рис. 9 в) и б)). Рассмотрим магнитный порядок во фториде марганца - классическом антиферромагнетике с хорошо изученными магнитными свойствами. Ниже температуры Нееля $T_{\text{Нееля}}=67.34 \text{ K}$ [148] ориентация магнитных моментов ионов Mn^{2+} фиксируется так, что направления этих моментов параллельны в каждой из двух подрешеток структуры рутила, а направления намагниченности каждой из подрешеток взаимно антипараллельны (см. Рис. 9 а), в)). Фториды металлов группы железа представляют собой соединения с выраженной ионной связью, магнитный момент в узлах подрешеток которых, за исключением CoF_2 [149] совпадает с магнитным моментом изолированного иона [150,151], и для Mn^{2+} в MnF_2 обусловлен только спиновым моментом и составляет $5.04 \mu_B$ [151].

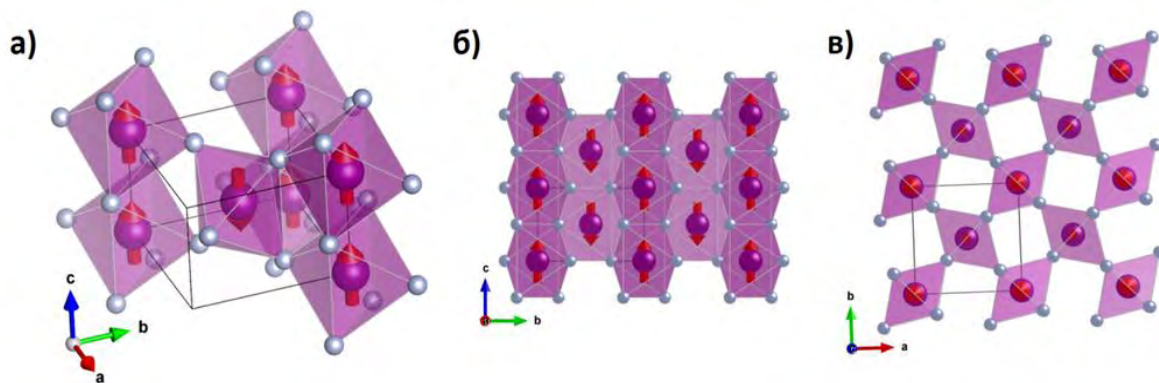


Рис. 9 Кристаллическая и магнитная структура типа рутила фторида марганца, элементарная ячейка содержит два иона Mn^{2+} и четыре иона F^- , стрелками обозначены направления спинов ионов марганца: а) - сечение элементарной ячейки плоскостью $(1\bar{1}0)$; б) - проекция решетки MnF_2 на плоскость (100) ; в) - проекция решетки MnF_2 на плоскость (001) .

Известно, что MnF_2 вступает в химическую реакцию с поверхностью Si, поэтому целесообразным является рост MnF_2 на поверхности буферного слоя CaF_2 . В работе [4] было установлено, что рост MnF_2 на поверхности буферного слоя CaF_2 (111) имеет островковый характер, поверхностная плотность зарождения и размер островков, зависят от температуры роста. При толщине слоев MnF_2 менее 3 монослоев (~ 0.305 нм) наблюдается рост псевдоморфных слоев MnF_2 продолжающих решетку флюорита [152,153]. При превышении критической толщины (более 3 монослоев) решетка слоя MnF_2 перестраивается в ортомбическую структуру типа $\alpha\text{-PbO}_2$ [4], при этом выполняются следующие эпитаксиальные соотношения: MnF_2 (111) \parallel Si(111), MnF_2 $[2\bar{1}\bar{1}] \parallel$ Si $\langle 11\bar{2} \rangle$. Было обнаружено, что фторид марганца образует шесть структурных доменов, Наличие шести доменов объясняется третьим порядком симметрии плоскости (111) CaF_2 , а также возможностью поворота плоскости (111) MnF_2 на 180° вокруг каждого из трех направлений $\langle 11\bar{2} \rangle$.

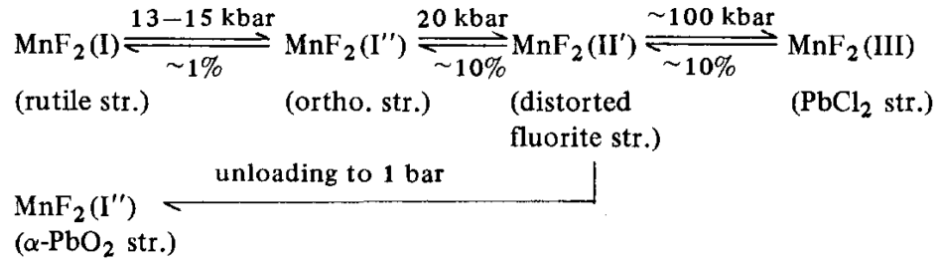


Рис. 10 Схема фазовых превращений в MnF_2 по [154].

Фаза $\alpha\text{-PbO}_2$ является полиморфом структуры типа рутила и отличается от неё упаковкой октаэдров. В структуре типа рутила, соседние октаэдры соединяются противоположными ребрами, так, что образуются линейные цепочки октаэдров (Рис. 11 б), связанные между собой вершинами октаэдров (Рис. 9 в). В структуре типа $\alpha\text{-PbO}_2$, соседние октаэдры соединены ребрами таким образом, что образуются зигзагообразные цепи октаэдров (Рис. 11 б). Структура типа $\alpha\text{-PbO}_2$ является метастабильной и наблюдается в объемном MnF_2 при нормальных условиях после приложения давлений порядка 3-5 ГПа [154,155] (см. Рис. 10) или напряжений сдвига, например длительного истирания порошковых образцов [156]. Ионы Mn^{2+} в орторомбической структурной модификации типа $\alpha\text{-PbO}_2$ образуют две ортогональные базоцентрированные решетки, сдвинутые друг относительно друга на $1/2$ по оси c и $1/3$ по оси b . Параметры решетки этой структуры для MnF_2 следующие: $a=4.960$ Å, $b=5.800$ Å, $c=5.359$ Å [154,155].

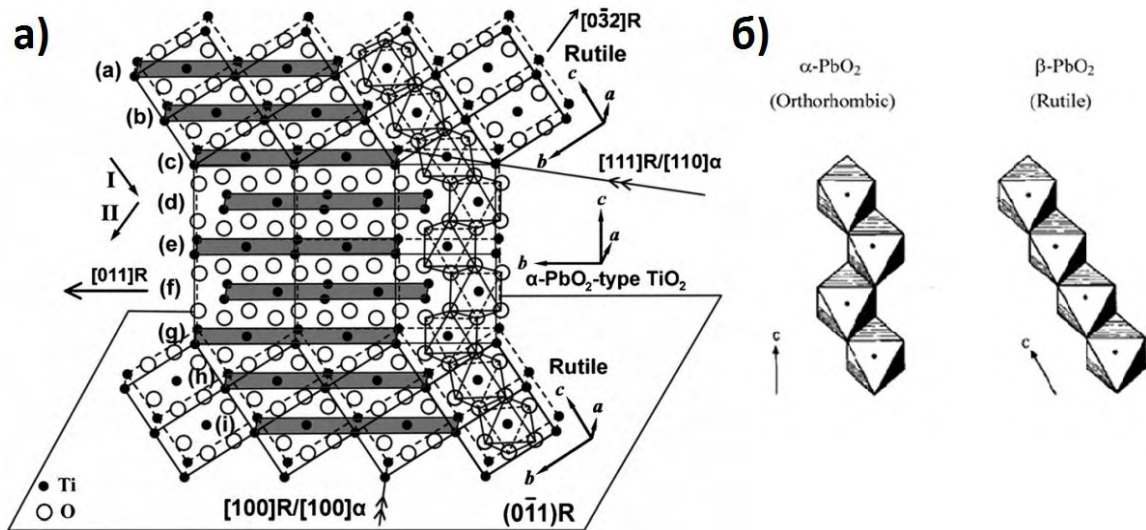


Рис. 11 Родственность структурных модификаций типа рутила и $\alpha\text{-PbO}_2$, на примере включения фазы $\alpha\text{-PbO}_2$.

Ячейку структуры типа $\alpha\text{-PbO}_2$ можно представить как дефект упаковки, связанный с двойникованием в структуре типа рутила (Рис. 11 а). Так на границах двойникования в кристаллах рутила TiO_2 наблюдались включения в виде ламелей имеющие фазу типа $\alpha\text{-PbO}_2$ [157,158]. Также подобный структурный переход из фазы рутила в $\alpha\text{-PbO}_2$ наблюдался при больших давлениях и температурах в ZnF_2 [159], TiO_2 ($T\sim 700\text{..}1200^\circ\text{C}$, $P\sim 4.2\text{..}9.6$ ГПа) [154,156,160] и InSbO_4 .

Магнитный порядок в эпитаксиальных слоях $\text{MnF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}$ с орторомбической структурой был детально изучен в работе [161]. Ось антиферромагнитного упорядочения в решетке типа $\alpha\text{-PbO}_2$ является кристаллографическая ось c (Рис. 12). Магнитные моменты Mn^{2+} в каждой из зигзагообразных цепочек образованных октаэдрами F-сонаправлены, а магнитные моменты в соседних цепочках противоположны друг другу (Рис. 12 а) и б). Температура Нееля для MnF_2 с $\alpha\text{-PbO}_2$ структурой составляет $T_{\text{Нееля}} = 67.19$ К. Хотя перестроение MnF_2 в орторомбическую модификацию не приводит к существенному изменению его магнитных свойств, тем не менее в силу другой кристаллической структуры слои орторомбического MnF_2 будут обладать отличной спиновой структурой на интерфейсе, что является важным аспектом при изучении интерфейсных явлений.

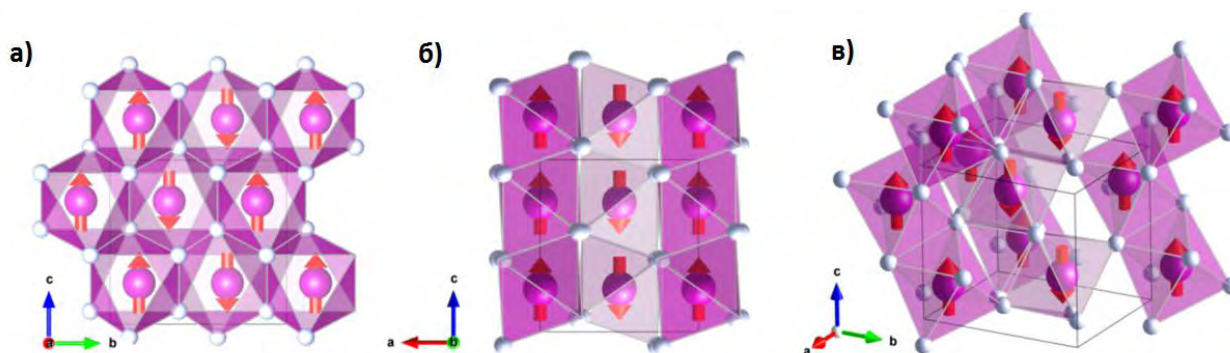


Рис. 12 Магнитный порядок в орторомбической структурной модификации MnF_2 типа $\alpha\text{-PbO}_2$: а) - проекция решетки MnF_2 на плоскость (100); б) - проекция решетки MnF_2 на плоскость (010) в) - сечение элементарной ячейки плоскостью (110).

1.3 Размерные эффекты и эффекты близости

Рассмотрим более подробно как размерные эффекты и взаимодействия на границе раздела различных магнитных фаз влияют на магнитные свойства нано- и гетероструктур.

1.3.1 Однодоменность и суперпарамагнетизм

На магнитные свойства наноразмерных объектов влияют два ключевых фактора. Первый связан с конечными размерами системы, а второй обусловлен поверхностными эффектами. Так малые размеры наночастиц обуславливают их *однодоменность*, а также проявление в них *суперпарамагнитных* свойств [162].

Формирование доменной границы определяется балансом между энергией доменной стенки (E_{dw}) и магнитостатической энергией системы (ΔE_{MS}). При этом энергия доменной стенки, E_{dw}

пропорциональна площади интерфейса между доменами, а ΔE_{MS} пропорциональна объему системы. Существует критический объем, или, в случае сферической частицы, критический диаметр, при достижении которого образование доменной стенки в частице становится не выгодной и частица становится монодоменной. Обычно, этот критический диаметр составляет десятки нанометров, и зависит от конкретного материала и его магнитной анизотропии. Для сферической частицы критический диаметр определяется как

$$D_C \approx 18 \frac{\sqrt{AK_{eff}}}{\mu_0 M^2},$$

где A – константа обмена, K_{eff} – эффективная константа магнитной анизотропии, μ_0 – магнитная проницаемость вакуума, а M – намагниченность насыщения. Типичные значения D_C представлены в Табл. 3 [163]. В состоянии остаточной намагниченности все магнитные моменты однодоменной частицы, за исключением тех, что находятся вблизи поверхности, ориентируются в одном направлении. Следует различать критический размер *однодоменности* для статического состояния частицы в нулевом поле, и критический размер *абсолютной однодоменности* (понятие введенное Е.И. Кондорским [164,165]) при котором частица остается однодоменной в приложенном поле на протяжении всего процесса перемагничивания. Считается, что процесс перемагничивания абсолютно однодоменной частицы при этом происходит путем когерентного вращения магнитных моментов, так как образование доменной стенки энергетически не выгодно, и описывается в рамках модели Стонера-Волфарта [166]. При этом для магнитных наночастиц может наблюдаться аномально высокое коэрцитивное поле [167].

Табл. 3 Критические значения диаметра однодоменности для сферических частиц [163]

Материал	D_C (нм)
ГПУ Со	15
ГЦК Со	7
Fe	15
Ni	55
Fe ₃ O ₄	128

Для однодоменных частиц, размер которых превышает размер абсолютной однодоменности, наблюдается снижение коэрцитивной силы связанное с появлением дополнительных механизмов перемагничивания. Так в недавней работе [168], посвященной исследованию процессов перемагничивания островков кобальта толщиной в два монослоя (0.4 нм) методом спин-поляризованной сканирующей туннельной микроскопии, было показано, что процесс перемагничивания все же осуществляется за счет движения доменной стенки несмотря на то что в состоянии остаточной намагниченности, при отсутствии магнитного поля, доменной структуры в островках не образуется. Выращенные методом термического испарения на подложках Cu (111) островки Со обладали легкой осью намагниченности перпендикулярной поверхности подложки. При помощи спин-поляризованной туннельной микроскопии процессы переключения намагниченности исследовались для каждого из островков в отдельности. На Рис. 13 приведены топография структуры и зависимость поля переключения, то есть того поля при котором перемагничивается островок, от его размера при температуре $T=8K$. Для островков помеченными буквами (A,B,C,D) на графике зависимости отмечены соответствующее каждому из островков значение поля переключения. Проведенные на Рис. 13 б) через экспериментальные точки кривые соответствуют двум различным механизмам перемагничивания. Синяя кривая – перемагничивание осуществляется, за счет когерентного разворота магнитных моментов, поле

переключения растет с увеличением объема частицы. Красная кривая – перемангничивание осуществляется за счет движения доменных стенок, с увеличением объема этот процесс становится энергетически более выгодным и поле переключения снижается.

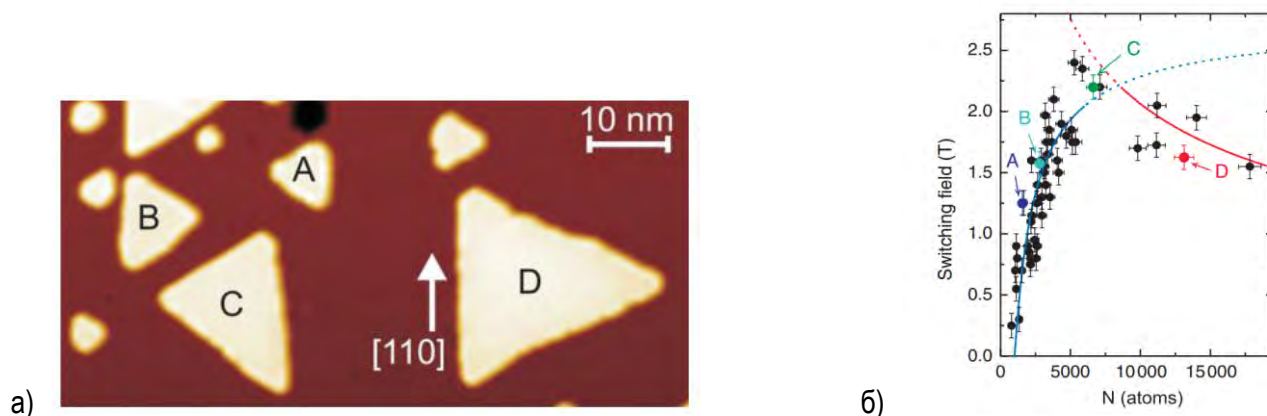


Рис. 13 а) Топография структуры Co/Cu полученная методом сканирующей туннельной микроскопии б) Зависимость поля переключения (H_c) от количества атомов составляющих островки Co. Данные из работы [168].

Существенное влияние на коэрцитивность однодоменной наночастицы также оказывает анизотропия формы. В случае дискообразных или “сплюснутых” наночастиц выгодным может оказаться образование более сложной замкнутой или вихреобразной магнитной структуры [39,169–172] (см. также Рис. 2 в подразделе 1.1.2). Величина коэрцитивности и критический размер частицы D_c также зависят и от степени взаимодействия между частицами. Приведенные выше рассуждения и значения справедливы только для систем невзаимодействующих наночастиц [173].

Суперпарамагнетизм

При достижении некоторого минимального размера, вследствие того, что энергия магнитной анизотропии отдельной наночастицы становится сравнимой с $k_B T$, её магнитный момент сможет самопроизвольно изменять направление намагниченности под влиянием температурных флуктуаций [162,174]. На это впервые в 1949 году обратил внимание французский ученый Л. Неель [175]. Суперпарамагнитное состояние частицы определяется временем релаксации магнитного момента:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{K_{eff}V}{k_B T}\right),$$

где K_{eff} - константа эффективной магнитной анизотропии, V - объем наночастицы, а $\tau_0 = 10^{-9}$ сек. Если τ существенно меньше времени эксперимента – то частицу можно считать суперпарамагнитной, если же нет – то она находится в заблокированном состоянии и ведет себя как ферромагнетик. Температура перехода в суперпарамагнитное состояние называется температурой блокировки (T_b). Принято определять температуру блокировки из условия, что время релаксации τ превышает 100 секунд, т.е. в простейшем случае:

$$T_b = K_{eff}V/k_B \ln(100/\tau_0).$$

Как видно из формулы, с уменьшением размеров частиц, температура блокировки уменьшается. Суперпарамагнетизм, как правило, наблюдается в системах, состоящих из невзаимодействующих наночастиц, при этом, во внешнем магнитном поле частицы ведут себя как парамагнетик, обладая при

этом существенно большей по сравнению с обычными парамагнетиками магнитной восприимчивостью [173]. Как правило для практических применений необходимы частицы обладающие ферромагнитными свойствами, по этой причине разрабатываются методы получения массивов магнитных наночастиц с заданной константой эффективной магнитной анизотропии K_{eff} , необходимой для получения у частиц малого размера достаточно высокой температуры блокировки [176–182].

1.3.2 Эффект магнитной близости

Эффектами близости (proximity effects), называется ряд различных явлений, проявляющихся на поверхностях и границах раздела различных фаз [183–185]. Сочетания различных материалов позволяет получить структуры, обладающие новыми, порою даже не встречающимися в объемных материалах, составляющих структуру, свойствами. Так на границе раздела между слоями диэлектрических и не проявляющих в объеме магнитного упорядочения материалов: лантан-алюмината и титаната стронция $LaAlO_3 / SrTiO_3$ наблюдается, сосуществование магнитного упорядочения и сверхпроводимости [186,187]. Эффектами магнитной близости [3,188,189], в свою очередь называют явления, связанные с появлением или изменением параметров магнитного упорядочения.

Наиболее распространенным примером эффекта магнитной близости является появление наведенного магнитного момента в слое, находящемся в контакте с ферро- или ферромагнитно упорядоченным слоем. Первые экспериментальные результаты, касающиеся исследования магнитного эффекта близости в металлических системах *ферромагнетик / парамагнетик*, были опубликованы в 1969 году [190], в работе было продемонстрировано появление наведенной намагниченности в тонких пленках парамагнитных Pd или $Ni_{0.58}Rh_{0.42}$, осажденных на стеклянные подложки, и прикрытые сверху магнитными слоями металлов – Fe, Cr или Ni.

В 1973 году Мигелем Киви и Мартином Цукерманом теоретически было предсказано, что в тонкопленочных системах, образованных слоями слабого зонного ферромагнетика (ФМ) и парамагнитного металла [191], а также в системах, образованных ФМ и антиферромагнитными металлическими слоями [192], в пленке ПМ или АФМ металла может существовать наведенная намагниченность, а сама система может обладать ненулевой температурой Кюри. Особенностью, затруднявшей теоретическое описание магнитных эффектов близости [193], является малая, за исключением очень слабых зонных ферромагнетиков, величина длины когерентности магнитного параметра порядка $M(r)$, как правило, меньшая, чем типичный параметр решетки. В дальнейшем Бергманом в своей работе 1978 года [194], посвященной исследованию намагниченности сверхтонких пленок Ni, Co и Fe осажденных на ПМ металлическую подложку (Pb_3Bi), было показано, что намагниченность первых слоев ФМ, лежащих на интерфейсе с ПМ подложкой, существенно отличалась от объемного значения и была ниже; сами измерения проводились при 10 К. Кроме того, в этой работе было обнаружено, что пленки никеля толщиной менее трех монослоев, вообще не обладают намагниченностью, в то время как для пленок железа и кобальта намагниченность проявляется, уже начиная с одного монослоя. Работа Бергмана была одной из первых работ, посвященных исследованию магнитных свойств вещества с понижением размерности, при переходе от объемного материала к слою отдельных магнитных атомов, где были обнаружены “магнитомертвые” слои Ni [195]. Исследование наведенной намагниченности было затруднительным, в связи с отсутствием в то время прямых методов измерения магнитного момента каждого слоя в отдельности. В работе [196] Мудера и соавт. исследовали эффект магнитной близости в

системе Fe/Au, изучая туннелирование спин-поляризованных электронов в гетероструктурах Fe/Au(x)/Al₂O₃/Al. Полученные ими экспериментальные результаты свидетельствовали о том, что электроны проводимости в Au сохраняют свою спиновую-поляризацию, на расстоянии до ~ 10 нм в глубину от гетерограницы Fe/Au.

Можно перечислить ряд различных явлений, которые могут служить причиной эффекта магнитной близости:

- 1) Обменное взаимодействие на интерфейсе
- 2) Нарушение трансляционной симметрии по нормали к интерфейсу, вызывающее:
 - i. Дополнительные интерфейсные электронные состояния/зоны, не существующие в объемном материале [197,198].
 - ii. Изменение магнитокристаллической анизотропии вблизи поверхности или анизотропное обменное взаимодействие на интерфейсе, изменяющее ориентацию и величину спинового и орбитального моментов [199].
 - iii. Дополнительные обменное взаимодействие типа взаимодействия Дзялошинского—Мории, связанное с нарушением трансляционной симметрии, или отсутствием центра симметрии [200,201].
- 3) Реконструкция атомной поверхности интерфейса, то есть другая геометрия расположения атомов, а значит и другая электронная и магнитная структуры [198].
- 4) Эффекты гибридизации, то есть образования химических связей, на интерфейсе между веществами, образующими гетероструктуру [202,203].
- 5) Магнитострикционное взаимодействие между двумя материалами возникающее в связи с напряжениями кристаллической решетки [189].

Существенного прогресса в изучении эффектов магнитной близости удалось добиться с появлением методик исследования с элементной чувствительностью - рентгеновской резонансной магнитной рефлектометрии и рентгеновского магнитного циркулярного дихроизма (подробнее о методиках в Главе. 2 [204,205], позволяющих исследовать магнитные свойства каждого из слоев в отдельности и тем самым получить информацию об ориентации индуцированного магнитного момента и о том как он распределен по толщине парамагнитного слоя. Наиболее изученной системой оказались гетероструктуры на основе Fe и 3d-переходного парамагнитного металла – ванадия. В ряде работ [206–211] было показано, что уже при комнатной температуре (300K) в V индуцируется магнитный момент, ориентированный антипараллельно намагниченности слоя Fe. В теоретических работах [208,209], предполагалось, что индуцированный в слое V магнитный момент существует лишь на границе раздела, а его величина должна зависеть от кристаллографической ориентации слоев, в то время как из результатов экспериментальных исследований гетероструктур и сверхрешеток Fe/V [206,207] следовало, что индуцированный магнитный момент существует на дистанции порядка 5 монослоев (0.8 nm) от границы раздела и не зависит от ростовой ориентации. Дальнейшие исследования [204,210], выполненные на структурах Fe/V/Fe(110), подтвердили теоретические предсказания о том что наведенный магнитный момент лежит в пределах первых двух монослоев. Исследования, проведенные в работе [211], показали, что величина индуцированного магнитного момента в V сильно зависит от параметров шероховатости интерфейса между слоями V и Fe. В ходе обширного исследования, проведенного с использованием

метода рентгеновской резонансной магнитной рефлектометрии, рентгеновского магнитного циркулярного дихроизма и рефлектометрии поляризованных нейтронов, было показано, что индуцированный магнитный момент может быть существенно больше в случае более шероховатого интерфейса, по сравнению с атомно-гладким. Элементно-селективные петли гистерезиса и восстановленные путем фитирования данных рентгеновской резонансной рефлектометрии профили распределения магнитного момента в Fe и V приведены на Рис. 14 а) и б), соответственно.

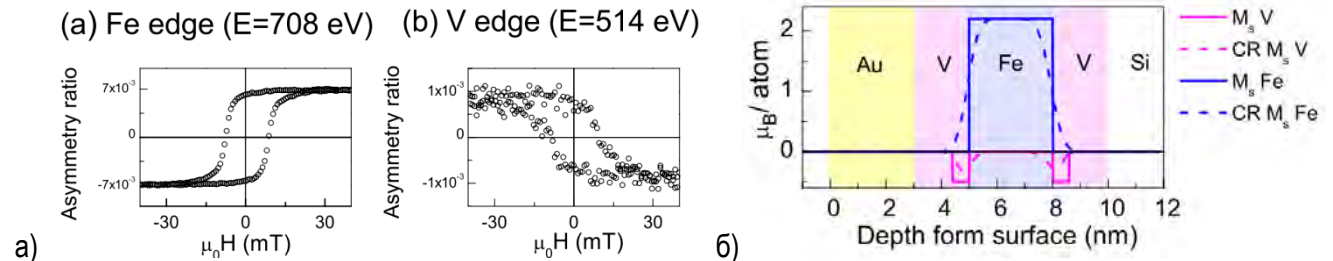


Рис. 14 а) Элементно-селективные петли гистерезиса снятые на L3-крае поглощения Fe (708 eV) и V (514eV) **б)** Восстановленный путем профиля распределения намагниченности в Fe и V. Измерения выполнены при 300 К. Картинки взяты из работы [211].

К подробно изученным системам также относятся гетероструктуры, со слоями ферромагнитного металла группы железа (3d-оболочка), например, Fe, Co, Ni, и парамагнитных металлов группы палладия (4d-оболочка), например, Ru, Rh, Pd [202,212–215], или группы платины (5d-оболочка), например, Pt, Ir, W или Au [199,202,216]. В большинстве случаев, в качестве основного экспериментального метода использовался метод рентгеновского магнитного циркулярного дихроизма (XMCD).

Эффект магнитной близости также наблюдался и металлических гетероструктурах ферромагнетик / антиферромагнетик на основе переходных 3-d металлов, например Co/Mn [217–219].

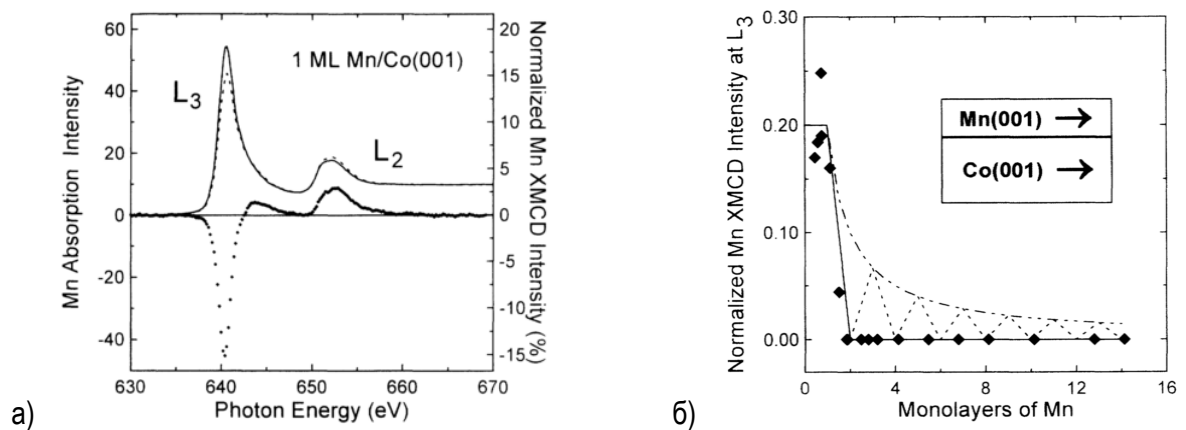


Рис. 15 а) Спектры поглощения в области L-края марганца для лево и право- циркулярно поляризованного рентгеновского излучения (сплошная и штриховая линии) точки на графике – сигнал дихроизма (разница между показателем поглощения для излучения с левой и правой поляризацией) **б)** Зависимость нормированной интенсивности сигнала дихроизма от толщины пленки марганца. Картинки взяты из работы [217]

В работе [217] слои Mn наносились на подложку Co(001), а элементно-селективные исследования магнитных свойств марганца выполнялись методом рентгеновского магнитного циркулярного дихроизма. На Рис. 15 а) приведены спектры рентгеновского поглощения в области L-края поглощения марганца и соответствующий спектр магнитного дихроизма. Оказалось, что в случае одного монослоя Mn, нанесенного на поверхность Co, в слое Mn проявлялось ферромагнитное упорядочение, причем намагниченность слоя была параллельна намагниченности слоя Co. Магнитный момент атомов Mn

соответствовал высокоспиновому основному состоянию d^5 . Было установлено, что интенсивность сигнала магнитного дихроизма на краю поглощения марганца резко падает при дальнейшем увеличении толщины слоя марганца, что свидетельствует о том, что ферромагнитный порядок в Mn существует лишь при толщине слоя в один монослой. В теоретических работах [218], [220] было показано, что в тонких пленках Mn может реализовываться как структура $p(1 \times 1)$ с ферромагнитным упорядочением так и сверхструктура $c(2 \times 2)$, обладающая антиферромагнитным порядком, также предполагалось антипараллельное межслоевое взаимодействие между слоем Mn и слоем ФМ (Co или Fe), при этом моменты поверхностных атомов ФМ должны были бы быть существенно ниже объемного значения. Позже в работе [219] по данным дифракции медленных электронов структурах Mn/Co/Cu(001) при толщинах Mn менее 2 монослоев наблюдалось образование поверхностной сверхструктуры $c(2 \times 2)$, не наблюдаемой ранее в работе [217], что коррелировало с существенными изменениями магнитных свойств системы в целом, однако элементарно-селективные магнитные свойства в этой работе не исследовались.

Влияние эффекта близости на температуру магнитного упорядочения

Исходя из соображений статистической физики, температура упорядочения должна уменьшаться при сокращении одного из физических размеров системы. Экспериментальные исследования температуры фазовых переходов показали, что температура Кюри или Нееля падает с уменьшением толщины пленки, как: $T_c(\infty) - T_c(t) / T_c(\infty) = bt^{-\lambda}$, где $T_c(\infty)$ и $T_c(t)$ это критические температуры

для бесконечно толстой пленки и для пленки конечной толщины t , b – некая константа, а λ связана с критическим индексом корреляционной длины ν выражением $\lambda = 1/\nu$.

Тем не менее, в случае сверхтонких (несколько монослоев) пленок, это соотношение может уже не выполняться. Например, в системах Fe/Cr было показано, что слои хрома сохраняют *антиферромагнитную* структуру по крайней мере, до температур порядка 500К, хотя $T_{\text{Нееля}}$ объемного хрома составляет 311К.

Интересно отметить, что в системах, образованных отдельными магнитными наночастицами, (например, Fe, Co), в случае покрытия их слоем или помещения в матрицу из проводящего или полупроводникового материала (например, Pt, Pd, Au, Cu, Ge, Al), также наблюдалось повышение температуры блокировки T_b [221–225]. К сожалению, в этих работах трудно выделить роль взаимодействий на интерфейсе, то есть магнитного эффекта близости, так как на магнитные свойства частиц также могут влиять и химические реакции на интерфейсе - образование “сплавов”, и появление дополнительных механизмов взаимодействия между частицами, таких как не прямое обменное РККИ-взаимодействие (Рудермана— Киттеля — Касуя — Иосиды) за счет электронов проводимости. Так в работе Эббинга и соавторов [225] было показано, что температура блокировки наночастиц Co возрастала с 16 К до 180 К в случае прикрытия их слоем Pt толщиной 0.53 нм, что авторы объясняют увеличением анизотропии частиц, при этом частицы остаются слабо взаимодействующими между собой. Анализ магнитного поведения системы проводился из зависимостей магнитного момента от температуры при охлаждении структуры в нулевом и приложенном магнитном поле. При больших значениях толщины слоя Pt (1.05нм - 1,58нм), слой частиц Co уже начинает вести себя как “гранулированный ферромагнетик”, где связь между наночастицами уже осуществляется за счет РККИ-взаимодействия.

В аналогичной работе, Бартоломе и др. [224] также исследовались магнитные свойства наночастиц Co покрытых Pt. Исследование тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения в области К-края Co (XANES – X-ray Absorption Near Edge Structure) показали образования вокруг ферромагнитного ядра Co легированной оболочки CoPt. А измерения спектров рентгеновского циркулярного дихроизма показали, что магнитные моменты атомов Pt были ферромагнитно связаны с магнитными моментами наночастиц Co. В работе Пирса и соавт. [226] были выращены nanoостровки Fe на различных парамагнитных проводящих подложках (Cu(111), Cu(100), Ge (111)), а анализ магнитных свойств был выполнен с помощью магнитно-оптического эффекта Керра (МОЭК), а также метода моделирования Монте-Карло. Сравнивая T_b наночастиц Fe, авторы пришли к выводу, что ферромагнитное упорядочение в этих системах связано с непрямым РККИ обменом через проводящую подложку. В тоже время в работе [19] Луиса и др. сообщается об увеличении магнитной анизотропии наночастиц Co на подложках Cu и Au, связанном с эффектами гибридизации и образования химической связи между Co и атомами подложки.

Также представляет интерес проявление эффекта близости в магнитоупорядоченных гетероструктурах, в случае, когда составляющие систему фазы имеют значительное различие в температурах магнитного упорядочения. В таких случаях, фаза с более высокой температурой упорядочения может повысить температуру магнитного упорядочения другой фазы [227]. Подобные явление наблюдались в ряде экспериментальных исследований систем ферромагнетик/антиферромагнетик (ФМ/АФМ). В многослойных гетероструктурах $Ni_{80}Fe_{20}/Co_3O_4$ в результате эффекта близости с ферромагнитным $Ni_{80}Fe_{20}$ ($T_C \sim 800$ K) наблюдалось повышение $T_{Нееля}$ антиферромагнитного Co_3O_4 ($T_{Нееля} \sim 40$ K) до 205 K [228], для установления температуры перехода в работе измерялась магнитная восприимчивость структуры. В работах [227,229] в многослойных системах FeMn/Co наблюдалось как изменение T_C ферромагнитного слоя Co, так и изменение T_N слоя антиферромагнетика - FeMn. С уменьшением толщины слоя антиферромагнитного CoO ($T_{Нееля} \sim 291$ K) от 100 до 17 Å в двухслойных и многослойных гетероструктурах с ферромагнитными слоями Fe_3O_4 ($T_C \sim 858$ K) $d \sim 100$ Å [230] наблюдалось одновременно как повышение T_N до 450 K (по данным дифрактометрии поляризованных нейтронов,) так и снижение температуры блокировки T_B ниже 10 K .

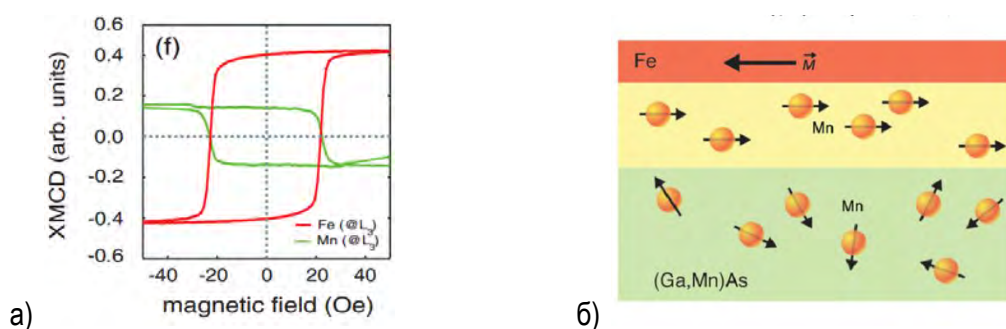


Рис. 16 а) элементно-селективные петли магнитного гистерезиса: магнитные моменты Fe и Mn направлены противоположно друг другу. б) Эффект магнитной близости: в поверхностной области (Ga,Mn)As при $T_C(Fe) > T > T_C(Ga,Mn)As$ устанавливается ферромагнитный порядок, Картинки взяты из работы [231]

Эффект близости также может проявиться в стабилизации магнитного порядка, но не по всей толщине слоя, а лишь в области непосредственно прилегающей к интерфейсу гетероструктуры. Так в тонкопленочной системе ферромагнетик / разбавленный магнитный полупроводник [231] при температурах около 300K, сильно превышающих T_C (Ga,Mn)As (~ 60 K), наблюдался ферромагнитный порядок в поверхностной области (Ga,Mn)As на глубине до 2 нм от интерфейса Fe/(Ga,Mn)As, вызванный

обменным взаимодействием со слоем ФМ ($T_C \sim 1023$ K). Направление наведенного магнитного момента в слое полупроводника было противоположно намагниченности слоя Fe, а коэрцитивная сила и форма петли для моментов Fe ферромагнитного слоя и моментов Mn в слое полупроводника совпадала (Рис. 16).

1.4 Эффект обменного смещения петли магнитного гистерезиса

1.4.1 Однонаправленная анизотропия в системе ферромагнетик–антиферромагнетик

Среди явлений магнитной близости отдельно выделяют появление *однонаправленной обменной магнитной анизотропии* или так называемый *эффект обменного смещения* петли гистерезиса. Эффект обменного смещения, как правило, наблюдается в системах с границей раздела ФМ/АФМ и проявляется в смещении петли гистерезиса ферромагнетика из симметричного положения относительно $H=0$ в сторону положительных или отрицательных полей (Рис. 17). Впервые эффект был обнаружен Мейкельдзоном и Бином в 1956 году [1], в системе состоящей из магнитных частиц Co размером от 100 до 1000 Å, покрытых в результате окисления оболочкой CoO, антиферромагнетиком с $T_{\text{Нееля}}=291\text{K}$.

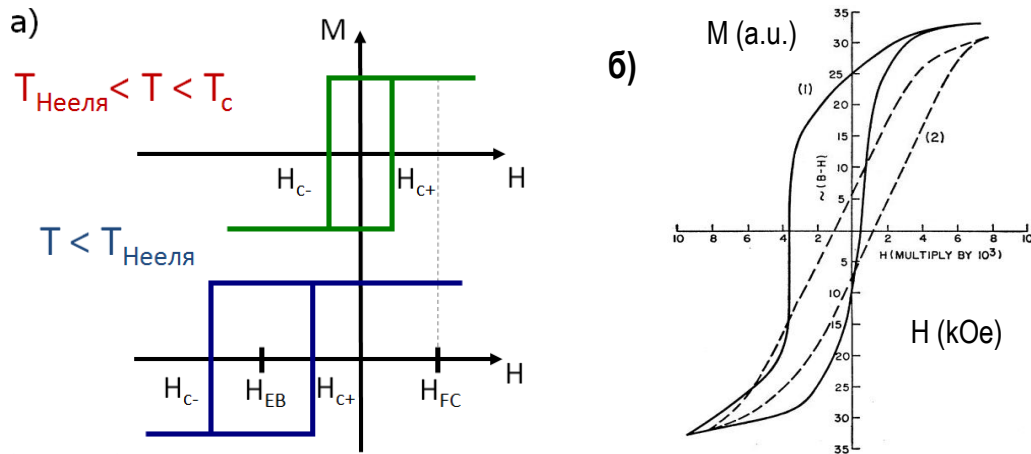


Рис. 17 а) Иллюстрация поясняющая эффект обменного смещения б) Полученные на крутильном магнетометре Мейкельдзоном и Бином кривые гистерезиса для частиц Co(ядро)/CoO(оболочка) при $T=77\text{K}$: Сплошная кривая - после охлаждения в приложенном поле $+10\text{kOe}$; Штриховая - после охлаждения в нулевом поле

Эффект “обменного смещения” петли магнитного гистерезиса ФМ наблюдается при охлаждении системы ниже температуры антиферромагнитного упорядочения ($T_{\text{Нееля}}$) в приложенном магнитном поле (поле “захолаживания” - H_{FC}), как правило при условии что $T_C(\text{ФМ}) \geq T_{\text{Нееля}}(\text{АФМ})$. Величина обменного смещения (Рис. 17 а) определяется как: $H_{\text{EB}} = \frac{(H_{\text{C+}} + H_{\text{C-}})}{2}$, поля $H_{\text{C+}}$ и $H_{\text{C-}}$ - отмечены на Рис. 17 а)

На Рис. 17 б) приведены кривые магнитного гистерезиса, полученные Мейкельдзоном и Бином для частиц Co/CoO (ядро/оболочка) с помощью крутильного магнетометра после охлаждения системы до $T=77\text{K}$. При охлаждении в нулевом поле смещения не наблюдалось (штриховая кривая), однако при охлаждении системы в поле (сплошная кривая) петля гистерезиса смещалась. Природа эффекта обменного смещения кроется в присутствии межслоевого взаимодействия между ФМ и АФМ компонентами системы. Если АФМ и ФМ обменно-связаны, то энергетически выгодным оказывается такое

расположение спинов на поверхности АФМ-слоя, прилегающей к ФМ, при котором они выстроены относительно намагниченности ФМ, также как они были выстроены при охлаждении системы. В результате при охлаждении системы ниже $T_{\text{Нееля}}$ в приложенном поле на поверхности раздела возникает дополнительная энергия магнитной анизотропии (или обменная анизотропия), что и приводит к обменному смещению петли гистерезиса.

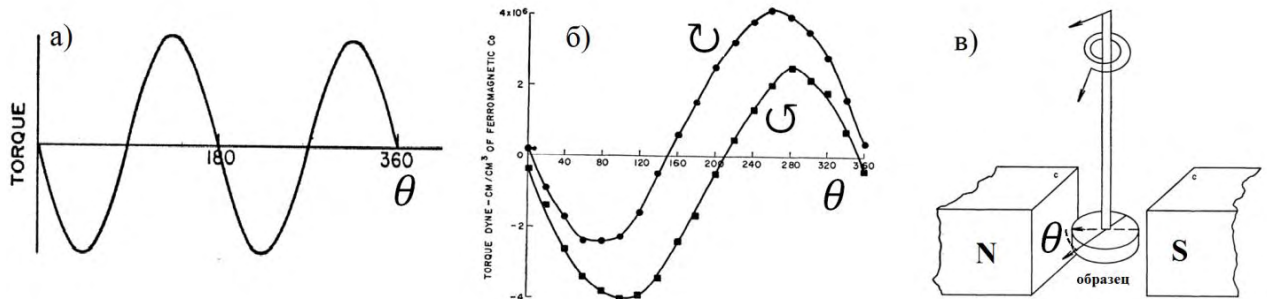


Рис. 18 а) Кривая моментов, ожидаемая для образца с одноосной магнитной анизотропией, б) кривая моментов, полученная Мейкельджона и Бином при вращении магнитного поля относительно направления поля в котором охлаждался образец в) схема крутильного магнетометра Мейкельджона и Бина

С использованием крутильного магнетометра Мейкельджоном и Бином также были проведено измерение магнитной анизотропии системы Co/CoO; были получены так называемые “кривые моментов” - зависимости момента силы, действующей на неподвижный образец в зависимости от ориентации приложенного магнитного поля (заведомо превышающего поле насыщения). В случае одноосной анизотропии, характерной для Co с ГПУ структурой, кривая вращательного момента в зависимости от угла между осью анизотропии и направлением магнитного поля должна была бы вести себя как $\sin 2\theta$ (Рис. 18 а), однако, после охлаждения системы ниже $T_{\text{Нееля}}$ наблюдалось совершенно отличное поведение кривой вращательного момента близкое к $\sin \theta$ (Рис. 18 б) - что определяло однонаправленный характер наблюдаемой обменной анизотропии. Кроме того, был обнаружен так называемый вращательный магнитный гистерезис - кривые вращательного момента при вращении образца в магнитном поле по часовой стрелке и против, в значительной степени не совпадали друг с другом (Рис. 18 б), чего не наблюдалось при $T > T_{\text{Нееля}}$ и в случае не окисленного Co. Вращательный магнитный гистерезис указывает на потери энергии и необратимые изменения магнитного состояния образца при вращении его магнитного момента и доказывает наличие связи между ФМ и АФМ компонентой системы.

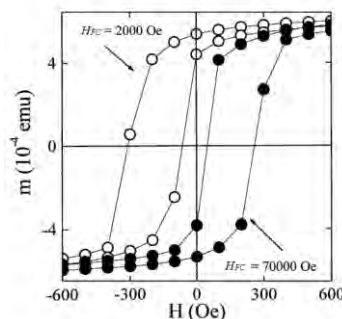


Рис. 19 Отрицательное (охлаждение в малых полях $H_{FC} = 2 \text{ kOe}$) и положительное обменное смещение (охлаждение в большом поле $H_{FC} = 70 \text{ kOe}$) в тонкопленочных системах Fe/Fe₂ [126].

Позднее, в 1996 г. Ногусом и соавт. [126,130,146] впервые было обнаружено, что помимо отрицательного обменного смещения, когда сдвиг петли противоположен направлению поля H_{FC} может наблюдаться и положительное обменное смещение, когда знак поля смещения совпадает со знаком поля

захолаживания – то есть наоборот выгодным оказывается направление намагниченности противоположное полю H_{FC} . Положительное обменное смещение, как правило, наблюдается при охлаждении, производимом в сильных магнитных полях, превышающих некоторое критическое значение. Так для тонкопленочных систем Fe/FeF_2 [126] и Fe/MnF_2 [146] при охлаждении в малых полях ($H_{FC} < 10$ кОе) наблюдалось отрицательное обменное смещение, а при охлаждении в больших полях ($10 < H_{FC} < 60$ кОе) положительное смещение, причем решающее значение имело значение величины поля именно в момент установления АФМ порядка, то есть при T близких к $T_{Нееля}$. Исходя из этих экспериментальных результатов, положительное обменное смещение может быть описано при условии, что между слоями ФМ и АФМ действует антипараллельное обменное взаимодействие. При охлаждении в больших полях Зеемановская энергия магнитных моментов АФМ может превосходить обменную энергию на границе раздела, и спиновая структура интерфейса АФМ будет определяться направлением поля охлаждения, а не ориентацией направления намагниченности ФМ слоя. После охлаждения системы антипараллельное межслоевое обменное взаимодействие между ФМ- и АФМ-слоями будет стремиться повернуть намагниченность ФМ противоположно полю захолаживания в следствие чего будет наблюдаться положительное обменное смещение.

Не смотря на то, что эффект обменного смещения был открыт более 50 лет назад, остается множество не выясненных вопросов и противоречивых результатов. Появление новых экспериментальных методик стимулировало проведение обширных исследований по изучению этого эффекта. Так в период с 2000 по 2005 было опубликовано более 600 работ посвященных эффекту обменного смещения [232].

1.4.2 Основные теоретические модели

Первая и простейшая модель описывающая эффект обменного смещения, была предложена Мейкельджоном и Бином [1,232]. Модель основывается на ряде допущений:

- Перемагничивание ФМ слоя осуществляется за счет однородного разворота намагниченности (ФМ описывается моделью Стонера-Волфарта [166])
- ФМ и АФМ обладают однодоменной структурой
- Интерфейс ФМ/АФМ является атомно-гладким
- Направление спинов в слое АФМ не изменяется при перемагничивании ФМ слоя (идеальный АФМ, с бесконечно большой константой анизотропии K_{AF})
- Антиферромагнетик обладает идеальным нескомпенсированным интерфейсом - на поверхности слоя есть нескомпенсированный магнитный момент (см. Рис. 20) и одноосной магнитной анизотропией, ось которой лежит в плоскости слоя и совпадает с направлением легкой оси ФМ
- ФМ и АФМ слои связаны в результате обменного взаимодействия на интерфейсе Плотность обменной энергии на единицу поверхности $J_{EB} [\frac{Дж}{м^2}]$

Будем считать, что поле захолаживания было ориентировано вдоль осей одноосной магнитной анизотропий ФМ (K_F) и АФМ (K_{AF}) слоев. Исходя из этих предположений, энергию системы можно записать как сумму Зеемановской энергии магнитного момента ФМ во внешнем поле, энергии анизотропии слоя ФМ, обменной энергии на интерфейсе. В начале не будем учитывать энергию магнитной анизотропии АФМ, считая, что она намного больше энергии анизотропии ФМ.

При этом плотность энергии на единицу площади будет иметь вид:

$$E = -\mu_0 H M_F t_F \cos(\theta - \beta) + K_F t_F \sin(\beta)^2 - J_{EB} \cos(\beta)$$

, где β – угол между направлением магнитного момента ФМ и его легкой осью, K_F – константа магнитной анизотропии слоя ФМ, $J_{EB} [\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}]$ – удельная обменная энергия на интерфейсе, t_F – толщина ФМ слоя.

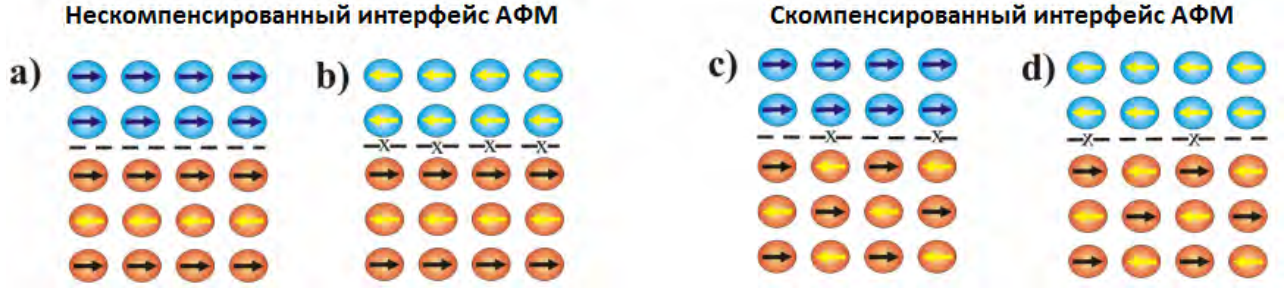
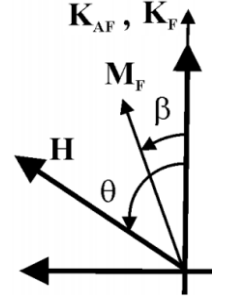


Рис. 20 Обменное взаимодействие на интерфейсе ФМ/АФМ в случае модели предложенной Мейкельджоном и Бином: а) энергетическая конфигурация с низкой энергией, б) конфигурация с высокой энергией. Разница в энергии приводит к однонаправленной анизотропии ферромагнетика, или эффекту обменного смещения. В случае скомпенсированного интерфейса с) д) обменное смещение отсутствует

Условию равновесия $\frac{dE}{d\beta} = 0$ имеет несколько типов решений: если $\mu_0 H M_F t_F - J_{EB} \leq 2K_F$, то $\beta = \cos^{-1} \left[\frac{J_{EB} - \mu_0 H M_F t_F}{K_F} \right] \leq 0$, а если $\mu_0 H M_F t_F - J_{EB} \geq 2K_F$, то $\beta = 0, \pi$, что соответствует состояниям насыщения. Можно найти соответствующие коэрцитивные поля:

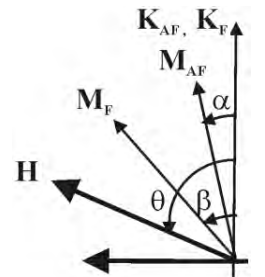
$$H_{C-} = -\frac{2K_F t_F + J_{EB}}{\mu_0 M_F t_F} \text{ при } \beta = \pi \text{ и } H_{C+} = \frac{2K_F t_F - J_{EB}}{\mu_0 M_F t_F} \text{ при } \beta = 0; \text{ а следовательно поле смещения: } H_{EB} = \frac{(H_{C+} + H_{C-})}{2} = -\frac{J_{EB}}{\mu_0 M_F t_F}. \text{ При этом среднее значение коэрцитивного поля } H_C = \frac{(H_{C+} - H_{C-})}{2} = \frac{2K_F}{\mu_0 M_F}.$$

Осталось лишь оценить величину обменной энергии J_{EB} , что как оказалось, является довольно сложной задачей. Если считать что J_{EB} сравнима с J_{AF} , то в случае $\text{Co}(100 \text{ \AA})/\text{CoO}$, величина $J_{EB} = J_{AF}(\text{CoO}) = 4 \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$ приводит к полю смещения в 2700 Э, что в разы превышает значение наблюдаемое в эксперименте.

Модель Мейкельджона и Бина можно дополнить, учитывая конечную величину магнитной анизотропии АФМ (K_{AF}): то есть если считать, что направление всех магнитных подрешеток АФМ в результате взаимодействия с ФМ может разворачиваться на угол α относительно оси АФМ упорядочения, при этом все моменты АФМ разворачиваются однородно. При этом плотность энергии магнитной анизотропии на единицу площади слоя АФМ, толщиной t_{AFM} : $E_{afm} = K_{AFM} t_{AFM} \sin^2(\alpha)$

$$E = -\mu_0 M_F t_F \cos(\theta - \beta) + K_F t_F \sin(\beta)^2 - J_{EB} \cos(\beta - \alpha) + K_{AFM} t_{AFM} \sin^2(\alpha)$$

Так как правило, в системах зачастую выполняется выражение $K_{AFM} t_{AFM} \gg K_F t_F$, значит, для упрощения можно пренебречь магнитной анизотропией ФМ слоя. В этом случае поведение системы будет зависеть от параметра $R = \frac{K_{AFM} t_{AFM}}{J_{EB}}$. Оказывается, что условие $R \geq 1$ или $K_{AFM} t_{AFM} \geq J_{EB}$ является необходимым для эффекта обменного смещения. В случае $R < 1$ в системе не будет наблюдаться



обменного смещения, и за счет магнитной анизотропии АФМ в системе будет наблюдаться лишь увеличение коэрцитивности. Таким образом, если учитывать магнитную анизотропию АФМ в выражение для поле смещения при $\theta = 0$ принимает вид:

$$H_{EB} = -\frac{J_{EB}}{\mu_0 M_F t_F} \sqrt{1 - \frac{J_{EB}^2}{4K_{AFM}^2 t_{AFM}^2}},$$

при этом условии $K_{AFM} t_{AFM} \geq J_{EB}$ дает нам минимальную толщину слоя АФМ при которой может наблюдаться обменное смещение: $t_{AFM} = \frac{J_{EB}}{K_{AFM}}$. Благодаря условию $K_{AFM} t_{AFM} \geq J_{EB}$ также может быть объяснено, почему в ряде случаев [128,230,233] температура, ниже которой наблюдается обменное смещение (T_b - температура блокировки системы ФМ/АФМ) оказывается ниже температуры Нееля АФМ. Поскольку K_{AFM} зависит от температуры и увеличивается с её снижением, в случае недостаточно “жесткого” АФМ, обменное смещение не будет наблюдаться, пока не выполнится условие $K_{AFM} \geq \frac{J_{EB}}{t_{AFM}}$. Так с уменьшением толщины слоя CoO менее 100 Å в системе Fe₃O₄/CoO, T_b при которой наблюдалось обменное смещение опускалась существенно ниже $T_{Нееля}=291\text{K}$ [230].

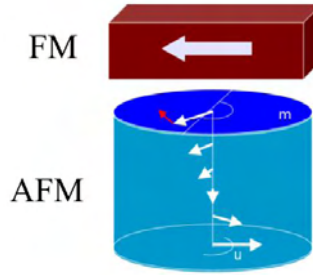


Рис. 21 Образование поперечной доменной стенки в АФМ (модель Маури)

Чтобы объяснить наблюдаемые в эксперименте малые поля смещения, Маури была предложена модель, основывающаяся на допущениях модели Мейкельджона и Бина, но предполагающая возможность образования в системе поперечной доменной стенки [234]. Маури было показано, что вклад обменной энергии на интерфейсе ФМ/АФМ, при перемагничивании ферромагнетика может быть уменьшен путем образования в доменной стенке, показанной на Рис. 21. Обычно предполагается, что доменная стенка находится в антиферромагнетике. Если считать что вдали от интерфейса АФМ релаксирован и направлен вдоль своей оси магнитного упорядочения, то выражение для плотности энергии системы, с учетом образования доменной стенки, будет иметь вид:

$$E = -\mu_0 H M_F t_F \cos(\theta - \beta) + K_F t_F \sin(\beta)^2 - J_{EB} \cos(\beta - \alpha) - 2\sqrt{A_{AFM} K_{AFM}} (1 - \cos(\alpha)),$$

где α - угол, на который развернулись относительно оси магнитного упорядочения АФМ магнитные подрешетки на интерфейсе ФМ/АФМ, A_{AFM} - обменная “жесткость” АФМ, а $2\sqrt{A_{AFM} K_{AFM}}$ - энергия образования 90° доменной стенки. При этом в зависимости от отношения обменной энергии и энергии необходимой для образования доменной стенки $\lambda = \frac{J_{EB}}{2\sqrt{A_{AFM} K_{AFM}}}$ в двух крайних случаях поле смещения будет принимать следующие значения:

$$H_{EB} = \begin{cases} -\frac{J_{EB}}{\mu_0 M_F t_F} & \text{при } \lambda \ll 1 \\ -\frac{2\sqrt{A_{AFM} K_{AFM}}}{\mu_0 M_F t_F} & \text{при } \lambda \gg 1 \end{cases}$$

В случае, обменно “жесткого” АФМ, приведенное выше выражение совпадает с моделью Мейкельджона и Бина. В случае же малой энергии образования доменной стенки в АФМ ($J_{EB} \gg 2\sqrt{A_{AFM}K_{AFM}}$), поле смещения будет определяться не J_{EB} , а энергией образования доменной стенки, что может объяснять зачастую малые величины обменного смещения наблюдаемые на практике. Однако модель Маури плохо согласуется с известными зависимостями поля обменного смещения от толщины слоя АФМ и плохо применима для тонких слоев АФМ (менее 20 нм), где, образование доменной стенки становится невозможным.

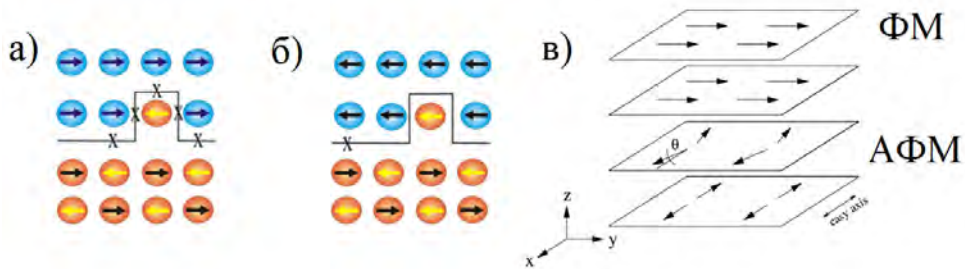


Рис. 22 а) и б) Модель Малоземова: Наличие неровности на интерфейсе АФМ изменяет относительную энергию для двух противоположных ориентаций намагниченности ферромагнетика. в) Модель Куна: скос подрешеток АФМ в плоскости интерфейса в сторону ФМ

Серьезным недостатком представленных выше моделей является то, что они не могут объяснить природу эффекта обменного смещения, в случае кристаллографической ориентации слоя АФМ соответствующей скомпенсированному интерфейсу (Рис. 20 б). Однако, не смотря на скомпенсированный интерфейс АФМ, в ряде систем, таких как FeMn/Fe₂₀Ni₈₀ [235], CoO/Fe₃O₄ [236], CoO/Fe₂₀Ni₈₀ [237], FeF₂/Fe [126], MnF₂/Fe [146], наблюдались существенные (~100-1000 Э) поля обменного смещения. Малоземовым [238] была предложена модель рассматривающая присутствие дефектов и шероховатостей на поверхности как причину случайного обменного поля. Наличие шероховатостей приводит к конкуренции между затратами энергии на образование доменов в АФМ и обменной энергией на “возмущенном”, шероховатом участке, что в сумме может приводить к обменному смещению (Рис. 22 а и б) даже в случае изначально скомпенсированного интерфейса АФМ.

В ряде работ, посвященных эпитаксиальным (Fe/FeF₂ [124,126], FeMn/Fe₂₀Ni₈₀ [235], CoO/Fe₂₀Ni₈₀ [237], Co/CoO [239]) и многослойным структурам (CoO/Fe₃O₄ [240,241]), было обнаружено, что в зависимости от направления поля захлаживания наибольшие значения полей обменного смещения наблюдаются при перпендикулярной ориентации поля захлаживания и оси антиферромагнитного упорядочения. Слой АФМ в этих системах также обладал скомпенсированным интерфейсом, а ось упорядочения лежала в плоскости слоя. Кроме того, было обнаружено, что при охлаждении системы ниже $T_{\text{Нееля}}$, в слое ФМ появляется дополнительная магнитная анизотропия типа легкая ось [124], направленная в плоскости слоя перпендикулярно оси АФМ упорядочения. Куном была предложена модель [242], объясняющая перпендикулярную ориентацию “легкой оси” эффекта обменного смещения относительно оси антиферромагнитного упорядочения в случае скомпенсированного интерфейса АФМ слоя. В этой модели “перпендикулярной” обменной связи между ФМ и АФМ слоем, обменное смещение объясняется скосом магнитных подрешеток АФМ слоя (Рис. 22 в) и формированием в АФМ продольной доменной стенки, что близко по смыслу к модели Маури. Результатом скоса подрешеток является небольшой результирующий магнитный момент, перпендикулярный оси АФМ упорядочения и действующий на ФМ как эффективное поле смещения. Батлером и соавт. [243] были выполнены более полные расчеты,

разрешающие спинам АФМ поворачиваться вне плоскости, параллельной границе раздела. В результате модель Батлера, не допускает обменного смещения, однако, объясняет появление дополнительной одноосной анизотропии и увеличение коэрцитивной силы ферромагнетика. Основываясь на модели Куна, и предполагая что в результате межслоевого взаимодействия реализуется скос подрешеток АФМ антипараллельный моменту ФМ слоя (Рис. 22 в), Мигель Киви [127] описал как отрицательное, так и положительное обменное смещение, наблюдаемое Ногуесом в FeF_2/Fe [126], MnF_2/Fe [146]. Более подробно теоретические модели, описывающие эффект обменного смещения рассмотрены в ряде обзоров: [2,3,188,244].

1.4.3 Современное состояние проблемы

Также как и в случае исследования эффектов близости значительных успехов в понимании эффекта обменного смещения удалось достичь лишь с развитием новых экспериментальных методов: рентгеновского магнитного циркулярного дихроизма (XMCD - X-ray magnetic circular dichroism) и метода рентгеновского магнитного линейного дихроизма (XMLD - X-ray magnetic linear dichroism). В методах возбуждаются переходы с глуболежащих уровней (например, $L_{2,3}$ -край поглощения: $2p \rightarrow 3d$), благодаря чему достигается элементная селективность - что позволяет изучить магнитные свойства ферромагнитной и антиферромагнитной компоненты системы в отдельности. В то время как рентгеновский магнитный циркулярный дихроизм чувствителен к намагниченности, метод магнитного линейного дихроизма чувствителен к направлению оси магнитного упорядочения, что позволяет исследовать с его помощью антиферромагнетики.

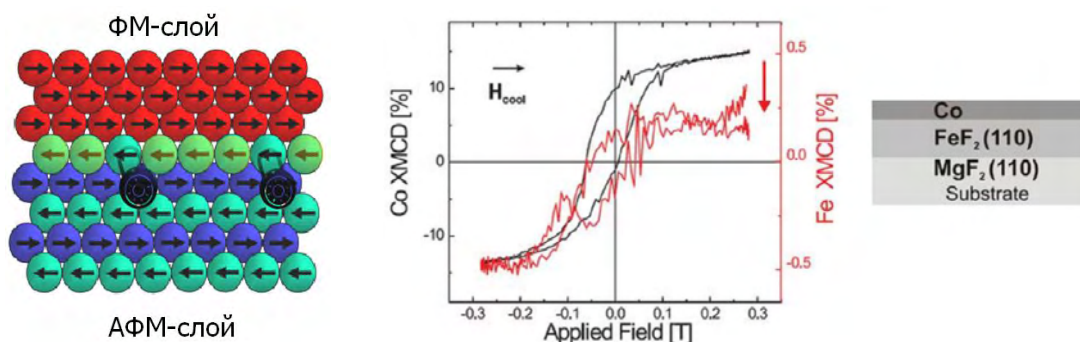


Рис. 23 Элементно-селективные кривые намагниченности от кобальта (черная кривая) и железа (красная кривая) полученные при температуре 15К после охлаждения гетероструктуры Co/FeF_2 в поле 200Ое вдоль оси $[001]$ FeF_2 . Видно, что красная кривая (моменты железа) смещена вниз, что говорит о наличии, закрепленных, неперемагничивающихся в диапазоне прилагаемых магнитных полей нескомпенсированных моментов АФМ

Экспериментальные наблюдения, проведенные Ольдагом (Н. Ohldag) и соавт. в поликристаллических $\text{Co}/\text{Ir}_{20}\text{Mn}_{80}$ [245] и эпитаксиальных структурах Co/FeF_2 [125] делают классическую модель Мейкельджона и Бина более актуальной чем казалось ранее. Измерение рентгеновского циркулярного дихроизма на L-крае поглощения соответствующего магнитного атома, позволило по отдельности измерить магнитные моменты ФМ и АФМ слоев. Как для структур со слоями $\text{Ir}_{20}\text{Mn}_{80}$, так и для структур со слоям FeF_2 наблюдалась намагниченность, обусловленная соответственно нескомпенсированными магнитными моментами Mn и Fe, однако оказалось, что число магнитных моментов в АФМ, направление которых остается зафиксированным при перемагничивании структуры, составляет лишь небольшую часть (~4%) от всех нескомпенсированных магнитных моментов (Рис. 23).

Остальные нескомпенсированные моменты АФМ слоя “слабо” связаны с объемом АФМ и перематниваются вместе с ФМ слоем (красная кривая гистерезиса на Рис. 23). Смещение кривой гистерезиса магнитного момента АФМ (стрелка на Рис. 23) вниз или вверх свидетельствует о наличии и направлении нескомпенсированных, зафиксированных моментов в слое АФМ. Только зафиксированные моменты (~4%) дают вклад в обменное смещение, так что предсказываемые поля смещения уменьшаются на коэффициент 0.04, что приводит к вполне реальным значениям величины обменного смещения предсказываемыми моделью Мейкельджона и Бина, а также делает её применимой к скомпенсированным интерфейсам. Наличие двух типов нескомпенсированных магнитных моментов в слое АФМ (перематнивающихся с слоем ФМ и тех чье направление зафиксировано) в системе Co/FeF₂ и их распределение по глубине было подробно исследовано в работах Фитзимонса [246,247], выполненных с совместным использованием методов резонансной рентгеновской магнитной рефлектометрии и рефлектометрии поляризованных нейтронов.

В своих экспериментах выполненных методом магнитно-силовой микроскопии на многослойных системах CoO/CoPt Каппенбергер и соавт. [248], также могли наблюдать зафиксированные магнитные моменты не разворачивающиеся при приложении внешнего поля. Оказалось что лишь порядка 7% от всех нескомпенсированных магнитных моментов на интерфейсе АФМ являются зафиксированными, и способствуют обменному смещению. Эксперименты с использованием нелинейного магнитооптического эффекта Керра при генерации второй оптической гармоники проведенные Сампайо и др. [249] на поликристаллических двухслойных структурах NiFe/FeMn показали, что зафиксированными спинами могут являться около 10% интерфейсных спинов. Ситуация лишь осложнилась после появления экспериментальных работ, доказывавших что зафиксированные и нескомпенсированные магнитные моменты в антиферромагнетике, могут располагаться не только на интерфейсе ФМ/АФМ но существуют и в объеме АФМ [247,250–252]. Также в ряде работ, в том числе выполненных методом рефлектометрии поляризованных нейтронов, сообщалось, что фиксированные магнитные моменты могут располагаться как в слое АФМ, так и в слое ФМ [247,253]. В конечном счете многообразие разносторонних экспериментальных результатов сделало развитие единой теории эффекта обменного смещения достаточно трудоемкой задачей.

1.4.4 Эффект магнитной близости в гетероструктурах ферромагнетик / антиферромагнетик

Помимо обменного смещения петли гистерезиса в системах ФМ/АФМ дополнительно проявляется ряд эффектов, которые также ассоциируются с проявлением “магнитного эффекта близости”. К ним относятся:

(а) Увеличение коэрцитивной силы системы ФМ/АФМ при температурах в области $T_{\text{Нееля}}$ АФМ компоненты [125,131,254,255]. На настоящий момент считается, что механизм повышения коэрцитивности ФМ может быть связан с нескомпенсированными и “слабо связанными” с объемом моментами АФМ [256,257].

(в) Усиление перпендикулярной магнитной анизотропии и повышение температуры спиновой реориентации тонких ФМ пленок в гетероструктурах ФМ/АФМ [258,259]

(б) Увеличение температуры блокировки суперпарамагнитных наночастиц при помещении их в АФМ матрицу или оболочку, а также при создании нано-гетероструктур с АФМ слоями [174,260].

Одним из наиболее интересных явлений, как с фундаментальной, так и практической точки зрения является повышение коэрцитивной силы ФМ при температурах превышающих $T_{\text{Нееля}}$ АФМ. Это явление наблюдалась в ряде различных тонкопленочных систем, таких как Co/FeF₂ [254], Fe/FeF₂ [131], CrO₂/Cr₂O₃ [255], а также, в нанокompозитах FeCo/MnO при температурах, намного выше T_N MnO [261]. На Рис. 24 приведены полученные в работе [254] зависимости полей коэрцитивности и обменного смещения от температуры при охлаждении гетероструктур Fe/FeF₂. Видно, что на зависимости коэрцитивной силы от температуры наблюдается пик в области $T \sim T_{\text{Нееля}}(\text{FeF}_2)$, однако при дальнейшем снижении температуры и увеличении поля смещения коэрцитивное поле снижается.

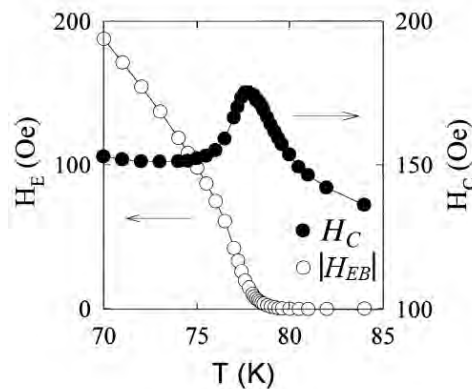


Рис. 24 Зависимость поля коэрцитивности и поля смещения от температуры в гетероструктурах Fe/FeF₂

Повышение температуры блокировки суперпарамагнитных частиц имеет важное технологически значение с точки зрения создания магнитных материалов и преодоления “суперпарамагнитного предела” [174,260] (см. раздел 1.3.1) для увеличения емкости магнитных носителей информации, таких как винчестеры или магнито-оперативная память. Так в работе [174] было показано, что 4 нм наночастицы Co/CoO (ядро/оболочка) в матрице Al₂O₃ остаются суперпарамагнитными при температурах до 10 К. Тем не менее, будучи помещенными в АФМ матрицу CoO, при охлаждении в поле и последующем прогреве, частицы сохраняют ферромагнитные свойства до 310 К,

Как уже было упомянуто ранее, эффект увеличения температуры блокировки, в результате эффекта близости наблюдается и для систем состоящих из суперпарамагнитных частиц прикрытых сверху ферромагнитным или проводящим парамагнитным слоем. Однако в упомянутом ранее случае, в результате магнитного эффекта близости в результате эффекта близости проявлялось взаимодействие между частицами, что и приводило к повышению температуры блокировки, то есть, по сути, система вела себя как сплошная магнитная пленка, что не представляет интерес с точки зрения увеличения плотности хранения информации. В случае же систем ФМ/АФМ, так как через антиферромагнитную диэлектрическую прослойку с большой вероятностью не будет осуществляться взаимодействие между частицами, есть основание сохранить ансамбль частиц не взаимодействующими между собой, и в то же время повысить их температуру блокировки за счет введения дополнительной обменной анизотропии, за счет взаимодействия со слоем АФМ или АФМ оболочкой.

Подводя итог можно сказать, что эффект обменного смещения, во многом определяется магнитной структурой границы раздела. Как внутренние причины, такие как, структура магнитного упорядочения на интерфейсе или величина магнитной анизотропии ФМ и АФМ, так и внешние причины,

например, такие как не идеальность границы раздела (шероховатость, разориентация и т.п.), размер и ориентация кристаллографических доменов ФМ и АФМ компонент, существенно влияют на эффект обменного смещения, что делает теоретический анализ этого явления довольно сложным. Наиболее удобными системами для исследования эффекта обменного смещения из-за его интерфейсной природы в силу меньшего числа неоднозначностей, определяющих свойства интерфейса, являются планарные гетероструктуры. Выбор соответствующей подложки, её ориентации, подбор буферного слоя и ростовых параметров позволит в широком диапазоне изучить таких параметров морфологии слоя АФМ, как размер и ориентация кристаллографических доменов или шероховатость поверхности на эффект обменного смещения. Представляет интерес исследование обменного смещения в случае планарных гетероструктур ФМ/АФМ, где ФМ слой представлен в виде невзаимодействующих между собой однодоменных эпитаксиальных наночастиц, что мало освещено в литературе, так как в этом случае процесс перемангничивания ФМ слоя наиболее приближен к простейшей модели Стонера-Волфарта.

1.4.5 Практическая значимость эффектов магнитной близости и обменного смещения

В последние два десятилетия сформировалось новое направление исследований в области науки и техники – *спинтроника*, целью которого является создание функциональных устройств, где по аналогии с электроникой помимо заряда электрона и “обычных” зарядовых токов играли бы роль и спин зависимые явления (спиновые токи и т.п.). К наиболее значимым достижениям определившим развитие и появление спинтроники можно отнести открытый в 1988 *эффект гигантского магнитосопротивления (ГМС)* [262,263], обнаруженный в манганитах (соединения типа $T_{1-x}D_xMnO_3$ где Т трехвалентный йон и D двухвалентный) *эффект колоссального магнитосопротивления* [264], а также впервые упоминаемый в работах 1975-1977 годов *эффект туннельного магнитосопротивления (ТМС)*. Изначально эффект ТМС наблюдался лишь в области низких температур, но прогресс в области ростовых технологий и использование в качестве туннельных барьеров оксидов алюминия и магния сделали возможным создание функциональных структур. Эффекты ГМС и ТМС легли в основу, одних из первых и самых распространенных устройств спинтроники - так называемых “спиновые клапаны”.

Спиновый клапан на основе эффекта ГМС представляет собой гетероструктуру (Рис. 25), с чередующимися ферромагнитными (ФМ) слоями, толщиной порядка нескольких нанометров, разделенными тонкой (<1 nm) проводящей немагнитной прослойкой, например Co/Cu, проводимость структуры изменяется в зависимости от взаимной ориентации направлений намагниченности соседних слоев, а коэффициент магнитосопротивления $\Delta R/R$ при 300K достигает 100% [265]. Спиновые клапаны на основе туннельного магнитосопротивления, как правило представляют собой два ФМ слоя, разделенных диэлектрическим туннельным слоем, роль которого играет слой MgO или Al₂O₃ с высоким кристаллическим качеством, коэффициент магнитосопротивления таких систем при 300K может достигать до 500% [266]. Интерес к спиновым клапанам связан с широкой перспективой их практического применения в качестве устройств хранения информации (магнито-оперативная память или MRAM), магнитных головок чтения, а также датчиков магнитного поля. Также заслуживает внимание наблюдаемые в спиновых клапанах явления связанные с сохранением направления спина электрона при его переходе из одного магнитного слоя в другой. Джоном Слонзуски [267] была предложена возможность управлять намагниченностью одного из ФМ слоев без приложения внешнего магнитного поля, за счет переноса

момента количества движения спин-поляризованным током из соседнего ФМ слоя, сам эффект впервые наблюдался в работах Берже [268] и Цоя и соавт. [269]. Спин-поляризованный ток может вызывать либо переключение намагниченности, либо в присутствии внешнего поля вызывать прецессию намагниченности, причем частота прецессии может зависеть от величины тока, что позволяет использовать такие структуры в качестве спиновых микроволновых осцилляторов (Spin-Transfer Nano-Oscillators) фильтров и т.п.

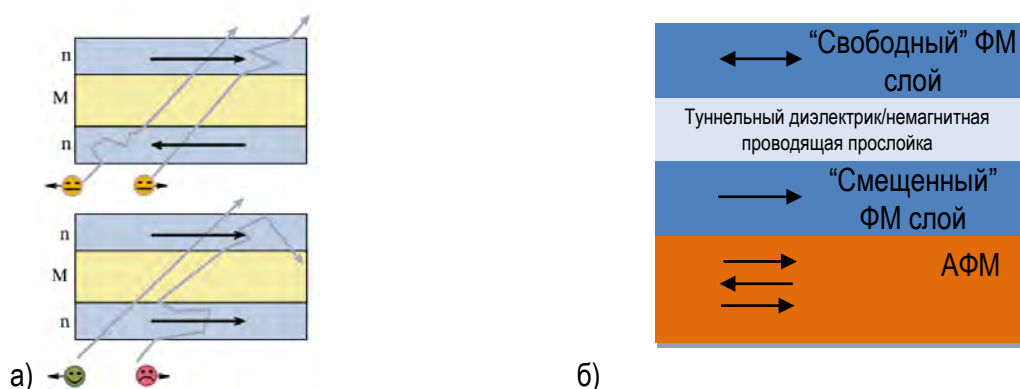


Рис. 25 а) Эффект гигантского и туннельного магнитосопротивления б) Схематическое изображение устройства на основе спинового клапана

Для создания функциональных устройств, таких биполярный датчик магнитного поля, необходимо уметь создавать магнитные слои, обладающие заданными свойствами, такими как остаточная намагниченность, поле коэрцитивности или вид магнитной анизотропии. Перечисленные параметры зависят не только от конкретного материала, но и от морфология слоя и его кристаллической структуры, параметров определяемых методами и условиями роста, что делает актуальным задачу исследования процессов роста магнитоупорядоченных гетероструктур. В частности, для создания устройств на основе спиновых клапанов необходимо чтобы в диапазоне рабочих магнитных полей направление и величина намагниченности одного из слоев составляющих спиновый клапан оставалась зафиксированной. Одним из решений является использование в качестве “зафиксированного” ФМ обменно-связанной пары ферромагнетик-антиферромагнетик, петля магнитного гистерезиса которой в результате эффекта обменного смещения выведена из диапазона рабочих полей устройства (Рис. 25 б).

В настоящее время магнитные накопители на жестких дисках являются основными устройствами хранения информации. Сейчас в подобных устройствах используются магнитные слои с перпендикулярной магнитной анизотропией, обладающие большей величиной поля рассеяния и позволяющие существенно повысить плотность записи информации. Однако для эффективной работы записывающих головок для того что бы замкнуть линии их магнитного поля используется магнитомягкий подслой (Рис. 25 а). В процессе работы жесткого диска в нем может образовываться нежелательная доменная структура, приводящая к шумам в работе головок чтения. Использование “подмагниченного” в результате эффекта обменного смещения “магнитомягкого” подслоя состоящего из ФМ и АФМ слоев препятствует образованию в нем доменной структуры.

Используемые на настоящее время магнитные пленки с перпендикулярной магнитной анизотропией представляют самоорганизованный слой отдельных монодоменными магнитными наночастицами (сплавы типа CoCrPt), помещенных в диэлектрическую непроводящую матрицу (например SiO₂) [270]. Для создания пленок, как правило, используется метод магнетронного осаждения, изображение поверхности слоя полученное методом просвечивающей электронной микроскопии

представлено на (Рис. 26 б). Перпендикулярная магнитная анизотропия достигается за счет вытянутой по нормали к поверхности формы частиц. Малый объем частиц способствует высокой коэрцитивной силе а, диэлектрическая матрица препятствуют обмену взаимодействию между частицами. Один бит информации записывается в кластер из нескольких десятков наночастиц. Также ведутся разработки так называемых структурированных (паттернированных) накопители информации (patterned media), в которых магнитный слой разбивается на отдельные, не взаимодействующие между собой однодоменные участки методами литографии [271]. Одной из трудностей дальнейшей миниатюризации магнитных носителей является проблема суперпарамагнитного предела, описанная в подразделе 1.3.1. В настоящее время минимальный латеральный размер монодоменной ячейки для магнитной записи составляет 6.4 нм [270], что уже вплотную приблизилось к суперпарамагнитному пределу. Использование эффекта магнитной близости и введение дополнительной обменной анизотропии может сделать возможным получение массивов невзаимодействующих наночастиц с характерными размерами меньше суперпарамагнитного предела сохраняющих свои ферромагнитные свойства.

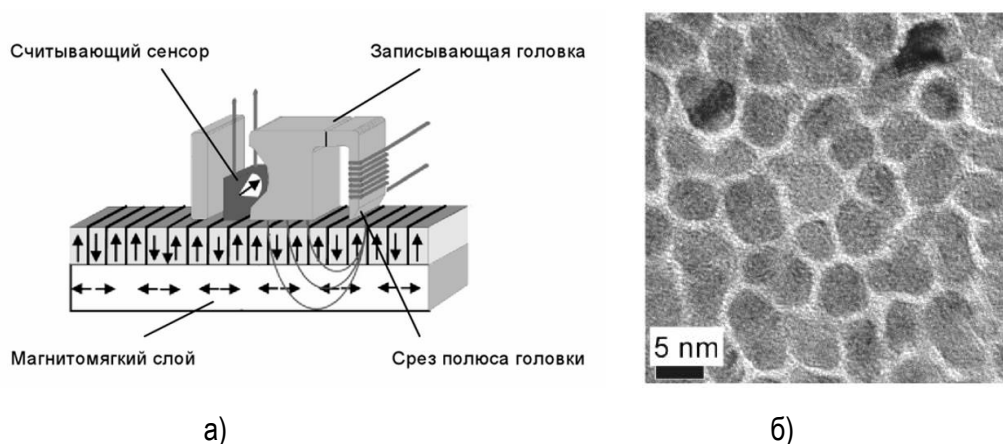


Рис. 26 а) Схематическое изображение устройства жесткого диска б) изображение поверхности магнитного слоя современного жесткого диска полученное методом просвечивающей электронной микроскопии: самоорганизованный массив наночастиц CoCrPt в матрице SiO₂

Не смотря на то что эффект обменного смещения уже и нашел практическое применение, широко используемые системы, например на основе пермаллоя (ФМ) и IrMn (АФМ), как правило, представляют собой поликристаллические пленки, не являющиеся эпитаксиальными. Исследование эффектов близости в эпитаксиальных гетероструктурах, может способствовать как обнаружению новых свойств, так и проявлению более высоких показателей. Создание и исследование гетероструктур, где ФМ слой представлен в виде упорядоченного массива эпитаксиальных наночастиц с заданными размерами и плотностью, контролируемой магнитной анизотропией, делает возможным создание функциональных устройств без применения сложных и дорогостоящих литографических процедур.

Глава 2 Методика эксперимента

2.1 Технология создания эпитаксиальных магнитоупорядоченных гетероструктур

2.1.1 Установка молекулярно-лучевой эпитаксии

Для создания магнитоупорядоченных нано- и гетероструктур в данной работе была выбрана технология молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ, molecular beam epitaxy - МВЕ). МЛЭ позволяет получать гетероструктуры заданной толщины с атомно-гладкими гетерограницами и высоким кристаллическим качеством [272], что важно для изучения и интерпретации эффектов, связанных с взаимодействием на границах раздела. Кроме того, как было показано в ряде работ [6,55,69,72], молекулярно лучевую эпитаксию можно применять не только для создания гладких пленок, но и для роста эпитаксиальных наночастиц. Методом МЛЭ можно получать самоупорядоченные наноструктуры [273], например массивы частиц, с плотностью и размерами, труднодоступными для современных методов фото-, рентгеновской или электронной литографии. Особый интерес представляет и то, что методом МЛЭ можно получить вещество с кристаллической структурой отличной от структуры, стабильной при обычных условиях в объемном материале, или подбирая соответствующую подложку или буферный слой, контролировать напряжения в эпитаксиальном слое [274]. Таким образом, технология МЛЭ позволяет контролировать морфологию и кристаллическую структуру гетероструктур, и тем самым, влиять на их магнитные свойства. На настоящий момент существует множество литературы и обзоров посвященных методу МЛЭ - например [272] или [275] - гл. 3.12 стр. 480–522.

В основе метода молекулярно-лучевой эпитаксии лежит осаждение испаренного в источнике вещества на кристаллическую подложку. Необходимым условием является отсутствие взаимодействия молекул или атомов осаждаемого вещества, между собой, а также с остаточным газом в камере. Для этого используются источники на основе эффузионных ячеек (ячеек Кнудстена), а скорости осаждения не превышают величины в нескольких нанометров в минуту. В рабочей камере установки необходимо поддерживать сверхвысокий вакуум, порядка 10^{-7} .. 10^{-8} Па. Для обеспечения вакуума в камере, и обезгаживания поверхности стенок камеры, перед работой камеру прогревают до 100 - 200° С.

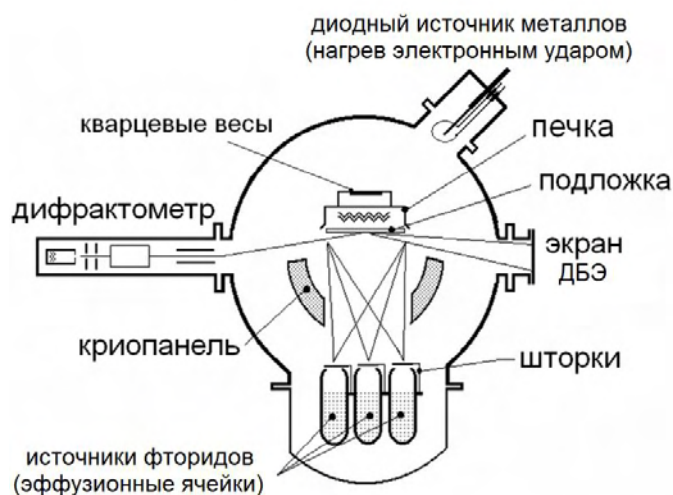


Рис. 27 Схема установки для эпитаксиального роста фторидов и металлов, используемой в работе.

В настоящей работе для изготовления гетероструктур использовалась установка, созданная в группе эпитаксиальных диэлектриков на базе промышленного сверхвысоковакуумного универсального комплекта УСУ-4. Схема установки приведена на Рис. 27. Установка оснащена эффузионными ячейками для испарения фторидов, диодным источником металлов, кварцевыми толщиномером (весами) и дифрактометром быстрых электронов (ДБЭ), позволяющим проводить *in-situ* исследования кристаллической структуры выращиваемых слоев. Контроль ростовых параметров, управление источниками и съемка картин дифракции быстрых электронов осуществляется с помощью сигнального и силового блоков управления оригинальной разработки с СОМ-интерфейсом и ПО оригинальной разработки МВЕ-2011.

Рабочее давление в ростовой камере составляет $10^{-7}..10^{-8}$ Па и поддерживается двумя постоянно работающими магнитоэлектрическими диодными насосами НМД-0.4 и НМД-0.16. Один из магнитоэлектрических насосов расположен в непосредственной близости от молекулярных источников и берет на себя большую часть откачки последних во время их работы. Также камеры оборудованы панелями водяного охлаждения, и криопанелями, которые заливаются жидким азотом, что позволяет понизить давление на один порядок и компенсировать ухудшение вакуума во время эпитаксии, когда отдельные элементы в камере нагреты до высокой температуры.

Во время эпитаксии подложка имеющая размеры 14 x 22 мм² находится в держателе, со встроенным нагревателем. Основу нагревателя составляет нагреваемая током вольфрамовая спираль, расположенная сразу за образцом. Нагреватель, окруженный тепловыми экранами, позволяет достичь равномерного нагрева всей подложки до температуры 1250°C. Температура контролируется с помощью ПИД-регулятора по вольфрам-рениевой термопаре и калибруется, при помощи оптического пирометра. Держатель закреплен на валу манипулятора, что обеспечивает поступательное перемещение по трем координатам, а также вращение вокруг вертикальной оси.

2.1.2 Кварцевый толщиномер

Ростовая камера установки оборудована кварцевым толщиномером. Он представляет собой кварцевую пластину, закрепленную в держателе. Кварц электрически включен в колебательный контур, который поддерживает резонансные колебания (~6 МГц), частота которых измеряется и передается через устройство Q-Pod USB в программу управления эпитаксиальной установкой МВЕ-2011 через USB-интерфейс. Резонансная частота зависит от массы кварца, поэтому нанесение на его поверхность небольшого количества вещества приводит к её изменению. При одинаковых акустических свойствах напыляемого вещества и кварца, а также при небольших изменениях частоты ($\Delta f/f < 0.05$) можно использовать формулу предложенную в работе [276] G.G. Sauerbrey: $\Delta f = -\frac{2f_0^2}{A\sqrt{\rho_q\mu_q}} \Delta m$, где f_0 - основная резонансная частота кварца, Δm – изменение масса кварца, A - площадь кварца между электродами, ρ_q - плотность кварца ($\rho_q = 2.65$ г/см³), μ_q - модуль сдвига кварца для АТ-среза ($\mu_q = 29.5$ ГПа). По полученным данным строится график изменения резонансной частоты от времени, и по его наклону определяется скорость роста. Толщиномер помещается в пучке в ростовом положении, и позволяет определить интенсивность пучка, идущего из источника. Для проверки кварцевых весов методом АСМ исследовались образцы со ступенчатым изменением толщины.

2.1.3 Источники для роста фторидов

Формирование направленных на подложку молекулярных пучков фторидов происходит в эффузионных ячейках (ячейках Кнудсена) путем нагревания нужного вещества в тигле до температуры сублимации. Температура зависит от давления насыщенных паров осаждаемого вещества и может достигать 1400-1600° С (1200°С для CaF₂). Благодаря большой энергии связи молекул испарение дифторидов использовавшихся в данной работе (CaF₂, MnF₂) происходит в виде молекул, что позволяет производить эпитаксию двухкомпонентного вещества из одного источника, сохраняя при этом стехиометрический состав. Тигель сублимационного источника окружен вольфрамовой спиралью, нагреваемой переменным током от блока стабилизатора температур. Обратная связь осуществляется через ПИД-регулятор по температуре, измеряемой вольфрам-рениевой термпарой касающейся дна тигля. В качестве материала для тигля использовался графит. Для обеспечения равномерного прогрева нагреватель окружен многослойным тепловым экраном. Для термостабилизации блок с источниками окружен панелью с водяным охлаждением. и водяной панелью охлаждения. Источник, закрывается шторкой, автоматически управляемой снаружи через магнитный ввод вращения сервомеханизмом. Интенсивность пучка калибруется по кварцевому толщиномеру. Обычно скорость роста устанавливается на уровне 1-2 нанометров в минуту или порядка 10-20 секунд на монослой.

2.1.4 Диодный источник для роста металлов

Для испарения металлических кобальта и никеля в установке МЛЭ использовался промышленно изготовленный диодный источник марки SVTA-EBS-2.75-SP-F. Нагрев в диодном источнике осуществляется электронным ударом. В качестве термоэмиссионного катода используется спираль из танталовой либо вольфрамовой проволоки диаметром 0.125-0.3 мм., разогреваемой электрическим током. Кобальтовый стержень толщиной от 2 до 6 мм выступает в роли анода и находится под напряжением в 1..1.5 кВ относительно разогретого катода. Электроны, вылетающие с катода ударяясь об анод, разогревают его до температуры, достаточной для испарения атомов кобальта. Скорость испарения S_0 находится в зависимости от анодного тока, поэтому анодный ток (~15-25 мА) поддерживается постоянным путем автоматической регулировки тока накала катода, за счет ПИД регулятора. Для работы источника важна температурная стабильность, поэтому он снабжается индивидуальной рубашкой с водяным охлаждением.

Недостатком источников подобного типа является большой расход материала, поскольку источник является точечным и излучает во все стороны. Достоинством – заметное улучшение вакуума во время его работы (металлы, в частности Co и Ni, попадающие на охлаждаемые до температуры жидкого азота криопанели хорошо абсорбируют газы). Для того чтобы снизить вероятность появления наведенной ростовой анизотропии источник ориентировался по нормали к поверхности подложки.

2.1.5 Дифракция быстрых электронов

Дифракция быстрых электронов на отражение (ДБЭ) или RHEED (Reflection high-energy electron diffraction) — метод, заключающийся в изучении картины дифракции электронов, отраженных от

поверхности образца [277,278]. Метод ДБЭ позволяет следить непосредственно в процессе роста за рядом параметров:

- По яркости отраженного сигнала и отсутствию посторонних рефлексов можно судить о чистоте поверхности.
- По ширине и четкости линий Кикуччи, наблюдаемых в результате дифракции диффузно рассеянных электронов можно судить о качестве кристаллической структуры.
- По изменению картины дифракции при критической температуре из-за перестройки поверхности или её реконструкции может быть точно откалибрована температура: например реконструкция 7x7 для Si(111)
- По характеру картины ДБЭ может быть определен режим роста, например: островковый, послойный, режим течения ступеней или смешанный.
- По осцилляции интенсивности зеркального рефлекса ДБЭ при угле падения составляющем $\frac{1}{2}$ брэгговского угла в случае послойного режима нуклеации может быть определена скорость роста
- Из картин ДБЭ может быть определена симметрия, ориентация и наконец, структура кристаллической решетки пленки и подложки

Схема использовавшейся в работе установки приведена на Рис. 28. В систему ДБЭ входят следующие элементы: а) электронная пушка; б) блок питания и система управления электронной пушкой; в) шаговый двигатель с драйвером и механической системой качающей подложку; г) люминесцентный экран; д) регистрирующая система на основе фотоаппарата Canon EOS 550D; е) ПО оригинальной разработки управляющее электронной пушкой, шаговым мотором и фотоаппаратом. Для уменьшения искажений картины ДБЭ магнитным полем создаваемым нагревателем подложки, используется полупериодная схема питания, а также осуществляется модуляция яркости электронного луча в противофазе с током нагревателя.



Рис. 28 Геометрия дифрактометра быстрых электронов [279]; построение сферы Эвальда.

Электроны энергии 15 кэВ ($\lambda \sim 0.1 \text{ \AA}$) падают на исследуемую поверхность под скользким углом ($0..5^\circ$). Поскольку дифрактометр расположен прямо в ростовой камере и благодаря геометрии дифракции в отражении, исследования можно проводить прямо в процессе роста (*in situ*). Геометрия ДБЭ и соответствующее построение сферы Эвальда (см. [279]) приведено на Рис. 28, где k_0 – волновой вектор падающих электронов, k_1 – волновой вектор рассеянных электронов. Картина дифракции наблюдается на флуоресцентном экране и представляет собой проекцию пересечения узлов обратной решетки сферой Эвальда. В том случае если вектор рассеяния $q = k_0 - k_1$ совпадает с узлом обратного пространства, наблюдается конструктивная интерференция и, следовательно, дифракционный рефлекс. В случае

гладкой поверхности, по причине малой глубины проникновения электронов при скользящем падении имеет место квазидвумерная дифракция. При этом узлы обратного пространства представляют собой вытянутые по нормали к поверхности стержни, толщина которых определяется областью когерентного рассеяния. Так пересечение сферой Эвальда ряда тонких стержней обратной решетки соответствующих поверхности подложки дает на экране ДБЭ дугу из точек. В случае же гладкой тонкой пленки на флюоресцентном экране ДБЭ наблюдаются протяженные рефлексy - тяжи. Радиус сферы Эвальда для ДБЭ существенно больше, чем характерное расстояние между узлами обратного пространства, в результате чего на картине ДБЭ наблюдается сразу большое количество рефлексов. Кроме дифракции на отражение возможно наблюдение дифракции на просвет, например в том случае если скользящий вдоль поверхности луч электронов встречает на своем пути неровности рельефа (например, трехмерные островки). В этом случае наблюдается объемная дифракция, основной отличительной чертой которой является появление в дифракционной картине точек, положение которых, в силу большого размера сферы Эвальда, слабо зависит от угла падения электронов. Благодаря скользящему падению и высокой интенсивности взаимодействия электронов с веществом, метод ДБЭ обладает высокой поверхностной чувствительностью. Можно увидеть вклад в картину дифракции даже от долей монослоя нанесенного материала. Так как электроны поглощаются и взаимодействуют с веществом заметно сильнее, чем рентгеновское излучение с энергиями $\sim 5-15$ кэВ, для численного описания данных ДБЭ необходимо использовать динамическое приближение. Однако для качественного описания симметрии кристаллической структуры и вычисления постоянных решеток можно применить кинематическое приближение, что и было использовано в настоящей работе.

Благодаря возможности качания подложки (Рис. 28) в настоящей работе в процессе измерения ДБЭ снималась, не одна картина, а серия картин ДБЭ при разных углах падения электронного луча на подложку, что можно рассматривать как сканирование качающейся сферой Эвальда области обратного пространства вблизи азимутальной плоскости (плоскость, перпендикулярная лучу при нулевом угле падения). В результате при съемке картин ДБЭ получается набор проекций соответствующих сферических сечений обратного пространства на плоскость экрана. В группе был реализован метод визуализации соответствующей области обратного пространства, известный в литературе как метод ДБЭ-Вейзенберга (Weissenberg) [280,281]. Восстановление трехмерной карты обратного пространства по серии снимков ДБЭ происходит путем пересчета координат точек на экране (x,y) в (H,K,L) координаты обратного пространства. Возможность построить необходимое сечение или проекцию обратного пространства используя полученную трехмерную карту, упрощает и делает более наглядным выводы о строении обратного пространства, его симметрии, наличии двойникования или кристаллических доменов в растущем слое [282–284]. Таким образом, появляется возможность увидеть конкретную зону обратного пространства, а не просто его сферическое сечение. Построение проекция обратного пространства на плоскость подложки позволяет увидеть картину дифракции аналогичную наблюдаемой при дифракции медленных электронов (ДМЭ).

2.1.6 Физико-химическая подготовка подложек

Исходным материалом для изготовления подложек являлись кремниевые пластины КЭФ-5 и КДБ-20, вырезанные в плоскостях (111) и (001). Величина и направление разориентации используемых пластины определялись в ходе рентгеновских измерений. Для эпитаксиального роста отбирались

кремниевые пластины с величиной разориентации порядка 10-25'. Разориентации в 10-15 угловых минут, соответствует ширина террасы кремния $W_{Si} \approx 110..70$ nm. При такой разориентации не происходит эшелонирования террас при высокотемпературном отжиге Si, а при росте буферных слоев достигается минимальная разница между шириной террас Si и CaF₂.

Основной проблемой в подготовке Si подложек является химическая активность поверхности Si. Находясь в атмосфере, поверхность неконтролируемо покрывается окислом, поверх которого невозможен эпитаксиальный рост. В настоящей работе для очистки поверхности Si перед ростом использовался метод Шираки [285] представляющий собой одно из развитий метода RCA [286]. Очистка заключается состоит в последовательном химическом травлении и наращивании поверхностного слоя SiO₂. Особенностью метода Шираки является выращивание на заключительном этапе сверхтонкого слоя окисла, который в последствии может быть удален путем термического отжига при $T > 900^\circ \text{C}$ непосредственно в ростовой камере. В работе использовались стандартные пластины кремния, прошедшие на последнем этапе химическую полировку, покрытые естественным слоем окисла. Очистка подложек от органических загрязнений, производилась путем протирки и кипячения в изопропиловом спирте. Промытая в деионизованной воде, для окончательного удаления органики подложка кипятится в растворе NH₄OH:H₂O₂:H₂O (1:1:3). После этого подложка проходит многократную серию наращивания и последующего травления окисла: Окисление проводится путем кипячения в 50% водном р-ре HNO₃, травление путем погружения на 10-15 секунд в 2.5% водный р-р. HF. На последней стадии подложки обрабатываются в течение 10 минут в растворе HCl:H₂O₂:H₂O 1:1:3, где одновременно происходит как процесс образования так и травления окисла, в результате чего на поверхности формируется слой окисла толщиной 5-8 Å. Используемые химические реактивы, имеют чистоту не ниже ОСЧ, а применяемая деионизованная вода имеет сопротивлением не ниже 10 МОм.

Окончательная подготовка подложки к эпитаксии проводится непосредственно в ростовой камере в условиях сверхвысокого вакуума. В первую очередь для десорбции воды и остатков органики с поверхности подложки производится прогрев подложки до 200° С в течение 20-30 минут. После проводится высокотемпературный отжиг необходимый для удаления поверхностного слоя окисла, при котором подложка прогревается до 1000 в течении 10 минут. Для выглаживания системы атомных ступеней на поверхности Si(111) также используется быстрый высокотемпературный отжиг до 1250° С в течении 2 минут. Для ориентации Si(001) быстрый отжиг не применяется. После удаления поверхностного окисла должна наблюдаться атомарно чистая поверхность Si. При ориентации Si(111) при отсутствии поверхностных загрязнений при охлаждении ниже 830°С на поверхности образуется сверхструктура 7x7, наблюдаемая на картине ДБЭ. Для ориентации Si(001) наблюдается сверхструктура 2x1, менее чувствительная к поверхностным загрязнениям.

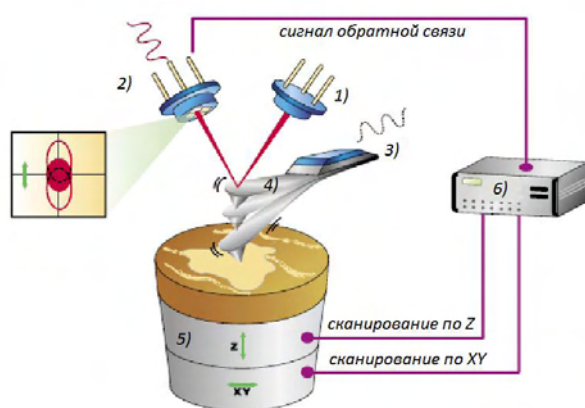
2.2 Методы исследования структурно-морфологических свойств

2.2.1 Атомно-силовая микроскопия

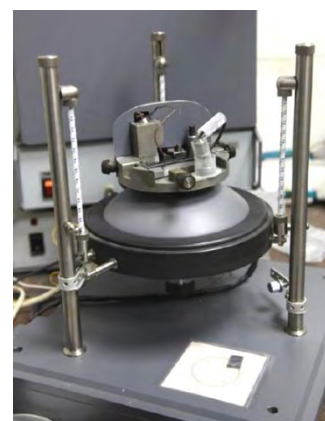
Для исследования морфологии и свойств поверхности, выращенных гетероструктур, применялся метод атомно-силовой микроскопии (АСМ). Атомно-силовая микроскопия является одной из разновидностей зондовой микроскопии, в основе которого лежит регистрация силового взаимодействия

между поверхностью исследуемого образца и зонда. Принцип работы атомно-силового микроскопа (АСМ) показан на Рис. 29 а). В качестве зонда используется наноразмерное острие, располагающееся на конце упругой консоли, называемой кантиливером (4). Когда острие зонда приближается к образцу, основными действующими силами являются силы Ван-дер-Ваальса. В зависимости от расстояния между острием зонда и поверхностью исследуемого объекта, это будет сила либо притяжения, либо отталкивания. Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Появление возвышенностей или впадин под острием приводит к изменению силы, действующей на зонд, а значит, и изменению величины изгиба кантилевера. Таким образом, регистрируя величину изгиба, можно сделать вывод о рельефе поверхности. В зависимости от характера действия силы Ван-дер-Ваальса, отличают несколько различных режимов измерения топографии поверхности: контактный, полуконтактный (tapping mode) и бесконтактный.

Сканирование по XYZ осуществляется за счет пьезоэлектрического манипулятора (5), на котором закрепляется образец. Полученный в ходе сканирования профиль поверхности является сверткой рельефа поверхности и формы иглы. В итоге чем меньше радиус кривизны и угол схождения острия, тем меньше его влияние на получающееся изображение исследуемого объекта. Регистрация отклонения кантилевера производится за счет лазерного луча (1) направленного на кончик кантилевера (4), и попадающего после отражения на четырехсекционный позиционно-чувствительный фотодетектор (2).



а)



б)

Рис. 29 а) Схематическое устройство атомно-силового микроскопа б) атомно-силовой микроскоп, использовавшийся в данной работе

В данной работе как наиболее универсальный использовался полуконтактный режим (tapping mode) работы АСМ. В этом режиме сканирования при помощи дополнительного пьезоэлектрического актуатора (3) осуществляются вынужденные механические колебания кантилевера на его резонансной частоте (10..300кГц) с заданной амплитудой, порядка 10-100 нм. В нижней точке колебаний острие практически касается образца. При XY сканировании поверхности система обратной связи, за счет движения пьезосканера (5) по оси Z, поддерживает амплитуду колебаний кантилевера постоянной. При этом изображение топографии поверхности является кривой движения пьезосканера. Использование полуконтактного режима во многих случаях позволяет повысить качество получаемого изображения. При таком методе также исключаются различные латеральные, а также капиллярные силы и силы трения, которые могут приводить к появлению артефактов на получаемом изображении, что упрощает интерпретацию получаемых изображений.

В данной работе для основных измерений использовался атомно-силовой микроскоп **P4-SPM-MDT** фирмы NT-MDT (Рис. 29 б) с размерами поля сканирования 8x8 микрон и с диапазоном вертикального отклонения в 1 μm . Измерения проводились в атмосферных условиях. В работе использовались зонды производства NT-MDT с радиусом кривизны на конце 10 нм, марок NSG-11, NSG-10, NSG-01. Использование микроскопа NT-MDT в полуконтактном режиме с такими зондами позволяет получить разрешить террасу на поверхности высотой 1 \AA , при условии, что эта терраса занимает область не меньше 10x10 нм². Столь большая разница в нормальном и латеральном разрешении микроскопа объясняется тем, что конец зонда имеет конечный латеральный размер (в данном случае ~10 нм). Проведение АСМ измерений выполнялось С.М. Сутуриным и непосредственно автором диссертации. Для большинства используемых в диссертации картин АСМ используется двумерное представление, где яркость точки на изображении соответствует её высоте, переходу от низкого к высокому соответствует переход от темного к светлому, диапазон высот указан в подписях к рисунку.

2.2.2 Сканирующая и просвечивающая электронные микроскопии

В связи с тем, что латеральное разрешение атомно-силового микроскопа ограничено радиусом кривизны иглы ($r \sim 10$ нм), исследование плотных ($>1000 \mu\text{m}^{-2}$) массивов наночастиц, а также их огранки методом АСМ затруднено. Для того чтобы получить информацию о структуре поверхности исследуемых образцов с большей разрешающей способностью применялись методы сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Часть образцов передавалась в региональный центр коллективного пользования "Материаловедение и диагностика в передовых технологиях" в ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Измерения методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в режиме вторичных электронов проводились на микроскопе JEOL JSM 7001F А.В. Нащекиным и С.П. Павловым. Измерения методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения в планарной, а также поперечной геометриях проводились на микроскопе JEOL 2100 F А.А. Ситниковой и Д.А. Киреленко.

2.2.3 Рентгеновская дифракция в геометрии скользящего падения

Изучение структурных свойств эпитаксиальных нано- и гетероструктур в настоящей работе проводилось методом рентгеновской дифракции в геометрии скользящего падения или GIXRD (Grazing Incidence X-ray Diffraction) [287]. Метод заключается в выполнении рентгенодифракционных измерений при фиксированном скользящем угле падения, выбираемом чуть выше критического угла полного отражения материала пленки, что позволяет снизить интенсивность дифракционных рефлексов подложки и выделить на их фоне относительно слабые сигналы от слоев составляющих гетероструктуру. Данный метод обладает рядом преимуществ перед традиционными рентгенодифракционными методами. К основным преимуществам метода, можно отнести большую поверхностную чувствительность методики, что совместно с использованием высокоинтенсивных синхротронных источников рентгеновского излучения позволяет исследовать пленки толщиной всего в несколько атомных слоев.

Рентгенодифракционные исследования позволяют получить информацию о широком спектре свойств пленок, таких как шероховатость границ раздела, толщина слоев, величина деформации, наличие дефектов кристаллической структуры, постоянные решетки и эпитаксиальные соотношения. Для

получения данных о постоянных решетках, эпитаксиальных соотношениях, а также количестве и ориентации кристаллических доменов в работе снимались трехмерные карты большой области обратного пространства (большое количество рефлексов от пленки). Далее, зная точные положения рефлексов, устанавливалась структура обратной решетки пленки, и по ней восстанавливалась прямая решетка

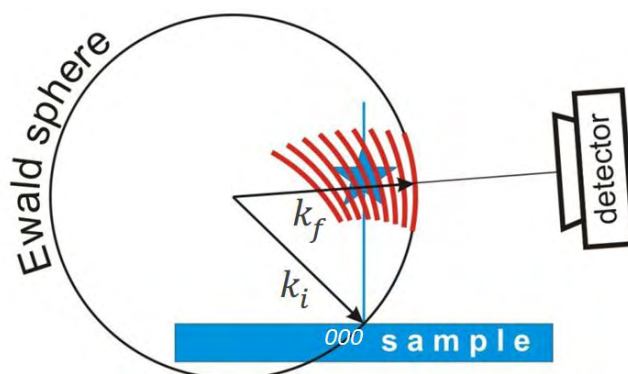


Рис. 30 Построение сферы Эвальда, и схематичное изображение метода картографирования обратного пространства в области дифракционного рефлекса.

При рентгенодифракционных исследованиях особый интерес представляет анализ распределения интенсивности в области дифракционных рефлексов. Так ширина дифракционного рефлекса обратно пропорциональна области пространства дающей когерентный вклад в дифракцию – то есть несет в себе информацию о размере кристаллитов. Благодаря присутствию в гетероструктуре поверхностей и границ раздела происходит частичный переход от трехмерной к двумерной дифракции, в результате чего на картинах дифракции появляются характерные тяжи или Crystal Truncation Rod (CTR), известные по работам Робинсона [288] и Харады [289]. Путем их анализа могут быть установлены соответствующие расстояния (как по нормали к подложке, так и латеральные) и структура интерфейса. По толщинным осцилляциям на CTR тяжах возможен прецизионный контроль толщины пленки. Возможной причиной появления тяжей также могут являться планарные дефекты кристаллической структуры, например дефекты упаковки в кубической плотноупакованной структуре [290].

Регистрируемое в эксперименте изображение является проекцией сечения обратного пространства сферой Эвальда на плоскость двумерного детектора Рис. 30. Для анализа формы дифракционных рефлексов в настоящей работе при помощи двумерного детектора снималась серия сферических сечений обратного пространства, по которым потом собиралось трехмерное распределение интенсивности в соответствующей области обратного пространства (Рис. 30). Использование двумерного детектора при картографировании тяжей CTR имеет ряд преимуществ в сравнении с точечным детектором – можно быть уверенным, что сечение тяжа сферой Эвальда полностью попадает на детектор, иначе же подсчет интегрального распределения интенсивности вдоль тяжа будет некорректным.

2.2.4 Малоугловое рассеяние рентгеновского излучения в геометрии скользящего падения

Для исследования расположения, распределения размеров, формы и огранки эпитаксиальных наночастиц в дополнения к методам микроскопии в настоящей работе использовался метод малоуглового рассеяния рентгеновского излучения в геометрии скользящего падения или GISAXS (Grazing-incidence

small-angle X-ray scattering). Этот метод заключается в исследовании распределения интенсивности дифракции в окрестности нулевого узла обратного пространства, то есть соответствующей малому вектором рассеяния $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$. Картина рассеяния в этой области не чувствительна к периодичностям связанным с кристаллической структурой образца. Однако именно в этой области видны эффекты, связанные с морфологией поверхности.

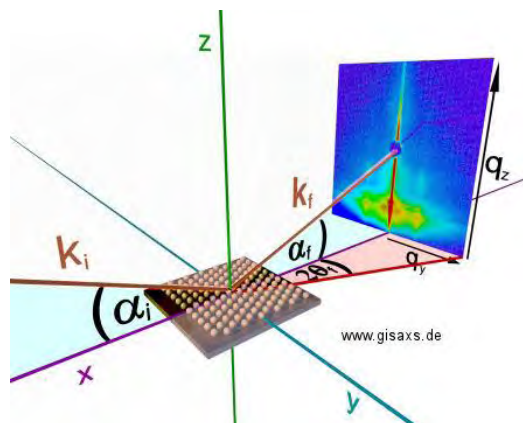


Рис. 31 Геометрия GISAXS эксперимента

В Борновском приближении при рассеянии рентгеновского излучения на электронной плотности $U(\mathbf{r})$, амплитуда и фаза рассеяния зависит от разности импульсов частицы в начальном и конечном состояниях, то есть переданного импульса \mathbf{q} , при этом сама зависимость от \mathbf{q} определяется Фурье-образом распределения электронной плотности $U(\mathbf{r})$. Таким образом, зависимость интенсивности рассеяния $I(\mathbf{q})$ в окрестности нулевого узла обратного пространства представляет собой квадрат модуля Фурье образа от поверхности. Единичная картина рассеяния, регистрируемая двумерным позиционно-чувствительным детектором, является проекцией на детектор сечения этого Фурье образа сферой Эвальда. Так как угол падения α_i и углы рассеяния α_f и $2\theta_f$ малы картину рассеяния можно представлять как сечение обратного пространства плоскостью $q_y q_z$ – см. Рис. 31. При изучении изотропных образцов, как правило, достаточно съемки картины рассеяния при одном фиксированном азимуте, в случае же анизотропных объектов, например нанонитей или фасетированных наночастиц, для того чтобы восстановить форму нулевого рефлекса необходима съемка угловых зависимостей картин рассеяния и их последующая сборка [291].

Рельеф поверхности можно представить себе как свертку двух функций – функции описывающей форму неоднородностей и автокорреляционной функции описывающей взаимную корреляцию расположения неоднородностей на поверхности. В таком случае зависимость интенсивности рассеяния $I(\mathbf{q})$ может быть представлена в виде произведения двух функций – *форм фактора* $\mathbf{F}(\mathbf{q})$, являющегося Фурье образом формы неоднородностей поверхности и *структурного фактора* $\mathbf{S}(\mathbf{q})$, представляющего собой Фурье образа автокорреляционной функции.

Интерпретация картин GISAXS требует решения обратной задачи: при этом используя специализированное программное обеспечение, подбирается модельная гетероструктура с наиболее подходящими параметрами, чья картина рассеяния наиболее близка к наблюдаемой. Моделирование картин малоуглового рассеяния проводилось в программном пакете IsGISAXS [292] с использованием Борновского приближения с искаженными (преломленными) волнами или DWBA - (Distorted Wave Born Approximation), в котором при расчете форм фактора структуры учитываются эффекты отражения и преломления на поверхности.

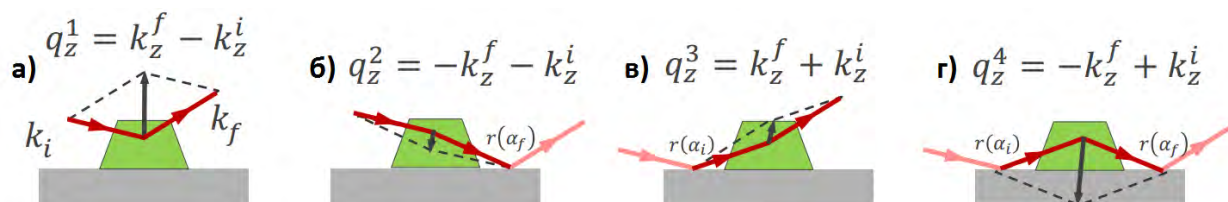


Рис. 32 Процессы рассеяния учитываемые в Борновском приближении с учетом преломления и отражения.

На Рис. 32 показана физическая картина, соответствующая всем учитываемым в приближении DBWA процессам включающих или не включающих отражение прямого или прошедшего пучка: а) $q_z = k_{fz} - k_{iz}$ б) $q_z = k_{iz} + k_{fz}$ в) $q_z = k_{fz} - k_{iz} - \gamma$ г) $q_z = k_{iz} - k_{fz}$. Считается, что рассеянное при этих четырех процессах излучение интерферирует когерентным образом, что приводит к увеличению эффективного форм-фактора рассеяния. При расчете вклады процессов б), в) и г) учитываются с соответствующими Френелевскими коэффициентами $r(\alpha_i)$ и $r(\alpha_f)$.

В зависимости от интересующих характерных латеральных размеров поверхности, лежащих в диапазоне от единиц до нескольких сотен нанометров, и, следовательно, различных масштабов областей обратного пространства и связанных с ними диапазонами углов рассеяния в эксперименте подбирается соответствующее расстояние между образцом и детектором, как правило, составляющее от 0.5 до 4 м.

Описание экспериментальной установки, методики эксперимента

Эксперименты по исследованию рентгеновской дифракции и малоуглового рассеяния в геометрии скользящего падения были выполнены на бимлайне BL3A синхротрона Photon Factory, расположенном в г.Цукуба, Япония. Источником рентгеновского излучения служил поворотный магнит, соответствующая экспериментальная линия (BL3A) была оснащена рентгеновским монохроматором, позволяющим работать в диапазоне энергий от 6 до 20 кэВ. Измерения проводились на классическом четырехкружном гониометре (три круга (θ , φ , χ) вращения для образца и одним круг (2θ) для детектора), что позволило фиксировать угол падения рентгеновского излучения. В работе использовалось излучение с энергией 12кэВ, что соответствует длине волны $\lambda=1.033 \text{ \AA}$. Фотография экспериментальной установки приведена на Рис. 33. В качестве детекторов рентгеновского излучения использовались одномерный точечный **SDD** детектор с разрешением по энергии, двумерный охлаждаемый CCD-детектор **Hamamatsu C4880 CCD**, двумерный CMOS-детектор **Hamamatsu C9732DK-11** (рабочее поле 120x120 мм), и двумерный детектор **Pilatus Dectris 100K**. Последний представляет из себя двумерный интегральный массив размером кремниевых PIN диодов (100 000 штук, 172x172 μm каждый), с индивидуальными предусилителями и счетчикам, работающих в режиме счета единичных фотонов, что позволяет добиться высокого динамического диапазона и скорости работы. Размер рабочего поля детектора 83.8x33.5 мм. Во избежание засветки детектора при малоугловом рассеянии, прямой пучок и пучок зеркального отражения закрывался специальной подвижной свинцовой маской (beamstop).

Точечный детектор измеряет интегральную интенсивность в области обратного пространства, задаваемой размером щели, и применялся для поиска и оптимизации положения рефлексов, а также для снятия профилей интенсивности. Двумерные детекторы применялись для трехмерного картографирования участков обратного пространства, а также для снятия картин малоуглового рассеяния.

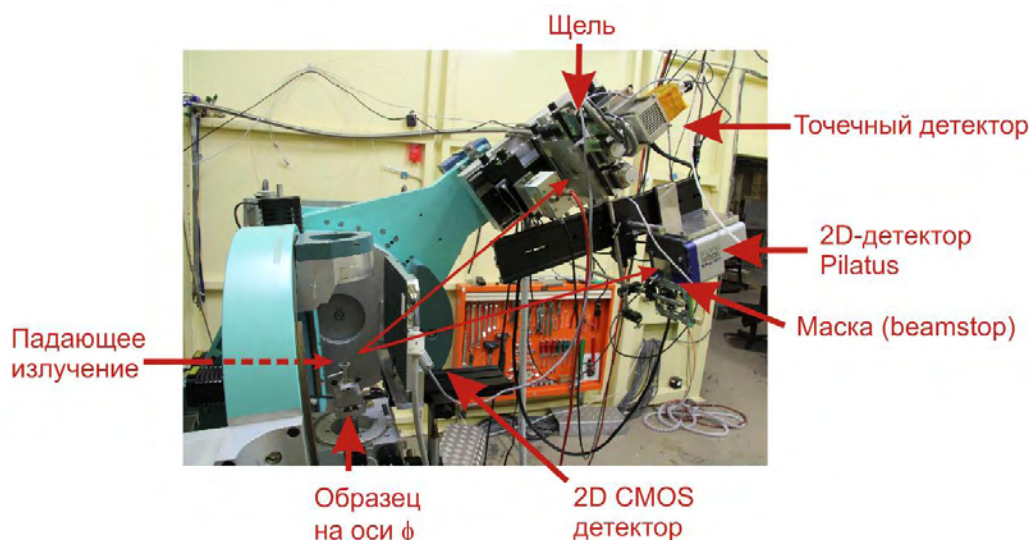


Рис. 33 Фотография и схема используемого в работе дифрактометра.

Большинство измерений производились не в системе координат связанной с углами гониометра, а в системе координат построенной относительно обратной решетки подложки Si. Для этого в начале эксперимента с каждым образцом измерялись два дифракционных рефлекса от Si в системе координат углов дифрактометра. Далее по ним вычислялась матрица перехода, так называемая UB матрица, из системы координат гониометра в систему координат обратной решетки Si. При этом для однозначного задания матрицы перехода фиксировался угол падения рентгеновского луча. Угол падения фиксировался на небольшом значении (5°), что обеспечивало поверхностную чувствительность методики. Аппарат UB матриц помогает работать в более интуитивно понятной и универсальной, чем углы гониометра, специфичные для конкретного дифрактометра, системе координат обратного пространства.

Эксперименты по малоугловому рассеянию и рентгеновской дифракции выполнялись д.ф.м.н. Н.С. Соколовым, к.ф.м.н. С.М. Сутуриным, аспирантом А.М. Коровиным. Автор диссертации также непосредственно участвовал в проведении измерений и планировании экспериментов. Моделирование малоуглового рассеяния выполнялись к.ф.м.н. С.М. Сутуриным и Г.А. Вальковским.

2.2.5 Рентгеновская рефлектометрия

Метод рентгеновской рефлектометрии заключается в измерении коэффициента зеркального отражения рентгеновского излучения как функции переданного импульса фотона q (Рис. 34). Структуру образца определяют, как правило, путем подгонки (фиттирования) экспериментальной кривой модельной, в которую входят параметры, описывающие структуру образца. Таким образом, подгонка экспериментальных кривых позволяет восстановить структурный профиль образца.

Алгоритм численного решения задачи о зеркальном отражении от произвольного потенциала был предложен Парратом [293]. Произвольный потенциал гетероструктуры рассматривается как последовательность прямоугольных потенциалов, т.е. структура рассматривается как N однородных по глубине пленок толщиной z_j с коэффициентом отражения r_j и z -компонентой переданного импульса q_{zj} , шероховатость и не идеальность гетерограниц при этом описывается путем введения дополнительных подслоев. Исходя из условия сохранения тангенциальной компоненты волнового вектора на границе раздела Парратом было получено рекуррентное соотношение для коэффициента отражения: $R_j =$

$\frac{r_j + R_{j+1}e^{2i\varphi}}{1 + r_j R_{j+1}e^{2i\varphi}}$, где r_j – коэффициент Френелевского отражения на границе между $j-1$ и j слоем, а R_{j+1} – коэффициент многократного отражения на границе между j и $j+1$ слоями. Итерации начинаются с подложки, в сторону уменьшения j , до $j=0$, подложка считается полубесконечной, а значит $R_{j+1}=0$.

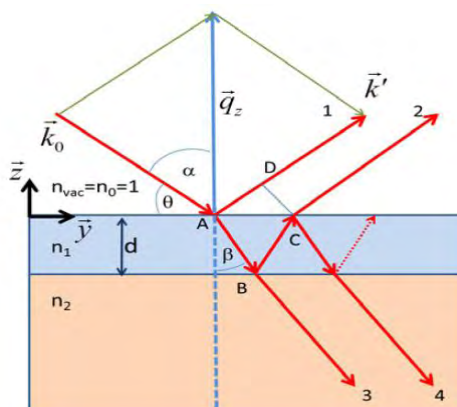


Рис. 34 Геометрия эксперимента в методе рефлектометрии рентгеновского излучения.

Измерение кривых рентгеновской рефлектометрии и восстановление структурного профиля исследуемых образцов были выполнены на базе центра коллективного пользования (ЦКП) “Материаловедение и диагностика в передовых технологиях” при ФТИ им. А.Ф. Иоффе Вальковским Г.А. на рентгеновском дифрактометре Discover D8 фирмы Bruker. Восстановление структурного профиля с использованием программного пакета **GenX** [294] было выполнено Уклеевым В.А..

2.2.6 Спектроскопия рассеяния ионов средних энергий

Для контроля структуры и количественной оценки объема нанесенного материала в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии в настоящей работе использовались методы спектроскопии рассеяния Ионов Средних энергий (MEIS) в комбинации с моделированием, базирующимся на методе Монте-Карло, адаптированном для ионов малых энергий. Метод основан на анализе энергетического спектра ионов, рассеянных под определенным углом исследуемым образцом при его облучении моноэнергетическим, сколлимированным пучком легких ионов. В методе используются ионы H^+ и/или He^+ с энергиями порядка 100-300 кэВ. Метод позволяет исследовать состав и структуру образцов как функцию глубины проникновения и обладает высокой поверхностной чувствительностью. Важной особенностью MEIS является его исключительно высокое разрешение по толщине [295]. Измерения были выполнены в ФТИ им. А.Ф. Иоффе Сахаровым Р. Н. и Серенковым В.И..

2.3 Методы исследования магнитных свойств

2.3.1 Установка векторной магнитометрии на основе магнитооптического эффекта Керра (МОЭК)

Магнитные свойства и процессы перемагничивания выращенных гетероструктур исследовались на установке векторной магнитометрии, на основе магнитооптического эффекта Керра (МОЭК), нашей исследовательской группы (рук. Н.С. Соколов) в ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Непосредственно измерения выполнялись к.ф.-м.н. С.В. Гастевым и Д.А. Барановым (асп.), сам автор диссертации участвовал в обсуждении полученных результатов и планировании экспериментов.

Установка векторной магнитометрии предназначена для определения величины и направления вектора намагниченности \vec{M} образца при его перемагничивании во внешнем магнитном поле (\mathbf{H}). Одним из методов для определения вектора \vec{M} служит магнитооптический эффект Керра, состоящий в воздействии намагниченности образца на поворот плоскости поляризации отраженного от его поверхности линейно поляризованного света. При этом поворот плоскости поляризации отраженного от образца света определяется величиной проекции вектора \vec{M} на направление волнового вектора отраженного света (M_k), расположенного в плоскости падающего и отраженного лучей лазера. Таким образом, измерения поворота плоскости поляризации света, отраженного по направлению нормали к поверхности образца и под углом к ней, получают сведения о проекциях вектора \vec{M} на нормаль и перпендикулярную к ней и лежащую на линии пересечения поверхности образца и плоскости падающего и отраженного световых лучей.

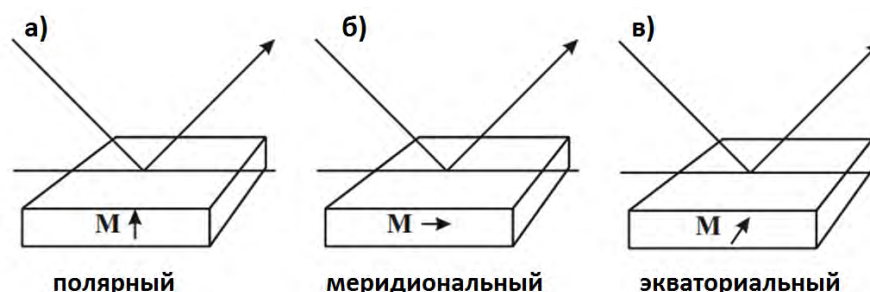


Рис. 35 Различные геометрии магнитооптического эффекта Керра

В соответствии с ориентацией управляющего вектором \vec{M} внешнего магнитного поля (\mathbf{H}) различают несколько геометрий эффекта Керра (см.Рис. 35): *полярную* – \mathbf{H} по направлению нормали к поверхности; *меридиональную* при направлении \mathbf{H} по линии пересечения поверхности образца световой плоскостью (эффект Керра проявляется в повороте плоскости поляризации или изменении эллиптичности как в p - так и в s -поляризациях) и *экваториальную* при \mathbf{H} перпендикулярном световой плоскости (ТКЕ – Transversal Kerr Effect). В *меридиональной* и *полярной* геометрии эффект Керра проявляется в повороте плоскости поляризации или изменении эллиптичности отраженного света как в p -, так и в s -поляризации и обусловлен проекцией вектора намагниченности на направление волнового вектора падающего излучения (M_k). В *экваториальной* же геометрии проекция намагниченности образца M_{\parallel} вдоль направления \mathbf{H} может быть исследована лишь при ориентации электрической компоненты э/м поля падающего на образец излучения в плоскости падения (p -поляризация) и проявляется не в повороте плоскости

поляризации, а в изменении интенсивности отраженного света. Изменение поляризации отраженного света в *экваториальной* геометрии будет обусловлено проекцией вектора намагниченности, на направление волнового вектора падающего излучения, то есть компонентой M_{\perp} . Таким образом можно исследовать одновременно M_{\parallel} и M_{\perp} [296,297].

Используемая установка позволяет измерять петли магнитного гистерезиса методом магнитооптического эффекта Керра в меридиональной и экваториальной геометриях при заданной азимутальной ориентации образца относительно магнитного поля (см. схему на Рис. 36). В используемой установке регистрация сигнала поворота плоскости поляризации (сигнала МОЭК) осуществляется с путем синхронного детектирования на частоте принудительной модуляции направления плоскости поляризации отраженного света акусто-оптическим кварцевым модулятором [298]. Применение высокой частоты модуляции ($f = 50$ кГц) регистрируемого сигнала и его синхронное детектирование дают дополнительные преимущества, в сравнении с регистрацией на нулевой частоте [296,297] при выделении полезной информации из спектра шумов, и тем самым позволяют существенно увеличить чувствительность установки.

Регистрация сигналов $M_{\parallel}(H)$ и $M_{\perp}(H)$ разделена во времени. Каждый из сигналов выделяется детектором на основной частоте модуляции: в *меридиональной* геометрии измеряется $M_{\parallel}(H)$ в *экваториальной* - $M_{\perp}(H)$. Следует принять во внимание, что при измерениях в экваториальной геометрии, магнит разворачивается в плоскости образца на 90° , а для идентичности азимутальной ориентации вектора намагниченности относительно образца, образец также разворачивается на 90° . Обе зависимости - $M_{\parallel}(H)$ и $M_{\perp}(H)$ можно получить как для *s*- так и *p*-поляризаций света: при нормировании сигналов на интенсивность отраженного света *s*-поляризация оказывается предпочтительнее. При проведении процедуры калибровки, каждая зависимость $M_{\parallel}(H)$ и $M_{\perp}(H)$ измеряется в угловых единицах поворота плоскости поляризации.

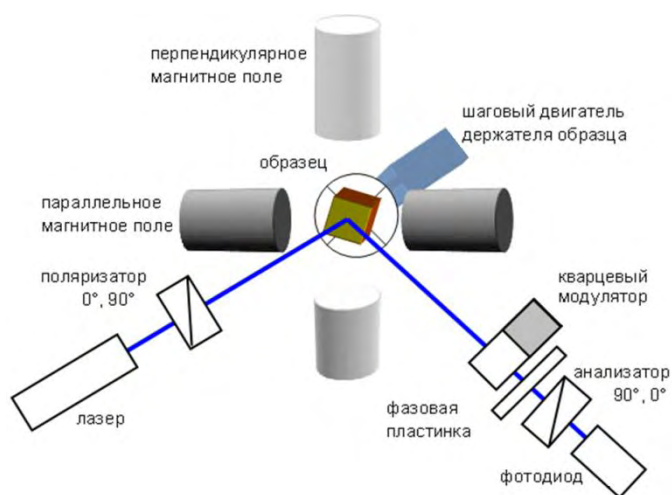


Рис. 36 Оптическая-схема установки векторной магнитометрии на основе магнитооптического эффекта Керра (МОЭК)

Выбор моды измерения (угла поворота линейной поляризации или изменения степени эллиптичности в отраженном луче) осуществляется с помощью четвертьволновой фазовой пластинки, размещенной после модулятора. Для увеличения чувствительности установки проводятся усреднения сигнала МОЭК после многократно повторенного цикла развертки магнитного поля. Предельная чувствительность измерения угла поворота плоскости поляризации составляет 5×10^{-6} рад.

В качестве источников света используются полупроводниковые лазеры с длиной волны 830, 650, 532 и 405 нм, а также He-Ne-лазер 633 нм в одномодовом режиме генерации. Применение оптического криостата с системой стабилизации температуры образца позволило выполнять измерения при температурах в диапазоне от 20 до 393 К.

Наличие двух взаимозаменяемых электромагнитов обеспечивает диапазон равномерной развертки поля от 10 Э до 5 кЭ при минимальном времени регистрации одной петли гистерезиса в 1 сек. Фиксация магнитов с ориентацией поля в горизонтальном и вертикальном направлениях возможна с высокой точностью. При комнатной температуре образец закрепляется на поворотном держателе с шаговым двигателем, что позволяет проводить измерения азимутальных зависимостей.

Следует отметить, что серьезным недостатком метода МОЭК является принципиальная невозможность измерения намагниченности в магнитных единицах. Для этого в работе применялись методы вибрационной и СКВИД-магнитометрии.

2.3.2 Магнитооптическая Керровская микроскопия

Для исследования доменной структуры, процессов перемагничивания, а также пространственного распределения намагниченности в плоскости образца применялась установка Керровской магнитооптической микроскопии фирмы Evico-magnetics. Керровский микроскоп Evico-magnetics создан на основе поляризационного микроскопа Zeiss, с использованием специальной системы регистрации, а также магнитной системы с водяным охлаждением, позволяющей прикладывать магнитное поле от 10^{-4} до 1.4 Тл под любым азимутом в плоскости образца. Образец освещается светодиодным источником света, со спектральным составом, приближенным к белому. Свет, освещающий образец проходит через поляризационный фильтр, а затем, отразившись от образца, проходит через анализатор. В зависимости от взаимной ориентации магнитного момента в точке образца и поляризации падающего света при его отражении в результате магнитооптического эффекта Керра может изменяться, как направление поляризации, или её эллиптичность, так и интенсивность отраженного света. Благодаря анализатору изменение поляризации отраженного света регистрируется как изменение его интенсивности. Изображение, полученное магнитооптическим микроскопом, регистрируется ССD видеокамерой (Скорость съемки: 8.8..43 кадр./с; Разрешение: 1.37 Мпикс). Для регистрации малых изменений интенсивности, а также чтобы исключить из изображения контраст, связанный с морфологией поверхности образца, применяется цифровая обработка, заключающаяся в вычитании из регистрируемого изображения, изображения полученного в состоянии насыщения. Разрешающая способность микроскопа позволяет различать магнитные домены в диапазоне размеров от 1 мкм до нескольких мм, чувствительность и динамический диапазон системы регистрации позволяет проводить измерения на достаточно тонких ферромагнитных пленках (~10 нм).

Установка Керровской микроскопии была расположена в организации IMDEA Nanoscience, Мадрид, Испания. Непосредственно измерения выполнялись по договоренности Jose Luis Fernandez`om. Исследования гетероструктур со слоями Ni были выполнены на полностью аналогичном магнитооптическом микроскопе на кафедре физики и астрономии Университета г. Упсала (Швеция) Уклеевым В.А..

2.3.3 Рентгеновский магнитный циркулярный дихроизм

Рентгеновская магнитооптика

Микроскопическое происхождение всех магнитооптических эффектов основано на электронных переходах, из начальных состояний, расщепленных спин-орбитальным взаимодействием в конечные состояния, расщепленные обменным взаимодействием [299]. При энергиях обычно используемых в “обычной” оптике (ближний ИК и УФ, видимый свет), как правило, возбуждаются внутризонные переходы. Спин-орбитальное взаимодействие на 3d-оболочке, переходных металлов имеет величину порядка 0,1 эВ и соответственно магнитооптические эффекты весьма слабы. В то время сами оптические и магнитооптические спектры состоят из наложений множества переходов и могут быть трудны для анализа. Ситуация существенно меняется для внутриатомных переходов из 2p подуровня на внешнюю 3d оболочку (так называемый L_{3,2}-край поглощения), в этом случае спин-орбитальное расщепление L₃ и L₂ края составляет от 11,2 эВ до 17,3 эВ для химических элементов Mn и Ni соответственно [300]. Благодаря этому наблюдаются значительно более сильные магнитооптические эффекты. Рентгеновская спектроскопия обладает и тем преимуществом, что глубоколежащие внутренние уровни сильно локализованы, что делает их чувствительными лишь к конкретному химическому элементу, его окружению и симметрии. Необходимые энергии фотонов лежат в области мягкого рентгеновского между 512 эВ и 870 эВ для переходных металлов от V до Ni соответственно [300]. Рентгеновское излучение достаточной интенсивности с этими энергиями стало доступным лишь с появлением синхротронных источников излучения. Использование рентгеновского излучения для исследования магнитных свойств предлагает две уникальные возможности: Настроивая энергию фотона на определенный край поглощения, магнитные свойства различных элементов, составляющих вещество, могут быть исследованы по отдельности. Кроме того, можно определить вклады в магнитные свойства от различных валентных электронов одного и того же элемента исследуя различные края поглощения в соответствии с дипольными правилами отбора. Например, магнетизм, обусловленный 4f и 5d уровнями редкоземельных металлов можно исследовать по отдельности, изучая соответственно M_{4,5} (3d-4f) и L_{2,3} (2p-5d) края поглощения [301,302]. В то время как большая часть стандартных магнитных методик дает общую информацию о свойствах материала, появившиеся в последние десятилетие методы рентгеновской магнитооптики, позволили получать элементарно-чувствительную информацию, в том числе от поверхностных и ультратонких слоев.

Рентгеновский магнитный циркулярный дихроизм

В методе рентгеновского циркулярного магнитного дихроизма (XMCD - X-ray magnetic circular dichroism) исследуются глубоколежащие переходы, как правило, соответствующие L- или M-краю поглощения, благодаря чему достигается элементная чувствительность, и измеряется разность поглощения рентгеновского излучения в зависимости от направления циркулярной поляризации падающего излучения и намагниченности образца. Метод позволяет определить величину и направление магнитного момента обусловленного отдельным химическим элементом, входящим в состав структуры и установить величины спинового и орбитальных моментов. Анализируя форму спектров дихроизма, а также форму спектров поглощения (X-Ray Absorption Spectroscopy, XAS) можно судить о структурных изменениях в веществе или наличии химической реакции на интерфейсе. Моделирование тонкой структуры L-края поглощения Mn²⁺ в MnF₂ проводилось в программном пакете STM4XAS [303].

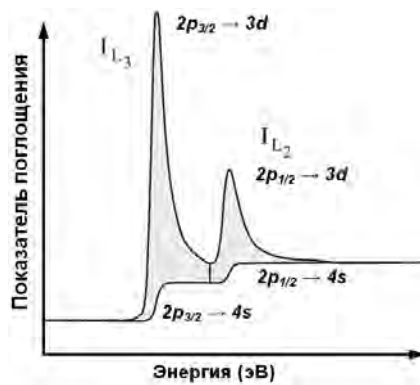


Рис. 37 Спектр L-края поглощения и вклады соответствующих переходов

Намагниченность соединений переходных элементов определяется суммарным не скомпенсированным спин-орбитальным магнитным моментом 3d-электронов, таким образом, измерив разницу в количестве незаполненных 3d-состояний с противоположными знаками суммарного магнитного момента можно определить его величину. При переходах из состояния $2p^63d^N$ в состояние $2p^53d^{N+1}$, соответствующих так называемому L-краю поглощения, в силу спин-орбитального взаимодействия 2p уровень расщепляется на два подуровня $l-s$ - $2p_{1/2}$ и $l+s$ - $2p_{3/2}$ (Рис. 38). В спектрах поглощения переходы из $2p_{1/2}$ и $2p_{3/2}$ подуровней в 3d состояние наблюдаются как резонансные пики поглощения (L_2 и L_3) с шириной соответствующей ширине d-подзоны. Спектры поглощения при этом содержат вклад как от 2p-3d, так и от 2p-4s переходов (Рис. 37), однако на практике первый тип переходов доминирует более чем в 20 раз. Сумма интенсивностей L_3 и L_2 пиков при этом прямо пропорциональна количеству незаполненных 3d-состояний.

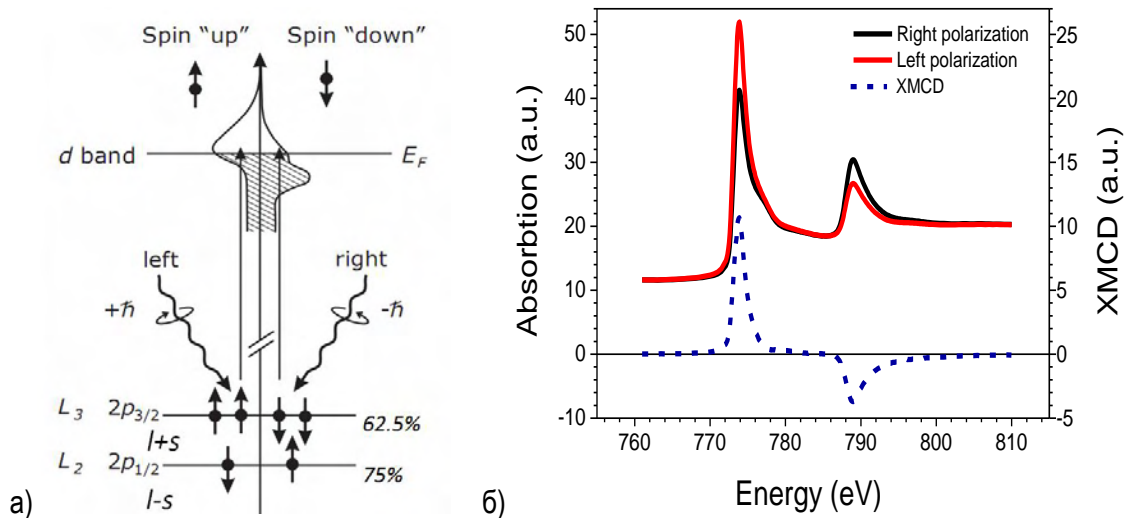


Рис. 38 а) Схема перехода из состояния $2p^63d^N$ в состояние $2p^53d^{N+1}$ (L-край поглощения) б) характерная структура L-края поглощения металлов для двух противоположных направлений циркулярной поляризации; соответствующий разностный сигнал XMCD.

Коэффициент поглощения мягкого рентгеновского излучения в случае зонных конечных состояний описывается золотым правилом Ферми: $\mu_l \sim |M(E)|^2 \rho_l(E)$, где $M(E)$ – матричный элемент дипольного перехода, а $\rho_l(E)$ – плотность свободных состояний с проекцией углового момента l . В силу правил отбора, при фотоионизации атома циркулярно поляризованным излучением, с расщепленных вследствие спин-орбитального взаимодействия 2p подуровней возбуждаются электроны с преимущественным (75% и 62.5% для $2p_{1/2}$ и $2p_{3/2}$ соответственно) направлением спина, причем для $2p_{1/2}$ и $2p_{3/2}$ это направление противоположно (Рис. 38 а), а при самом переходе спин электрона не изменяется.

Таким образом, если в образце существует макроскопическая намагниченность, то конечные $3d$ состояния будут обменно расщеплены и их плотности будут различны $\rho_{\uparrow}(E)$ и $\rho_{\downarrow}(E)$, и, следовательно, коэффициент поглощения циркулярно-поляризованного рентгеновского излучения, будет зависеть от проекции направления поляризации на направление намагниченности образца. Разность в коэффициентах поглощения право- и лево- поляризованного излучения:

$$\mu_{XMCD} = \mu_{\rightarrow} - \mu_{\leftarrow} \sim |M(E)|^2 (\rho_{\rightarrow}(E) - \rho_{\leftarrow}(E))$$

называется сигналом дихроизма или XMCD (X-ray magnetic circular dichroism), и пропорциональна намагниченности, обусловленной магнитными моментами соответствующего химического элемента (Рис. 38 б). Изменение поляризации фотонов аналогично развороту на 180° магнитных моментов в исследуемом образце – это позволяет проводить измерения при фиксированной поляризации, просто перемагничивая образец, если считать, что состояния с противоположной намагниченностью эквивалентны.

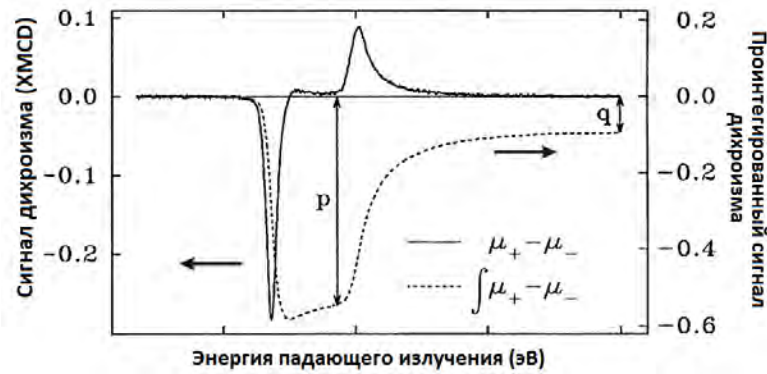


Рис. 39 Иллюстрация к “Правилу сумм”, позволяющему выделить из сигнала дихроизма отношение спинового и орбитального магнитного моментов.

В работах [304–306] были разработаны так называемые правила сумм, позволяющие выделить из сигнала XMCD информацию о вкладах, спинового и орбитального магнитного моментов:

$$m_{spin} + 7m_T \sim - \frac{\int_{L_3} \mu_{XMCD} dE - 2 \int_{L_2} \mu_{XMCD} dE}{\int_{L_3+L_2} \mu_0 dE} \times (10 - N_{3d})$$

$$m_{orb} \sim - \frac{2}{3} \times \frac{\int_{L_3} \mu_{XMCD} dE + \int_{L_2} \mu_{XMCD} dE}{\int_{L_3+L_2} \mu_0 dE} \times (10 - N_{3d})$$

, где $\mu_0 \approx \frac{\mu_+ + \mu_-}{2}$ – коэффициент поглощения неполяризованного излучения, а N_{3d} – число электронов в d -оболочке. $7m_T$ – внутриатомный магнитный дипольный член, отражающий анизотропию спиновой плотности, связанную с анизотропией зарядовой плотности (отсутствует в кубических системах, но может проявляться на границах раздела) или спин-орбитальным взаимодействием (мало в $3d$ металлах в сравнении с $4d$ и $5d$). Этот член всегда содержится в экспериментально получаемом эффективном спиновом магнитном моменте: $m_{spin\ eff.} = m_{spin} + 7m_T$ и может быть определен путем измерения угловых зависимостей. В ряде случаев его величина может считаться незначительной на фоне ошибок связанных с эффектами самопоглощения и насыщения при измерении поглощения [307–309]. Если записать $p \equiv \int_{L_3} \mu_{XMCD}(E) dE$, а $q \equiv \int_{L_3} \mu_{XMCD}(E) dE + \int_{L_2} \mu_{XMCD}(E) dE$ (см. Рис. 39); то можно представить отношение спинового и орбитального моментов, как:

$$\frac{m_{spin}}{m_{orb}} = \frac{2q}{9p-6q} \text{ ИЛИ } \frac{\langle L_z \rangle}{\langle S_z \rangle} = \frac{4q}{9p-6q}.$$

Рентгеновское излучение с энергии фотонов соответствующей L-краю поглощения переходных металлов от V до Ni (512-870 эВ) сильно поглощается на воздухе, что требует для проведения измерений использование вакуумных камер. Сильное поглощение мягкого рентгеновского излучения, ($\lambda \sim 100$ нм) [300] делает затруднительным измерение поглощения на просвет и требует специальной подготовки (шлифования или протравливания) образцов до микронных толщин. Коэффициент поглощения рентгеновского излучения измеряется не напрямую, а оценивается методикой TEY (Total-electron-yield) в которой измеряется полное количество фотоэлектронов созданных при поглощении рентгеновского излучения. Рентгеновское излучение возбуждает электроны из внутренних атомных оболочек в незанятые состояния выше уровня Ферми. При поглощении мягкого рентгеновского излучения в сравнении с флуоресценцией для образованных свободных состояний преобладает Оже-механизм рекомбинации. Оже-электроны создают рассеянные вторичные электроны, вылетающие из образца в вакуум и доминирующие в TEY (Рис. 40 а). Метод TEY является поверхностно чувствительным (до 10 нм) из-за сильного поглощения электронов в образце. Также метод имеет высокую чувствительность и позволяет увидеть сигнал от долей монослоя.

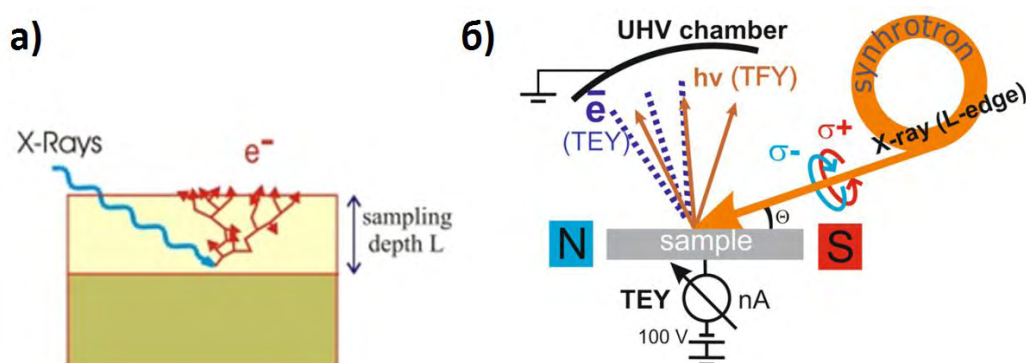


Рис. 40 а) Схематическое изображение механизма образования фотоэлектронов при рентгеновском поглощении б) Схема экспериментальной установки для исследования спектров рентгеновского поглощения и циркулярного дихроизма

Эксперимент проводится в условиях сверх высокого ($P \sim 10^{-7} \dots 10^{-8}$ Па) вакуума, образец при этом изолируется от установки и соединяется с землей (стенками камеры) через пико- или наноамперметр, как правило марки Keithley Model 6487 или 487, которым измеряется ток TEY (Рис. 40 б). При измерениях сигнал TEY нормируется на интенсивность падающего излучения, измеряемую как ток фотоэлектронов вылетающих из золотой сетки I_{mesh} , расположенной на пути синхротронного излучения в отдельной измерительной камере. Таким образом, поглощение определяется как $\sigma \sim I_s / I_{mesh}$. Для улучшения отношения сигнал-шум и уменьшения аппаратного влияния магнитного поля на ток фотоэлектронов к образцу, относительно стенок камеры прикладывался потенциал от -50В до -500В.

Важным достоинством метода XMCD является возможность измерения элементарно-селективных петель намагниченности [310]. Для этого снимается зависимость интенсивности поглощения на L_3 или L_2 крае от приложенного магнитного поля при одной фиксированной циркулярной поляризации. Однако магнитное поле существенно влияет на траекторию и следственно ток электронов покидающих образец. Поэтому в измерениях учитывается «аппаратная функция» тока фотоэлектронов - снимается зависимость тока фотоэлектронов от величины и направления магнитного поля при энергии рентгеновского излучения

(область перед краем поглощения - preedge), для которой не должно наблюдаться зависимости интенсивности поглощения от намагниченности образца.

Синхротронные измерения методом XMCD производились на станции APE-HE (Advanced Photoelectric-effect Experiments) синхротрона Elettra (Триест, Италия), станции BL16A синхротрона Photon Factory (Цукуба, Япония) и станции BL25SU синхротрона SPring-8 (Химеджи, Япония). Коэффициент поглощения рентгеновского излучения оценивался методом TEY. Измерения выполнялись как при комнатной температуре, так и при 14-20 К с использованием гелиевого проточного криостата. Специальных методов очистки поверхности структур после их загрузки в измерительную камеру не применялось. Измерения спектров поглощения (XAS) и дихроизма (XMCD) проводились путем сканирования по энергии фотонов и приложения в каждой точке по энергии магнитного поля в двух противоположных направлениях. Измерение интенсивности поглощения проводилось двумя способами - в приложенном магнитном поле, и в состоянии остаточной намагниченности. Для перемагничивания образца магнитное поле прикладывалось в течение ~1-2 с. После этого, перестраивался ондулятор, и повторялось аналогичное измерение для противоположной круговой поляризации. Степень круговой поляризации, зависела от конкретной станции и составляла ± 0.8 для APE и ± 0.96 для BL25SU и BL16A.

На станции APE магнитное поле создаваемое электромагнитом было ориентировано в плоскости образца и имело максимальную величину в 500 Э. Изменяя угол падения рентгеновского излучения можно было измерять проекцию намагниченности образца на направление падения рентгеновского излучения. Для того что бы наверняка избежать интерференционных эффектов, а также эффектов связанных с полным внешним отражением был выбран угол падения в 45° . Для получения рентгеновского излучения заданной (левой или правой) циркулярной поляризации на станции APE используется перестраиваемый ондулятор. На станции BL16A магнитное поле было ориентировано вдоль направления падения рентгеновского излучения. Для того чтобы разделить компоненты намагниченности лежащие в плоскости и по нормали к поверхности образца измерения проводились при двух углах падения в 90° и 30° . Максимальной величина магнитного поля составляла 12 кЭ. Источником рентгеновского излучения на станции BL16A служила пара перестраиваемых ондуляторов, работающих одновременно. На станции BL25SU угол между ориентацией внешнего магнитного поля и направлением падения рентгеновского излучения составлял 10° . При измерениях был выбран угол падения в 30° , угол между плоскостью образца и магнитным полем при этом составлял 20° . Максимальной величина магнитного поля составляла 20 кЭ.

Отличительной особенностью станции BL25SU (SPring-8) является возможность быстрого (~ 1 Гц) переключения направления циркулярной поляризации падающего излучения, что позволяет с высоким качеством снимать кривые намагниченности. Для быстрого переключения поляризации используется пара ондуляторов, в которой один настроен для получения левой поляризации, а другой для правой. Траектория синхротронного пучка электронов поочередно отклоняется системой из пяти электромагнитов (kicker magnets) так, чтобы излучение только одного из двух ондуляторов попадало в выходную диафрагму. При измерении спектров поглощения (XAS) и дихроизма (XMCD) на станции BL25SU образец помещался в фиксированное магнитное поле и в каждой точке по энергии измерялся коэффициент поглощения для левой и правой круговой поляризации. После этого аналогичное измерение повторялось для противоположного направления приложенного поля. Сняв зависимость интенсивности поглощения для левой и правой циркулярной поляризации при энергии соответствующей L_3 краю поглощения ($I_{\text{edge}}^{\sigma^+}$ и $I_{\text{edge}}^{\sigma^-}$), от значения приложенного магнитного поля, можно получить кривую намагниченности, соответствующую отдельному химическому элементу: $M(H) \sim (I_{\text{edge}}^{\sigma^+} - I_{\text{edge}}^{\sigma^-}) / (I_{\text{edge}}^{\sigma^+} + I_{\text{edge}}^{\sigma^-})$. При этом нет

необходимости учитывать аппаратный эффект зависимости тока фотоэлектронов от величины и направления магнитного поля в измерительной камере.

2.3.4 Рентгеновская резонансная магнитная рефлектометрия

Логичным развитием метода XMCD является исследование спектрально-полевых зависимостей кривых отражения – так называемый метод рентгеновской резонансной магнитной рефлектометрии. (X-ray Resonant Magnetic Reflection, XRMR) [5,311]. Также как и XMCD метод XRMR является элементарно-чувствительным и заключается в измерении циркулярного дихроизма отражения в области края поглощения соответствующего химического элемента в зависимости от угла падения и приложенного магнитного поля. В области поглощения и вблизи нее ход дисперсионные свойства среды обнаруживают сильные отклонения от своих нормальных значений, в связи с этим можно ожидать существенное изменение интенсивности отраженного излучения. Дихроизм поглощения при этом, будет также виден и в дихроизме отражения. Так как показатель преломления для рентгеновского излучения для большинства сред меньше единицы, его принято записывать как $n = 1 - \delta + i\beta$, где β – показатель поглощения. На Рис. 41 приведено поведение оптических констант для Co: видно, что вблизи L-края поглощения показатель преломления для кобальта становится больше единицы. Показатель поглощения β можно определить снимая спектры рентгеновского поглощения XAS, и нормируя их на абсолютные значениями до и после L-края поглощения согласно табличным данным [300]. Вещественная часть показателя преломления связана с комплексной через преобразования Крамерса-Кронига, таким образом зная β , можно определить и $n = 1 - \delta$.

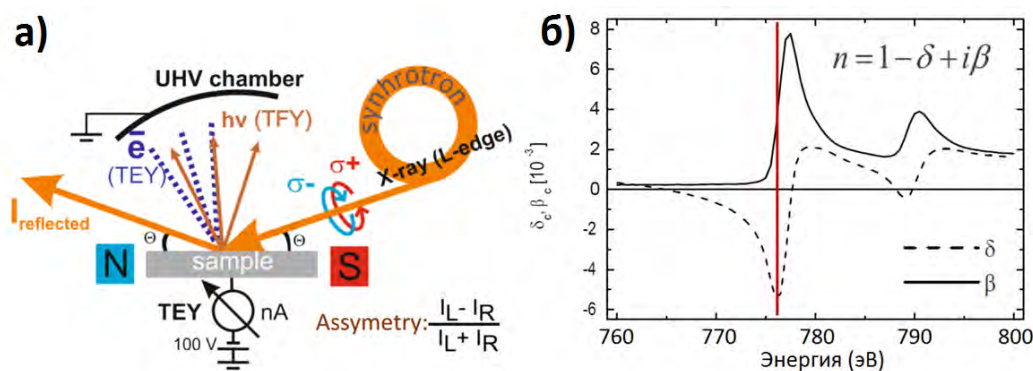


Рис. 41 а) Схема экспериментальной установки для исследования резонансного отражения на станции BEAR синхротрона ELETTRA б) Поведение оптических констант Co вблизи L-края поглощения

Также как и в методе рентгеновской рефлектометрии, за счет интерференционных явлений, в XRMR можно получить разрешение по глубине. Проводя анализ и моделирование кривых отражения, можно получить как элементарно-селективный структурный профиль, так и элементарно-селективный профиль распределения намагниченности по глубине. Особенностью метода является отсутствие инструментального влияния магнитного поля на детектируемый сигнал, таким образом, метод позволяет измерять сигнал дихроизма в отражении с хорошим соотношением сигнал/шум и в больших магнитных полях. Метод обладает чувствительностью позволяющей детектировать магнитные моменты долей монослоя, не зависимо от того находится ли он в глубине гетероструктуры или нет.

Исследования гетероструктур методом рентгеновской резонансной магнитной рефлектометрии проводились на станции BEAR синхротрона ELETTRA (Триест, Италия). На Рис. 41 приведена схема

экспериментальной установки используемой в настоящей работе. В качестве источника излучения на станции BEAR используется поворотный магнит - излучение чуть выше или чуть ниже плоскости орбиты электронов имеет практически полную циркулярную поляризацию, что не позволяет производить быстрое переключение направление циркулярной поляризации. В работе снимался набор кривых отражения при различных фиксированных энергиях в области L_3 края поглощения для двух противоположных направлений намагниченности образца. Таким образом, были получены двумерные карты спектральной зависимости кривых отражения $I(q;E)$ а также асимметрии (дихроизма) отражения $A = \frac{I_+ - I_-}{I_+ + I_-}$. Снятие карт позволяет выбрать угол и энергию, при которой наблюдается максимальный сигнал дихроизма, используя выбранные q и E и измеряю полевую зависимость интенсивности отражения можно снять элементно-селективную петлю намагниченности, с очень высокой чувствительностью. Восстановление структурных и магнитных профилей по глубине в настоящей работе не проводилось.

2.3.5 Вибрационная магнитометрия

Метод вибрационной магнитометрии (Vibration Sample Magnetometry - VSM) позволяет получать абсолютные значения намагниченности и обладает чувствительностью достаточной для исследования магнитных свойств низкоразмерных систем, таких как нано- и гетероструктуры [312,313]. Проведенные в работе исследования были выполнены в БФУ им. Канта с использованием магнетометра LakeShore-7400 позволяющего проводить измерения в полях до 12 кЭ. Для анизотропных образцов вибрационный магнитометр позволяет проводить измерения угловых зависимостей. Достоинством вибрационной магнитометрии измерения является высокая чувствительность (до $1 \div 2 \cdot 10^{-7}$ Гс·см³), сохраняющаяся во всем диапазоне магнитных полей.

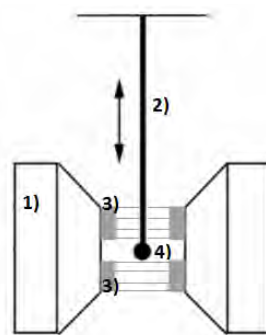


Рис. 42 Схематическое устройство вибрационного магнитометра

Принцип работы магнетометра следующий: закрепленный на штоке (2) образец помещается в однородное магнитное поле электромагнита (1), и приводится в колебательное движение с постоянной частотой (~50 Гц) и амплитудой. Магнитное поле колеблющегося образца создает в расположенных рядом двух измерительных катушках (3) переменное напряжение, пропорциональное магнитному моменту образца. При движении образца вверх увеличивается магнитный поток в верхних катушках и уменьшается в нижних. Возникающие в них токи имеют разные знаки, но, благодаря встречному включению катушек, складываются. Подобным образом развивается ситуация при движении образца вниз. Сигнал с измерительных катушек на частоте колебания образца регистрируется синхронным детектором. Таким образом, управляя разверткой магнитного поля можно измерять кривую начального намагничивания и петли гистерезиса, исследовать магнитную анизотропию и т.д.

Глава 3 Самоорганизованные массивы эпитаксиальных наночастиц кобальта и никеля на фториде кальция

3.1 Оптимизация технологии роста буферных слоев CaF_2 на Si

Буферный слой CaF_2 (111)/Si(111)

Как было отмечено в обзорной части при ориентации подложки Si(111) эпитаксиальному слою CaF_2 навязывается направление роста [111]. Для формирования монокристаллических слоев с атомно-гладкой поверхностью в литературе, как правило, упоминается рост CaF_2 при высокой температуре ($T_{\text{Si}} > 650^\circ\text{C}$), при которой происходит эпитаксия типа "В" с разворотом растущего слоя на 180° относительно направления (111). Морфология поверхности полученной подобным методом была приведена ранее Рис. 6 б). На поверхности существуют отдельные островки, террасы имеют извилистую форму, не все ступени являются моноатомными, часть из них эшелонирует, кроме того на поверхности встречаются дефекты и глубокие ямы. Недостатком также является наличие дислокаций несоответствия на границах атомных ступеней. Причиной этому является довольно сложный процесс гетероэпитаксии. Известно, что при $T_{\text{Si}} > 650^\circ\text{C}$ в результате поверхностной химической реакции происходит диссоциации адсорбированных молекул CaF_2 и образование смачивающего слоя CaF покрывающего поверхность Si. При этом длина диффузии адсорбированных молекул CaF_2 по поверхности интерфейсного слоя CaF оказывается значительно больше, чем по поверхности CaF_2 . В связи с этим процессы зарождения на поверхности уже образовавшихся островков CaF_2 происходят быстрее, чем на поверхности слоя CaF . При высоких температурах островки CaF_2 на поверхности CaF зарождаются на относительно больших расстояниях друг от друга (>10 нм), и к тому моменту, когда они смыкаются, они уже могут достигать высоты в несколько монослоев. Такое поведение на начальных этапах роста приводит к образованию дефектов, число которых растёт с увеличением температуры.

Чтобы получить гладкую бездефектную поверхность CaF_2 на которой хорошо согласованы ширина ступеней Si и террас CaF_2 , была разработана двухстадийная методика роста. Морфология поверхности полученной подобным методом приведена на Рис. 43. Характерная скорость роста CaF_2 составляла порядка 1-2 нм/мин. В начале выращивается тонкий затравочный слой в 3 монослоя (1 монослой $\text{CaF}_2(111)$ равен 0.316 нм) при температуре подложки равной 250°C (АСМ изображение на Рис. 6 а). При низких температурах, достигается высокая поверхностная плотность зарождения и равномерное заполнение поверхности Si. Решетка слоя CaF_2 продолжает решетку подложки – реализуется эпитаксия типа "А". Затем, не прерывая поток CaF_2 температура поверхности поднимается до $700-820^\circ\text{C}$, то есть той температуры при которой равновесная ширина террас при росте CaF_2 будет соответствовать ширине ступеней подложки Si с разориентацией в $10-20^\circ$. При таком методе роста можно наблюдать ступени CaF_2 повторяющие вичинальные ступени Si, как показано на Рис. 43 а. На гистограмме распределения высот можно видеть пики соответствующие террасам поверхности CaF_2 и расположенные каждые 0.31 нм, что соответствует толщине одного слоя F-Ca-F в направлении (111). Наблюдаемая перестройка картин ДБЭ в процессе роста свидетельствует о том, что при подъеме температуры происходит разворот решетки CaF_2 (эпитаксия типа "Б"), однако как видно из картин АСМ это не сказывается на качестве поверхности растущего слоя. Чтобы избежать появления дефектов (трещин, систем дислокаций и т.п.) образующихся с ростом напряжений в эпитаксиальном слое, вызываемых вследствие различия коэффициентов

термического расширения CaF_2 и Si – в работе использовались тонкие буферные слои, толщина которых составляла порядка 23 монослоев (~7.3 нм).

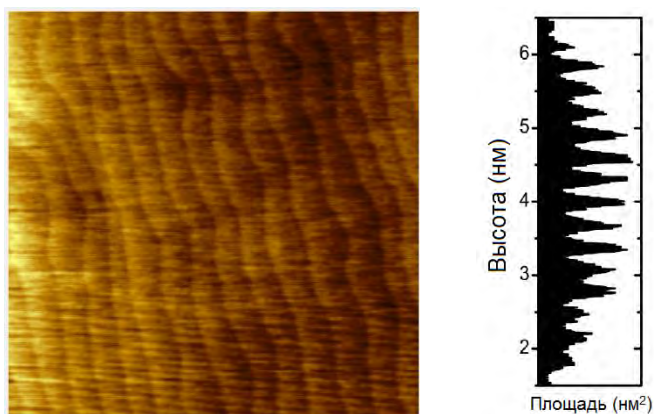


Рис. 43 а) Морфология поверхности $\text{CaF}_2(111)/\text{Si}(111)$ при двухстадийном росте, изображение получено методом АСМ, масштаб: $1300 \times 1300 \times 2$ нм. б) соответствующая гистограмма распределения высот.

Буферный слой $\text{CaF}_2(001)/\text{Si}(001)$

Качественный буферный слой фторида кальция с ориентацией (001) можно получить при температуре роста от 300 до 400°C. С увеличением температуры островки CaF_2 увеличиваются в размерах, уменьшается плотность их зарождения, возникающий перепад высот становится слишком большим. Слой перестанет быть сплошным, что не позволяет использовать его в качестве буферного. Как было описано в обзорной части, при этих температурах CaF_2 растет в виде четырехугольных пирамид, ограниченных плоскостями (111) с четырехугольным основанием (001), стороны которого ориентированы вдоль направлений $\langle 110 \rangle$ подложки кремния. Характерный линейный размер такой пирамиды, как видно из картин АСМ, составляет 10 нм, что лежит на нижней границе латерального разрешения прибора и потому может быть принято лишь в качестве верхней границы возможного размера. Средняя высота структур составляет 4 нм. При достаточном покрытии (10-20 нм) слой CaF_2 полностью закрывает поверхность кремния Рис. 44 а).

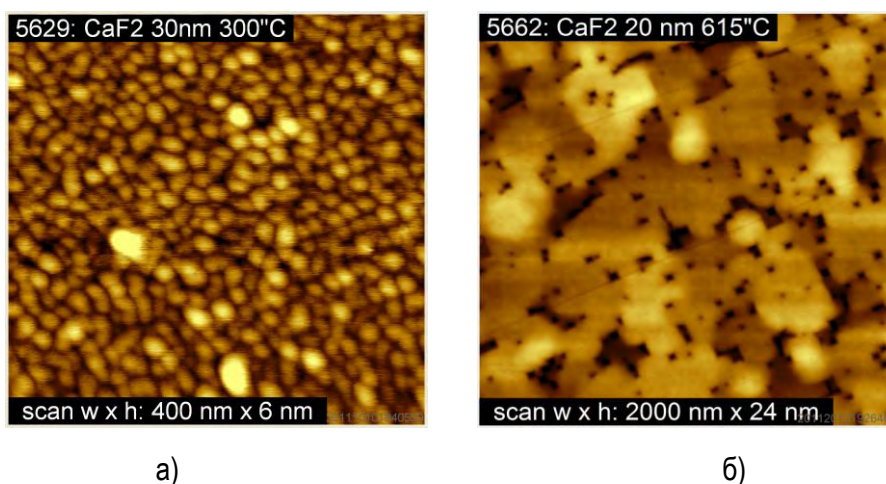


Рис. 44 АСМ буферных слоев CaF_2 выращенных на $\text{Si}(001)$ а) при температуре 300°C б) рост начат при температуре 300°C а затем продолжен при 615°C; масштаб указан на рисунках.

К недостатком такого буферного слоя можно отнести его высокую шероховатость. Снижение ростовой температуры могло бы уменьшить характерный размер островков и тем самым уменьшить

перепады высот поверхности. Однако из картин ДБЭ было обнаружено, что при ростовых температурах ниже 200°C , в слое CaF_2 помимо (001) присутствует заметное количество структурных доменов с ориентацией поверхности (111), что совершенно неприемлемо.

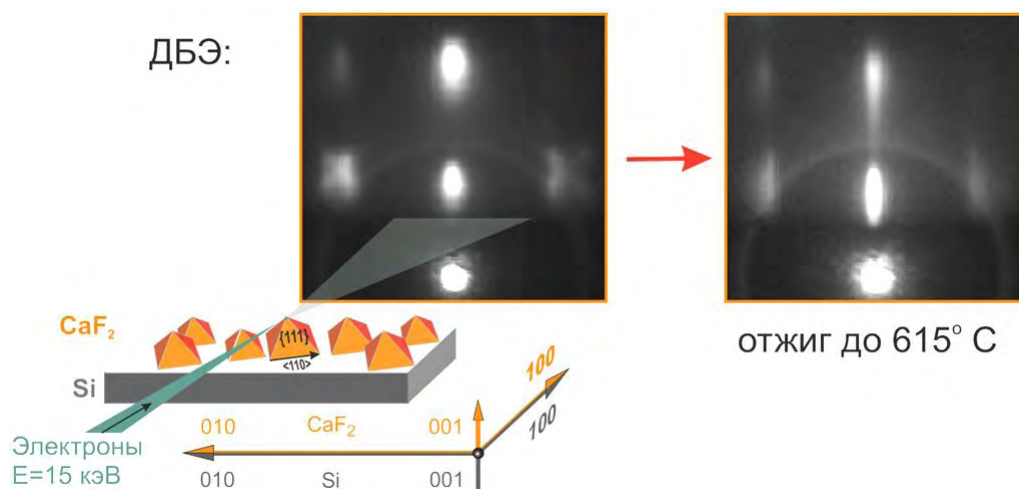


Рис. 45 Изменение картин ДБЭ, снятых в азимуте [001] в процессе отжига эпитаксиального слоя $\text{CaF}_2(001)/\text{Si}(001)$; максимум интенсивности рассеяния – светлые точки.

В ходе оптимизации ростовых параметров было установлено, что если начать рост при температуре $300\text{--}400^\circ\text{C}$, а затем продолжить при температуре 615°C , то поверхность $\text{CaF}_2(001)$ можно сделать существенно более гладкой. Температура в 615°C была выбрана опираясь на изменение картин ДБЭ (Рис. 45), при этой температуре наблюдаемые в азимуте [001] точечные крестообразные² дифракционные рефлексы вытягиваются в вытянутые вдоль нормали к поверхности подложки тяжи. АСМ изображение слоя CaF_2 полученного по такой двухстадийной методике приведено на Рис. 44 б). Наиболее вероятно, что образование плоской поверхности может быть связано с десорбцией фтора с поверхности CaF_2 , так как в силу расходящейся свободной энергии поверхности (см. стр. 17) фасетирование плоскостью (001) не должно осуществляться. Интересной особенностью морфологии данного слоя помимо плоских террас с ориентацией поверхности (001) являются четырехугольные ямки, с глубиной около 20 нм, и огранкой стенок плоскостями {111}. В ходе дальнейших исследований было установлено, что морфология и структура поверхности буферного слоя $\text{CaF}_2(001)$ может существенно влиять на процесс роста и реализуемые эпитаксиальные соотношения.

Буферный слой $\text{CaF}_2(110)/\text{Si}(001)$

Как было отмечено в обзорной части при нанесении CaF_2 на поверхность $\text{Si}(001)$ при температурах выше 700°C происходит диссоциация молекул CaF_2 и образование “смачивающего слоя” толщиной порядка 1 монослоя (0.3 нм) перестраивающего систему террас кремния (ширина террас и перепад высот возрастает в 2 раза относительно Si) и способствующего отказу от ориентации (001) и выполнению следующих эпитаксиальных соотношений: $\text{CaF}_2(110) \parallel \text{Si}(001)$, $\text{CaF}_2[1\bar{1}0] \parallel \text{Si}\langle 1\bar{1}0 \rangle$ и $\text{CaF}_2[001] \parallel \text{Si}\langle 110 \rangle$. В результате на поверхности $\text{Si}(001)$ образуются неограниченно вытянутые вдоль одного из направлений $\text{Si}\langle 110 \rangle$ островки - “гофры” с боковыми склонами образованными плоскостями типа {111} с углом при вершине равным 109.4° [109,111]. Формирование слоя $\text{CaF}_2(110)$ в настоящей работе

² Крестообразная форма рефлексов наблюдается лишь в азимуте типа $\langle 100 \rangle$. Возможной причиной объясняющей форму рефлексов может быть образование планарных дефектов при коалесценции ограниченных островков.

контролировалось по картинам ДБЭ. В азимуте $\text{CaF}_2[1\bar{1}0]$ при завершении формирования смачивающего и переходного слоя наблюдается сверхструктура 3x1: то есть в направлении поперек гофр, в котором существует рассогласование поверхностных постоянных решетки $\text{CaF}_2(110)$ и $\text{Si}(001)$ в ~ 1.4 раза появляется периодичность кратная 3. Это происходит при толщине нанесенного слоя порядка 0.8 нм.

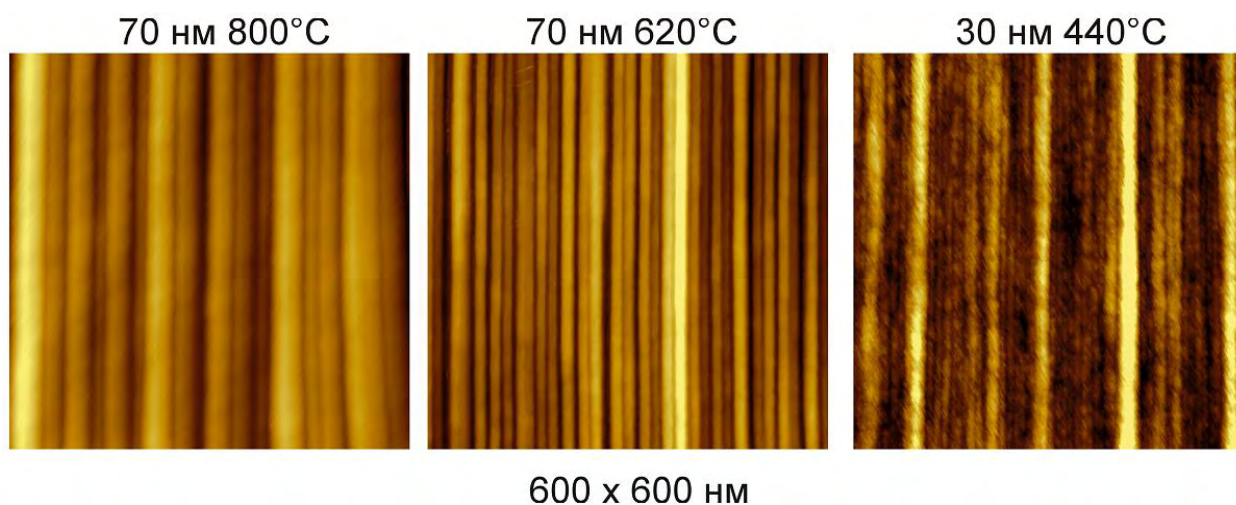


Рис. 46 Морфология поверхности слоев CaF_2 выращенных с использованием затравочного слоя CaF_2 0.8нм 800°С на $\text{Si}(001)$, ростовая температура и толщина выращенного слоя указана над картинками; изображения получены при помощи АСМ.

В ходе выполненных ростовых экспериментов было установлено, что после того как полностью сформировался затравочный слой $\text{CaF}_2(110)$ заданная ориентация будет сохраняться при снижении температуры роста вплоть до 200°С. Была подготовлена серия структур со слоями CaF_2 выращенными на $\text{Si}(001)$ при различных температурах: 250°, 440°, 620° и 800° С с использованием затравочного слоя “ CaF_2 0.8нм при 800° С”. Как показывают картины АСМ на Рис. 44, для всех структур сохраняется характерный анизотропный “гофрированный” рельеф поверхности, с периодичностью в 33, 18 и 10 нм для 800°, 620° и 440° С соответственно.

Таким образом в проведенных исследованиях было установлено, что используя двухстадийную методику с высокотемпературным затравочным слоем “ CaF_2 0.8нм 800°С” и подбирая температуру при которой происходит последующий рост в диапазоне от 200 до 800°С можно получать гофры с периодичностью между вершинами в диапазоне от единиц до сотен нанометров.

3.2 Процессы формирования эпитаксиальных наночастиц Со на поверхности CaF_2 на подложках Si (111)

3.2.1 Влияние температуры подложки и количества нанесенного материала

В настоящей работе изучение процессов роста ферромагнитных металлов Со и Ni на поверхностях фторидов было решено начать с исследования процессов роста Со на наиболее простой, модельной поверхности $\text{CaF}_2(111)$ на $\text{Si}(111)$. Так как при росте металлов ожидался островковый характер роста, для определения количества нанесенного материала было введено понятие экспозиции, равное толщине пленки, при условии, что весь нанесенный материал остается на подложке и формирует

гладкий слой. В работе было проведено систематическое исследование закономерности роста Co в широком диапазоне экспозиций (от 0.1 до 50 нм), ростовых температур (от комнатной до 700°C) и скоростей роста (от 0.01 до 0.5 нм/мин) методами АСМ, СЭМ и ПЭМ микроскопии. Полученные зависимости плотности зарождения и размеров частиц могут быть описаны в рамках предложенной теоретической модели. Модель опирается на кинетическое приближение и построена на основе ранее разработанной в группе В.Г. Дубровского модели, описывающей процессы зарождения островков из перенапряженного смачивающего слоя по механизму Странского-Крастанова [314]. Показано, что теория разработанная для роста островков по механизму Странского-Крастанова может быть переформулирована для описания зарождения островков по механизму Фольмера-Вебера, путем замены понятия метастабильного смачивающего слоя начальным массивом адатомов с покрытием менее монослоя.

На Рис. 47 приведены СЭМ изображения поверхности структур с равной экспозицией Co равной 20 нм, но выращенных при различных температурах: а) 100°C , б) 300°C и в) 500°C . Видно что рост Co имеет островковый характер. Также заметно, что площадь поверхности, занимаемой слоем Co , существенно снижается с ростом температуры. Количество осажденного вещества было оценено методом спектроскопии рассеяния ионов средней энергии (MEIS) путем оценки интегральной интенсивности пиков рассеяния от атомов Co и сравнения полученных спектров рассеяния с моделью, учитывающей островковый характер пленок, рассчитанной по методу Монте-Карло. Оказалось, что уже при ростовых температурах порядка 300°C происходит значительное реиспарение адсорбированного материала с поверхности: в сравнении с объемом нанесенным при 100°C при 300°C на поверхности подложки остается лишь 51% материала, а при 500°C остается лишь 8% от объема нанесенного материала.

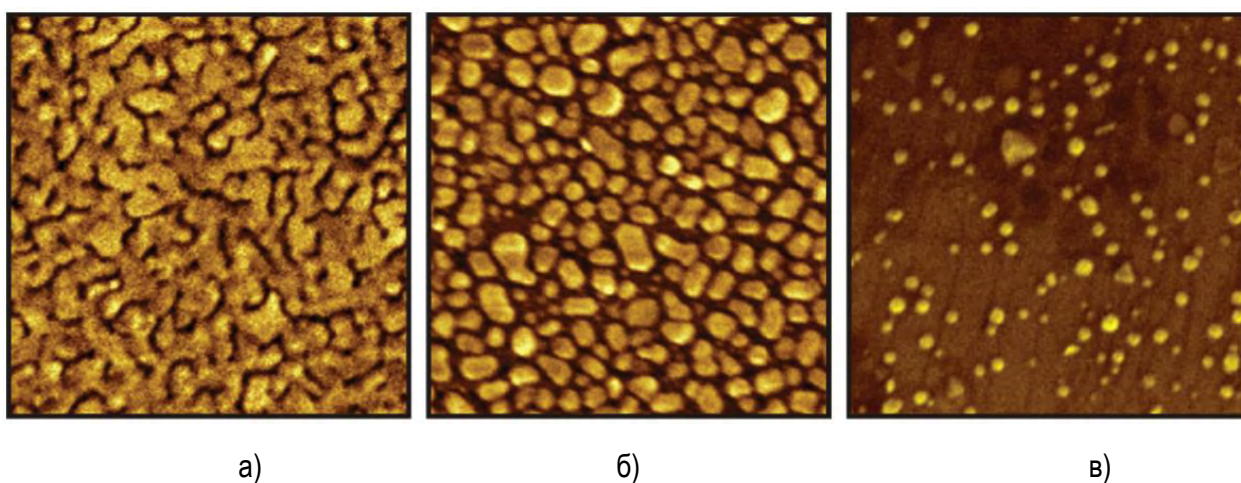


Рис. 47 СЭМ изображения поверхности структур $\text{Co}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ с экспозицией Co в 20 нм выращенных при а) 100°C , б) 300°C и в) 500°C . Масштаб 800x800 нм.

Полученные значения дают нам проинтегрированный по времени коэффициент адсорбции. Однако следует различать адсорбцию в случае гетероэпитаксии - адатом Co на поверхности буферного слоя CaF_2 и гомоэпитаксии - адатом Co на поверхности островка Co . В последнем случае при температурах, используемых в эксперименте, то есть значительно более низких, чем температура испарения Co , вероятность десорбции крайне мала. Таким образом, можно сделать вывод, что снижение площади поверхности, занимаемой слоем Co , связано с сильно возрастающей с температурой вероятностью десорбции адатомов Co с поверхности CaF_2 . На стадии зарождения островков, когда площадь поверхности, занятой Co мала, доминирующим является адсорбция и диффузия атомов Co по поверхности CaF_2 . С ростом экспозиции, и следовательно, увеличением плотности островков, все

большая часть осаждаемых атомов Co попадает непосредственно на поверхность островка Co, где остается уже со 100% вероятностью.

Экспериментально полученные зависимость высоты ³ островков Co от экспозиции $H(D)$ измеренные по картинам АСМ показывают качественно различное поведение для структур, выращенных при низкой (100° С) и высокой (500° С) ростовой температурах (Рис. 48). Так при температуре роста составляющей 100° С, зависимость высоты от экспозиции может быть хорошо описана степенной зависимостью $H = aD^{1/3}$, где $a = 5 \text{ нм}^{2/3}$. В тоже время, зависимость высоты островков от экспозиции при $T=500^\circ \text{ C}$ носит линейный характер $H = bD$, где $b=1.05$. Наблюдаемые зависимости могут быть объяснены различными механизмами роста островков [315–318].

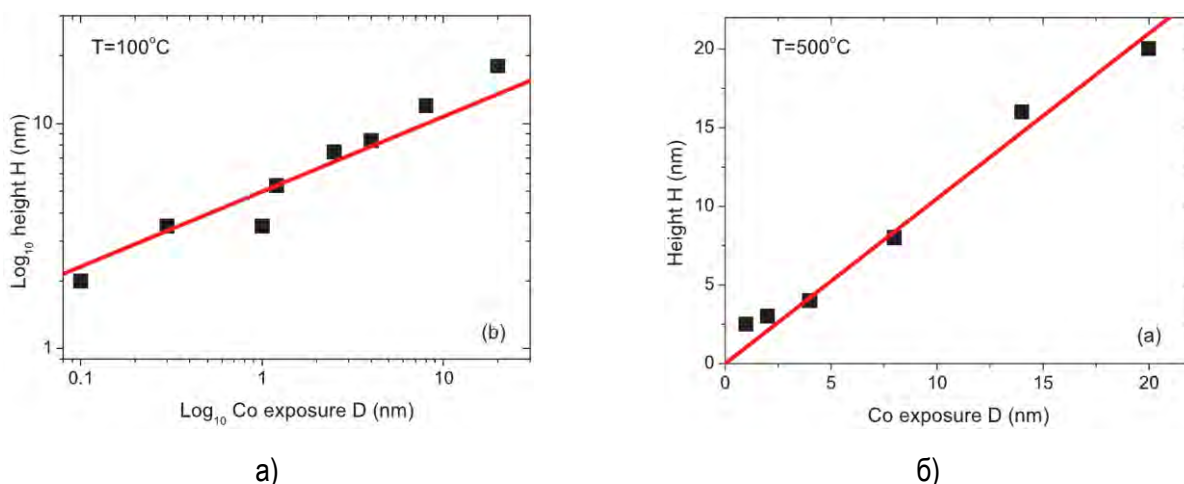


Рис. 48 Зависимость высоты островков кобальта от количества нанесенного материала для структур, выращенных при а) 100° С и б) 500° С.

Характер роста островков можно описать, опираясь на следующие соображения. Будем считать, что форма островка не сильно изменяется в процессе роста (впоследствии это будет подтверждено по изображениям АСМ, СЭМ и ПЭМ микроскопии). Таким образом, объем островка должен быть пропорционален кубу его высоты, а площадь его поверхности пропорциональна квадрату его высоты.

Число атомов составляющих островков можно записать как: $i = C_V [H(t)]^3 / \Omega$, где $H(t)$ – высота островка

(зависящая от времени), C_V - постоянная формы островка, а Ω – элементарный объем занимаемый одним атомом, а его изменение (в атомах за единицу времени) во времени как $\frac{di}{dt} = \frac{3C_V [H(t)]^2}{\Omega} \cdot \frac{dH(t)}{dt}$.

Увеличение объема для трехмерного островка можно также записать и как $\frac{di}{dt} = J C_S [H(t)]^2$, где $J [1/\text{с} \cdot \text{м}^2]$ – это поток прибывающих атомов (на единицу площади за секунду), а $C_S H^2$ – площадь поверхности островка, на которую собираются прибывающие атомы, C_S - соответствующая постоянная формы.

Приравняв полученные выражения для $\frac{di}{dt}$ и интегрируя $\frac{dH(t)}{dt}$ по времени, мы получаем линейную зависимость высоты островка от времени роста: $H(t) = C_S / 3C_V \cdot J \Omega t$. Если экспозицию записать как

$D = J \Omega t$, то $H(t)$ можно выразить в виде линейной зависимости высоты от количества нанесенного

³ Измеренная высота островков является более достоверным параметром, чем наблюдаемый латеральный размер. Изображение АСМ является сверткой реального рельефа поверхности с формой иглы, а размер исследуемых объектов сравним с радиусом кривизны кончика иглы АСМ (~10 нм).

материала: $H(D) = C_s/3C_v \cdot D$. Данная зависимость соответствует случаю высокотемпературного ($\geq 400^\circ\text{C}$) роста Co, когда большая часть попадающего на поверхность CaF_2 Co десорбируется, и рост островков осуществляется за счет прямого попадания Co на их поверхность (Рис. 49).



Рис. 49 Механизм роста островков Co при высокотемпературном росте.

При снижении температуры роста ($100\text{-}300^\circ\text{C}$) снижается роль десорбции, увеличивается время жизни адатома и из-за этого увеличивается длина его свободного пробега по поверхности CaF_2 . Большая часть нанесенного материала при этом остается на поверхности подложки. Рост же самих островков происходит за счет поглощения адатомов с поверхности. Если считать что весь осажденный материал переходит в объем островков, а величина пересыщения газа адатомов на подложке мала, то экспозицию можно записать как: $D \cong \Omega Ni$, где N – плотность островков на единицу площади поверхности (Рис. 50). Таким образом, если считать, что объем островков пропорционален количеству нанесенного материала и в тоже время пропорционален кубу высоты ($i = C_v[H(t)]^3/\Omega$), то должна выполняться следующая зависимость высоты от экспозиции: $H(D) \cong (D/C_v)^{1/3}$.



Рис. 50 Механизм роста островков Co при низкой температуре.

На Рис. 51 построены зависимости плотности островков от экспозиции при различных ростовых температурах. Видно, что с увеличением температуры роста существенно снижается поверхностная плотность островков Co. Так, плотность островков при экспозиции в 10 нм для 500° и 200°C отличается на порядок. Для наглядности на Рис. 53 представлены изображения АСМ поверхности при экспозиции Co составляющей 1 нм но различных температурах подложки CaF_2/Si . Наблюдаемой зависимости можно дать качественное объяснение: при образовании зародыша на поверхности вокруг него образуется область, размеры которой пропорциональны длине диффузии адатомов, в которой зарождение следующего зародыша маловероятно. Чем выше температура подложки, тем больше тепловая скорость адатомов Co и, следовательно, больше длина диффузии. Однако с увеличением температуры также возрастает вероятность десорбции и уменьшается время жизни адатома что, в конечном счете, уменьшает длину свободного пробега. Поэтому если не учитывать десорбцию, то с ростом температуры будущие островки

должны зарождаться на большем расстоянии друг от друга и иметь больший размер, что вполне согласовывается с экспериментом.

Для описания полученных зависимостей плотности распределения островков S_0 от экспозиции (количества нанесенного вещества) использовалась разработанная в работах [316,317] теоретическая модель описывающая рост островков, образующихся по механизму Странского–Крастанова. Задачей модели является описание эволюции функции распределения по размерам зарождающихся островков при известных зависимостях скорости роста и работы образования зародыша от его размера. Для описания функции распределения островков по размерам использовалась кинетическая теория нуклеации–конденсации на основе уравнения Зельдовича [319]. В модели считается, что островки растут изолированно друг от друга и не коалесцируют, а также пренебрегают флуктуациями числа частиц (то есть не учитывается вторая производная по размеру в уравнении Зельдовича) [320–322]. Для построения аналитического выражения был применен широко используемый метод перехода к инвариантному размеру, в котором скорость роста островка пропорциональна пересыщению и не зависит от его размера. В терминах инвариантного размера решение кинетического уравнения первого порядка обладает неизменной во времени формой распределения Куни в виде двойной экспоненты [320,323].

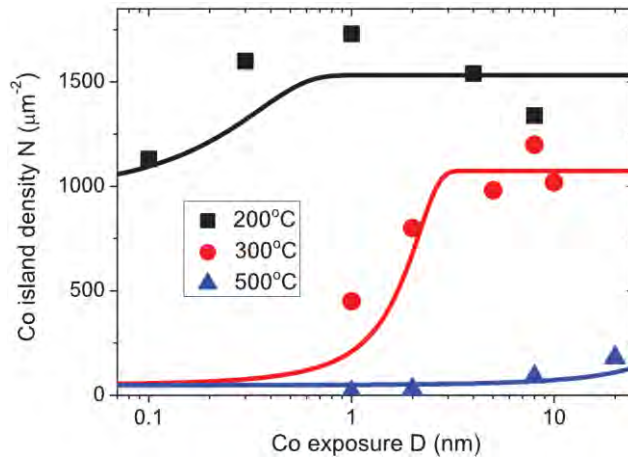


Рис. 51 Зависимость плотности островков S_0 от экспозиции для различных температур подложки.

Зная количество нанесенного материала, и интегрируя распределение островков по размерам можно получить следующее выражение для плотности островков: $N(D) = N_{max} [1 - \exp(-e^{(D-D_*)})]$, где N_{max} – максимально достижимая плотность островков, по завершению этапа зарождения, D_* – критическая экспозиция S_0 , при которой поверхностная плотность островков достигает максимума, а c – параметр обратно пропорциональный полуширине распределения островков по размерам. Максимальная плотность островков уменьшается с ростом температуры и имеет вид: $N_{max} = N_0 \exp\left(\frac{E_D}{k_B T}\right)$, где N_0 – константа, а параметр E_D – имеет величину порядка энергии активации диффузии. Так как разброс по размерам возрастает из-за тепловых флуктуаций, параметр c должен уменьшаться при увеличении температуры. На Рис. 51 построены полученные экспериментальные зависимости и подогнанные теоретические кривые. При построении кривых на Рис. 51 использовались следующие параметры: $E_D = 0.55$ эВ, $N_0 = 200 \mu m^{-2}$ и $c = 5.76 - \frac{T}{135 K}$. Для $200^\circ C$ было выбрано нулевое значение критической экспозиции $D_* = 0$, для $300^\circ C$ было выбрано $D_* = 1.6$ нм и значение $D_* = 54$ нм было установлено для $500^\circ C$. Для зависимостей плотности островков при температурах в 500° и $300^\circ C$ наблюдается качественное соответствие. Снижение плотности островков с при экспозиции более 1 нм при $T_{Si}=200^\circ C$ очевидно связано с коалесценцией островков, не учитываемой в модели.

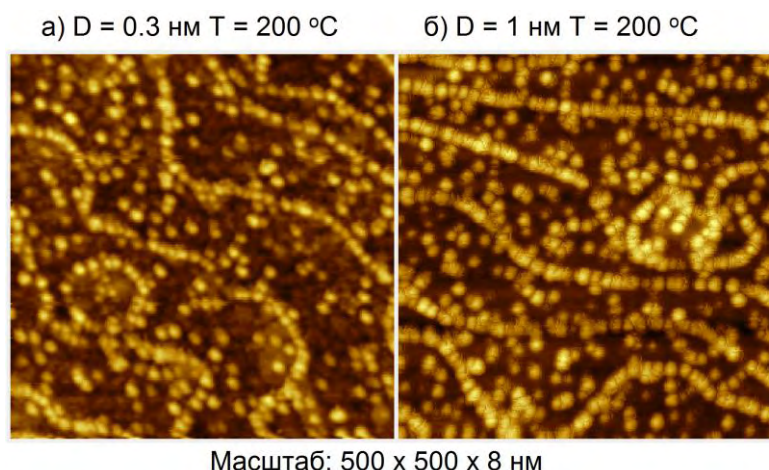


Рис. 52 АСМ изображения морфологии поверхности структур $\text{Co}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ с покрытиями Co в 0.3 и 1 нм при ростовой температуре в $200 \text{ }^\circ\text{C}$.

Как видно из экспериментальных зависимостей зародышеобразование происходит гораздо быстрее при низких температурах и полностью заканчивается (перегиб или выход кривой на Рис. 51 на “полочку”) для $200 \text{ }^\circ\text{C}$ уже при 1 нм экспозиции, при 3 нм для $300 \text{ }^\circ\text{C}$ и все еще продолжается для 11 нм экспозиции при температуре подложки в $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Для наглядности на Рис. 52 продемонстрирована морфология поверхности образцов выращенных при $200 \text{ }^\circ\text{C}$ с экспозицией в 0.3 и 1 нм. Как видно из АСМ изображений, плотность островков, слабо изменяется с увеличением покрытия, что подтверждает, что рост Co идет в основном лишь за счет увеличения размеров уже образованных островков. Так средняя высота островков составляет 4 нм для экспозиции в 1 нм и 2.4 нм для экспозиции в 0.3 нм, что соответствует увеличению объема островков 2.8 раза.

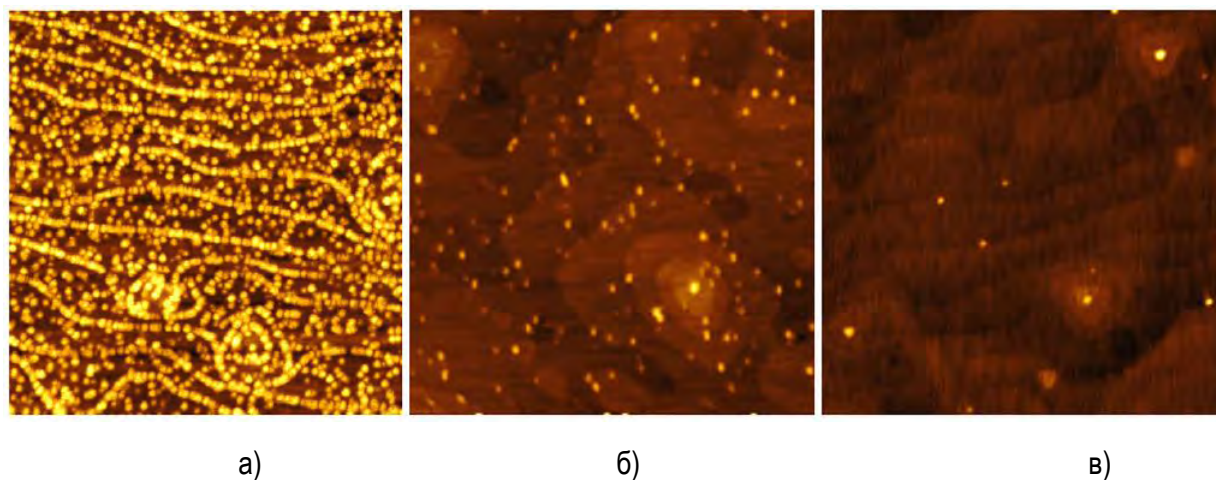


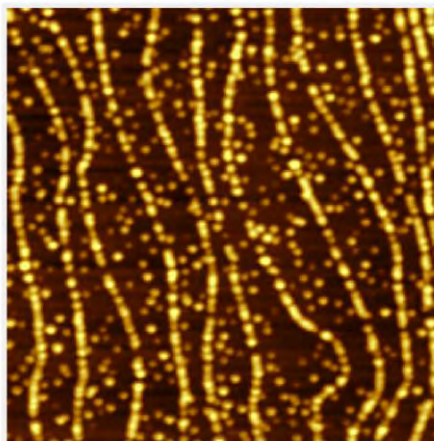
Рис. 53 АСМ изображения морфологии поверхности структур $\text{Co}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$, иллюстрирующее разницу в плотности островков Co при экспозиции в 1 нм и температуре подложки а) 200°C , б) 300°C и в) 500°C , Масштаб изображений $930 \times 930 \text{ нм}$, перепад высот составляет 8, 5 и 6 нм соответственно.

3.2.2 Роль атомных ступеней поверхности CaF_2 (111) на процессы зарождения и роста наночастиц

Для адатомов Co , попавших на поверхность, ступени представляют собой весьма заметную неоднородность. Вероятность адатому остаться на ступени выше, так как на ней присутствует большее

число оборванных связей. Как показывает подробный анализ картин АСМ и СЭМ микроскопии во всем диапазоне ростовых температур, плотность островков Co на ступенях поверхности CaF₂ оказывается выше, чем на террасах (Рис. 53). Наиболее заметно декорирование ступеней проявляется при температуре 200 °С, при 300 °С и 500 °С большая часть частиц островков также находятся на ступенях, но характерного декорирования не наблюдается лишь из-за малой плотности зарождения частиц. Появление островков Co на террасах можно объяснить тем, что с увеличением экспозиции на ступенях не остается мест для зарождения новых островков. Так плотность островков на ступенях на Рис. 52 с ростом экспозиции практически не изменяется и составляет 70 и 80 μm⁻² для экспозиции 0.3 и 1 нм.

D = 1 нм T = 100 °С



Масштаб: 800 x 800 x 9 нм

Рис. 54 АСМ изображение морфологии поверхности структуры Co/CaF₂/Si(111) при экспозиции в 1 нм и температуре подложки 100°C. Буферный слой CaF₂ (111) выращен по двухстадийной методике.

Для того чтобы достичь наиболее выраженного декорирования, подготавливались образцы с буферным слоем CaF₂ выращенным по двухстадийной методике (см. 0). На Рис. 54 приведено изображение поверхности образца с экспозицией в 1 нм, нанесенной при 100°C. Выраженное декорирование свидетельствует о том, что даже при температуре поверхности равной 100 °С адсорбированные атомы кобальта достаточно подвижны, чтобы достичь края ступени, то есть длина их свободного пробега сравнима с шириной террас CaF₂ (~100 нм).

Присутствие ступеней может существенно сказаться на процессе диффузии адатомов, процессе роста островков, и, следовательно, на их распределении по размерам. Можно ожидать более низкой энергии диффузии вдоль ступени в сравнении с диффузией по террасе. Выделим несколько различных механизмов роста в зависимости от характера диффузии адатомов: а) Двумерная диффузия - островок растет за счет адатомов, которые он собирает с поверхности подложки. В этом случае скорость роста должна быть пропорциональна его периметру ($di/dt \sim H \propto i^{1/3}$). б) Отсутствие диффузии адатомов, как в случае высокотемпературного роста, то есть роста за счет попадания материала из пучка непосредственно на островок. В этом случае скорость роста должна быть пропорциональна площади островка ($di/dt \sim H^2 \propto i^{2/3}$). в) Одномерная диффузия – в случае доминирующего процесса диффузии лишь вдоль ступеней, и в случае пересечения островком одной ступени, скорость роста вообще не должна зависеть от размера островка. В общем виде скорость роста может быть записана как $di/dt \propto H^n$, где $n = 0, 1, 2$, для случаев одномерной и двумерной диффузии, а также её отсутствия (прямое попадание материала) соответственно. Для того чтобы показать качественную разницу в характере роста

на основе АСМ-изображений был проведен статистический анализ высот островков, выращенных при различных ростовых температурах и экспозициях: 2 нм при 100 °С и 10 нм при 300 °С – см. Рис. 55.

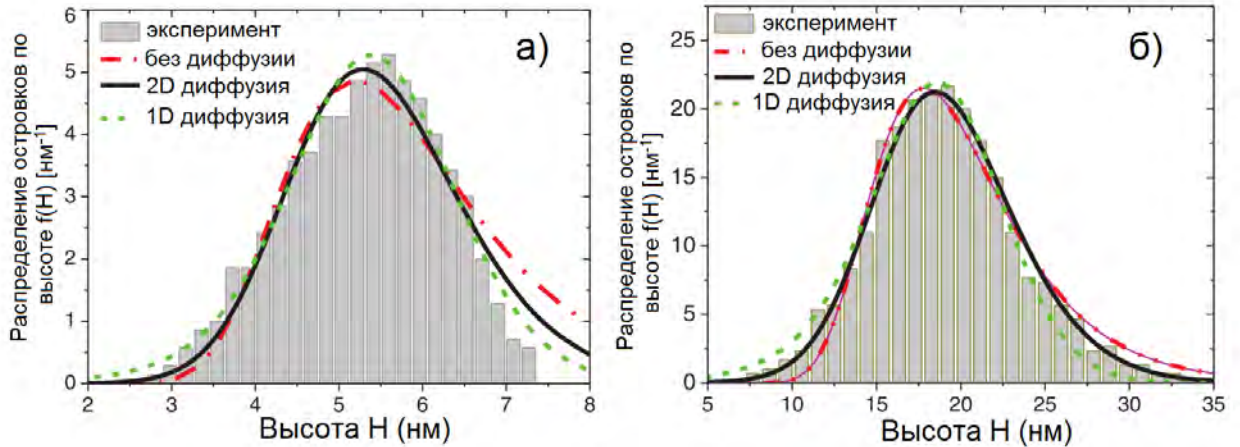


Рис. 55 Экспериментально полученные распределения островков S_0 по их высоте при а) $T = 100$ °С и экспозиции $D = 2$ нм и б) $T = 300$ °С и экспозиции $D = 20$ нм. Построены теоретические кривые распределений по высоте при различных механизмах роста (1) без диффузии – лишь прямое попадание материала на островок, (2) поверхностная диффузия (2D), (3) диффузия по ступеням (1D). При построении кривых использовались следующие параметры для а): (1): $A_1=13.2$, $c_1=0.91$, $H_0^1=5.2$ нм; (2): $A_2=2.64$, $c_2=0.1$, $H_0^2=26$ нм; (3): $A_3=0.53$, $c_3=0.0132$, $H_0^3=125$ нм. Для б): (1): $A_1=58.5$, $c_1=0.258$, $H_0^1=17.8$ нм; (2): $A_2=3.25$, $c_2=0.0071$, $H_0^2=308$ нм; (3): $A_3=0.19$, $c_3=0.00029$, $H_0^3=4700$ нм.

Чтобы описать наблюдаемое экспериментальное различие распределений островков по высоте (Рис. 55 а) и б), была предложена модель на основе двойного экспоненциального распределения по инвариантным размерам ρ имеющего вид [316–318] : $g(\rho, z(t)) = cN_{max} \exp[c(z(t) - \rho) - e^{c(z(t) - \rho)}]$, где $z(t)$ -зависящий от времени характерный размер (соответствующий среднему значению Гауссовского распределения), а c – параметр обратно пропорциональный полуширине распределения островков по размерам. Так как скорость роста как функция инвариантного размера, $\left(\frac{d\rho}{dt}\right)$, не должна зависеть от H [58,316–318], можно представить $\rho \propto H^k$, где $k = 3 - n = 3, 2, 1$ для случаев одномерной и двумерной диффузии, а также её отсутствия (прямое попадание материала) соответственно.

Функции распределения островков по размерам, выраженные как функции разных переменных описывающих размер, тем не менее, должны сохранять общее число островков, то есть должно выполняться равенство: $f(H, t)dH = g(\rho, t)d\rho$. Таким образом, распределение островков по размерам для различных режимов диффузии можно выразить в виде: $f(H, t) = A_k H^{k-1} \exp\left(c_k[H_0^k(t) - H^k] - e^{c_k[H_0^k(t) - H^k]}\right)$, где A_k – константа, c_k - коэффициент пропорциональный величине дисперсии размера островков, и, $H_0^k(t)$ – зависящий от времени характерный размер островков. Распределения высот островков согласно полученному выражению для различных случаев диффузии, то есть значений k , построены на Рис. 55 а) и б). Соответствующие подгоночные параметры, представлены в подписи к рисунку. Хотя из-за большой дисперсии по размерам полученные кривые достаточно близки, видно что ассиметричное экспериментальное распределение высот при ростовой температуре составляющей 100 °С лучше всего согласуется с моделью одномерной диффузии по ступеням – Рис. 55 а). Распределение островков по высотам при температуре в 300 °С и на порядок более высокой экспозиции в 20 нм лучше

всего согласуется с моделью двумерной, поверхностной диффузии - Рис. 55 б). Однако нельзя исключать вклады всех ростовых механизмов и процессов диффузии в конечное распределение по размерам.

Существует относительно немного экспериментальных исследований исследующих влияние атомных ступеней поверхности, на образование и рост металлических наночастиц (см. подраздел 1.1.2). Так в работе [324], было установлено, что островки Au преимущественно зарождаются на ступенях поверхности KBr, и отличаются от островков эпитаксиально-растущих на террасах, большим числом дефектов упаковки связанных с многократным двойникованием. Как показали результаты исследований процессов роста Au на MgO (100) выполненные методом сканирующей туннельной микроскопии [58], зарождение островков Au на ступенях становится эффективным лишь при особых условиях роста, в то время как зарождение частиц на террасах всегда остается доминирующим. Было показано, что при определенных условиях напротив можно наблюдать даже существенное уменьшение плотности частиц Au на ступенях. Данный эффект авторы связывают с понижением концентрации адатомов Au в связи с их быстрым захватом растущими на границах террас островками. Проведенные же нами исследования, уверенно показывают гораздо более высокую линейную плотность наночастиц Co на границах ступеней в сравнении с любым из направлений на террасах. Отметим, что зарождение наночастиц Co на CaF₂ не является совершенно случайным, и с большей вероятностью происходит на поверхностных дефектах, как это часто наблюдается и для других металлов на поверхностях диэлектриков [315]. В подразделе 3.2.4 будет показано, как за счет применения модифицированной методики роста в системах Co или Ni на CaF₂/Si может быть полностью подавлено зарождение островков на террасах.

3.2.3 Кристаллическая структура эпитаксиальных наночастиц Co

Как уже было отмечено в обзорной части, в объемных кристаллах кобальт имеет ГПУ структуру, стабильную при температурах до 450 °С. При дальнейшем подъеме температуры наблюдается переход в кубическую ГЦК структуру. Как показали наши исследования, для полученных наноразмерных островков Co наблюдалась как стабилизации метастабильной ГЦК фазы, так и существование смешанной ГЦК/ГПУ фазы с большим числом случайных дефектов упаковки, связанных с построением растущего слоя в последовательности, характерной для ГПУ фазы.

На первоначальном этапе исследований кристаллическая структура островков Co оценивалась *in-situ* методом ДБЭ. Картины дифракции снимались в двух азимутах – $[1\bar{1}0]$ и $[11\bar{2}]$. Характерные картины дифракции от островков, выращенных при 20, 300 и 500 °С, снятые в азимуте $[1\bar{1}0]$ приведены на Рис. 56. Видно, что с увеличением ростовой температуры на картинах ДБЭ наблюдаются более четкие и контрастные дифракционные рефлексы, и уменьшается их число, что свидетельствует об улучшении кристаллического качества островков (увеличении области когерентного рассеяния, уменьшение числа двойников). Так для ростовых температур ниже 100 °С наблюдаются дифракционная картина в виде колец, характерная для поликристаллических образцов (в островках представлены все возможные ориентации решетки) и слабо выраженные рефлексы (некоторые из ориентаций более выгодны) (Рис. 56 а). Наблюдаемые кольца имеют большую ширину, и поэтому определить соответствуют ли они ГЦК или ГПУ структуре не представляется возможным. Более подробные анализ кристаллической структуры низкотемпературных островков был проведен методом рентгеновской дифракции и будет представлен в подразделе 3.3.4. С увеличением ростовой температуры до 300 °С исчезают поликристаллические кольца, и наблюдается картина дифракции, характерная для зоны $[1\bar{1}0]$ ГЦК фазы Co – см. Рис. 56 б).

Наблюдаемая картина дифракции по симметрии расположения рефлексов совпадает с дифракцией от слоя CaF_2 , то есть ориентация ГЦК решетки Co совпадает с ориентацией решетки CaF_2 . Однако на картине ДБЭ присутствуют лишние точки (часть из них помечена белыми кружками), чье присутствие может быть объяснено двойникованием, вдоль каждого из возможных направлений типа $\langle 111 \rangle$ с разворотом ориентации решетки на 180° . При температуре роста в 500°C - см. Рис. 56 в) уже практически отсутствуют рефлексы соответствующие двойникованию кристаллической решетки Co . На Рис. 56 в) отмечены индексы рефлексов соответствующих зоне $[1\bar{1}0]$ обратной решетки ГЦК фазы Co . После окончания процесса роста и последующего снижения температуры подложки до комнатной, число наблюдаемых рефлексов и симметрия картин ДБЭ не изменяется.

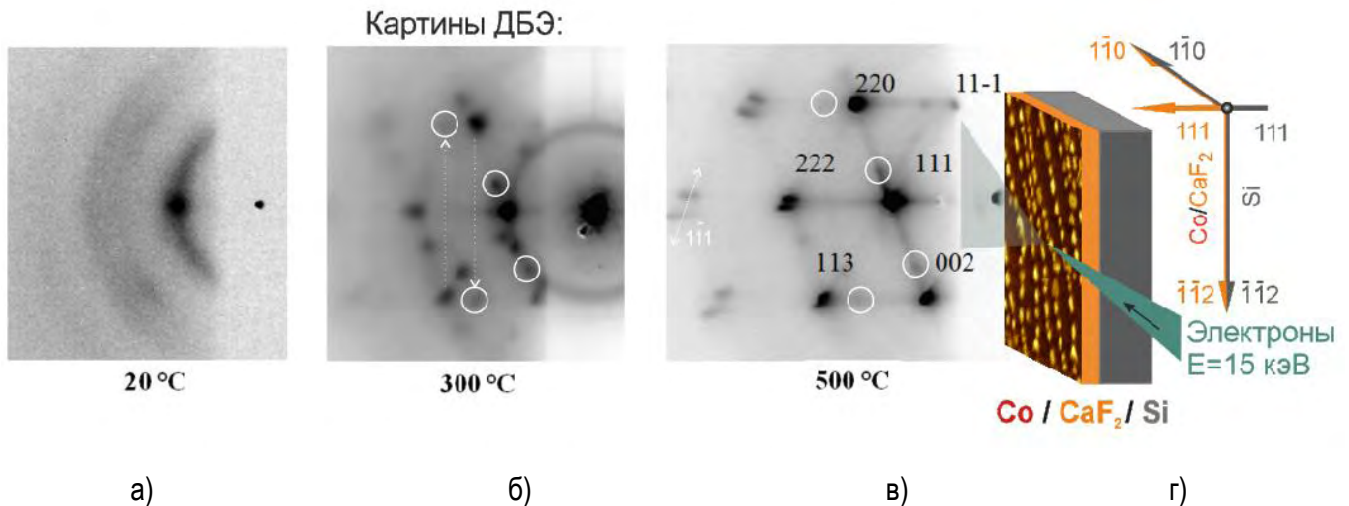


Рис. 56 Картин ДБЭ наблюдаемые от слоев Co , выращенных по одностадийной методике при а) 20, б) 300 и в) 500 °C . а) – геометрия рассеяния при наблюдении картин ДБЭ; изображения негативные – максимум интенсивности рассеяния – темные точки.

Таким образом, по картинам ДБЭ было установлено, что рост островков кобальта при $T \geq 300^\circ\text{C}$ является эпитаксиальным, частицы имеют метастабильную при нормальных условиях ГЦК структуру, а кристаллографические направления Co совпадают с кристаллографическими направлениями CaF_2 . Стабилизация ГЦК структуры объясняется тем, что постоянные решетки Co -ГЦК (3.54\AA) и CaF_2 (5.46\AA) соотносятся друг с другом как 2:3 с точностью в 3%.

Для того, чтобы подтвердить и наглядно продемонстрировать наблюдаемые на интерфейсе Co/CaF_2 эпитаксиальные соотношения, один из высокотемпературных образцов был исследован методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Полученные картины ПЭМ приведены на Рис. 57 а). Видно, что интерфейс Co/CaF_2 является резким и имеет структуру с малым числом локальных дефектов. Для того чтобы показать как решетка Co согласуется с решеткой CaF_2 исходное ПЭМ изображение было отфильтровано при помощи БПФ-фильтрации. На вставке к Рис. 57 (а) представлено соответствующее БПФ преобразование ПЭМ изображения. В Фурье образе наблюдаются две системы рефлексов соответствующих периодичности решеток Co и CaF_2 . При этом расстояние до узлов, соответствующих периодичности решетки Co , в ~ 1.5 раза больше, чем до узлов от решетки CaF_2 . Оставив в Фурье образе лишь отмеченные кружками области, из исходного изображения была выбрана лишь та периодичность, которая соответствует семейству плоскостей типа $\{11\bar{1}\}$. На отфильтрованном Рис. 57 (б) видно, что каждая третья атомная плоскость типа $\{11\bar{1}\}$ Co соответствует каждой второй такой же атомной плоскости CaF_2 .

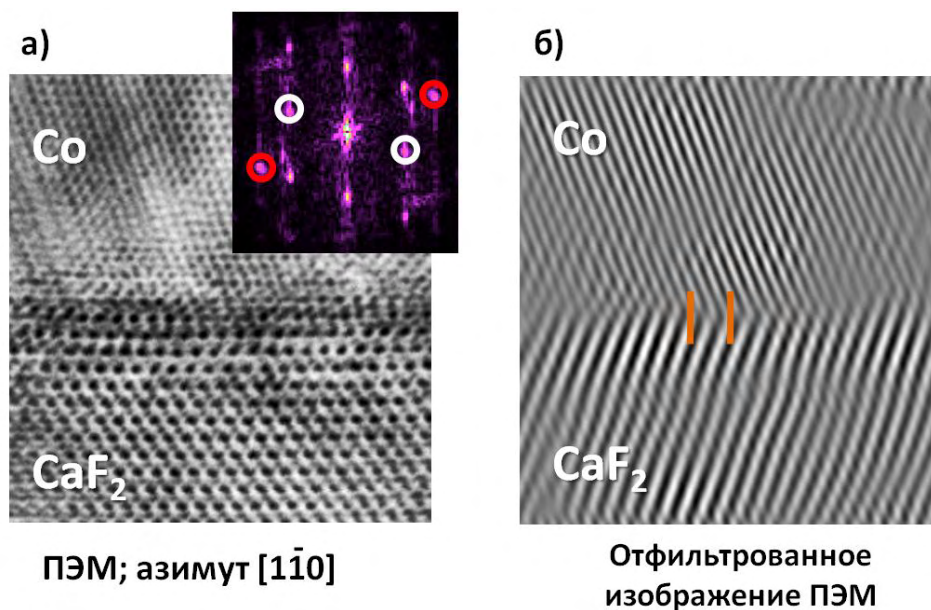


Рис. 57 а) Изображение ПЭМ высокого разрешения от интерфейса $\text{Co}/\text{CaF}_2(111)$ и его Фурье-образ (на вставке) - кружками отмечены области, отражающие периодичность системы плоскостей типа $\{11\bar{1}\}$ для Co (красные) и CaF_2 (белые) б) Обратное Фурье преобразование отфильтрованного Фурье-образа в котором были оставлены лишь области, отражающие периодичность систем плоскостей типа $\{11\bar{1}\}$.

Интересной особенностью, наблюдаемой на картинах ДБЭ от островков, выращенных при 500°C (Рис. 56 в) являются протяженные тяжи, исходящие из рефлексов вдоль направлений типа $\langle 111 \rangle$. В направлении $[111]$ тяжи представляют собой горизонтальные линии, перпендикулярные к поверхности структуры, в то время как в направлении $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ тяжи выглядят, как наклонные линии под углом в 70.5° . Положение наблюдаемых тяжей никак не зависит от угла падения, что исключает какую-либо связь с линиями Кикучи. Так как поверхность (111) обладает симметрией третьего порядка, может существовать еще пара тяжей, в направлениях $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ и $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, лежащих вне зоны $[1\bar{1}0]$. Наличие этих двух тяжей может быть отождествлено с расщеплением Брэгговских рефлексов, наблюдаемым при качании образца и выходе из позиции, при которой точно выполняется условие дифракции для данного рефлекса, при этом рефлекс разбивается на две ярких точки,двигающихся параллельно оси $[001]$, см Рис. 58 а). Эти точки представляют собой пересечение тяжей в направлениях $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ и $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ сферой Эвальда.

Для того чтобы наглядно изучить форму наблюдаемых в ДБЭ Брэгговских рефлексов была применена специальная программная обработка полученных картин дифракции, описанная ранее в Главе. 2. Снятые при различных углах падения (от 0 до 12° с шагом в 0.05°) картины ДБЭ представляют собой набор спроецированных на плоскость экрана дифрактометра сечений обратного пространства сферой Эвальда. Разработанное программное обеспечение, позволяет по серии картин ДБЭ, восстановить трехмерное распределение интенсивности в некоторой области вокруг исследуемой зоны обратного пространства. Для визуализации строятся три ортогональные проекции распределения интенсивности. Фронтальная проекция вдоль оси зоны, в отличие от единичной картины ДБЭ показывает полную структуру зоны. На фронтальной проекции, изображенной на Рис. 58 б) наблюдаются прямые, исходящие из Брэгговских рефлексов Co , параллельные направлению $[001]$. Верхняя проекция на Рис. 58 б) представляет собой проекцию обратного пространства в азимуте $[11\bar{2}]$ (перпендикулярно направлению падения пучка дифрактометра) и эквивалентна картине дифракции, которая наблюдалась бы, если образец был бы повернут на 90° . На ней можно наблюдать исходящую из рефлексов пару тяжей, в направлениях $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ и $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, с углом между ними 44° . Проекция, приведенная Рис. 58 б) справа

представляет собой проекцию обратного пространства по направлению нормали к поверхности и аналогична картине дифракции наблюдаемой при дифракции медленных электронов (LEED). На проекции отчетливо видны исходящие из рефлексов тяжи, с углом между ними в 120° , что подтверждает, их параллельность направлениям $[1\bar{1}1]$ и $[\bar{1}11]$.

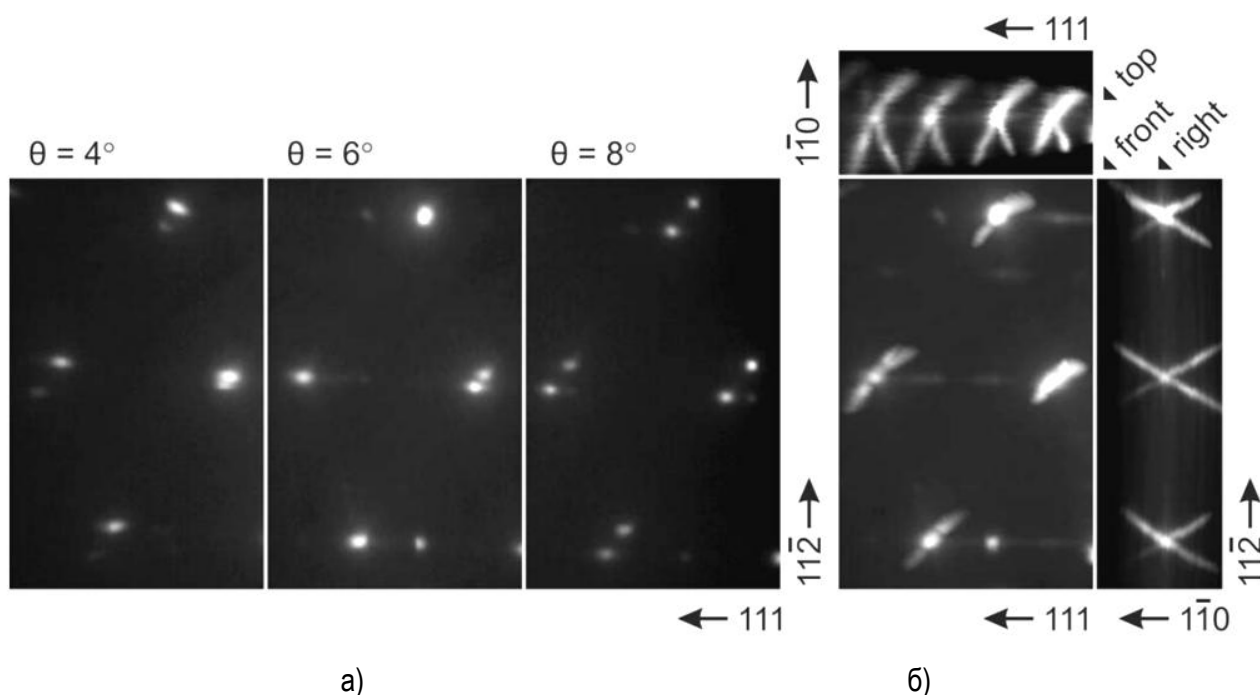


Рис. 58 а) Картины ДБЭ от структур Co/CaF_2 (111) соответствующие зоне $[1\bar{1}0]$ - при изменении угла падения от 4 до 8° наблюдается расщепление дифракционного рефлекса. **(б)** Восстановленные из исходных картин ДБЭ проекции трехмерного распределения интенсивности в области обратного пространства.

Уширение дифракционных рефлексов или образование тяжей как правило, наблюдаются, тогда когда происходит дифракция от объектов конечного размера - форма рефлекса определяется форм-фактором образца. Так на картинах дифракции от тонких пленок (переход к случаю квази-двумерной дифракции) наблюдаются рефлексы сильно вытянутые вдоль нормали к поверхности пленки – тяжи. Другой причиной уширения рефлексов является малая глубина проникновения падающего излучения, например, при скользющем падении излучения на плоскость образца при углах близких к углу полного внешнего отражения. Тяжи часто наблюдаются при дифракции на объектах с выраженным фасетированием, что также объясняется форм-фактором объекта. Зачастую, когда электронный пучок распространяется вдоль граней фасетированной поверхности, на картине дифракции наблюдаются наклонные полосы перпендикулярные фасеткам (например, при дифракции вдоль гофр CaF_2 – см. Рис. 46 и Главу № 2). Однако в отличие от тяжей вдоль $[11\bar{1}]$ и $[111]$, тяжи в направлениях $[1\bar{1}1]$ и $[\bar{1}11]$, не могут быть объяснены огранкой или малой глубиной проникновения в образец электронного пучка, так как соответствующие грани островков при этом освещаются на просвет. Кроме того в случае отдельно стоящих островков Co/CaF_2 , электроны проникают вглубь объема островка даже при скользющем падении. Для островка размером $10..20$ нм в дифракции участвуют $50..100$ атомных плоскостей, что должно приводить к уширению Брэгговских рефлексов на величину порядка $0.01-0.02$ единиц обратной решетки. Однако наблюдаемые на картинах ДБЭ тяжи спадают гораздо медленнее. Другой причиной уширения рефлексов может являться изменение постоянной решетки в объеме объекта, например вызванное деформацией [325]. Но опять же так как изменение постоянной решетки как правило не превышает нескольких процентов, тяжи должны достаточно быстро спадать по интенсивности на масштабе

расстояния между соседними рефлексами. Кроме того, уширение рефлексов вызываемое изменением постоянной решетки растет с увеличением порядка наблюдаемого дифракционного рефлекса, что явно не наблюдается в полученных нами картинах ДБЭ.

В работе [290] было показано, что появление на дифракционной картине тяжей может быть связано с присутствием планарных дефектов, ориентированных перпендикулярно к направлению тяжа. В подразделе 3.3.4, посвященному рентгеноструктурному анализу островков Co, при помощи численного моделирования будет доказано, что основной причиной уширения Брэгговских рефлексов в виде тяжей по всем возможным направлениям $\langle 111 \rangle$ является случайный набор планарных дефектов упаковки вдоль каждого из направлений типа $\langle 111 \rangle$.

3.2.4 Двухстадийная технология роста с использованием низкотемпературного затравочного слоя; механизм коалесценции

Как уже было сказано ранее, в связи с низкой энергией связи адатомов Co с поверхностью CaF₂ зарождение и рост островков при высоких температурах происходит с очень низкой скоростью, а большая часть наносимого материала испаряется обратно в вакуум. Однако, как показывают наблюдаемые в эксперименте картины ДБЭ, рост при высокой температуре, позволяет значительно улучшить кристаллическое качество островков металла. Кроме того, рост при температуре превышающей температуру перехода из ГПУ в ГЦК фазу, наблюдаемого в объемном Co при 450 °С, должен способствовать эпитаксиальной стабилизации монокристаллических островков Co с ГЦК решеткой. Еще одной проблемой является создание плотных линейных цепочек островков, расположенных вдоль атомных ступеней вицинальной поверхности подложки. С ростом длины диффузии, максимальное значение которой достигается при промежуточных температурах (300-400 °С), становится затруднительным создание плотных самоупорядоченных массивов, так как расстояние между соседними зарождающимися островками становится сравнимой с шириной террас разделяющих ступени.

Для решения проблемы контроля плотности зарождения было предложено использование затравочного слоя с толщиной порядка 0.02-0.5 нм, выращенного на поверхности буферного слоя CaF₂ при низкой температуре (от комнатной до 300 °С). После нанесения затравочного слоя происходило последующее осаждение Co с необходимой экспозицией при высокой температуре 500 °С - 700 °С. Установлено, что оптимальная толщина затравочного слоя лежит в пределах от 0.02 до 0.5 нм. При толщине менее 0.02 нм затравка становится не эффективной – островки зарождаются в малом количестве и слишком далеко друг от друга. При экспозициях более 0.5 нм, согласно картинам ДБЭ низкотемпературная затравка уже может отрицательно сказаться на кристаллическом качестве островков. Для того, чтобы получить массивы островков Co, упорядоченные вдоль ступеней CaF₂, был подобран затравочный слой, с экспозицией в 0.1 нм, наносимый при 100 °С. При этой экспозиции большая часть зародившихся островков находится ступенях и число зародышей на террасах не велико, низкая же ростовая температура обеспечивает достаточную поверхностную плотность зародившихся островков.

На Рис. 59 приведено СЭМ изображение массивов островков Co выращенных по двухстадийной методике с использованием затравочного слоя Co с экспозицией в 0.1 нм при 100 °С на поверхности двухстадийного буферного слоя CaF₂ на Si(111) при температуре подложки 600 °С и экспозициях составляющих а) 13 нм б) 30 нм и в) 45 нм. Обнаружено, что предложенная процедура двухстадийного роста позволяет изготавливать массивы островков, практически идеально декорирующие ступени, с

плотностью расположения островков на ступени, и размером значительно превышающим, значения, наблюдаемые при обычном высокотемпературном росте. Преимущества двухстадийного роста наиболее заметны из сравнения морфологии поверхности структур, представленных на Рис. 54 и Рис. 59 а). Образец, полученный за счет двухстадийной методики, практически не содержит островков зародившихся на террасах. При этом, в результате использования низкотемпературной затравки не наблюдается снижения четкости или размывии картин ДБЭ, напротив использование затравки позволяет поднять ростовую температуру выше 500 °С, что только повышает кристаллическое качество островков и четкость наблюдаемых дифракционных картин. Более того на картинах ДБЭ практически исчезают рефлексy соответствующие двойникованию кристаллической решетки. По мере увеличения экспозиции Co от 13 до 30 нм, островки становятся крупнее, их размер становится сравнимым с шириной террас и пространственное упорядочение теряется – см. Рис. 59 а) и б). Как видно из Рис. 59 б) и в) при увеличении экспозиции с 30 нм до 45 нм, процессы коалесценции, приводят к значительному уменьшению плотности островков Co. При двухстадийном росте сохраняется линейная зависимость высоты островков от экспозиции, характерная для случая высокотемпературного роста, когда большая часть попадающих на поверхность CaF₂ адатомов Co десорбируется, а рост островков осуществляется за счет прямого попадания Co на их поверхность.

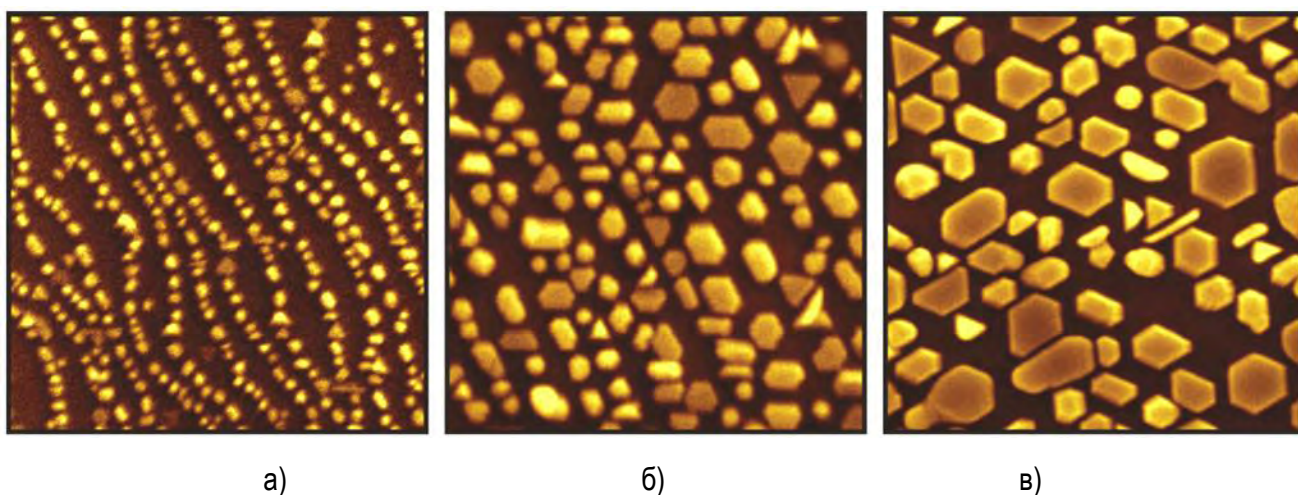


Рис. 59 СЭМ изображение массивов островков Co выращенных на поверхности CaF₂/Si(111) при температуре подложки 600 °С и экспозициях в а) 13 нм б) 30 нм и в) 45 нм с использованием затравочного слоя Co 0.1 нм при 100°С. Масштаб: 1000х1000 нм.

Установлено, что подавление зарождения островков на террасах происходит лишь когда температура роста на втором этапе находится в диапазоне 500..700 °С. При более низких температурах подложки, поверхностная плотность зарождения островков на террасах возрастает. При температурах от 700 °С буферный слой CaF₂ уже перестает быть химически стабильным. Так при температуре выше 820 °С начинается десорбция буферного слоя CaF₂ с подложки Si. Уменьшение химической стабильности слоя CaF₂ проявляется в образовании островков Co имеющих отличную от остальных форму. Так на СЭМ изображении структуры выращенной при 700 °С представленном на Рис. 60 кроме “привычных” шестиугольных в плане островков ($l \sim 60$ нм $h \sim 40$ нм), присутствуют треугольные островки двух типов – плоские, имеющие высоту порядка ($h \sim 10$ нм) при латеральные размерах порядка 100 нанометров (сторона треугольника ~ 150 нм) и торчащие из плоскости треугольные пластины.

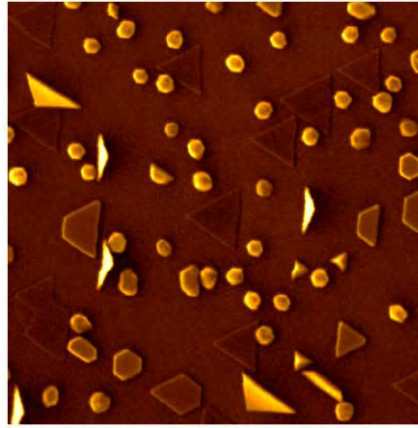


Рис. 60 СЭМ изображение слоя Co выращенного по двухстадийной методике с затравкой в 0.02 нм при 300 °С и основной экспозицией в 40 нм при 700 °С на поверхности CaF₂/Si(111). Масштаб: 1200x1200 нм.

Подавление зарождения островков на террасах при высоких температурах качественно объясняется экспоненциально убывающей с ростом температуры максимально достижимой плотности зарождения островков $N_{max} = N_o \exp(-E_D/k_B T)$ (см. стр. 73). Таким образом, при достижении высокой температуры уже не происходит зарождения новых островков. Кроме того, уже зародившиеся на террасах во время низкотемпературной затравки островки Co, при высокой температуре могут разлагаться на адатомы и те в свою очередь могут мигрировать к более стабильным островкам, расположенным на ступенях. Скорее всего, какая-то доля уже осажденного Co диффундирует к островкам, зародившимся на ступенях, и способствует их росту, а оставшая часть адатомов Co переиспаряется. Схожее поведение наблюдалось для адатомов Pd на поверхности TiO₂ (110) при циклическом отжиге структур [326]. Однако преимущественное расположение островков на атомных ступенях поверхности в нашей системе заметно более выражено.

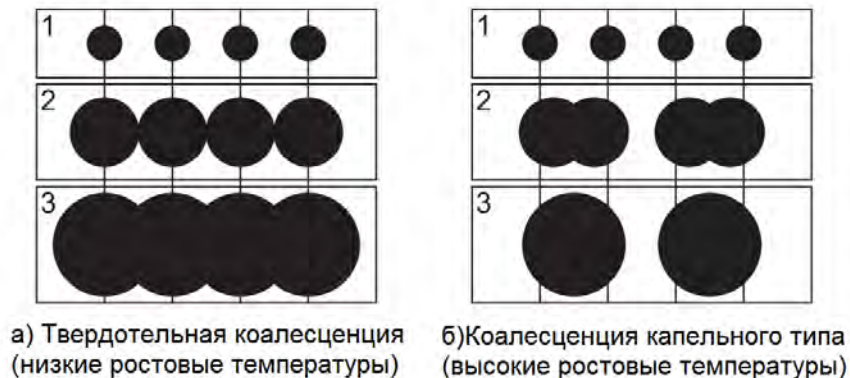


Рис. 61 Твердофазный и жидкостно-подобный механизмы коалесценции.

Общая площадь поверхности, занимаемая островками, растет с увеличением экспозиции Co от ~8% для 5 нм до ~54% для экспозиции в 45 нм, как видно на Рис. 60. Достижение сплошного покрытия поверхности, таким образом, требует больших величин экспозиции, где в свою очередь должны учитываться эффекты коалесценции. Высокая подвижность адатомов Co при повышенных температурах, способствует жидкостно-подобному механизму коалесценции, что хорошо видно на Рис. 59. Если бы коалесценция происходила по твердофазному механизму, тогда линейные цепочки островков с малым расстоянием между островками, как на Рис. 59 а), вскоре бы уже превратились в непрерывные нити, чего не наблюдается на Рис. 59 б). Вместо этого, одновременно с ростом островков в размере увеличивается и

расстояние между ними. Этот эффект, объясняется процессом диффузии адатомов по поверхности островка, что делает возможным перераспределение материала составляющего островок и дает возможность снизить площадь поверхности, после объединения двух или более островков. Качественная разница механизмов твердофазной и жидкостно-подобной коалесценции, наблюдаемых при низких и при высоких ростовых температурах проиллюстрирована на Рис. 61.

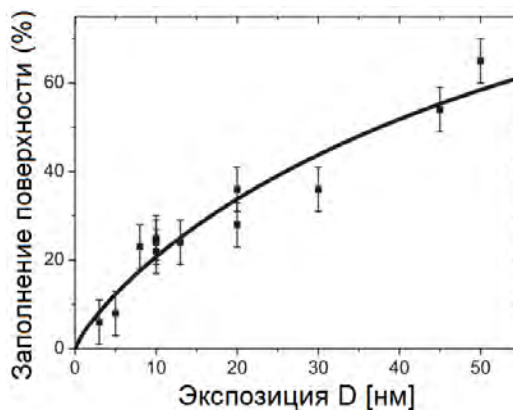


Рис. 62 Зависимость общей площади поверхности, занимаемой островками Co от экспозиции

Процесс коалесценции по твердофазному механизму, может быть описан формулой Колмогорова выражающей зависимость площади поверхности, занимаемой островками (степень заполнения поверхности) от количества нанесенного материала: $\sigma(t) = 1 - \exp(-\lambda D^\beta)$, где индекс $\beta = 2/3$ соответствует случаю одномерной диффузии вдоль ступеней, для двумерной диффузии по поверхности $\beta = 1$ и $\beta = 2$ для случая, когда рост островков осуществляется за счет прямого попадания адатомов на их поверхность. Последний механизм наиболее предпочтителен так как соответствует наблюдаемой линейной зависимости высоты островков от экспозиции. Однако наилучшее соответствие с экспериментальным данным достигается при значениях $\beta = 0.825$ и $\lambda = 0.035 \text{ нм}^{-0.825}$. Столь большое не соответствие значения β еще раз доказывает, что процесс коалесценции не соответствует твердофазному механизму. Другой характерной особенностью двухстадийного роста является, также то, что островки находятся на удалении друг от друга приблизительно равном своему латеральному размеру (Рис. 59). Проявление данной тенденции при разных величинах экспозиции, также свидетельствует о коалесценции жидкостно-подобного типа.

Высокое кристаллическое качество и большие размеры островков полученных по двухстадийной методики позволяет провести детальное исследование из формы и огранки методами СЭМ и АСМ-микроскопии.

3.3 Самоупорядоченные массивы эпитаксиальных наночастиц Co с различной ориентацией

3.3.1 Рост Co на поверхности буферного слоя CaF₂ с ориентацией (111), (001) и (110)

Как было показано ранее методами ДБЭ и ПЭМ ориентация решетки растущих наноразмерных островков кобальта, однозначно определяется ориентацией поверхности буферного слоя CaF₂ (111) на Si(111). Описанная в подразделе 3.2.4 двухстадийная ростовая методика позволяла создавать на поверхности CaF₂/Si(111) массивы эпитаксиальных наночастиц Co с заданной плотностью и размерами. В разделе 3.1 освещены достижения оптимизации ростовой технологии, позволившие создавать буферные слои CaF₂ с заданными параметрами поверхности и ориентацией (110) и (001) на подложках Si(001), также представляющие интерес для эпитаксиального роста Co. Таким образом, было принято решение провести исследование свойств наночастиц Co выращенных на поверхностях CaF₂ с различной ориентацией с использованием двухстадийной методики. Использование буферных слоев с различной ориентацией - CaF₂ (111), (110) и (001), дает возможность взглянуть на практически один и тот же объект с различных сторон, что полезно поскольку при исследовании огранки наночастиц методами микроскопии или дифракционных исследований в геометрии скользящего падения, часть обратного пространства становится не доступной для исследования, так как затеняется подложкой.

Типичная морфология поверхности буферных слоев CaF₂(111), (110) и (001) на Si использовавшихся для роста Co, измеренная методом атомно-силовой микроскопии (AFM), приведена на Рис. 63. Подробное описание морфологии процессов роста и особенностей поверхности CaF₂ можно найти в разделе 3.1. Для создания буферного слоя CaF₂ (001) с наиболее простой морфологией использовалась одностадийная методика. Для получения поверхности CaF₂ (110) использовалась двухстадийная методика с температурой роста на основном этапе 440 °С и экспозицией в 40 нм. Период расположения гофр при этом составлял 10 нм. Выбор гофр маленького размера связан с желанием уменьшить их влияние на параметры растущего слоя Co.

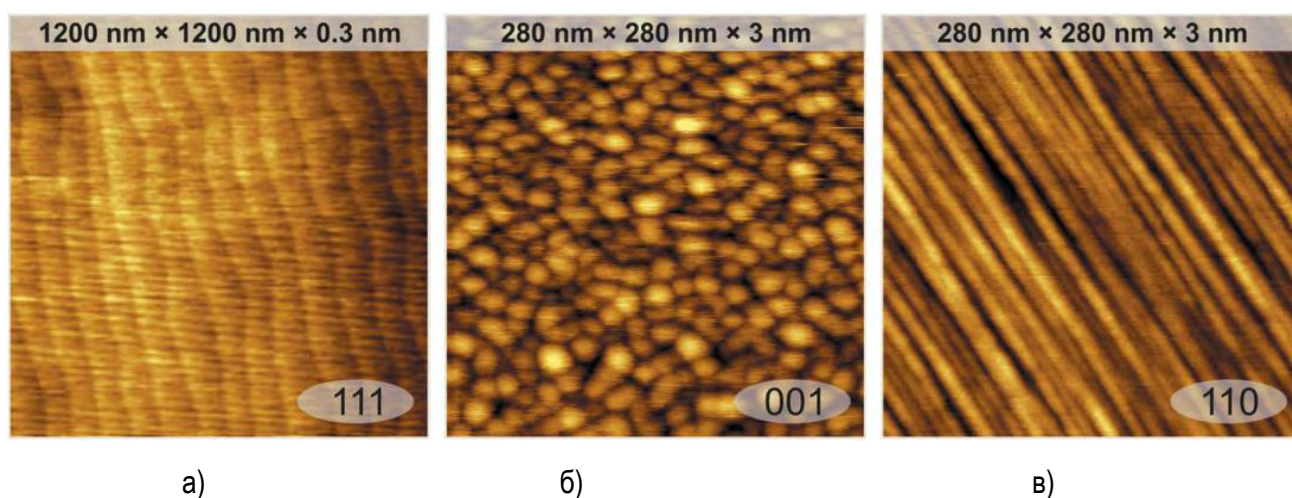


Рис. 63 АСМ изображение морфологии поверхности буферных слоев CaF₂ с ориентацией (111), (110) и (001) на Si использовавшихся для роста островков Co

Для роста достаточно плотных массивов наноразмерных островков Co, были подобраны оптимальные параметрами затравочного слоя: экспозиция в 0.1 нм, при температуре подложке 100 °С.

Основной рост проводился при температуре в 600 °С. Для получения достаточно крупных частиц применялась экспозиция в 30-45 нм. На Рис. 64 приведена морфология поверхности полученных структур. Во всех случаях слой Co формируется в виде отдельно стоящих островков, чьи размеры определяются общей экспозицией кобальта. Видно, что островки имеют выраженную огранку и четко определенную в плане форму: так, островки на CaF_2 (111) имеют вид шестиугольников, островки на CaF_2 (001) квадратные в плане, а островки на гофрированной поверхности CaF_2 (110) имеют шестиугольную форму, приближенную к прямоугольной. Видно, что грани каждого из островков, образующих массив, имеют одну и ту же ориентацию, что подтверждает, что ориентация островков определяется буферным слоем CaF_2 . Так грани шестиугольных островков Co/CaF_2 ориентированы под углом друг к другу в 120° , а их ориентация совпадает с направлениями Si типа $\langle 1\bar{1}0 \rangle$.

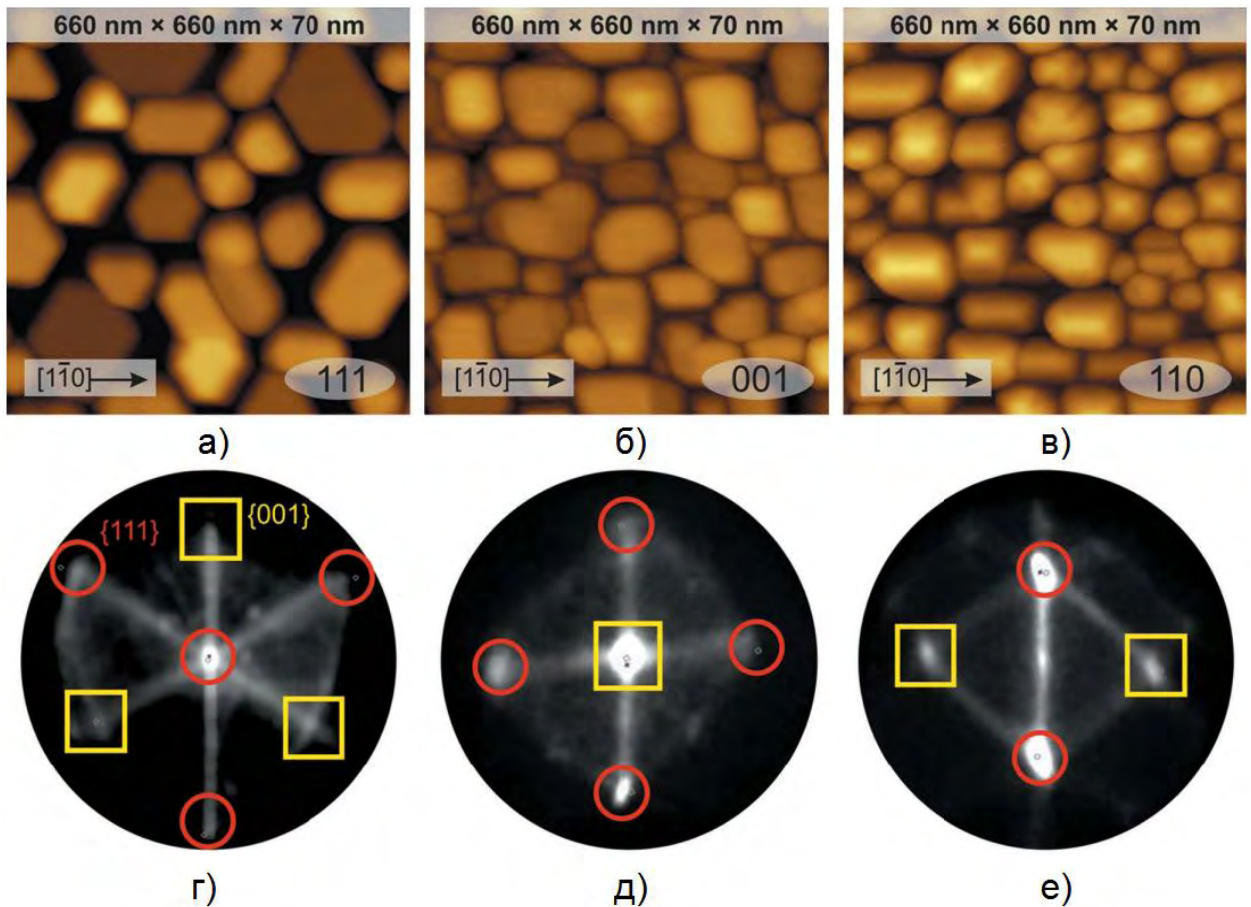


Рис. 64 АСМ изображение морфологии поверхности структур $\text{Co}/\text{CaF}_2/\text{Si}$, а также диаграммы распределения углов наклон поверхности, построенные по соответствующим АСМ изображениям, полученные при различных ориентациях буферного слоя CaF_2 : (111) - а) и г), CaF_2 (001) - б) и д); CaF_2 (110) - в) и е). Ориентации, соответствующие нормали к плоскостям кубической решетки типа $\{111\}$ отмечены красными окружностями, нормали к $\{001\}$ - желтыми квадратами.

Механизм роста при гетероэпитаксии, во многом определяется отношением величин поверхностной энергии материалов системы. Использование буферных слоев CaF_2 с различной ориентацией может, в принципе существенно сказаться на процессах роста кобальта, так как поверхностная энергия CaF_2 для различных ориентаций существенно отличается. Однако для всех трех ориентаций, реальная поверхность CaF_2 представляет собой тот или иной вариант фасетирования поверхности с исходной ориентацией системой плоскостей (111). Таким образом, зарождение Co всегда локально происходит на поверхности CaF_2 (111). Существенно сказаться на процессах роста может лишь увеличение числа неоднородностей поверхности CaF_2 таких, как атомные ступени поверхности (111),

ребра гофр на поверхности (110), ребра и границы слияния пирамидок CaF_2 (001). Это связано с тем, что именно неоднородности поверхности являются центрами предпочтительной нуклеации.

3.3.2 Эпитаксиальные соотношения, анализ картин дифракции быстрых электронов.

Чтобы получить представление о кристаллической структуре островков Co и сравнить процесс эпитаксиальной стабилизации, при росте на поверхностях CaF_2 с различной ориентацией: (111), (110) и (001), существенное внимание было уделено исследованию картин ДБЭ, снимаемых in-situ, как в процессе роста, так и после охлаждения образца до комнатной температуры. Для всех возможных ориентаций буферного слоя (111), (110) и (001), удалось выбрать один и тот же азимут дифракции, то есть, направление падения электронного пучка относительно ориентации кристаллической решетки слоя или подложки. Этим направлением оказалось всегда лежащее в плоскости, не зависимо от ориентации буферного слоя, направление решетки CaF_2 типа $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. Для плоскости CaF_2 (111) выбирался азимут дифракции $[1\bar{1}0]$, для буферного слоя CaF_2 (001) выбирались эквивалентные азимуты $[1\bar{1}0]$ или $[110]$, для гофрированной поверхности CaF_2 (110) подбирался азимут вдоль гофр подложки, то есть направление $[1\bar{1}0]$ относительно решетки CaF_2 . Напомним, что картина ДБЭ представляет собой сечение сферой Эвальда зоны обратного пространства, ось зоны при этом определяется азимутом дифракции. Таким образом, на картинах ДБЭ для всех ориентаций буферного слоя (111), (110) и (001), мы наблюдали одну и ту же зону $[1\bar{1}0]$ CaF_2 . Сами картины ДБЭ при этом были естественно развернуты вокруг оси зоны на углы соответствующие углам между нормальными к поверхностям (111), (110) и (001). Полученные картины ДБЭ от выращенных слоев Co приведены на Рис. 65 а). Для облегчения интерпретации и восприятия, полученные картины ДБЭ были развернуты вокруг оси зоны, так как если бы соответствующие картины ДБЭ наблюдалась от островков кобальта, выращенных на гранях $\{111\}$, $\{110\}$ и $\{001\}$ одного кристалла CaF_2 .

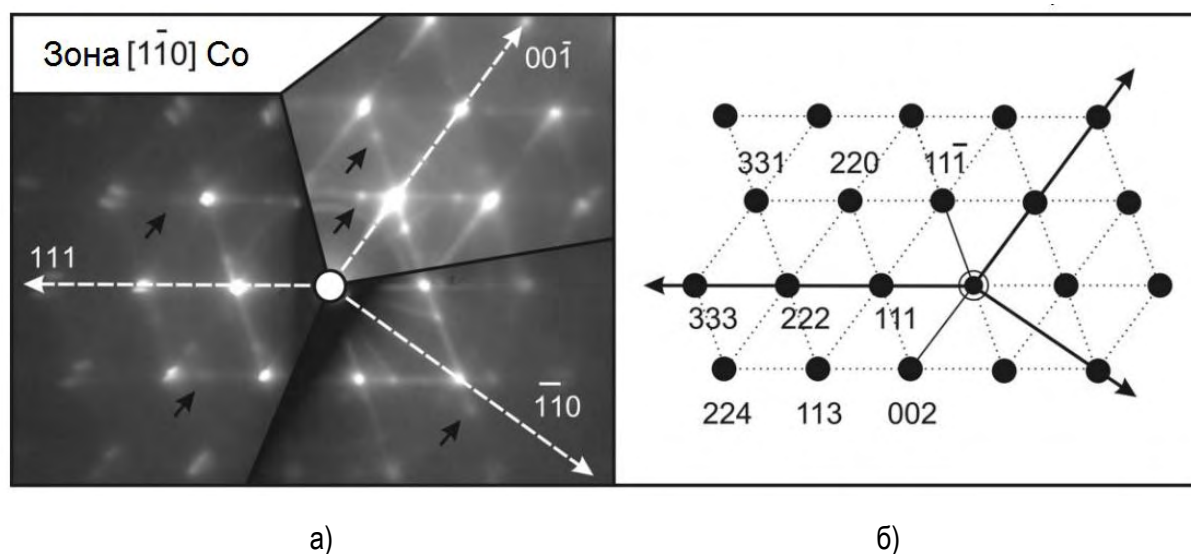


Рис. 65 (а) Картины ДБЭ для образцов Co/CaF_2 (111), Co/CaF_2 (110) и Co/CaF_2 (001) снятые в азимуте $[1\bar{1}0]$ (ось соответствующей зоны). Для полного восприятия картины ДБЭ развернуты вокруг азимута (оси зоны) и образуют собой полную картину зоны $[1\bar{1}0]$ б) Соответствующая модель зоны $[1\bar{1}0]$ кобальта.

После поворота и объединения картин ДБЭ вместе (Рис. 65 а), видно, что каждая из картин ДБЭ соответствует одной и той же кристаллической решетке, а собранные вместе они образуют полное изображение зоны ГЦК решетки типа $[1\bar{1}0]$, совпадающее по своей симметрии с зоной $[1\bar{1}0]$ CaF_2 и отличающаяся от неё лишь периодом между рефлексами. На Рис. 65 б) приведена смоделированная картина зоны $[1\bar{1}0]$ ГЦК-решетки Co . Представленная модель полностью совпадает с экспериментальными данными, что означает, что для всех трех ориентаций буферного слоя, наблюдается эпитаксиальная стабилизация ГЦК фазы Co , а ориентация решетки совпадает с ориентацией буферного слоя CaF_2 .

Интересной закономерностью наблюдаемой для всех трех ориентаций являются яркие тяжи вдоль направлений $[\bar{1}11]$ и $[111]$, аналогичные описанным ранее в подразделе 3.2.3. Для образца Co/CaF_2 (001) также наблюдаются тяжи в направлении типа $[001]$. Как будет показано далее из анализа картин АСМ, последнее может быть связано с наличием у островков плоских вершин (001), ориентированных параллельно подложке. Подробный анализ природы уширения Брэгговских рефлексов будет выполнен методом рентгеновской дифракции и описан в следующем разделе.

На совмещенных вместе картинах ДБЭ (Рис. 65 а) также видно, что для всех трех ориентаций буферного слоя, помимо основной фазы Co присутствуют дополнительные рефлексы (некоторые из которых отмечены стрелками), соответствующие двойникованию кристаллической решетки Co связанному с разворотом решетки вокруг направлений $[111]$ и $[1\bar{1}\bar{1}]$ на 180° . Исследование других групп рефлексов (лежащих вне зоны $[110]$), также показало существование двойников, соответствующих повороту решетки на 180° вокруг еще двух направлений $[1\bar{1}\bar{1}]$ и $[\bar{1}11]$, чего и следовало бы ожидать, вследствие симметрии. Таким образом по картинам ДБЭ, было установлено, что в общей сложности существует пять решеток - одна доминирующая решетка ориентированная также как и слой CaF_2 и четырех типа двойников, развернутых вокруг $\{111\}$.

3.3.3 Исследование формы и огранки эпитаксиальных наночастиц

Исследование формы и огранки микроскопическими методами

Для того чтобы получить информацию о том, как ориентированы грани островков, по полученным АСМ-изображениям были построены диаграммы распределения локальных углов наклона поверхности. Для каждой точки поверхности, полученной из АСМ измерений, строилась нормаль, измерялся её азимутальный угол (φ) и угол наклона к плоскости подложки (θ), после чего по полученному массиву данных подсчитывалось число нормалей с соответствующими углами φ и θ . Диаграмма распределения углов наклона поверхности представлены на стереографических проекциях на Рис. 64 (г-д). Ярким точкам соответствуют плоскости на изображениях АСМ. Помимо четкого максимума, соответствующего плоским вершинам, параллельным поверхности подложки, на Рис. 64 (г-д), наблюдаются максимумы соответствующие углам наклона граней кубической решетки, с ориентациями типа $\{111\}$ и $\{001\}$ (ориентация, соответствующая нормали к плоскостям $\{111\}$ отмечена красными окружностями, нормали к $\{001\}$ - желтыми квадратами). Любопытно, что для островков Co на $\text{CaF}_2(110)$ не наблюдается выраженного максимума соответствующего плоскости (110), параллельной поверхности подложки. Из полученных данных можно сделать вывод, что островки Co на CaF_2 (111), имеют плоскую вершину с ориентацией (111), а также, по три боковых грани с ориентациями и $\{001\}$. Островки Co , выращенные на

CaF_2 (001) имеют плоские вершины с ориентацией (001) и четыре боковые грани типа $\{111\}$. Островки Co / CaF_2 (110) не имеют плоских вершин, а имеют гребнеобразную форму с двумя боковыми гранями типа $\{111\}$ и двумя гранями типа $\{001\}$.

Для того чтобы исследовать форму островков более подробно образец со слоем Co на CaF_2 (111) был исследован методом СЭМ, метода, позволяющего взглянуть на слой Co под любым углом. На Рис. 66 (а-в) представлен вид на островки при их рассмотрении под различными углами к поверхности: а) – по нормали б) 45° в) 70° и в) 90° к нормали в азимуте CaF_2 $[11\bar{2}]$. Видно, что большинство из островков имеют шестиугольную плоскую вершину, соответствующую плоскости Co (111). Три боковых грани имеют прямоугольную форму, а три других форму в виде трапеции. Исходя из формы граней, можно предположить огранку островков трапециевидными гранями $\{111\}$ и прямоугольными гранями типа $\{100\}$.

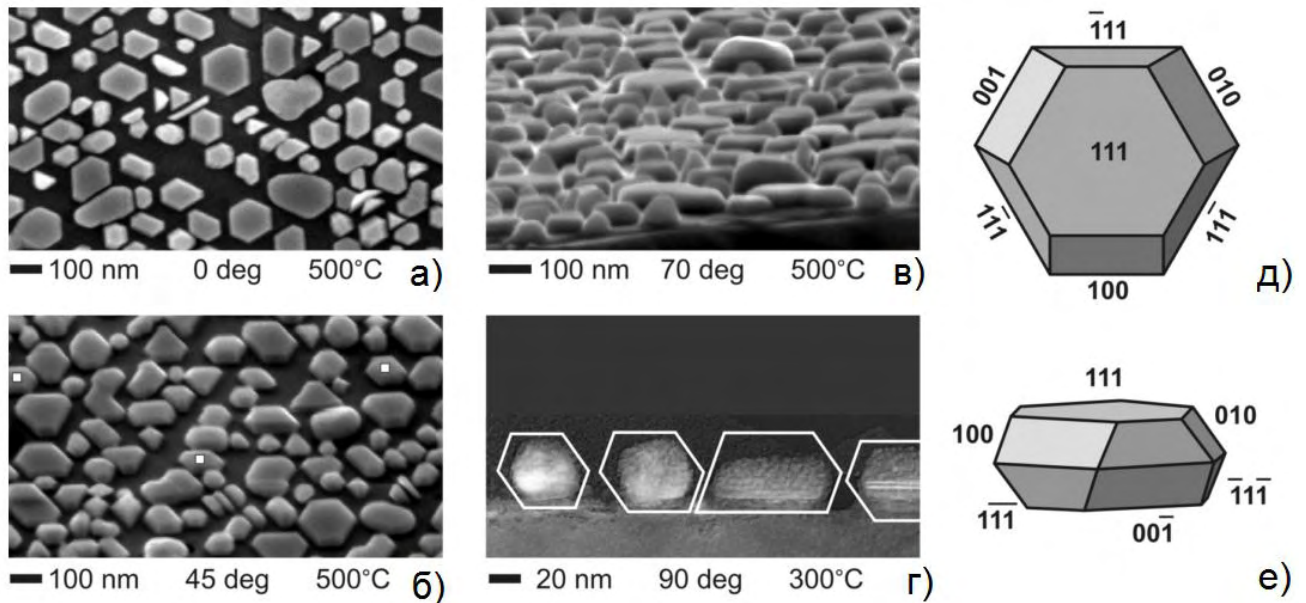


Рис. 66 СЭМ (а,б,в) и ПЭМ (г) изображения массивов островков Co выращенных на поверхности $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ при их рассмотрении под различными углами к поверхности: а) – по нормали б) 45° в) 70° и в) 90° к нормали. Схематическое изображение формы и огранки островков приведено на (д) и (е).

Для того, чтобы определить углы между гранями островков Co и плоскостью (111) CaF_2 была проанализирована серия изображений ПЭМ, с поперечным сечением структуры Co/CaF_2 в азимуте $[1\bar{1}0]$. Схожая форма островков наблюдался как для двухстадийных образцов, так и для островков, выращенных в диапазоне ростовых температур от 100 до 600°C . Типичное изображение поперечного сечения образца выращенного по одностадийной методике при 300°C ., представлено на Рис. 66 г). Островки на этом изображении имеют вид многоугольников с четкими краями, обведенными белыми линиями на Рис. 66 г). Помимо горизонтальных линий (плоскость (111)), видны линии направленные под углом 70.53° к интерфейсу, что соответствует граням типа $\{11\bar{1}\}$, и наклонные линии под углом в 54.74° соответствующие граням $\{001\}$. Яркие горизонтальные полосы внутри островков скорее всего соответствуют дефектам упаковки плоскостей (111). Схематическое изображение формы островка $\text{Co}(111)$ приведено на Рис. 66 (г). Предполагаемая форма и вид островков Co на поверхностях CaF_2 (001) и (110) представлена на Рис. 67. Предложенная огранка островков согласуется с результатами, полученными в работе [59], где на подложках SrTiO_3 (001) наблюдался рост пирамидальных островков Co с гранями $\{111\}$ и $\{100\}$.

Ориентация граней островков по отношению к кристаллографическим направлениям CaF_2 , хорошо согласуется с полученными данными ДБЭ и подтверждает, что решетка Co эпитаксиально

сориентирована с решеткой CaF_2 . Также на картинах СЭМ можно увидеть островки (помечены белыми маркерами на Рис. 66 б), ограниченные теми же гранями, но развернутые на 180° относительно нормали. Эти островки являются двойниками, чья решетка развернута на 180° , относительно нормали, их доля на поверхности существенно меньше, что согласуется с меньшей яркостью рефлексов от двойниковой фазы наблюдаемых на картинах ДБЭ.

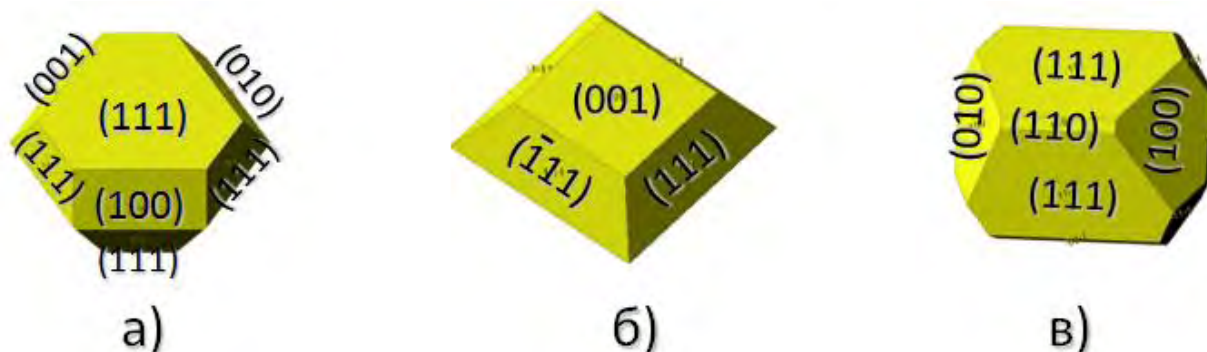


Рис. 67 Предполагаемая форма островков $\text{Co}/\text{CaF}_2/\text{Si}$, при различных ориентациях буферного слоя а) - $\text{CaF}_2(111)$; б) - $\text{CaF}_2(001)$; в) - $\text{CaF}_2(110)$

Любопытно, что большая часть островков, наблюдаемых, как на ПЭМ, так и на СЭМ (например, Рис. 66 в) и г)) изображениях имеет поперечное сечение в виде сдвоенной трапеции; то есть имеют вершину, и основание более узкую, чем ширина островка в средней части. Одним из объяснений такой формы может быть минимизация общей площади интерфейса Co/CaF_2 при гетероэпитаксии, если формирование гетерограницы энергетически не выгодно. Проще говоря, островки Co не смачивают поверхность CaF_2 . Другой причиной уменьшения площади основания островков, может являться малая энергия связи Co и CaF_2 в сравнении с энергией связи Co с Co . Таким образом, в процессе роста при высоких температурах, будет преимущественно десорбироваться материал по периметру основания островка, что может привести к уменьшению площади основания. К сожалению, не удалось выполнить ПЭМ исследований островков Co на поверхностях $\text{CaF}_2(001)$ и (110) , однако судя по АСМ изображениям для них не наблюдается столь выраженного сужения основания островка. Последнее может быть связано с более высокой удельной энергией связи Co/CaF_2 связанной с большим числом неоднородностей поверхности $\text{CaF}_2(001)$ (поверхность представляет собой нанопирамидки) и (110) (гофрированная поверхность). Для того чтобы более детально исследовать свойства островков Co на поверхностях $\text{CaF}_2(001)$ и (110) был применен метод СПМУРР (GISAXS).

Исследование формы и огранки методом малоуглового рентгеновского рассеяния

Для того чтобы исследовать форму, размер и корреляцию пространственного расположения массивов Co наночастиц на поверхностях $\text{CaF}_2(001)$ и (110) , подготовленные образцы исследовались методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения в геометрии скользящего падения (СПМУРР или GISAXS).

При вращении образца с массивом наночастиц Co на поверхности $\text{CaF}_2(110)/\text{Si}$ по азимуту (по нормали к поверхности подложки) при ориентации падающего излучения вдоль или поперек гофр CaF_2 на картинах малоуглового рассеяния наблюдались характерные тяжи. На Рис. 68 представлены половинки единичных картин GISAXS, измеренные при ориентации падающего излучения вдоль (а) и поперек (б) гофр. При ориентации поперек гофр наблюдаются тяжи направленные под 45° , что соответствует

направлению нормали к граням типа $\{100\}$. Во втором случае наблюдаются тяжи под углом в 35.2° соответствующие боковым граням типа $\{111\}$. Данные наблюдения хорошо согласуются с результатами, полученными из анализа распределения углов наклона поверхности на основе ACM изображений. Важно отметить, что наблюдаемые тяжи не связаны с фасетированием поверхности CaF_2 , так на картинах рассеяния измеренных для аналогичного буферного слоя $\text{CaF}_2(110)$ в связи с малым размером гофр не наблюдается характерных тяжей.

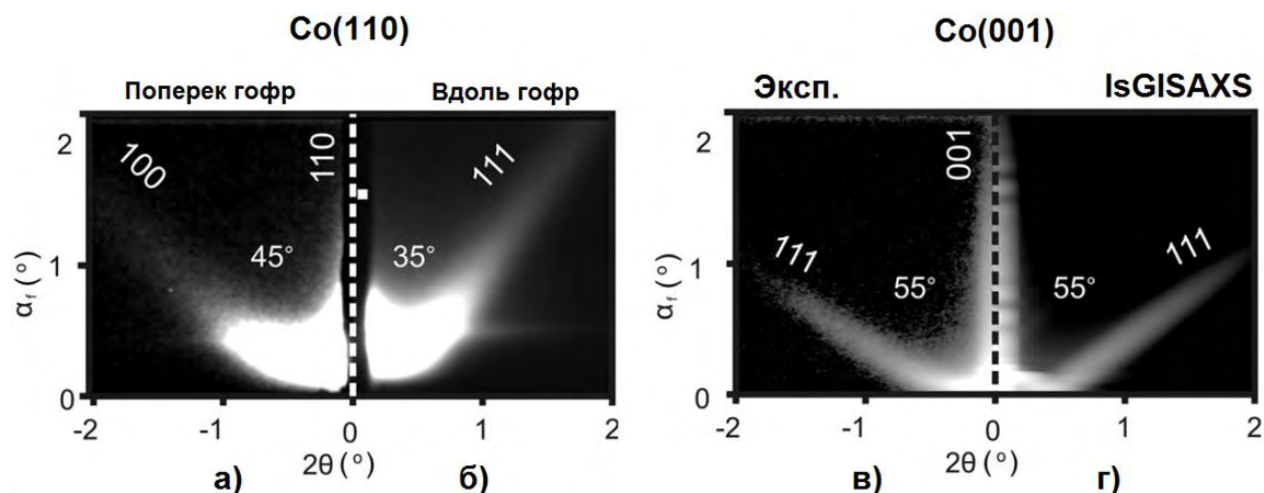


Рис. 68 Картины малоуглового рассеяния СПМУРР (GISAXS) от островков Co на поверхности (а,б) - $\text{CaF}_2(110)$ и (в,г) - $\text{CaF}_2(001)$: а) Картина рассеяния снятая при ориентации падающего излучения поперек гофр CaF_2 . б) Картина рассеяния снятая при ориентации падающего излучения вдоль гофр CaF_2 . в) Картина рассеяния от образца $\text{Co}/\text{CaF}_2(001)/\text{Si}$ при ориентации падающего излучения вдоль граней островка г) Модель, рассчитанная с использованием программного пакета IsGISAXS.

Для образца с массивом наночастиц Co на поверхности $\text{CaF}_2(001)/\text{Si}$ характерные тяжи на картинах малоуглового рассеяния наблюдались при ориентации падающего излучения вдоль направлений $\langle 1\bar{1}0 \rangle$, то есть вдоль граней. На Рис. 68 в) и г) приведены экспериментальные (в) и смоделированные (г) картины рассеяния для образца $\text{Co}/\text{CaF}_2(001)/\text{Si}(001)$ при ориентации падающего излучения вдоль граней островка. Наблюдаемые тяжи имеют угол в 55 градусов к нормали и могут быть объяснены наличием граней типа $\{111\}$. На картине рассеяния, в отличие от $\text{Co}/\text{CaF}_2(110)$ присутствует существенно более яркий зеркальный тяж, подтверждающий, существование протяженных плоских участков, параллельных поверхности подложки. Основываясь на данные GISAXS и ACM можно сделать вывод, что островки имеют форму усеченной четырехгранной пирамиды (Рис. 67 б). Такая форма островков использовалась при моделировании картины рассеяния в программном обеспечении GISAXS [292]. Наилучшее соответствие между моделью и экспериментом было достигнуто для островков, имеющих радиус $r \approx 50 \pm 8$ нм и высоту $h \approx 30 \pm 6$ нм. Смоделированная картина рассеяния полученная с этими параметрами приведена на Рис. 68 г). Геометрические параметры, определяемые по данным метода GISAXS находятся в хорошем согласии с результатами ACM. Более того, данные GISAXS измерений являются интегральной характеристикой образца в целом, благодаря чему может быть получена информация об однородности образца и дисперсии островков по размерам, кроме того данные GISAXS более надежны в оценке латеральных размеров остров (нет аппаратного влияния размера иглы), последнее может быть особенно полезно для определения отношения высоты островков к их латеральным размерам, что важно при дальнейшем изучении магнитных свойств островков.

3.3.4 Рентгеноструктурный анализ

По сравнению с ДБЭ, использование методов рентгеноструктурного анализа обеспечивает более высокую точность, допускает относительно простую кинематическую интерпретацию и позволяет провести количественную оценку таких параметров, как соотношение объемов основной и двойниковой фаз кобальта или размер кристаллографических доменов (областей когерентного рассеяния). Для того чтобы провести рентгеноструктурный анализ эпитаксиальных наночастиц Co, а также исследовать природу уширения Брэгговских рефлексов, была выполнена серия дифракционных экспериментов с использованием синхротронного излучения (СИ) на линии BL3A синхротрона Photon Factory расположенного под г. Цукуба в Японии. Использование СИ с высокой интенсивностью позволяет достичь чувствительности необходимой, при исследовании таких объектов, как планарные массивы наночастиц. Для увеличения поверхностной чувствительности был зафиксирован угол падения в 5° . Для того чтобы получить информацию о форме дифракционных рефлексов двумерным позиционно чувствительным детектором (CCD или Pilatus) вблизи соответствующего узла обратной решетки снималась серия картин дифракции соответствующих набору равно отстоящих друг от друга сечений обратного пространства. Условие, фиксирующее угол падения накладывает ограничение на ориентацию обратной решетки образца и автоматически задает ориентацию сечения области обратного пространства получаемого двумерным детектором. Для увеличения размера области картографирования обратного пространства, на каждом шаге образец ориентировался так, чтобы соответствующее сечение обратного пространства, перемещалось по нормали к центру сечения (то есть вдоль направления дифрагированного луча).

В качестве исследуемых образцов были выбран образец со слоем Co, толщиной 20-30 нм выращенным одностадийно при 500°C на поверхности $\text{CaF}_2(111)/\text{Si}$, а также серия образцов, с различными ориентациями буферного слоя $\text{CaF}_2(111)$, (001) и (110) на которых слой Co был выращен по двухстадийной методике при 600°C и толщиной 30-40 нм. Измерения производились в системе координат обратных решеток подложки Si или буферного слоя CaF_2 . Зная соотношение постоянных решеток CaF_2 и Co можно было измерить профили интенсивности рассеянного излучения в направлении по нормали к подложке, проходящие через не зеркальные рефлексы Co. После нахождения положения и оптимизации одного зеркального и пары не зеркальных рефлексов Co для каждого из исследуемых образцов, было установлено, что постоянная решетки островков Co, выращенных на буферных слоях CaF_2 с ориентациями (111), (001) и (110) составляет $a = 0.3544$ нм и по своему значению совпадает со значениями наблюдаемым при 18°C для микрокристаллов Co с ГЦК структурой [327], что свидетельствует о том, что решетка растущих островков, скорее всего релаксированна и в ней отсутствуют напряжения.

Начнем с описания результатов рентгеноструктурного анализа массива островков Co выращенных по одностадийной методике при $T = 500^\circ\text{C}$ и экспозиции в 15 нм на поверхности $\text{CaF}_2(111)/\text{Si}$.

На Рис. 69 приведен профиль распределения интенсивности в обратном пространстве, проведенный через узел обратного пространства Co ($11\bar{1}$) по направлению нормали к поверхности подложки, то есть в направлении (111). Ориентация полученного профиля относительно зоны $[1\bar{1}0]$ приведена на Рис. 70 и отмечена обоюдоострой стрелкой черного цвета. Для количественной оценки интенсивности наблюдаемых дифракционных рефлексов используется линейная шкала интенсивности. На полученном профиле содержится три пика, которые не могут одновременно соответствовать одной единственной кристаллической решетке (ГЦК или ГПУ). Наиболее интенсивный пик, наблюдается при $Q_\perp = 1/3$ и может быть идентифицирован, как рефлекс ГЦК решетки Co ($11\bar{1}$), чья ориентация совпадает с

ориентацией решетки CaF_2 (ГЦК-А). Более слабый пик при $Q_{\perp} = 2/3$ скорее всего является рефлексом (002) соответствующим ГЦК решетке Co развернутой на 180° вокруг нормали к подложки (ГЦК-Б). Наиболее слабый пик при $Q_{\perp} = 1/2$ может быть определен как рефлекс ГПУ фазы с индексом $(\bar{1}101)$, ось $[0001]$ которой сонаправлена с осью $[111]$ CaF_2 .

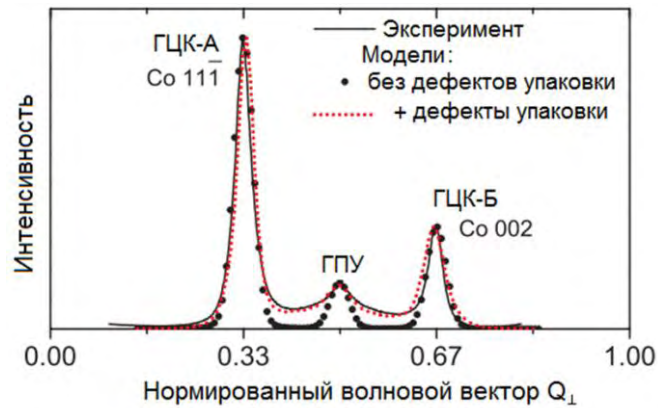


Рис. 69 Профили распределения интенсивности в обратном пространстве, проведенные по направлению нормали к поверхности образца через не зеркальный Брэгговские рефлекс $\text{Co } (11\bar{1})$; экспериментальные данные получены для одностадийного образца, выращенного при $T = 500^\circ\text{C}$ с экспозицией в 15 нм. Также представлены профили, полученные путем моделирования структуры содержащей смесь отдельных ГПУ и ГЦК фаз (без дефектов упаковки), а также смешанной ГПУ/ГЦК структуры с дефектами упаковки, рассеивающими когерентно (с дефектами упаковки). Волновой вектор Q_{\perp} нормирован на длину вектора обратного пространства $[111]$ Co .

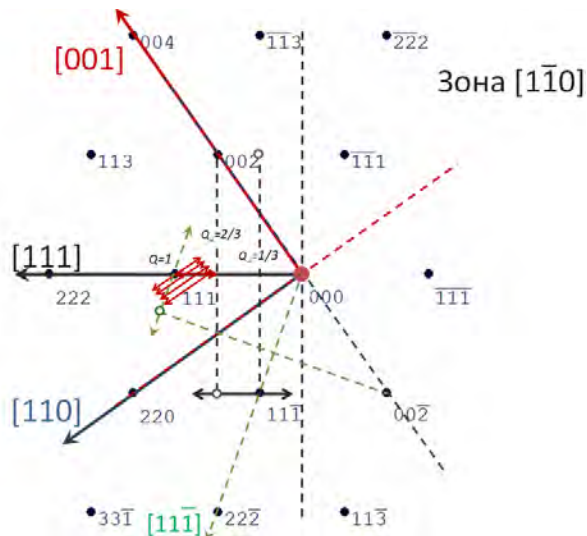


Рис. 70 Ориентация построенных профилей распределения интенсивности в обратном пространстве в зоне $[1\bar{1}0]$ для ГЦК решетки. Линии со стрелкой — нормали к поверхности подложки ($[111]$, $[110]$ и $[001]$), соответствующие им пунктирные линии обозначают поверхность образца, определяет доступную для исследования область обратного пространства. Линии со стрелками с двух сторон — области, в которых были измерены профили распределения интенсивности. Пустые кружки — положение рефлексов двойниковой фазы.

В первом приближении можно считать, что наблюдаемый профиль является линейной комбинация этих трех пиков, т.е. каждый островок на поверхности является монокристаллическим и имеет либо ГЦК-А либо ГЦК-Б, либо ГПУ решетку. Это предположение использовалось для того, чтобы попытаться подогнать полученный профиль моделируя картину рентгеновской дифракции в кинематическом приближении. Подобрал количество материала Co (~ 18 монослоев) и процентную долю ГЦК-А, ГЦК-Б и ГПУ фаз (60%, 22% и 18%, соответственно), можно подогнать положение пиков, их высоту и ширину (см.

черные точки на Рис. 69 б). Однако, полученные значения не являются удовлетворительным, так как значение высоты островков составляющее 18 монослоев (~3.6 нм) в четыре-пять раз меньше, чем значение измеренное методом АСМ. Кроме того, на экспериментальных кривых присутствует область с ненулевой интенсивностью, простирающаяся от $Q_{\perp} = 1/3$ до $Q_{\perp} = 2/3$, соответствующая наблюдаемым на ДБЭ тлям, в то время как кривая, полученная с помощью модели, резко спадает между рефлексами до нуля. Таким образом, можно сделать вывод, что наблюдаемые тлям вдоль направлений (111) имеют слишком большую интенсивность и слишком медленно спадают, чтобы быть связаны с присутствием граней (111).

Для объяснения области с ненулевой интенсивностью, простирающейся от $Q_{\perp} = 1/3$ до $Q_{\perp} = 2/3$, была предложена более сложная модель, учитывающая существование внутри островка дефектов упаковки. Возникновение дефектов в Co островках с ГЦК структурой, связанных с чередованием кубической и гексагональной упаковок, представляется весьма вероятным, если учитывать что в объеме Co имеет ГПУ решетку. Структуру ГЦК решетки в направлении типа $\langle 111 \rangle$ можно представить в виде последовательности плотно упакованных плоскостей (111), записываемых как -ABC-ABC-, где буквами А, В, и С обозначаются плоскости, сдвинутые относительно друг друга латерально тремя различными способами. Для ГПУ структуры в направлении плотнейшей упаковки $[0001]$ наблюдается лишь два типа сдвига плоскостей, упорядочивающихся как -AB-AB-. Таким образом, можно ожидать дефектов упаковки связанных с нарушением последовательности -ABC- или случайным перестроением нескольких монослоев растущего островка в ГПУ фазу.

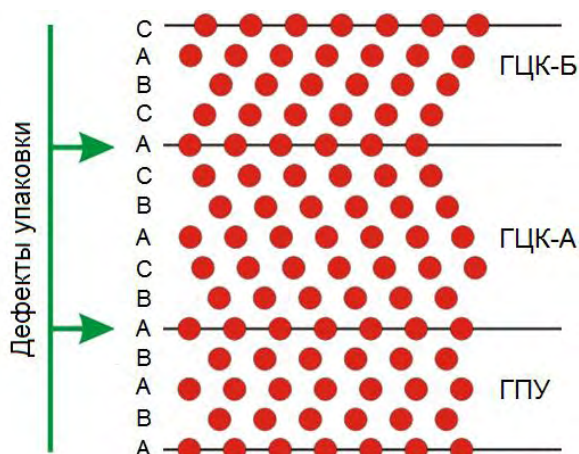


Рис. 71 Модель, учитывающая существование внутри островка областей с различной кристаллической структурой и соответствующих планарных дефектов в направлении плотной упаковки $\langle 111 \rangle$.

В предложенной модели предполагается, что в пределах одного островка может существовать три возможных дефекта упаковки расположенных вдоль (111), когерентно рассеивающих падающее рентгеновское излучение – см. Рис. 71. Считается, что атомы в пределах одного острова рассеивают когерентно, в то время как рассеяние от отдельных островков не когерентно по отношению друг к другу. Разработанная модель работает по методу Монте-Карло, случайно вводя дефекты упаковки и усредняя получаемый профиль рассеяния по нескольким тысячам островков. Доля и размер доменов каждой из фаз составляющей островок были использованы в качестве подгоночных параметров. Наилучшего соответствия (см. красную пунктирную линию на Рис. 69 б) удалось добиться, считая что ~49% от объема островка представляет собой включения ГЦК-фазы с толщиной домена порядка 8 атомных слоев, ~36% от объема имеют развернутую на 180° вокруг (111) структуру ГЦК-Б с такой же средней толщиной включения, и 15% объема островка представляют включения ГПУ структуры с размером доменов порядка 6-8

атомных слоев (см. Рис. 69. Следует отметить, весьма большую долю двойниковой фазы, для островка, выращенного по одностадийной методике. Полученные дифракционные данные показывают, что учет дефектов упаковки является необходимым для правильного описания структуры полученных островков Co.

О схожем перемешивании фаз ранее сообщалось в работе [290] при росте островков Co на подложках Pt (111). На аналогично построенных профилях рассеяния авторы наблюдали наиболее интенсивный пик при $Q_{\perp} = 0.5$ соответствующий ГПУ фазе и два небольших пика с равной интенсивностью при $Q_{\perp} = 1/3$ и $2/3$, что объяснялись существованием линейной комбинации ГЦК-А, ГЦК-Б, ГПУ фаз и существенной доли неупорядоченной, смешанной фазы. Для наших же структур, полученные рентгенограммы достаточно хорошо описываются в рамках статистической модели дефектов упаковки без введения какого-либо неупорядоченного состояния.

Вводя систему дефектов упаковки вдоль каждого из направлений $\langle 111 \rangle$, можно объяснить наблюдаемую форму рефлекса с протяженными вдоль каждого из направлений $\langle 111 \rangle$ тяжами. Последнее справедливо при условии если направление тяжа не совпадает с радиальным (то есть направлением из проведенным от нулевого узла обратного пространства к исследуемому узлу обратной решетки). Рассеяние в радиальном направлении, то есть направлении перпендикулярном к плоскостям, от которых наблюдается конструктивная интерференция, чувствительно, лишь к размеру объекта и периоду между плоскостями но не чувствительно к структуре соответствующих атомных плоскостей. Таким образом, последовательность укладки плоскостей А, В и С в этом направлении не важна, а значит и наблюдаемое в радиальном направлении уширение рефлекса не может быть связано с дефектами упаковки.

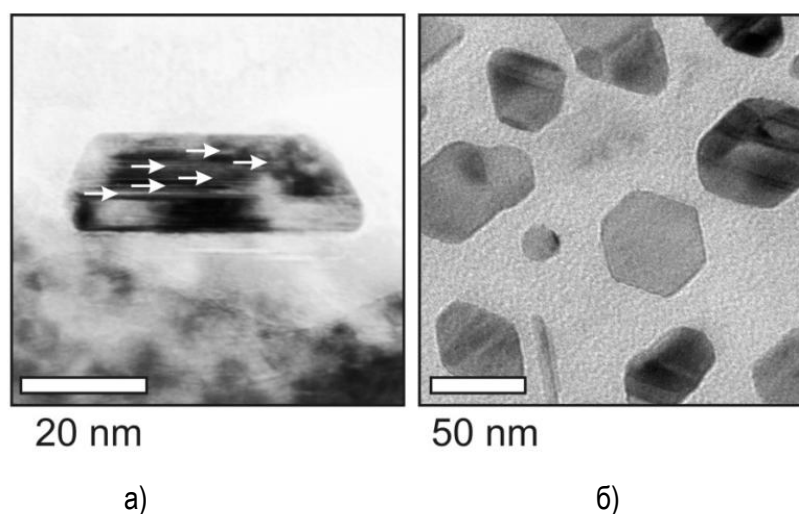


Рис. 72 Изображение ПЭМ Co/CaF₂ а) - вид сбоку, б) – вид сверху.

Планарные дефекты кристаллической структуры эпитаксиальных островков Co могут быть наглядно продемонстрированы методом ПЭМ – см. Рис. 72 а) и б). Дефекты упаковки, параллельные границе раздела, видны в виде горизонтальных линий (указаны стрелками) на Рис. 72 а), где изображено поперечное сечение одного из островков. Дефекты упаковки, расположенные под углом к интерфейсу также хорошо видны на Рис. 72 б), где представлен вид сверху на островки Co выращенные на поверхности CaF₂(111)/Si при высокой температуре.

Исследование формы Брэгговских рефлексов, выполненные методом картографирования обратного пространства двумерным детектором подтвердили существование характерные тяжей в

направлениях типа $\{111\}$, проходящих через дифракционные рефлексы Co, ранее наблюдавшиеся на картинах ДБЭ. Для островков Co выращенных двухстадийно на поверхностях $\text{CaF}_2(110)/\text{Si}$ и $\text{CaF}_2(001)/\text{Si}$ используя полученные трехмерные карты распределения интенсивности в обратном пространстве были построены профили распределения интегральной интенсивности тяжей проходящих через рефлекс (111) вдоль направления $[11\bar{1}]$. Ориентация проведенных профилей относительно зоны $[1\bar{1}0]$ отмечена обоюдоострой стрелкой зеленого цвета на Рис. 70. Направление $[11\bar{1}]$ не является радиальным, а значит наблюдаемое уширение рефлексов, может быть объяснено наличием дефектов упаковки. Профили были построены с учетом вычитания фона и представлены Рис. 73.

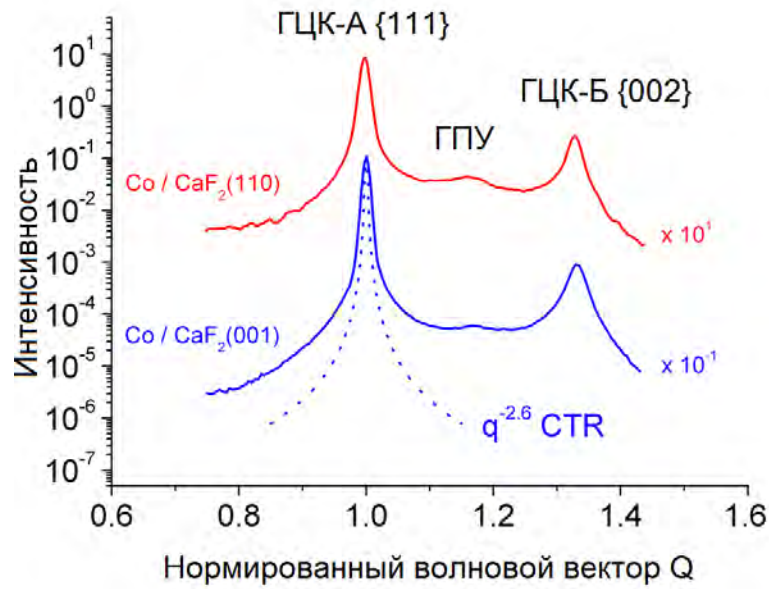


Рис. 73 Профили распределения интегральной интенсивности тяжей проходящих через Брегговский рефлекс (111) вдоль направления $[11\bar{1}]$ в обратном пространстве. Для большей наглядности кривые разделены по высоте. Волновой вектор Q нормирован на длину вектора обратного пространства $[111]$ Co, то есть его длина, отложена в единицах абсолютной величины вектора трансляций обратной решетки $[111]$.

Полученные профили имеют общие черты с профилем, проведенным через рефлекс Co ($11\bar{1}$) в направлении $[111]$, для одностадийного образца $\text{Co}/\text{CaF}_2(111)/\text{Si}$ на Рис. 69 б). Для всех трех случаев общим является существование трех максимумов, а также протяженной области с ненулевой интенсивностью между ними. Наиболее интенсивные пики на профилях, представленных Рис. 73 соответствуют рефлексу (111) от ГЦК решетки Co ориентированной также как и слой с CaF_2 (ГЦК тип А). Так же как и на Рис. 69 б) наблюдается пик, соответствуют рефлексу (002) от ГЦК решетки двойника (ГЦК тип Б) развернутого на 180° , но не вокруг направления $[111]$ как раньше, а вокруг $[11\bar{1}]$ – обозначенного на Рис. 70 ярко зеленой стрелкой. Кроме того ровно по середине между двумя рефлексами ГЦК решеток, наблюдается рефлекс который может быть идентифицирован, как рефлекс ГПУ фазы.

Существенным отличием в сравнении с одностадийным ростом является соотношение интенсивностей между наблюдаемыми пиками (ГЦК тип А : ГЦК тип Б : ГПУ), которое можно оценить, как $1000:(10-30):(1-5)$. Напомним, что для одностадийного образца $\text{Co}/\text{CaF}_2(111)/\text{Si}$ наблюдалось соотношение 3:2:1 (Рис. 69 б). Таким образом, можно говорить об улучшении кристаллического качества островков Co. Причиной этому может служить связанное с ростом температуры подложки до 600°C как увеличение подвижности адатомов Co на поверхности растущих островков - некоторый эффект отжига, так и заметное превышение при росте температуры фазового перехода из ГПУ в ГЦК фазу (450°C).

При анализе интенсивности тяжа вдоль $[11\bar{1}]$ на Рис. 69 б) для одностадийного образца $\text{Co}/\text{CaF}_2(111)/\text{Si}$ было показано, что невозможно объяснить его столь высокую интенсивность простой линейной комбинацией трех отдельно расположенных различных кристаллических фаз. Разумного соответствия удастся добиться, лишь считая, что в пределах одного островка существует несколько фаз, разделенных дефектами, в целом когерентно рассеивающих излучение. Последнее справедливо и для профилей, полученных для двухстадийных островков. Однако в двухстадийных островках Co практически отсутствуют включения ГПУ фазы.

Перечислим возможные причины появления дефектов упаковки:

а) Так как энергия перестроения из ГПУ в ГЦК фазу для Co невелика последовательность плотной упаковки может случайно нарушаться в процессе роста отдельных островков

б) Дефекты упаковки могут образовываться в результате релаксации напряжений в уже выросших островках при их охлаждении до комнатной температуры

в) Дефекты упаковки могут возникать в процессе коалесценции некогерентно растущих островков, что связано с особенностью эпитаксиального согласования решеток Co и CaF_2 . Так как с каждой второй атомной плоскостью CaF_2 согласуется лишь каждая третья атомная плоскость Co при зарождении соседних островков Co их решетки могут образоваться как в фазе друг с другом ($\varphi = 0$) ABC-ABC, так и со сдвигом на одну ($\varphi = 2\pi/3$) ABC-B-ABC или две элементарные ячейки Co ($\varphi = 4\pi/3$) - ABC-BC-ABC. Сдвиг решетки Co в соседнем островке на одну или две элементарные ячейки на интерфейсе с CaF_2 не приведет к изменению структуры интерфейса, однако, решетка Co в соседнем островке будет сдвинута по фазе по отношению к первому островку. Каждый раз, при коалесценции соседних островков, чьи решетки сдвинуты друг относительно друга, будет образовываться антифазная граница. Помимо этого антифазные границы могут образовываться при коалесценции островков (двойников), чьи решетки развернуты друг относительно друга (ABC-BAC).

Можно предположить, с ростом температуры подложки первый из механизмов образования дефектов упаковки, ведущий к появлению включений ГПУ фазы или образования двойников с ГЦК решеткой развернутой вдоль направлений $\langle 111 \rangle$ (четырёх типа) подавляется. Однако образование дефектов связанное с последним механизмом, связанным с коалесценцией островков, решетка которых сдвинута по фазе относительно друг друга, неизбежна. Механизм жидкостно-подобной коалесценции островков Co , характерный для высокой температуры роста (см. раздел 3.2.4), должен, в определенной степени, способствовать рекристаллизации островков и уменьшению числа дефектов упаковки. Однако как видно из профилей интенсивности, хоть доля включений двойниковой фазы и снизилась до 1-3% дефекты упаковки по-прежнему присутствуют.

Чтобы подтвердить наше предположение и завершить исследование формы Брэгговских рефлексов, осталось оценить уширение рефлексов, определяемое форм-фактором островка (так называемые Crystal-Truncation Rods - CTR). Данная задача осложняется тем, что ориентация граней совпадает, с ориентацией дефектов упаковки $\langle 111 \rangle$, из-за чего уширение связанное с форм-фактором перекрывается тяжами от дефектов упаковки. Однако, как было отмечено ранее, уширение рефлексов в радиальном направлении, перпендикулярном к плоскостям, от которых наблюдается конструктивная интерференция, не чувствительно к структуре соответствующих атомных плоскостей, и определяется лишь форм фактором объекта.

Для того чтобы исследовать влияние формы островков на уширение Брэгговских рефлексов, были измерены профили интенсивности рефлекса (111) в направлении [111], для образцов $\text{Co}/\text{CaF}_2(110)/\text{Si}$ и $\text{Co}/\text{CaF}_2(001)/\text{Si}$. Для образца $\text{Co}/\text{CaF}_2(111)/\text{Si}$ исследование рефлекса (111), невозможно, так как он является зеркальным и его интенсивность по сравнению с рефлексами буферного слоя и подложки мала, поэтому для нем исследовался профиль интенсивности, проходящий через рефлекс $(11\bar{1})$ вдоль направления $[11\bar{1}]$. На Рис. 74 построены полученные интегральные профили интенсивности - как можно видеть в радиальных направлениях наблюдаются сравнительно короткие тяжи. Интенсивность тяжей спадает с ростом ΔQ , по закону Q^{-N} , причем для образца $\text{Co}/\text{CaF}_2(110)/\text{Si}$ показатель $N=2.2$ меньше чем для остальных, и соответствует показателю для боковой грани четырехугольной призмы. Данное наблюдение соответствует тому факту, что на АСМ изображениях островки $\text{Co}/\text{CaF}_2(110)/\text{Si}$ имеют прямоугольную форму, в виде четырехугольных пирамид. Как отмечалось ранее, чем меньшее число граней имеет островок, тем меньше показатель N . Для других ориентаций островки имеют большее число граней и как следствие N для них больше. Так для $\text{Co}/\text{CaF}_2(001)/\text{Si}$ наблюдается спад интенсивности по закону $Q^{-2.6}$. Похожее поведение ($Q^{-2.5}$) был обнаружено и для не радиального тяжа, направленного вдоль направления [001], то есть перпендикулярно плоским вершинам островов, не связанного с дефектами упаковки. Более быстрый спад интенсивности тяжей вдоль направлений $\langle 111 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$ для $\text{Co}/\text{CaF}_2(001)/\text{Si}$ объясняется большим числом граней усеченной пирамиды.

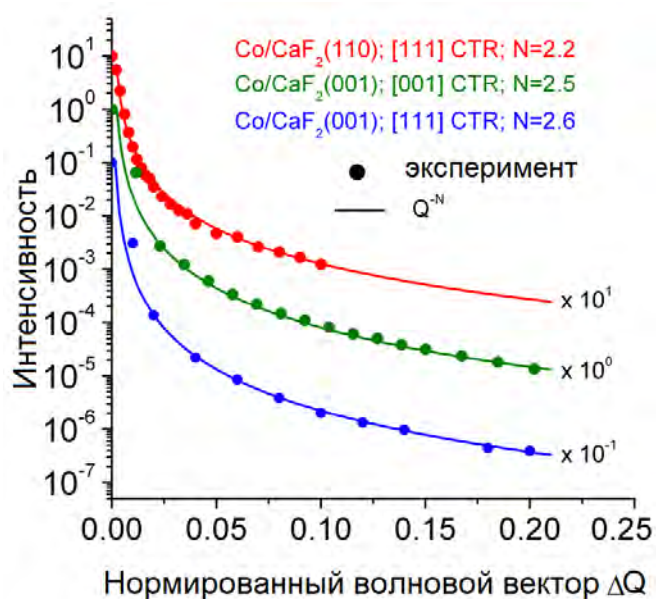


Рис. 74 Профили распределения интенсивности тяжей проходящих через рефлекс (111) вдоль радиального направления [111] (красная и синяя кривые), профиль интенсивности вдоль направления [001] (зеленая кривая). Приведена соответствующая подгонка скорости спада профиля интенсивности степенной зависимостью Q^{-N} . Для большей наглядности кривые разделены по высоте. По оси OX отложено изменение длины волнового вектора (ΔQ), в единицах абсолютной величины вектора трансляций обратной решетки [111].

Проведенный рентгеноструктурный анализ подтвердил гипотезу существования планарных дефектов упаковки, связанных с образованием в отдельном островке помимо основной фазы, включений с ГПУ структурой или двойникованием ГЦК фазы. В процессе моделирования удалось получить количественную оценку объемной доли основной фазы и включений. Показано, что использование двухстадийной методики существенно улучшает кристаллическое качество растущих островков. Исследование уширения Брэгговских рефлексов также подтвердило наблюдаемую огранку островков гранями типа $\{111\}$ и $\{001\}$. Совместное использование АСМ, исследование формы Брэгговских рефлексов

и СПМУРР(GISAXS) существенно расширяет возможности интегральной количественной оценки как формы и размеров островков, так и их кристаллической структуры.

3.4 Самоупорядоченные массивы эпитаксиальных наночастиц Ni с различной ориентацией

3.4.1 Эпитаксиальные наночастицы Ni на поверхностях буферного слоя CaF₂ с ориентацией (111), (001) и (110)

Как и в случае Co, из-за большой разницы в свободных энергиях поверхности и высокой энергии интерфейса Ni/CaF₂, поверхность подложки не должна “смачиваться” Ni, а сами адатомы Ni должны обладать значительной подвижностью. Таким образом, на CaF₂ ожидается рост Ni в островковом режиме Вольмера – Вебера. Конечно энергии адгезии, или подвижность адатомов Co и Ni по поверхности CaF₂ могут отличаться. Так, в работе [61] было показано, что при росте на подложках TiO₂ адатомы Co обладают наименьшей подвижностью и большей энергией адгезии в сравнении с Au, Ni или Pt, образуя более плотные массивы наночастиц меньшего размера. Однако данная разница не должна приводить к качественным отличиям в процессах зарождения, роста или коалесценции островков.

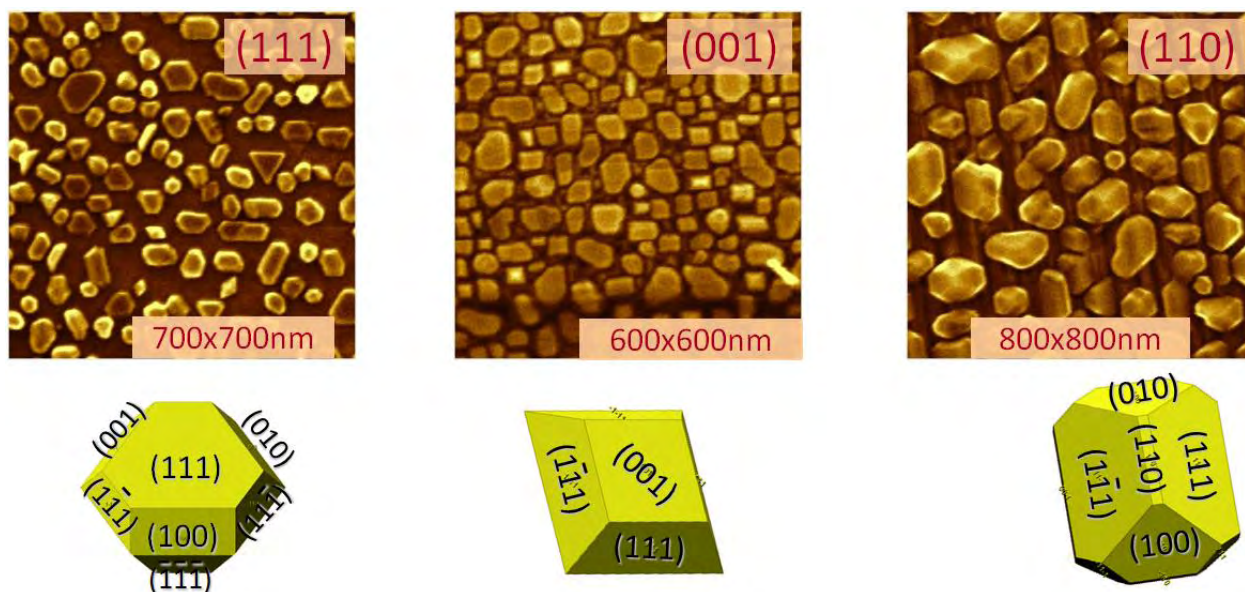


Рис. 75 Поверхность гетероструктур Ni/CaF₂ для различных ориентации буферного слоя (изображения получены методом сканирующей электронной микроскопии, Форма и огранка островков.

Как было отмечено в обзорной части, объемные кристаллы никеля имеет стабильную ГЦК структуру. Постоянные ГЦК решеток Ni (3.52Å) и кобальта (3.54 Å) близки, что позволяет ожидать механизм эпитаксиальной стабилизации, подобный наблюдавшемуся в случае роста Co на CaF₂, когда трем атомным плоскостям Ni будут соответствовать 2 атомные плоскости CaF₂ (5.46Å) а кристаллографические направления решеток Ni и CaF₂ будут совпадать. При этом, при росте Ni на CaF₂ не ожидается появления дефектов упаковки связанных с случайным переходом решетки растущего островка в ГПУ фазу, однако могут образовываться дефекты связанные с коалесценцией островков растущих не в фазе.

Проведенные ростовые эксперименты подтвердили данное предположение. Как было показано в случае роста Co на CaF_2 , наилучшее кристаллическое качества реализуется лишь при высоких температурах роста, но при этом сильно уменьшается поверхностная плотность зарождения островков. Поэтому для роста никеля также был выбран двухстадийный режим роста, позволяющий контролировать поверхностную плотность островков, когда сначала при низкой температуре растёт “затравочный” слой (0.1 nm при 100C), создающий центры зародышеобразования, а затем уже рост продолжается при высокой температуре (600C). При высокой температуре уже не происходит нового зародышеобразования, а плотность массива островков изменяется лишь за счет роста островков и их коалесценции (жидкостно-подобного типа). Была подготовлена серия гетероструктур Ni/CaF₂ выращенных на различных ориентациях буферного слоя CaF₂: (001), (110), (111) по двухстадийной методике. На изображениях сканирующей электронной микроскопии, приведенных на Рис. 75, в зависимости от ориентации буферного слоя можно видеть характерную форму наночастиц никеля, совпадающую с формой полученной ранее при росте кобальта, с огранкой островков плоскостями типа {111} и {100}. Наблюдаемая огранка островков никеля, аналогичная огранке Co наночастиц, согласуется с результатами работы [60], где исследовался рост островков Ni на реконструированной поверхности SrTiO₃ (001), а островки имели вид четырехгранных усеченных пирамид с гранями типа {111} и {100}. Не зависимо от величины экспозиции островки находятся на удалении друг от друга приблизительно равном своему латеральному размеру, что соответствует коалесценции жидкостного типа наблюдавшейся ранее при росте Co.

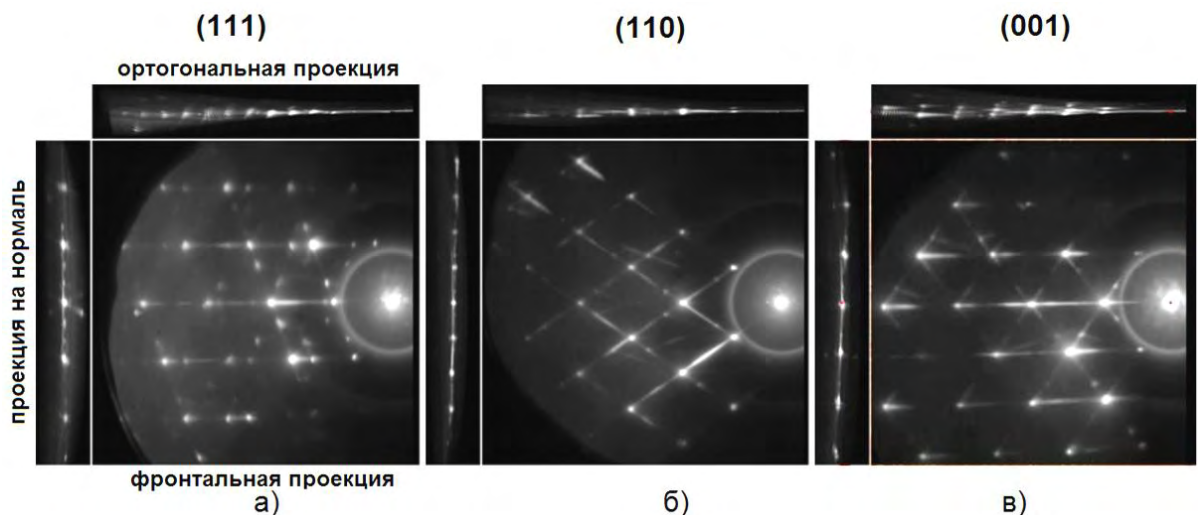


Рис. 76 Восстановленные по серии картин ДБЭ проекции обратного пространства для образцов а) Ni/CaF₂ (111)/Si, б) Ni/CaF₂ (110)/Si и в) Ni/CaF₂ (001)/Si.

Картинки ДБЭ, измеренные *in-situ*, подтверждают, что кристаллическая решетка островков Ni как и предполагалось, имеет, ГЦК структуру, ориентация осей которой совпадает с направлениями решетки буферного слоя CaF₂. По серии картин ДБЭ, было восстановлено соответствующее трехмерное распределение интенсивности в некоторой области вокруг исследуемой зоны обратного пространства (подробнее о методе см. раздел 3.2.3 и описание экспериментальных методик). На ортогональных проекциях исследуемой области обратного пространства, представленных на Рис. 76, видны нормальные и наклонные протяженные тяжи, схожие по своей интенсивности с тяжами от Co островков, направленные вдоль $\langle 111 \rangle$, а также вдоль [001] для Ni/CaF₂ (001)/Si. Последние, скорее всего, связаны с огранкой островков Ni, однако существование остальных тяжей, например наблюдаемых на нормальной проекции на Рис. 76 а) является не до конца понятным, так как для Ni ожидается существенно меньшее число

дефектов упаковки. Исследование природы и распределения интенсивности, вдоль наблюдаемых тяжей будет приведено в разделе 3.4.3, посвященному рентгеноструктурному анализу массивов островков Ni.

Для того чтобы изучить роль коалесценции на начальных этапах роста был выполнен эксперимент с малыми экспозициями Ni. На поверхность CaF₂ наносилась затравка Ni толщиной 0.1 нм при 100 °С после чего при 600 °С осуществлялась основная экспозиция в 0.32 и в 2 нм. Полученные изображения морфологии поверхности представлены на Рис. 77 а) и б). Видно, что, несмотря на малую экспозицию и высокую температуру роста, поверхностная плотность островков для образца с экспозицией в 2 нм, уменьшилась с 3730 до 3059 мкм⁻², в то время как высота, а, увеличилась с 1.5 до 4.3 нм. Таким образом, даже на начальных этапах роста в случае малой плотности островков, характерной для процессов роста при высокой температуре, нельзя пренебрегать процессами коалесценции.

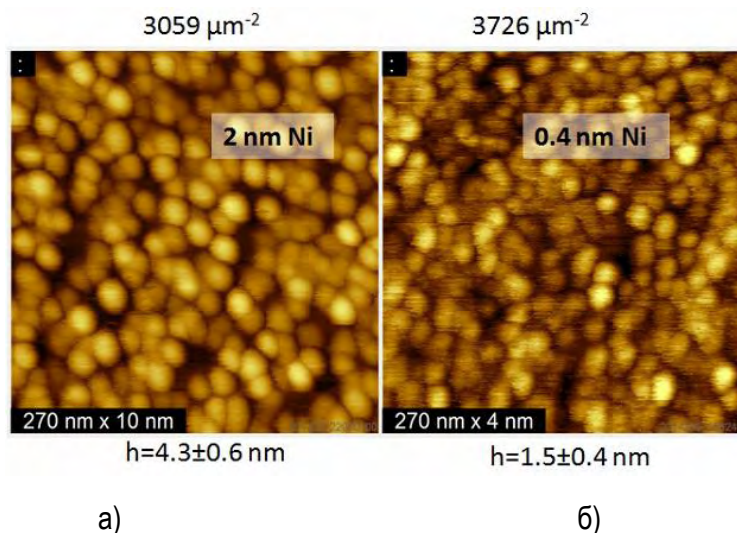


Рис. 77 АСМ изображение морфологии поверхности двухстадийного слоя Ni с экспозицией в 0.4 и 2 нм выращенных на поверхности CaF₂.

3.4.2 Исследование формы и огранки островков методом малоуглового рентгеновского рассеяния

В дополнение к СЭМ-измерениям, дающим представление о форме островков Ni в плане и об их ориентации относительно подложки, были проведены измерения малоуглового рентгеновского рассеяния в геометрии скользящего падения (GISAXS) для получения информации о форме наночастиц.

В процессе вращения образца вокруг нормали, при тех углах, при которых падающий луч становился параллельным граням (111) или (001), на картинах малоуглового рассеяния появляются тяжи. Следует отметить, что единичный GISAXS-снимок является сферическим сечением обратного пространства, и сфера Эвальда пересекает лишь часть тяжа, так как последний лежит в плоскости перпендикулярной поверхности образца. По этой причине для того чтобы получить информацию о распределении интенсивности рассеяния вдоль всего тяжа необходима съемка серии картин рассеяния по углу и соответствующая сборка и программная обработка полученных данных. По этой причине во время GISAXS-измерений промерялся полный диапазон вращения образца вокруг нормали. Угол падения поддерживался постоянным и равным 0.2-0.3°. На Рис. 78 приведены соответствующие проекции области обратного пространства в окрестности нулевого узла на плоскость (q_z , q_x), реконструированные по серии

картин GISAXS, полученных во время качания образца по азимуту (φ). По полученным проекциям можно изучить распределение интенсивности по всей длине тяжа. Это дает возможность получить более полную информацию, по сравнению со съемкой единичных картин рассеяния, использованных при исследовании формы островков Co в подразделе 3.3.3.

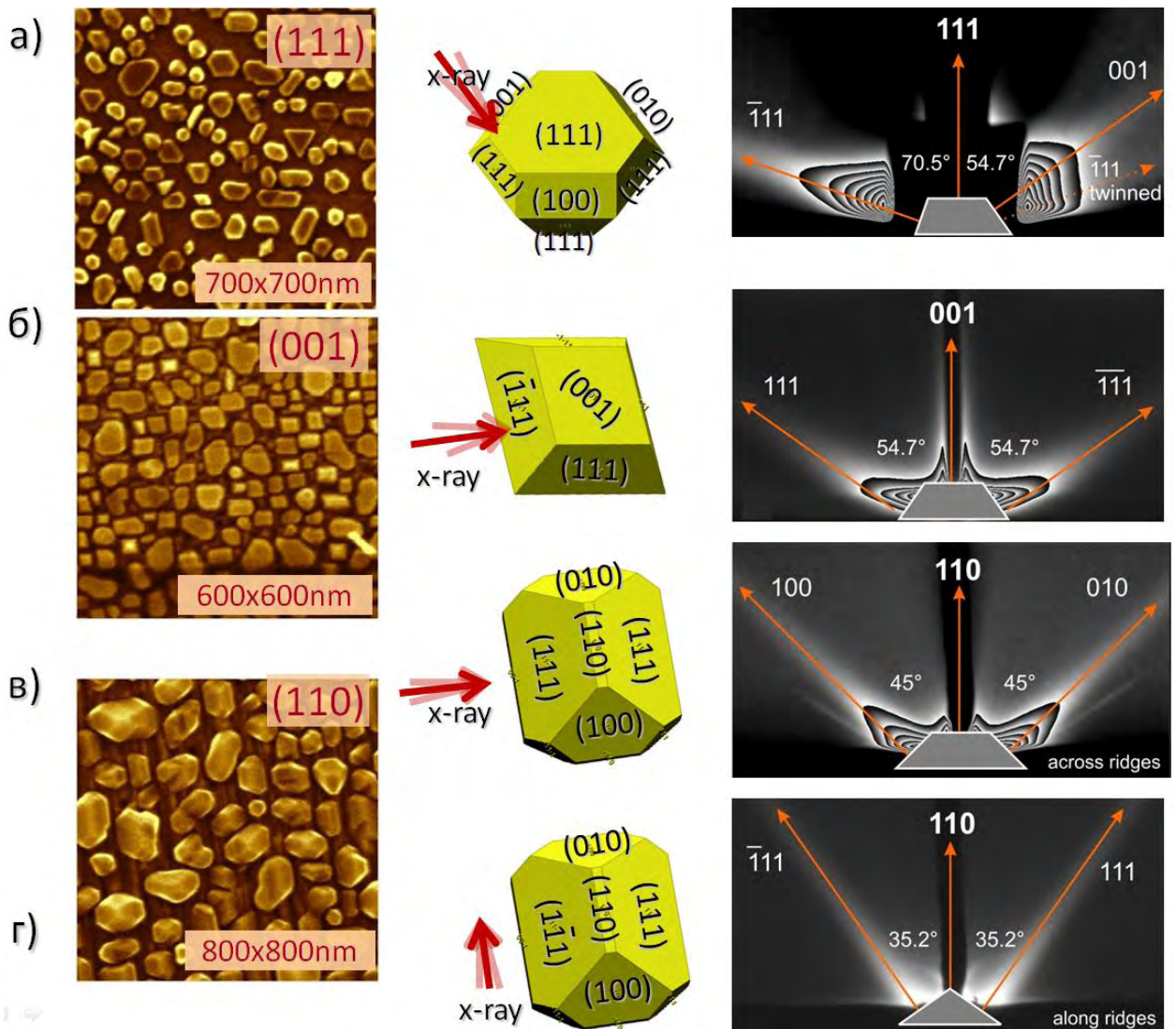


Рис. 78 Левая колонка: СЭМ изображения поверхности структур Ni/CaF₂/Si; По центру: Схематическое изображение ориентации падающего рентгеновского излучения относительно предполагаемой формы островков в СПМУРР эксперименте, Правая колонка: Соответствующие сечения ($q_z q_x$) обратного пространства в окрестности нулевого узла, построенные на основе трехмерных карт, собранных по серии картин GISAXS, снятых при качании образца по азимуту (φ). Данные получены при различных ориентациях буферного слоя а) - CaF₂ (111); б) - CaF₂ (001); в) - CaF₂ (110) поперек гофр г) - CaF₂ (110) вдоль гоф.

На восстановленных по серии картин GISAXS сечениях обратного пространства плоскостью $(1\bar{1}0)$ для массива наночастиц Ni на поверхности CaF₂(111)/Si(111) наблюдается пара тяжей, под углами в 70.5° и 54.7°, расположенные с противоположных сторон относительно нормали к поверхности и соответствующие нормалям к граням типа $(\bar{1}11)$ и (001) - см. Рис. 78 а). Также наблюдается более слабый тяж, расположенный симметрично тяжу под углом в 70.5° и соответствующий грани $(\bar{1}11)$ островка-двойника, чья решетка развернута на 180° относительно нормали. Для образца Ni/CaF₂(001)/Si(001) на (q_z, q_x) сечениях обратного пространства плоскостями $(1\bar{1}0)$ и (110) наблюдается пара симметричных тяжей под углом в 54.7°, что соответствует нормалям к

плоскостям типа $\{111\}$ - см. Рис. 78 б). Также при любых ориентациях сечений (q_z, q_x) наблюдается яркий зеркальный тяж, соответствующей плоской вершине с ориентацией (001). Для образца, выращенного на анизотропной поверхности $\text{CaF}_2(110)/\text{Si}(001)$ на Рис. 78 представлены сечения восстановленного обратного пространства плоскостью (q_z, q_x) вдоль (Γ) и поперек (ν) гофр. При ориентации поперек гофр наблюдаются тяжи, направленные под 45° , что соответствует направлению нормали к граням типа $\{100\}$. Во втором случае наблюдаются тяжи под углом в 35° соответствующие граням типа $\{111\}$.

Появление тяжей при конкретных углах φ говорит о том, что островки никеля своими гранями однозначно ориентированы относительно буферного слоя CaF_2 . Ориентация кристаллической решетки островков подтверждается картинками ДБЭ. Следует отметить важность применения методики GISAXS для исследования формы узлов обратного пространства, например их уширения, проявляющегося в виде тяжей. Так как в методе GISAXS исследуется область вблизи нулевого узла обратного пространства, данный метод является чувствительным лишь к форм-фактору исследуемого объекта, то есть его форме или фасетированию, но не является чувствительным к структуре или дефектам кристаллической решетки. Как было показано в предыдущем разделе, следует различать уширение рефлексов, связанное с огранкой и уширение, связанное с планарными дефектами упаковки. Таким образом, представляет интерес сравнение уширения Брэгговских рефлексов наблюдаемого в рентгеновской дифракции, с интенсивностью тяжей наблюдаемых в экспериментах по GISAXS.

3.4.3 Рентгеноструктурный анализ

Кристаллическая структура массивов эпитаксиальных наночастиц Ni, с тремя ориентациями $\text{Ni}/\text{CaF}_2(111)/\text{Si}$, $\text{Ni}/\text{CaF}_2(110)/\text{Si}$ и $\text{Ni}/\text{CaF}_2(001)/\text{Si}$ исследовалась методом рентгеновской дифракции в геометрии скользящего падения (угол падения 5°) на линии BL3A синхротрона Photon Factory, г. Цукуба, Япония, методами аналогичными примененным для изучения структуры островков Co. После определения положения одного зеркального и как минимум пары не зеркальных рефлексов Ni для каждого из исследуемых образцов, было установлено, что ориентация решетки островков, выращенных на буферных слоях CaF_2 (111), (001) и (110) совпадает с ориентацией буферного слоя, а значение постоянной решетки совпадает со значениями наблюдаемым при нормальных условиях для объемных кристаллов Ni, что свидетельствует о том, что в решетке растущих островков, скорее всего, отсутствуют напряжения.

Начнем с анализа данных, полученных для структуры $\text{Ni}/\text{CaF}_2(111)/\text{Si}$. На Рис. 79 представлен профиль распределения интенсивности (красная кривая), проведенный по направлению нормали к подложке $[111]$ через рефлексы $\text{Ni}(11\bar{1})$ при $Q = 1/3$ и $\text{Ni}(220)$ при $Q = 4/3$. Чтобы лучше понять ориентацию полученных профилей относительно структуры зоны $[1\bar{1}0]$ можно обратиться к Рис. 70. На профиле также наблюдаются пики с меньшей интенсивностью при $Q = 2/3$ и $Q = 5/3$ являющиеся рефлексами $\text{Ni}(002)$ и $\text{Ni}(113)$ от фазы двойникования, развернутой на 180° относительно оси $[111]$. Сравнив интегральную интенсивность дифракционных рефлексов пропорцию между основной фазой и одной из фаз двойникования можно оценить, как **6-8:1**. Напомним, что, судя по картинкам ДБЭ и данным для Co островков, в общей сложности может существовать 4 типа двойников – по числу направлений $\langle 111 \rangle$. Следует отметить, что все наблюдаемые от наночастиц Ni рефлексы соответствуют гранецентрированной кубической (ГЦК) решетке. На Рис. 79 (синяя кривая) для сравнения приведен

аналогичный профиль, полученный для островков Co (111), выращенных одностадийно. В сравнении с профилем, полученным для Co, на профиле от Ni не наблюдается рефлексов при значениях вектора дифракции равного $Q=0.5, 1.0$ и 1.5 , соответствующих гексагональной плотноупакованной (ГПУ) фазе. Этот результат является вполне естественным, учитывая тот факт, что объемный никель во всем диапазоне температур, имеет стабильную ГЦК решетку. Для Co же, с уменьшением ростовой температуры существенно возрастает вероятность образования случайных включений ГПУ фазы, особенно характерных для одностадийных образцов.

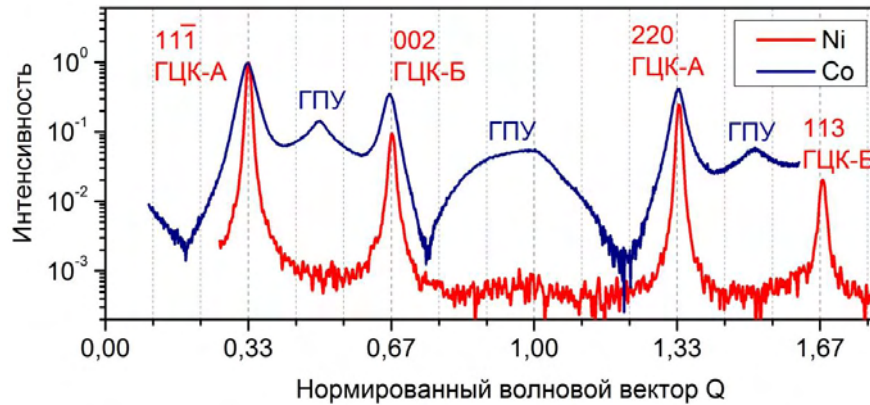


Рис. 79 Профиль распределения интенсивности в обратном пространстве вдоль направления $[111]$ (по нормали к подложке) проведенный через не зеркальные Брэгговские рефлексы основной фазы $(11\bar{1})$ (220) для массивов островков Co (одностадийных) и Ni (двухстадийных) с ориентацией (111) . Волновой вектор Q нормирован на длину вектора обратного пространства $[111]$

Различие в фазовом составе для частиц Co и Ni, выращенных по двухстадийной методике при 600°C на гофрированной поверхности $\text{CaF}_2(110)/\text{Si}$, продемонстрировано на Рис. 80 а). На Рис. 80 а) приведены профили вдоль направления $[11\bar{1}]$ построенные через незеркальный рефлекс (111) полученные для наночастиц Ni(110) – красная кривая и Co(110) – синяя кривая. На представленных кривых все также присутствуют рефлексы типа $(00\bar{2})$ от фазы двойникования, развернутой на 180° но уже относительно оси $[11\bar{1}]$. На профилях, полученных для Ni, по прежнему отсутствуют какие-либо следы ГПУ фазы. В связи с повышением температуры роста рефлекс, соответствующий ГПУ фазе решетки Co, становится гораздо менее выраженным в сравнении с Рис. 79.

Следует отметить, что форма рефлексов Co и Ni, то есть их уширение, по крайней мере, с внешней стороны от пиков – слева от рефлекса $\{111\}$ основной фазы и справа от рефлекса $\{002\}$ фазы двойникования совпадает, то есть проявляет схожую степенную зависимость интенсивности. Однако между рефлексами Co присутствует область с ненулевой интенсивностью, простирающаяся от $Q_{\perp} = 1$ до $Q_{\perp} = 4/3$, то есть наблюдается ярко выраженный длинный тяж с положением максимума при $Q=0.5$ соответствующим ГПУ фазе. В то же время, уширение рефлексов Ni проявляет одинаковую степенную зависимость интенсивности, как с внешней, так и с внутренней стороны рефлексов.

Уширение рефлекса, то есть падение его интенсивности вдоль тяжа $[11\bar{1}]$ с ростом ΔQ , как показано на Рис. 80 б), может быть аппроксимировано степенным законом $\Delta Q^{-2.4}$. Появление тяжей с подобной зависимостью интенсивности от ΔQ может объясняться форм фактором, то есть огранкой островка плоскими гранями $\{111\}$. Для плоских слоев, кубических, призматических или пирамидальных островков ожидается спад интегральной интенсивности вдоль тяжа как ΔQ^{-2} . Однако для островков с большим числом граней – в рассматриваемом случае островки Ni(111) огранены четырьмя плоскостями

{111} и тремя плоскостями {001} – зависимость интенсивности как $I \sim \Delta Q^{-2.4}$ представляется разумной и соответствует предыдущим результатам, полученным для островков кобальта.

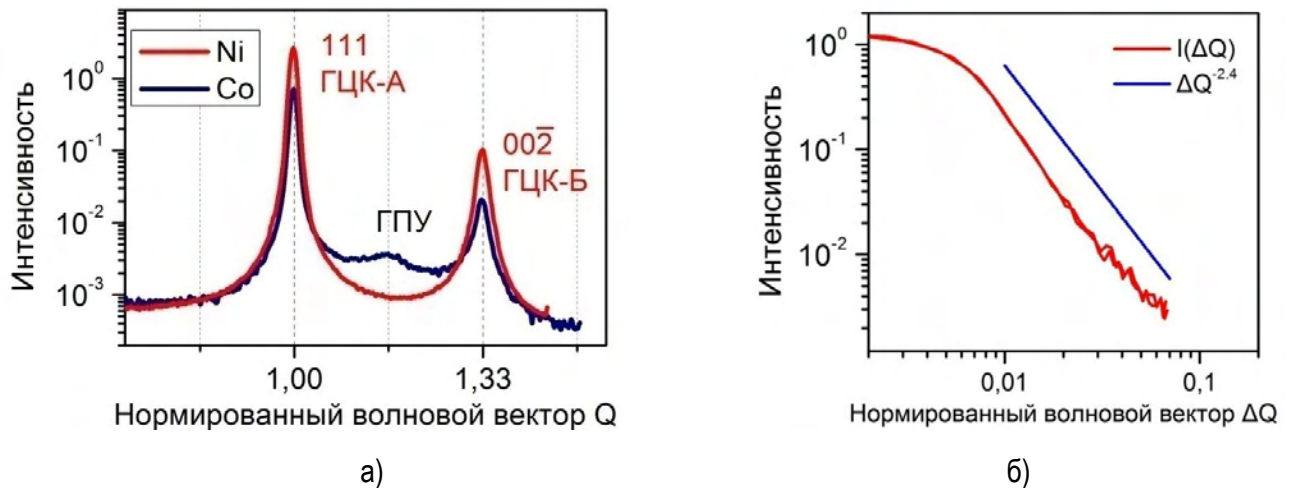


Рис. 80 а) Профиль распределения интенсивности в обратном пространстве вдоль направления $[11\bar{1}]$ проведенный через не зеркальный Брэгговский рефлекс (111) для массивов островков Co и Ni с ориентацией (001) полученных по двухстадийной методике. Волновой вектор Q нормирован на длину вектора обратного пространства $[11\bar{1}]$ б) Профиль распределения интенсивности тяжей проходящих через рефлекс (111) вдоль направления $[11\bar{1}]$ (красная и синяя кривые). Приведена соответствующая подгонка скорости спада профиля интенсивности степенной зависимостью ΔQ^{-N} . Волновой вектор (Q), нормирован на длину вектора $[11\bar{1}]$.

Для того чтобы отличить уширение связанное с форм фактором островка от уширения связанного с присутствием дефектов упаковки для островков Ni выращенных на поверхности $\text{CaF}_2(111)/\text{Si}$ были построены профили распределения интегральной интенсивности тяжей проходящих через не зеркального Брэгговского рефлекса $(1\bar{1}1)$ вдоль направлений $[1\bar{1}1]$ и $[\bar{1}11]$. Тяж в направлении $[1\bar{1}1]$ является радиальным, то есть он не может быть чувствительным к присутствию дефектов упаковки в направлении $[1\bar{1}1]$, так как он параллелен этому направлению упаковки. Тяж в направлении $[\bar{1}11]$ не является радиальным, и поэтому, должен быть чувствителен к дефектам упаковки. При анализе распределения интенсивности вдоль этой пары тяжей не наблюдается существенных отличий, из чего следует, что для наностроек Ni образование дефектов упаковки не существенно. Другими словами область когерентности (бездефектный объем) островков Ni практически совпадает с их размером. Некоторой загадкой остается причина существования столь протяженных тяжей вдоль направлений $\langle 111 \rangle$ на картинах ДБЭ, например, на нормальной проекции на Рис. 76 а), аналогичным наблюдаемым для Co, однако судя по всему для того чтобы объяснить их существование нельзя ограничиваться кинематической теорией, применимой для рентгеновской дифракции.

Полуширина Брэгговских рефлексов {111} основной фазы и рефлекса {002} двойниковой фазы соответствует, области когерентности размером порядка 18 нм. Таким образом, минимальный бездефектный объем составляет порядка 2/3 от объема отдельного островка. То есть в среднем в одном островке образуется один дефект упаковки, скорее всего образующийся при коалесценции соседних островков растущих не в фазе, или являющихся двойниками. По этой причине фасеточные тяжи со степенной зависимостью $I \sim \Delta Q^{-N}$, где N слегка превышает 2, могут наблюдаться не только в радиальных, но и во всех остальных направлениях, определяемых огранкой. Это сильно отличается от исследованных нами ранее высокотемпературных островков Co / CaF_2 , в которых большое количество дефектов упаковки размещалось внутри одной частицы, приводя к тому появлению тяжей, природа которых, определяется

наличием дефектов упаковки, по своей длине и интенсивности заметно превышающих длину фасеточных тяжей.

3.5 Основные результаты исследования процессов роста и структуры массивов наночастиц Co и Ni

В проведенном исследовании были изучены особенности и закономерности процессов роста ферромагнитных металлов кобальта и никеля на поверхности буферных слоев CaF_2 с различной ориентацией (111); (110); (001) на подложках Si. Разработана методика роста бездефектного, гладкого буферного слоя CaF_2 (111) повторяющего vicinalные ступени подложки Si. Продемонстрирована двухстадийная методика роста буферных слоев $\text{CaF}_2/\text{Si}(001)$ с ориентацией (001) с контролируемым параметром шероховатости. Оптимизация методов роста анизотропного, гофрированного буферного слоя $\text{CaF}_2(110)/\text{Si}(001)$, позволила получать буферные слои $\text{CaF}_2(110)$ с заданным периодом между гофраами (10-50 нм).

В работе впервые были получены упорядоченные массивы эпитаксиальных наночастиц (наноразмерных островков) кобальта и никеля на поверхностях CaF_2 (111), (110) и (001). Показано, что процесс роста носит островковый характер. Для того, чтобы получить полное представление о процессах роста, и изучить основные закономерности необходимые для изготовления массивов магнитных наночастиц с заданными параметрами была подготовлена серия образцов в максимально возможном диапазоне ростовых параметров: при температурах от комнатной до 600 °C, экспозициях от 0.1 до 50 нм и скоростях роста от 0.05 до 0.5 нм/мин. Анализируя зависимость высоты островков от экспозиции, были выделены два основных режима роста: за счет прямого попадания адатомов Co на уже зародившиеся островки Co при высоких температурах и за счет поверхностной диффузии адатомов по поверхности CaF_2 при низких температурах. Продемонстрирована применимость кинетической модели описывающей зарождение островков из перенапряженного смачивающего слоя по механизму Странского-Крастанова, разработанной ранее группой В.Г. Дубровского [314], для описания ростовых процессов Co на CaF_2 , то есть при осуществлении механизма роста Вольмера-Вебера.

Совместное использование методов рентгеноструктурного анализа и ДБЭ (*in-situ*), дополненных возможностью восстановления трехмерных карт распределения интенсивности в обратном пространстве позволило подробно исследовать кристаллическую структуру островков Co и Ni. Было установлено, что для островков кобальта, выращенных на CaF_2 , наблюдается стабилизация ГЦК фазы, метастабильной при нормальных условиях для объемных кристаллов. Установлено, что ориентация решетки эпитаксиальных массивов наночастиц Co и Ni однозначно задается ориентацией буферного слоя CaF_2 . Эпитаксиальная стабилизация и ориентация ГЦК решетки металлов осуществляется за счет соответствия постоянных решеток металла (Co или Ni) и фторида в соотношении 3 к 2. Значение постоянной решетки совпадает со значениями, наблюдаемыми при нормальных условиях для ГЦК фаз Co и Ni, что свидетельствует о том, что в решетке растущих островков, отсутствуют напряжения. Анализ формы Брэгговских рефлексов позволил получить информацию не только о форме частиц, но и о существовании в островках Co большого числа дефектов упаковки, связанных с существованием в объеме одного островка включений ГПУ, и ГЦК фазы двойникования. Было установлено, что наночастицы Ni, хотя и имеют схожие размеры и форму, однако проявляют существенное отличие в своей кристаллической

структуре. В сравнении с Co число дефектов упаковки в частицах Ni имеет на порядок более низкую плотность, кроме того в них никогда не образуются дефектов связанных с образованием ГПУ фазы. Анализ размера, формы, расположения и плотности массивов частиц был выполнен при помощи совместного использования методов микроскопии: АСМ, СЭМ или ПЭМ, и был дополнен интегральной оценкой осуществленной методами, основанными на рассеянии рентгеновского излучения – СПМУРР (GISAXS) и анализа формы Брэгговских рефлексов при дифракции рентгеновского излучения в геометрии скользящего падения. Было установлено, что огранка частиц происходит за счет кристаллографических плоскостей типа $\{111\}$ и $\{100\}$.

Разработанная двухстадийная технология роста с использованием низкотемпературной затравки, позволяет существенно повысить кристаллическое качество эпитаксиальных наночастиц Co и Ni, и уменьшить число дефектов упаковки, связанных с двойникованием, некогерентной коалесценцией или перестроением растущего островка в ГПУ фазу. Использование двухстадийной методики также позволяет контролировать поверхностную плотность и осуществлять рост островков лишь на местах предпочтительной нуклеации. Это позволяет получать массивы частиц с заданными параметрами – плотностью и размером в диапазоне от 5 до 200 нм. Показано, что использование вицинальной поверхности CaF₂/Si позволяет получать самоупорядоченные линейные массивы островков, расположенных вдоль атомных ступеней поверхности. Полученные данные, о кристаллической структуре, плотности, размерах и форме эпитаксиальных наночастиц ферромагнитных металлов кобальта и никеля, являются существенными для понимания магнитных свойств и практического применения полученных массивов наночастиц.

Исходя из полученных результатов, можно сформулировать следующие положения, выносимые на защиту:

1. Механизм Вольмера-Вебера, реализующийся при молекулярно-лучевой эпитаксии кобальта и никеля на поверхности буферных слоев CaF₂ (111), (110) и (001) на подложках Si, приводит к образованию самоупорядоченных массивов наноразмерных островков. Зависимость поверхностной плотности и размеров островков Co и Ni от условий роста может быть описана с помощью кинетической модели нуклеации и роста. Нанесение низкотемпературного затравочного слоя позволяет уменьшить десорбцию на стадии роста основного высокотемпературного слоя, что делает возможным создание массивов эпитаксиальных наночастиц металлов с заданными размером и поверхностной плотностью.

2. Кристаллографическая ориентация Co и Ni строго задается ориентацией решетки буферного слоя, благодаря соответствию трех постоянных решетки металла двум постоянным решеткам фторида. В эпитаксиальных наночастицах кобальта стабилизируется метастабильная при нормальных условиях кубическая фаза. Вероятность дефектообразования, связанного с чередованием кубической и гексагональной упаковок, может быть существенно снижена путем выбора повышенной температуры роста (>500 °C).

Глава 4 Гетероструктуры на основе ферромагнитных кобальта и никеля и антиферромагнитного фторида марганца

4.1 Процессы формирования и структура эпитаксиальных слоев фторида марганца

4.1.1 Эпитаксиальные слои MnF_2 с ориентацией (111)

Первой задачей, поставленной при создании и исследовании гетероструктур ферромагнетик / антиферромагнетик (ФМ/АФМ) являлась разработка технологии получения антиферромагнитных слоев с контролируемой морфологией и известной структурой. Как уже было описано в разделе 1.2, при росте фторида марганца на кремнии во избежание химической реакции необходимо использование буферного слоя CaF_2 . В большинстве исследуемых структур подготовленных на подложках Si (111) использовался буферный слой CaF_2 выращенный при низкой температуре (200 °C), что позволило получить сплошной слой CaF_2 без дырок с минимальной толщиной (можно считать, что сплошной слой растет, начиная с 3 монослоев, 1 монослой CaF_2 в направлении (111) имеет толщину 3.16 Å). Применение диэлектрического слоя с минимальной толщиной необходимо для того чтобы уменьшить влияние эффектов, связанных с зарядкой образца при исследованиях морфологии поверхности методом сканирующей электронной микроскопии и изучении магнитных свойств методом XMCD. Также применялся атомно-гладкий слой CaF_2 , выращенный по двухстадийной методике, однако, большая толщина слоя увеличивала проблемы, связанные с зарядкой образца.

Исследование процессов роста и кристаллической структуры MnF_2 на поверхности буферных слоев CaF_2 с различной ориентацией было выполнено А. Кавеевым и его соавт. в работе [4], однако, как показали исследования выполненные в настоящей работе, полученная информация может быть существенно дополнена. На основе анализа картин ДБЭ авторами работы [153] было установлено, что при росте MnF_2 на поверхности буферных слоев $CaF_2(111)$ на Si(111) при экспозициях менее 3 монослоев (порядка 0.9 нм) наблюдается послойный рост MnF_2 (на картинах ДБЭ наблюдаются соответствующие осцилляции интенсивности рефлекса) с эпитаксиально стабилизированной кубической структурой. Также было установлено, что при дальнейшем увеличении экспозиции [4,152,161] реализуется островковый характер роста и наблюдается стабилизация орторомбической фазы MnF_2 типа $\alpha-PbO_2$, отличной от стабильной для объемного материала структуры типа рутила. Слой MnF_2 при этом сохраняет ориентацию (111) буферного слоя CaF_2 и подложки. На первом этапе исследований, для того чтобы получить сплошную поверхность, MnF_2 выращивался при температуре подложки 100 °C. Низкая ростовая температура способствует зарождению большого числа островков малого размера и их последующей коалесценции с образованием сплошного слоя уже на начальных этапах роста. Экспозиция, то есть толщина слоя, при этом составляла от 2 до 20 нм, скорость роста устанавливалась на уровне порядка 1 нм/мин. Как видно из АСМ изображения поверхности слоя MnF_2 толщиной 20 нм, представленного на Рис. 81 а), выращенный при таких параметрах слой образован слившимися между собой островками прямоугольной формы. Островки удлинены вдоль каждого из трех направлений типа $\langle 110 \rangle$ буферного слоя CaF_2 , их примерная длина, составляет порядка 50 нм, а ширина менее 10 нм. Хотя слой MnF_2 и не является атомно-гладким, он обладает низкой шероховатостью, так среднеквадратичная шероховатость

поверхности составляет 0.3 нм. На Рис. 81 б) представлена картина ДБЭ от слоя MnF_2 , снятая при падении пучка электронов вдоль направления $Si [1\bar{1}0]$. Набор из нескольких размытых дифракционных рефлексов может быть идентифицирован, как принадлежащий орторомбической решетке MnF_2 , плоскость (111) которой параллельна плоскости (111) подложки, а ось $[1\bar{1}0]$ ориентирована параллельно направлению $[1\bar{1}0]$ $Si (CaF_2)$. Наблюдаемое уширение рефлексов ДБЭ соответствует латеральному размеру кристаллографического домена порядка 2 нм. Более подробный анализ доменной структуры слоя MnF_2 был выполнен методом рентгеноструктурного анализа и представлен в подразделе 4.1.3.

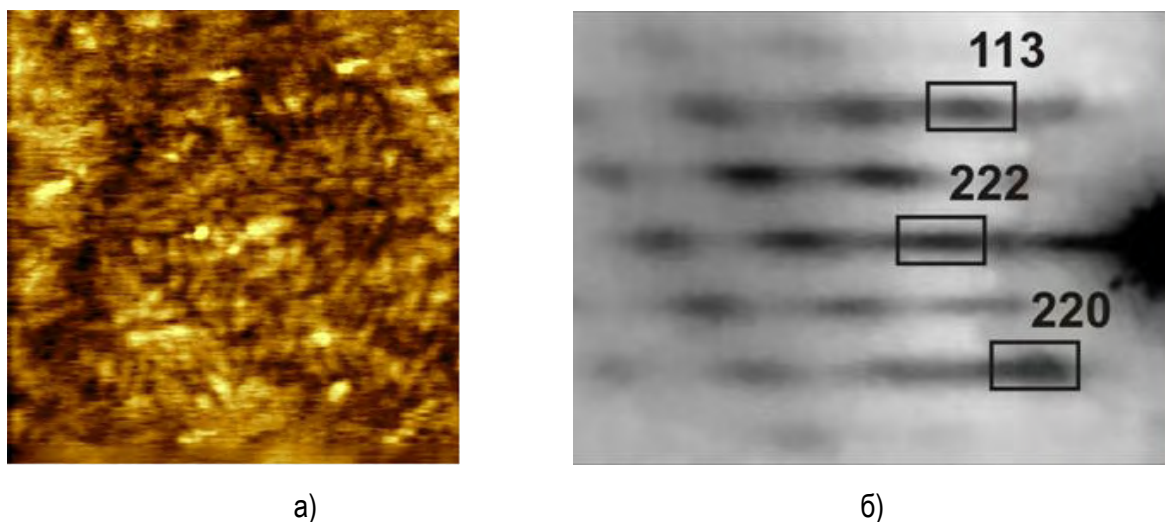


Рис. 81 а) АСМ изображение эпитаксиального слоя MnF_2 . Масштаб (x:y:z): 510x510x2нм Величина среднеквадратичной шероховатости $\sigma=0.27$ нм б) картина ДБЭ от соответствующего слоя MnF_2 снятая в азимуте $Si [1\bar{1}0]$

Для того чтобы получить интегральную информацию о шероховатости поверхности слоя MnF_2 один из образцов был исследован методом рентгеновской рефлектометрии. Описание метода и экспериментальной установки, представлено в подразделе 2.2.5. На Рис. 82 представлены как экспериментальные, так и модельные кривые.

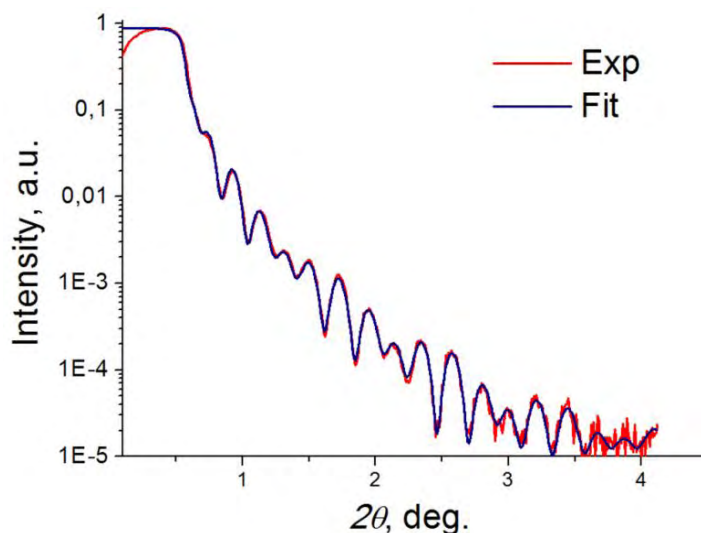


Рис. 82 Экспериментальная (красная) и расчетная (синяя) кривые рентгеновской рефлектометрии гетероструктуры $MnF_2/CaF_2/Si(111)$

В Табл. 4 приведены параметры, использовавшиеся при подгонке кривых рентгеновской рефлектометрии. Видно, что слой MnF_2 обладает низкой шероховатостью 0.67 ± 0.18 нм.

Табл. 4 Параметры использовавшиеся при подгонке кривых рентгеновской рефлектометрии.

Слои гетероструктуры (сверху – вниз)	Толщина слоя [nm]	Среднеквадратичная шероховатость границы раздела σ , [nm]	Плотность материала образующего слой ρ , [г/см ³]
MnF ₂	1±1	0.67±0.18	3.6±0.9
MnF ₂	29±1	0	3.89 (табл. значение)
CaF ₂	10.6±0.2	0.3±0.4!	Градиент (снизу- вверх) 3.06±0.04 ÷ 3.22±0.04
Подложка Si		0.3 (согласно разориентации)	2.33 (табл. значение)

На Рис. 83 представлено предположительное схематическое изображение одной из плоскостей типа {111} орторомбической фазы типа α -PbO₂ MnF₂. Так как MnF₂ в значительной степени является ионным соединением, возможная поверхностная реконструкция не учитывается. Видно, что на поверхности присутствует равное число антипараллельных магнитных моментов Mn²⁺, что говорит о том, что магнитный момент поверхности MnF₂ (111) скорее всего, является скомпенсированными. А значит, значительную роль в интерфейсных магнитных эффектах будут играть дефекты и другие неоднородности поверхности, например, границы между островками, образующими слой MnF₂. Следует отметить, что магнитные моменты Mn не лежат в плоскости, а ориентированы под углом ~35° к поверхности.

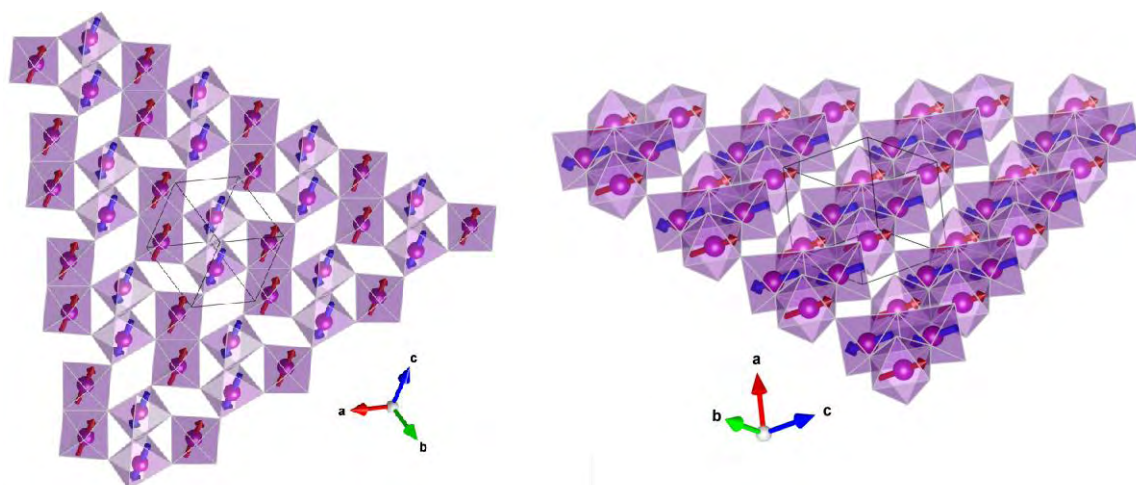


Рис. 83 Схематическое изображение плоскости (111) орторомбической фазы типа α -PbO₂ MnF₂. Октаэдрами обозначено окружение Mn²⁺ ионами F. Синими и красными стрелками обозначены направления магнитных моментов Mn²⁺.

4.1.2 Двухстадийная методика выращивания MnF₂

С точки зрения исследования интерфейсных эффектов в гетероструктурах ФМ / АФМ представляет интерес создание слоев MnF₂ с различной морфологией поверхности. Увеличение ростовой температуры (≥ 200 -300 °C) ведет как к увеличению размера островков образующих слой MnF₂, так и к существенному уменьшению плотности зарождения, и, как следствие, увеличению расстояния между ними, в результате чего слой АФМ перестает быть сплошным, что не желательно. Основной причиной является то, что подвижность адсорбированных молекул MnF₂ по поверхности CaF₂, выше, чем по

поверхности MnF_2 . В связи с этим в настоящей работе была предложена двухстадийная методика роста с использованием низкотемпературного затравочного слоя толщиной 1 нм, выращенного при 100 °С, равномерно закрывающего всю поверхность CaF_2 . Дальнейший рост MnF_2 происходит при повышенной температуре. Как показали ростовые эксперименты, при эпитаксии MnF_2 поднимать температуру подложки выше 400 °С не желательно, так как при этом слой АФМ также перестает быть сплошным, что может быть связано с отжигом затравочного слоя. При более высоких температурах происходит существенная перестройка картин ДБЭ, что может свидетельствовать о возможной химической реакции.

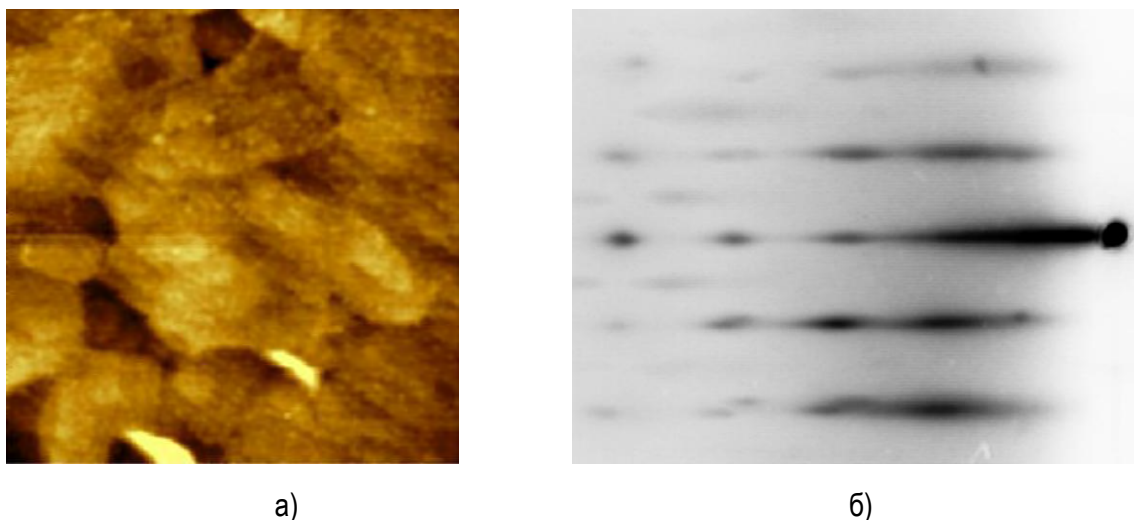


Рис. 84 а) АСМ изображение эпитаксиального слоя MnF_2 выращенного по двухстадийной методике. Масштаб (x:y:z): 510x510x5нм б) картина ДБЭ от соответствующего слоя MnF_2 снятая в азимуте $\text{Si} [11\bar{2}]$

На Рис. 84 а) представлено АСМ изображение поверхности слоя MnF_2 толщиной 40 нм, выращенного по двухстадийной методике при температуре 350 °С с использованием затравки толщиной 1 нм, выращенной при 100 °С. Как видно на Рис. 84 а), слой является сплошным – при толщине слоя в 20 нм перепад высот составляет всего 5 нм, а островки, которыми образован слой MnF_2 имеют на порядок более крупные размеры (~100-200 нм), чем те, которые показаны на Рис. 81 а). На полученном изображении АСМ структуры поверхности островков не разрешается и выглядит более гладкой. Общая шероховатость поверхности слоя в сравнении со слоем, выращенным при 100 °С возрастает, что связано с большим перепадом высот между островками, образующими слой MnF_2 .

На Рис. 84 б) представлена картина ДБЭ от слоя MnF_2 , снятая при падении пучка электронов вдоль направления $\text{Si} [11\bar{2}]$. В сравнении с картиной ДБЭ от низкотемпературного образца, представленной на Рис. 81 б), наблюдаются более узкие рефлекссы, вытянутые в тяжи, свидетельствующие о гладкости поверхности отдельных островков, образующих двухстадийный слой MnF_2 . Таким образом, было показано, что использование двухстадийной метода роста позволяет создавать сплошные и гладкие слои MnF_2 с контролируемым масштабом рельефа поверхности.

4.1.3 Рентгеноструктурный анализ $\text{MnF}_2(111)$

Для рентгеноструктурного анализа эпитаксиальных слоев MnF_2 на поверхности $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ была выбрана пара образцов, в которых слой MnF_2 был выращен как по одностадийной, так и по двухстадийной методике, с использованием двух различных типов буферного слоя CaF_2 . Рентгеноструктурные исследования с использованием синхротронного излучения были выполнены на станции BL3A

синхротрона Photon Factory (г. Цукуба, Япония). Измерения проводились в геометрии скользящего падения при фиксированном угле падения, равном 5° , при помощи точечного детектора. Ниже представлены структурные формулы исследуемых образцов:

- a) MnF_2 20 nm 100°C / CaF_2 10 ML 200°C / $\text{Si}(111)$
- b) MnF_2 40 nm 350°C / MnF_2 1 nm 100°C / CaF_2 30 ML 770°C / CaF_2 3 ML 250°C / $\text{Si}(111)$

В ходе оптимизации дифракционных рефлексов MnF_2 (110) и (221) в рентгеновских измерениях оказалось, что рефлексы зеркально расщеплены относительно зоны $[1\bar{1}0]$ CaF_2 (Si) – см. профиль интенсивности в области рефлекса (110) в направлении $[1\bar{1}0]$, перпендикулярном плоскости зоны Si на Рис. 85.

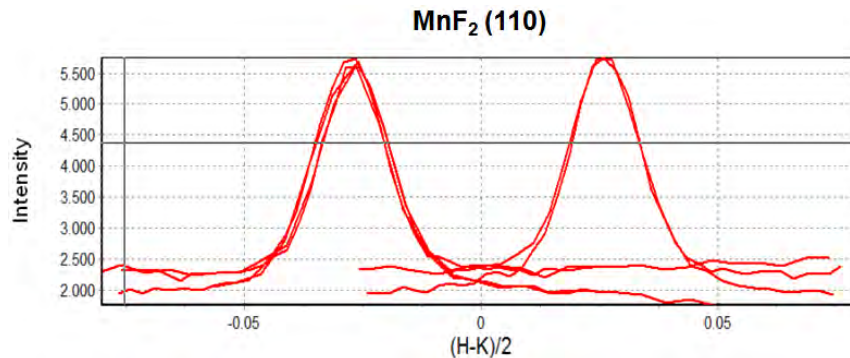


Рис. 85 Профиль распределения интенсивности в области дифракционного рефлекса MnF_2 (110) в направлении перпендикулярном плоскости зоны Si $[1\bar{1}0]$, то есть в зависимости от $(h-k)/2$, при выполнении условия $l = \text{const}$.

Так как решетка орторомбической фазы MnF_2 является низкосимметричной можно ожидать появления большого числа кристаллографических доменов. Плоскости $\{1\bar{1}0\}$ решетки CaF_2 (Si) являются плоскостями зеркальной симметрии, поэтому появление пары симметрично расположенных рефлексов (110) можно объяснить сосуществованием в слое MnF_2 пары доменов, решетка которых зеркально отражена друг относительно друга относительно плоскости $(1\bar{1}0)$ решетки буферного слоя. В отличие от плоскости (111) CaF_2 или Si обладающей осью симметрии третьего порядка C_3 , плоскость (111) ромбической фазы MnF_2 не обладает осевой симметрией, что в принципе должно приводить к появлению еще двух пар ориентационных доменов MnF_2 отраженных относительно плоскостей Si $(10\bar{1})$ и $(01\bar{1})$.

Для того чтобы получить информацию об общем количестве доменов MnF_2 был измерен так называемый φ -скан. Дифрактометр был настроен на один из рефлексов MnF_2 (110), после чего образец вращался вокруг нормали к поверхности (ось φ) на 360° . На полученном φ -скане, представленном на Рис. 86 а) были обнаружены 12 максимумов, предположительно соответствующих рефлексам (110) от 12 различных ориентационных доменов. Для того чтобы быть уверенными в том что положение наблюдаемых максимумов соответствует положению соответствующих дифракционных рефлексов, положение каждого из пиков было дополнительно оптимизировано. Помимо уже объясненных трех “пар” рефлексов (110), с углом между рефlekсами образующими “пару” в 5.9° , и расположенных под 120° друг к другу на φ -скане наблюдает аналогичная группа рефлексов, значительно меньшей интенсивности, сдвинутая на 60 градусов. Появление этих рефлексов можно объяснить двойникованием решетки MnF_2 относительно плоскости (111), то есть разворотом решетки MnF_2 на 180° вокруг направления $[111]$.

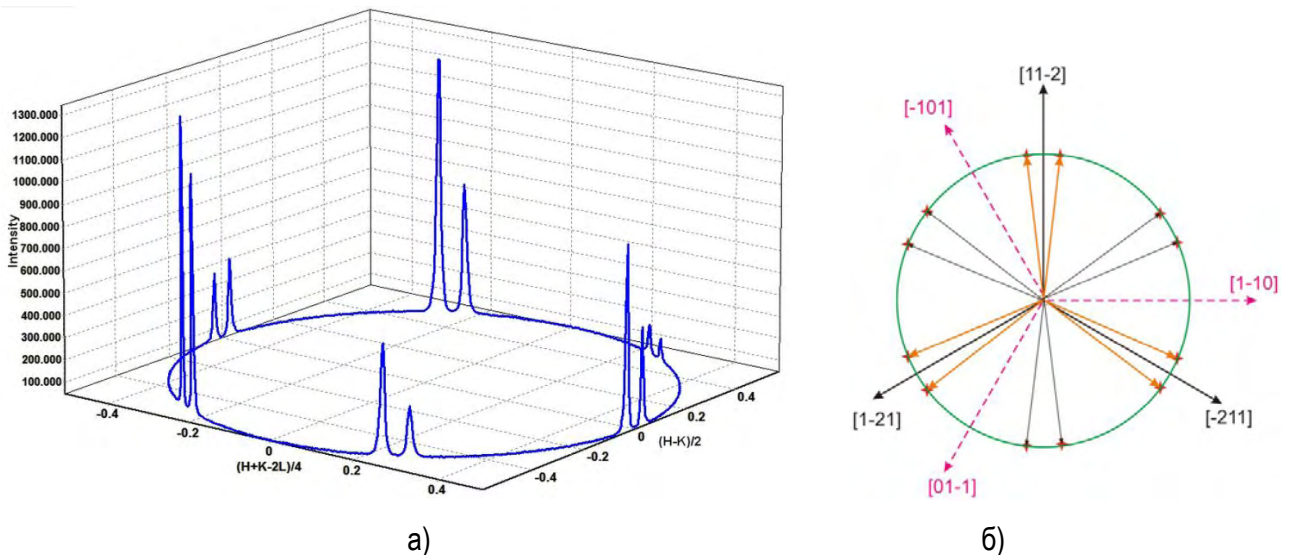


Рис. 86 а) φ -скан в области рефлекса MnF_2 (110) б) Расположение 12 ориентационных доменов эпитаксиального слоя MnF_2 (111) относительно направлений решетки буферного слоя и подложки, крестами обозначено положение рефлексов MnF_2 (110)

В силу того что решетка MnF_2 является ромбической, направление $[111]$ MnF_2 не является нормалью к плоскости (111) пленки и не параллельно направлению $[111]$ буферного слоя и подложки. В связи с этим расчетное положение максимума рефлекса (222) для любого из доменов должно смещаться относительно зеркального тяжа (на 0.017 единиц вектора обратной решетки Si), однако ввиду малости расщепления двенадцать пиков сливаются в один и рефлексы не разрешаются – см. Рис. 87 а) б). В результате этого в области рефлекса MnF_2 (222) наблюдается широкий максимум интенсивности, выглядящий как один зеркальный рефлекс.

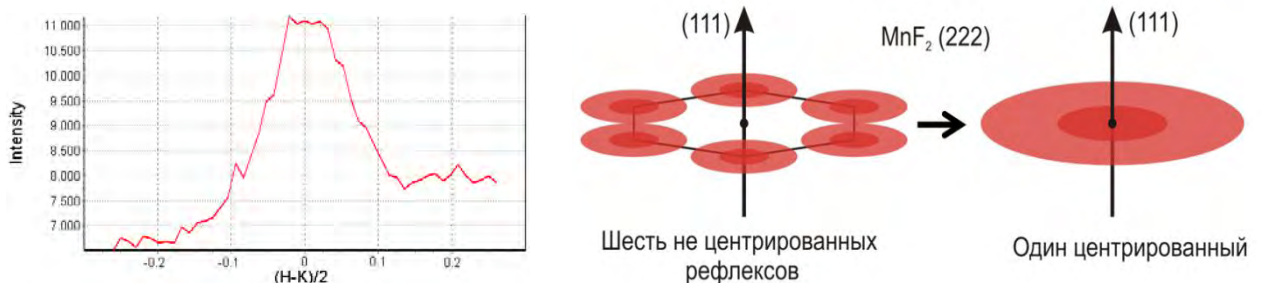


Рис. 87 а) Профиль распределения интенсивности в области дифракционного рефлекса MnF_2 (222) в направлении перпендикулярном плоскости зоны Si $[1\bar{1}0]$, б) Уширение Брэгговского пика (222) связанное с многодоменной структурой MnF_2 .

Таким образом, было установлено, что ориентация плоскости эпитаксиального слоя MnF_2 (111) задается ориентацией буферного слоя CaF_2 на Si (111). Слой MnF_2 (111) в свою очередь образован 12 структурными доменами: тремя парами доменов, направление $[1\bar{1}0]$ решетки которых совпадает с направлениями решетки буферного слоя типа $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ и отраженных относительно плоскостей типа $\{1\bar{1}0\}$, а также их двойниками, развернутыми на 180° вокруг направления $[111]$. Оси антиферромагнитного упорядочения (ось c) ориентационных доменов MnF_2 направлены под углом в 35° к поверхности (111) и ориентированы вдоль направлений подложки Si типа $\langle 11\bar{2} \rangle$ с разориентацией в $\pm 2.95^\circ$ (см. Рис. 86 б)).

Для того чтобы точно определить параметры кристаллической решетки MnF_2 были измерены положения семи Брэгговских рефлексов от одного из ориентационных доменов, включая симметричные,

по которым методом градиентного спуска, подгонялись постоянные решетки и углы между векторами **a**, **b** и **c**. Как показали результаты исследований образцы, выращенные как по одностадийной, так по двухстадийной методике, не зависимо от типа буферного слоя CaF_2 показывают между собой хорошее соответствие результатов. Было установлено, что значения углов и постоянных решетки эпитаксиальных слоев MnF_2 на $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$, существенно отличаются от табличных значений. Измеренные и табличные значения приведены в Табл. 5.

Табл. 5 Параметры кристаллической структуры эпитаксиальных слоев MnF_2 .

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]
$\text{MnF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$	5.043	5.776	5.212	88.573	91.005	90.429
$\alpha\text{-PbO}_2$ фаза MnF_2 согласно [154,155]	4.960	5.798	5.362	90	90	90

4.1.4 Процессы формирования и кристаллическая структура эпитаксиальных слоев MnF_2 с ориентацией (100)

При исследовании интерфейсных явлений в гетероструктурах ферромагнетик / антиферромагнетик (ФМ/АФМ) помимо контроля морфологии поверхности, также важной задачей является получение антиферромагнитных слоев с различной кристаллографической ориентацией слоев. С этой целью, помимо буферного слоя $\text{CaF}_2(111)$ для роста MnF_2 также использовались буферные слои $\text{CaF}_2(001)/\text{Si}(001)$: выращенные по одностадийной и двухстадийной методике. Одностадийный буфер представляет собой 30 нм CaF_2 , выращенных на Si при температуре 300 °С. При двухстадийной ростовой методике низкотемпературный слой фторида кальция, стабилизирующий ориентацию (001) поверхности CaF_2 , использовался в качестве затравочного слоя, поверх которого наносилось 20 нм CaF_2 , но уже при 600 °С. Параметры, технология и свойства буферных слоев CaF_2 описаны в разделе 3.1.

Для того, чтобы получить слои АФМ с различной морфологией поверхности, при росте MnF_2 использовалась технология, аналогичная разработанной при исследовании слоев $\text{MnF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$. Применялась одностадийная методика роста при низкой температуре (100 °С) подложки, и двухстадийная методика роста с использованием низкотемпературного затравочного слоя толщиной 1 нм, выращенного при 100 °С. На Рис. 88 а) и б) в одном масштабе приведены АСМ изображения морфологии поверхности слоев MnF_2 выращенных по одно- и двухстадийной методике. Как видно из рисунков, оба полученных слоя являются сплошными и образованы коалесцировавшими островками. Однако, островки образующие поверхность MnF_2 , выращенного по двухстадийной методике, на Рис. 88 б) имеют на порядок более крупные размеры (~100-200 нм) по сравнению с островками на Рис. 88 а). На полученном изображении АСМ структура поверхности островков не разрешается и кажется атомно-гладкой. Общая шероховатость поверхности слоя в сравнении со слоем, выращенным при 100 °С, возрастает, что связано с большим перепадом высот между островками, образующими слой MnF_2 , аналогично случаю эпитаксиальных слоев $\text{MnF}_2(111)$.

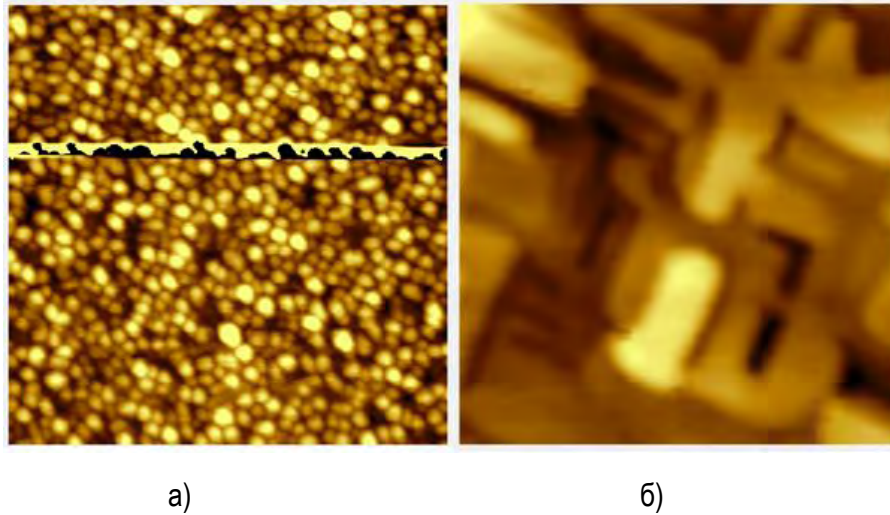


Рис. 88 а) АСМ изображение эпитаксиального слоя MnF_2 выращенного при $T=100\text{ }^\circ\text{C}$; перепад высот составляет 5 нм б) АСМ изображение эпитаксиального слоя MnF_2 выращенного по двухстадийной методике; перепад высот составляет 15 нм. Масштаб (x:y): 510x510 нм

Как оказалось, параметры слоя MnF_2 , выращенного на поверхности $CaF_2(001)/Si(001)$ зависят от ростовой технологии, используемой при подготовке буферного слоя CaF_2 – см. подраздел 3.1 стр. 67. На Рис. 89 представлены АСМ изображения морфологии поверхности слоев MnF_2 , выращенных при $300\text{ }^\circ\text{C}$ с использованием затравочного слоя (1 нм при $100\text{ }^\circ\text{C}$) на различных типах буферного слоя $CaF_2(001)/Si(001)$, подготовленного по одностадийной и двухстадийной методике. На АСМ изображении поверхности слоя MnF_2 , выращенного на двухстадийном буфере CaF_2 (Рис. 89 б), хорошо различимы островки, вытянутые вдоль двух перпендикулярных, выделенных направлений, совпадающих с направлениями $[110]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]$ подложки Si. В свою очередь, на поверхности слоя MnF_2 , выращенного на одностадийном буфере не наблюдается выделенных направлений (Рис. 89 а), и наблюдается большой перепад высот между островками.

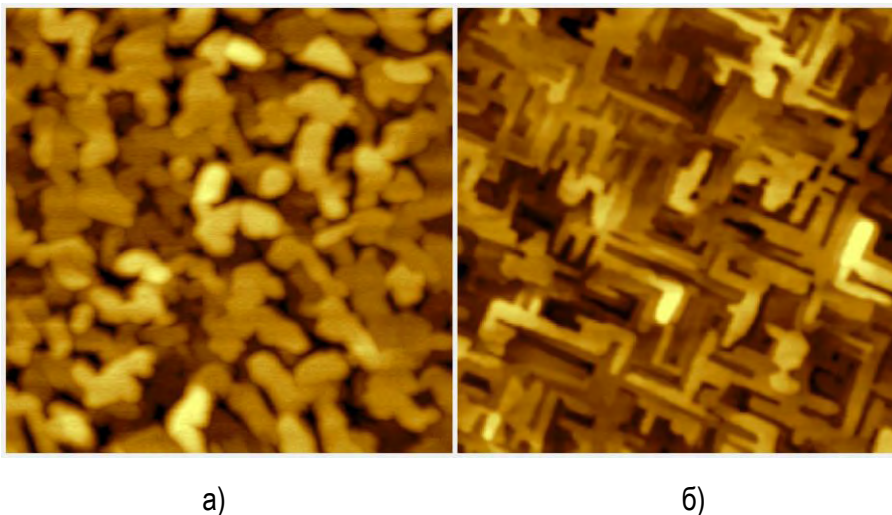


Рис. 89 АСМ изображение поверхности слоя MnF_2 , выращенного на а) одностадийном и б) двухстадийном буфере $CaF_2(001)/Si(001)$. Масштаб (x:y): 1500x1500 нм, перепад высот составляет 45 и 20 нм соответственно.

Для того чтобы получить подробную информацию, об эпитаксиальных соотношениях, исследовать доменную структуру и определить постоянных решетки слоя MnF_2 были применены методы ДБЭ и выполнены рентгеноструктурные исследования с использованием синхротронного излучения (станция BL3A синхротрона Photon Factory). Измерения проводились для слоев MnF_2 толщиной 40 нм,

подготовленных по двухстадийной методике при температуре 300 °С на двух различных типах буферного слоя $\text{CaF}_2(001)/\text{Si}(001)$.

По серии картин ДБЭ по углу падения, было восстановлено соответствующее трехмерное распределение интенсивности в некоторой области вокруг исследуемой зоны обратного пространства (подробнее о методе см. раздел 3.2.3 и описание экспериментальных методик). На Рис. 90 представлена фронтальная проекция и ортогональные к ней проекции в направлении нормали к поверхности, аналогичные картинам дифракции медленных электронов (LEED) для двух различных типов буферного слоя. Фронтальные проекции для обоих типов буфера выглядят идентично, поэтому представлена лишь одна из них (Рис. 90 а). Симметрия и распределение интенсивности на полученных фронтальных проекциях позволяет предположить, что они соответствуют зоне $[01\bar{1}]$ орторомбической фазы MnF_2 , при этом направление $[100]$ решетки MnF_2 (ось $a=4.95 \text{ \AA}$) перпендикулярно плоскости подложки, а направление $[011]$ решетки MnF_2 параллельно направлению $[110]$ буферного слоя.

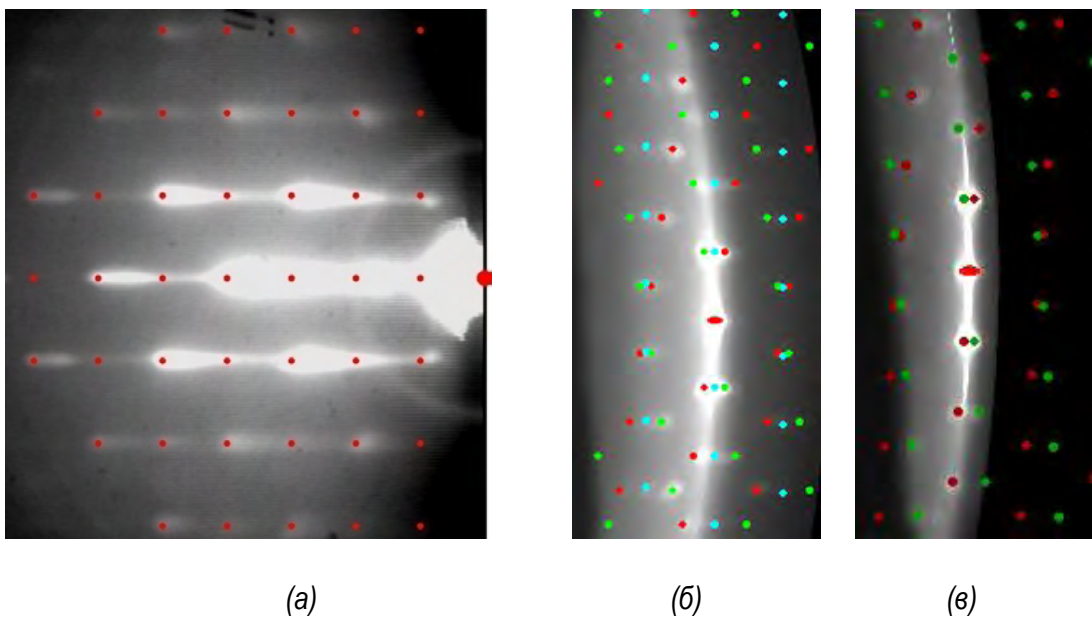


Рис. 90 Восстановленные по серии картин ДБЭ проекции распределения интенсивности в обратном пространстве: а) фронтальная проекция в направлении падения пучка электронов – $\text{Si}[1\bar{1}0]$ (одинакова для обоих образцов); б) Проекция в направлении нормали к поверхности образца построенная для образца с двухстадийным буфером CaF_2 ; в) аналогичная проекция для образца с одностадийным буфером CaF_2 ;

Это предположение, однако, допускает некоторую неопределенность, так как малые развороты решетки на угол $\Delta\theta$ по оси, совпадающей с нормалью к поверхности, в связи с большим размером узлов обратного пространства и, как следствие, широкими наблюдаемыми рефлексами, не могут существенно повлиять на наблюдаемую картину дифракции, вводя лишь малые искажения порядка $1-\cos(\Delta\theta)\approx 0$. Для того чтобы получить точную информацию об ориентации решетки, полезным может оказаться изучение проекций распределения интенсивности в обратном пространстве, в направлении нормали к поверхности, Рис. 90 б) и в). Неожиданным результатом, является то, что на построенных проекциях наблюдаются несколько групп рефлексов, выстроенных в ряды, непараллельные между собой. На Рис. 90 б) и в) соответствующие группы отмечены точками различного цвета. Интересно отметить, что для слоев MnF_2 , выращенных на двухстадийном и одностадийном буфере, наблюдается разное число рядов. Для образца, выращенного на двухстадийном буфере CaF_2 , положение рефлексов наблюдаемых на нормальной проекции может быть подогнано из условия, что направление решетки MnF_2 $[011]$ параллельно направлению типа $\langle 110 \rangle$ решетки буферного слоя. Так как решетка MnF_2 предположительно

является орторомбической, принимая во внимание преобразования симметрии, характерные для поверхности $\text{CaF}_2(001)$, а именно поворот на 90° вокруг оси $[001]$ и зеркальное отражение относительно плоскостей типа $\{110\}$, можно сделать вывод о возможности появления четырех ориентационных доменов MnF_2 . Домены MnF_2 при этом ориентируются на интерфейсе так, что диагональ элементарной ячейки орторомбической решетки ($a \neq b \neq c$) MnF_2 оказывается параллельной одной из эквивалентных диагоналей элементарной ячейки кубической решетки ($a=b=c$) CaF_2 .

На Рис. 91 а) схематически представлены возможные способы согласования решетки слоя $\text{MnF}_2(100)$ с решеткой двухстадийного буферного слоя $\text{CaF}_2(001)$. Кристаллическая решетка одной из пар доменов MnF_2 , будет ориентирована так, что для них положение зоны $[011]$ MnF_2 будет совпадать с положением зоны $[110]$ CaF_2 , в то время как положение зоны $[01\bar{1}]$ MnF_2 окажется развернутым вокруг нормали на $\pm 4^\circ$ относительно зоны $[1\bar{1}0]$ CaF_2 . Вторая пара доменов MnF_2 , будет напротив ориентирована, так, что положение зоны $[01\bar{1}]$ будет совпадать с зоной $[1\bar{1}0]$ CaF_2 , а положение зоны $[011]$ MnF_2 будет развернуто вокруг нормали относительно зоны $[110]$ CaF_2 на те же $\pm 4^\circ$. Это рассуждение, объясняет, почему на нормальных проекциях ДБЭ от четырех доменов видны три семейства рефлексов (положение рефлексов от пары доменов в азимуте $[1\bar{1}0]$ совпадает).

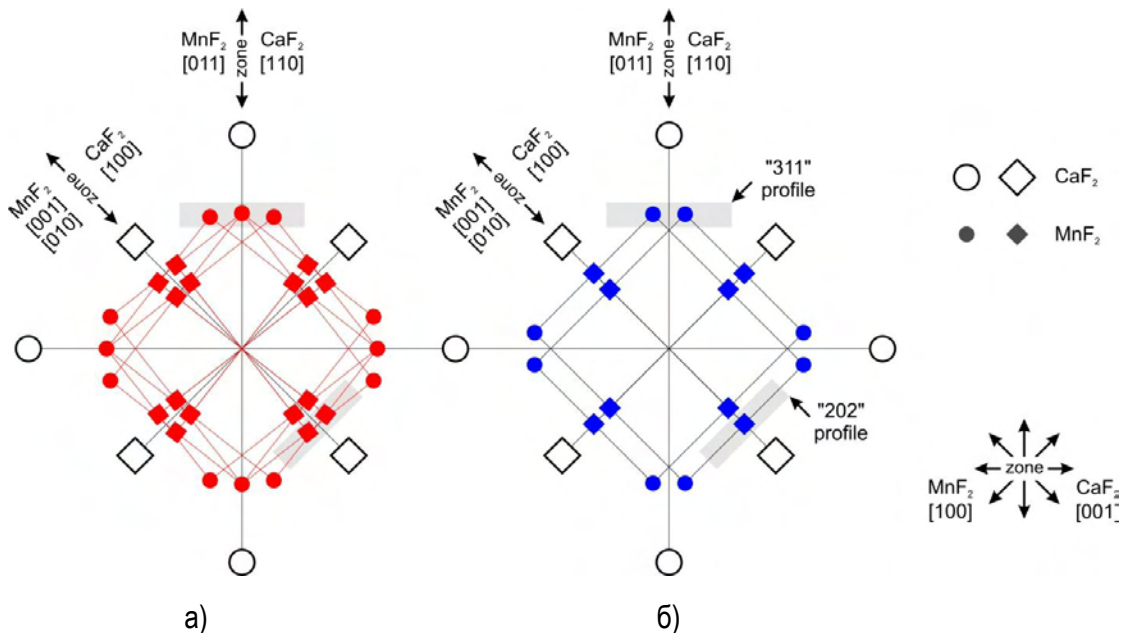


Рис. 91 Ориентация зон MnF_2 и CaF_2 при согласовании решеток CaF_2 и MnF_2 на интерфейсе образцов с а) двухстадийным и б) одностадийным буферным слоем $\text{CaF}_2(001)$. Для визуализации соответствующих зон помечены узлы обратного пространства $\{011\}$, $\{001\}$ и $\{010\}$

Для образца, выращенного на одностадийном буфере CaF_2 , вместо трех наблюдается лишь две группы рефлексов, а сам угол между непараллельными рядами рефлексов вдвое меньше (2° вместо 4°). Положение рефлексов можно объяснить из следующих соображений: ось $\text{MnF}_2 [001]$ ориентируется параллельно осям $[010]$ или $[100]$ буферного слоя. Вследствие орторомбической структуры положение зон MnF_2 типа $\langle 011 \rangle$ окажется развернутым вокруг нормали на $\pm 2^\circ$ относительно зоны $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ CaF_2 , в тоже время положение зон $\text{MnF}_2 [010]$ и $[001]$ совпадает с положением зон $[010]$ и $[100]$ буферного слоя. На Рис. 91 б) представлены возможные способы ориентации решетки слоя MnF_2 относительно CaF_2 в случае одностадийного буферного слоя $\text{CaF}_2(001)$. Домены MnF_2 при этом ориентируются на интерфейсе так, что одна из сторон (b или c) элементарной ячейки орторомбической решетки ($a \neq b \neq c$) MnF_2

оказывается параллельной одной из эквивалентных граней элементарной ячейки кубической решетки ($a=b=c$) CaF_2 , что приводит к существованию лишь двух ориентационных доменов.

Для того чтобы уточнить эпитаксиальные соотношения и получить точные значения постоянных решетки был выполнен рентгеноструктурные исследования. Ориентация решетки фторида марганца и количество ориентационных доменов было установлено из анализа формы и положения пиков MnF_2 (311) и (202), принадлежащих зонам $[1\bar{1}0]$ и $[010]$ соответственно.

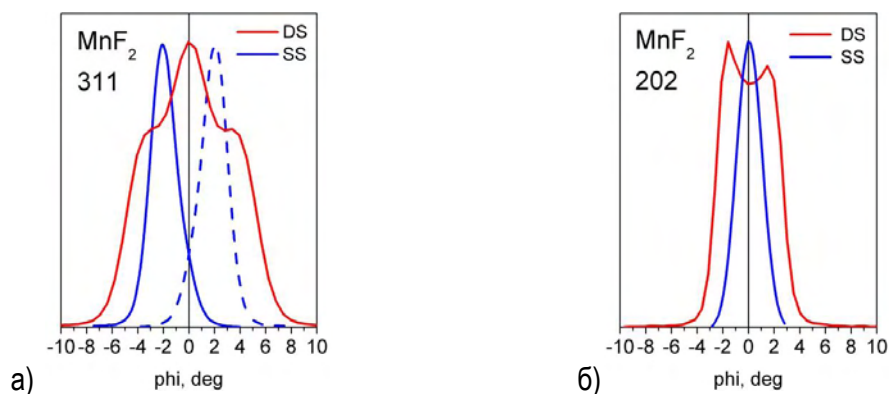


Рис. 92 ϕ -сканы распределения интенсивности вблизи рефлексов MnF_2 (311) и MnF_2 (202) для образцов с двухстадийным (DS) и одностадийным (SS) буфером CaF_2 (направления проведенных профилей распределения интенсивности отмечены на Рис. 91). Линейная шкала интенсивности.

На ϕ -скане рефлекса (311) (скан полученный при качании образца по оси вокруг нормали к поверхности, при установке остальных углов дифрактометра соответствующих рефлексу (311)) Рис. 92 а) для двухстадийного образца видны три пика: центральный находящийся в зоне $[110]$ CaF_2 , и два боковых отстоящих от него на $\pm 3.4^\circ$. Полученный профиль хорошо соотносится с результатами измерений ДБЭ. Тот факт, что центральный пик примерно вдвое интенсивнее боковых, подтверждает гипотезу о совпадении положения рефлексов от двух доменов (рис. 3-4). Кроме того, ориентация доменов хорошо подтверждается ϕ -сканами в области рефлекса MnF_2 (202), лежащего в зоне MnF_2 $[010]$. Ориентация полученных при ϕ -скане профилей интенсивности отмечена на Рис. 91 б), из схематического изображения видно, что наблюдаемое на ϕ -скане расщепление рефлекса (202) должно быть вдвое меньше, чем для рефлексов, лежащих в зоне MnF_2 $[01\bar{1}]$. ϕ -скан проведенный на 360° через рефлекс MnF_2 (311) (Рис. 93) подтверждает присутствие систем строенных рефлексов (311) повторяющихся каждые 90° , что подтверждает существование четырех ориентационных доменов.

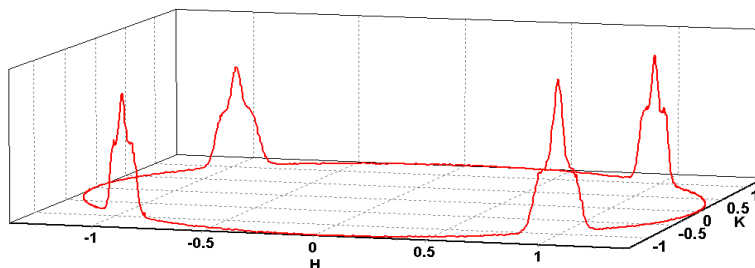


Рис. 93 ϕ -скан на 360° проведенный через рефлекс MnF_2 (311) для слоя подготовленного на двухстадийном буфере. Линейная шкала интенсивности.

Аналогичные профили интенсивности, то есть ϕ -сканы, были измерены и для слоев MnF_2 выращенных на одностадийном буфере. В области рефлекса (311) в этом случае наблюдается два максимума отстоящих на ± 2 , а рефлекс (202) не расщепляется, что также отлично согласуется с данными

ДБЭ. Наблюдаемое различие в эпитаксиальных соотношениях, может быть связано, как с морфологией поверхности буферного слоя CaF_2 , так и её атомной структурой – десорбцией F при высокой температуре роста.

По полученным данным о положении рефлексов методом минимизации среднеквадратичной невязки был произведен подгон постоянных решетки, полученные значения постоянные решетки составили: $a=4.966 \text{ \AA}$; $b=5.786 \text{ \AA}$; $c=5.369 \text{ \AA}$, что отличается от табличных значений. Не зависимо от типа буферного слоя CaF_2 (001) и различной системы кристаллических доменов в слое MnF_2 , постоянные решетки, полученные для слоев, подготовленных по однотипной двухстадийной технологии роста при одной и той же температуре, на поверхности одно- и двухстадийных буферных слоев в точности до погрешностей совпадают.

Табл. 6 Параметры кристаллической структуры эпитаксиальных слоев MnF_2 .

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]
$\text{MnF}_2(001)/\text{CaF}_2/\text{Si}(001)$ T=300 °C с затравкой	4.966	5.786	5.369	90	90	90
$\text{MnF}_2(001)/\text{CaF}_2/\text{Si}(001)$ T=100 °C	4.965	5.752	5.324	90	90	90
$\text{MnF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ Независимо от технологии	5.043	5.776	5.212	88.573	91.005	90.429
$\alpha\text{-PbO}_2$ фаза MnF_2 согласно [154,155]	4.960	5.798	5.362	90	90	90

Помимо образцов, в которых слой MnF_2 был подготовлен по двухстадийной методике, также был исследован слой MnF_2 выращенный при низкой температуре на одностадийном буфере CaF_2 . Доменная структура образца аналогична структуре высокотемпературного слоя MnF_2 выращенного на одностадийном буфере CaF_2 . Однако полученные значения постоянных решетки слоя MnF_2 отличаются: $a = 4.965 \text{ \AA}$; $b = 5.752 \text{ \AA}$; $c = 5.324 \text{ \AA}$. Таким образом, для структур, подготовленных с использованием однотипного буферного слоя CaF_2 , наблюдается однотипная система ориентационных доменов, при этом постоянные решетки, то есть деформации в слое MnF_2 определяются температурой роста. Следует отметить, что полученные значения постоянных решетки слоев $\text{MnF}_2(100)$ отличаются от значений постоянных решетки полученных для слоев $\text{MnF}_2(111)$ – см. Табл. 6.

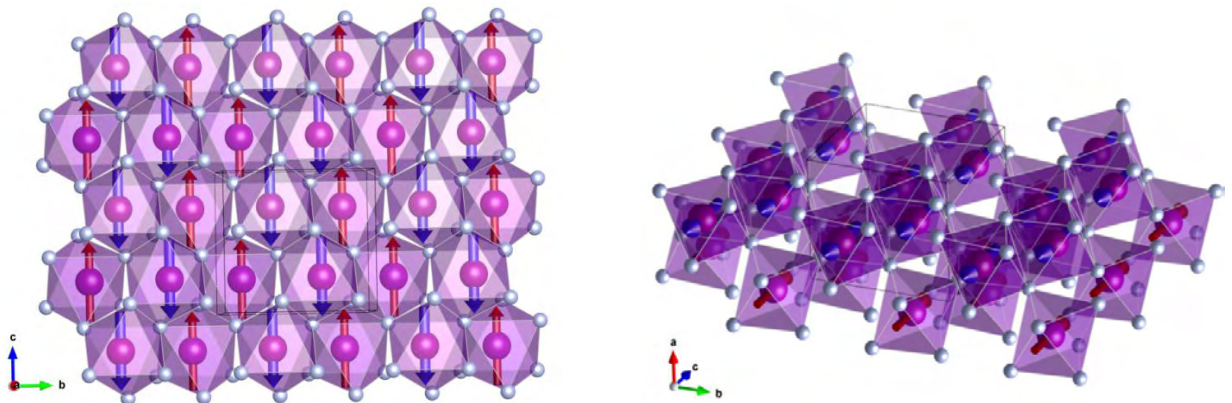


Рис. 94 Схематическое изображение плоскости (100) орторомбической фазы типа $\alpha\text{-PbO}_2 \text{MnF}_2$. Октаэдрами обозначено окружение Mn^{2+} ионами F-. Синими и красными стрелками обозначены направления магнитных моментов Mn^{2+} .

На Рис. 94 представлено предположительное схематическое изображение структуры плоскости типа (100) орторомбической фазы типа $\alpha\text{-PbO}_2$ MnF_2 . Видно, что поверхность (100) образована зигзагообразными цепочками октаэдров. Направление магнитных моментов Mn^{2+} , образующих цепочки лежит в плоскости (100) и сонаправлено. Таким образом, на поверхности MnF_2 (100) скорее всего, присутствует нескомпенсированный магнитный момент. Существование нескольких различных ориентаций доменов MnF_2 , угол между осью антиферромагнитного упорядочения (ось c) которых, близок к 90° , может приводить к появлению дополнительной магнитной анизотропии в гетероструктурах ФМ/АФМ.

4.1.5 Процессы эпитаксиального роста слоев MnF_2 с ориентацией (110)

При исследовании гетероструктур ферромагнетик / антиферромагнетик (ФМ/АФМ) важной задачей является создание ферромагнитных слоев с заданной магнитокристаллической анизотропией или анизотропией формы для последующего изучения их взаимодействия с обменной анизотропией, связанной с взаимодействием на интерфейсе ФМ/АФМ. Помимо этого представляет интерес создание слоев АФМ с осью антиферромагнитного упорядочения, ориентированной в плоскости в одном направлении, в отличие, например, от слоя MnF_2 (100)/ CaF_2 /Si(001). Для этих целей, хорошо подходит использование буферного слоя CaF_2 (110)/Si(001), демонстрирующего сильно анизотропную гофрированную поверхность. Как было показано в разделе 3.1, применение двухстадийной методики роста CaF_2 позволяет получать поверхность с периодом между гофрами от 50 до нескольких нанометров.

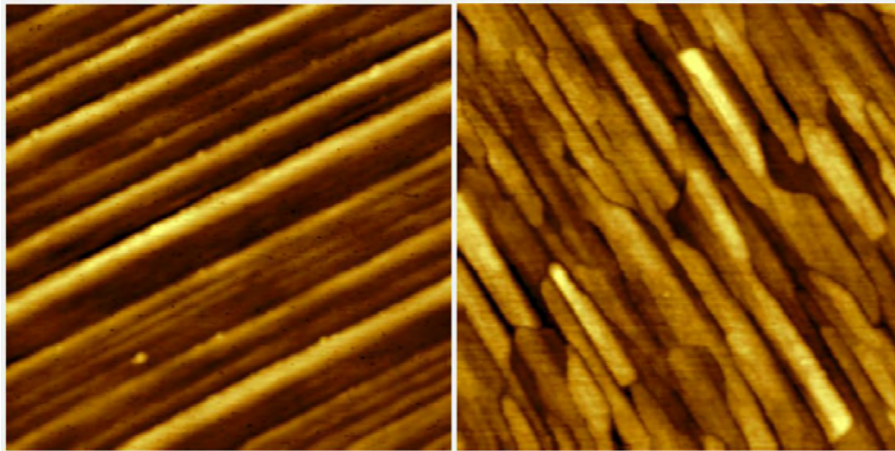


Рис. 95 а) АСМ изображение эпитаксиального слоя MnF_2 выращенного на CaF_2 (110)/Si(001) при $T=100^\circ\text{C}$; перепад высот составляет 9 нм б) АСМ изображение эпитаксиального слоя MnF_2 выращенного по двухстадийной методике; перепад высот составляет 6 нм. Масштаб (x:y): 980x980 нм.

На Рис. 95 а) представлена морфология поверхности слоя MnF_2 выращенного на поверхности буферного слоя CaF_2 (110) на Si(001) при температуре подложки, составляющей 100°C . Скорее всего, на картине АСМ не разрешается полная структура поверхности, однако, видно, что на поверхности сохраняются особенности морфологии гофрированного буферного слоя CaF_2 . Опираясь на данные, полученные при росте MnF_2 на CaF_2 (111) и (001), можно считать, что размер островков, образующих слой MnF_2 мал в сравнении с характерным рельефом гофр CaF_2 , в результате чего морфология буферного слоя сохраняется. При направлении луча электронного дифрактометра вдоль гофр CaF_2 , на картине ДБЭ от слоя MnF_2 , представленной на Рис. 96 б), четко видны тяжи с углом между ними в $180-109.4=70.6^\circ$, соответствующим углу между нормальными к двум наклонным плоскостям $\{111\}$. Присутствие тяжей на картине ДБЭ наиболее вероятно связано с фасетированием поверхности. В сравнении с картиной ДБЭ от

CaF_2 , представленной на Рис. 96 а), период между тяжами удваивается, что связано с более низкой симметрией орторомбической решетки MnF_2 и, как следствие, разрешением ранее запрещенных рефлексов. Таким образом, поверхность слоя MnF_2 , выращенного при 100°C повторяет морфологию поверхности буферного слоя и представляет собой неограниченно вытянутые вдоль одного из направлений $\langle 110 \rangle$ гофры с боковыми склонами образованными плоскостями типа $\{111\}$ с углом при вершине равным 109.4° .

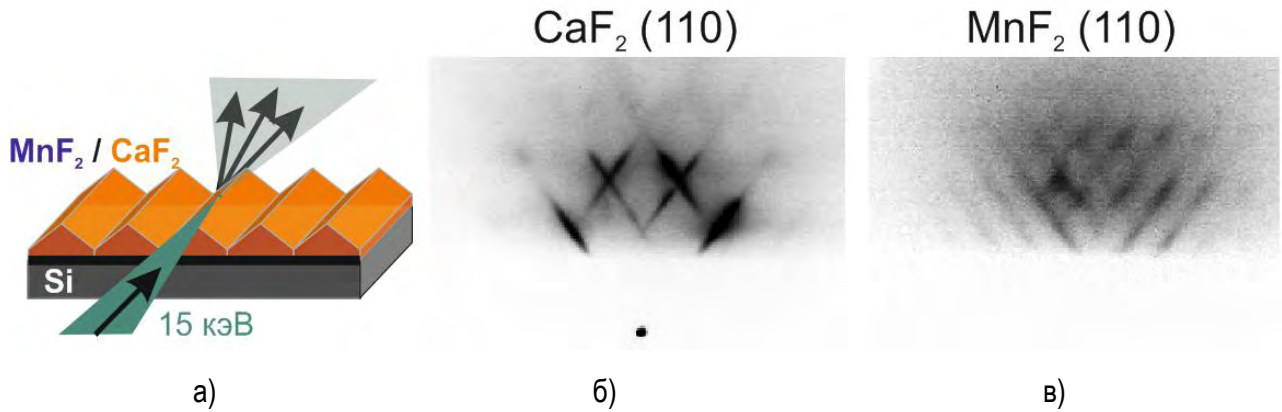


Рис. 96 Картины ДБЭ, снятых в азимуте $[1\bar{1}0]$ CaF_2 (вдоль вершин гофр): а) схема эксперимента б) Картина ДБЭ от буферного слоя $\text{CaF}_2(110)/\text{Si}(001)$ в) ДБЭ от эпитаксиального слоя MnF_2 выращенного при 100°C на поверхности $\text{CaF}_2(110)/\text{Si}(001)$; максимум интенсивности рассеяния – темные точки.

В работе [4] было показано, что при нанесении MnF_2 при температурах $300\text{--}350^\circ\text{C}$ возможно получение островков, имеющих плоскую поверхность (110), параллельную интерфейсу с кремнием, что позволяет уйти от сильно анизотропной гофрированной поверхности CaF_2 . Однако островки MnF_2 , полученные при высокой температуре, не образуют сплошного слоя. По этой причине было предложено использовать двухстадийную методику роста с использованием смачивающего слоя толщиной 1 нм, выращенного при 100°C . Как показали АСМ измерения, представленные на Рис. 95 б), использование двухстадийной методики позволяет добиться того, что эпитаксиальный слой MnF_2 остается сплошным, не смотря на повышенную температуру роста ($300\text{--}400^\circ\text{C}$). Морфология поверхности двухстадийного слоя MnF_2 образована островками, вытянутыми вдоль гофр, и имеющими плоскую вершину, о чем свидетельствует появление на картинах ДБЭ характерного уширения дифракционных рефлексов (тяжей) в направлении по нормали к поверхности.

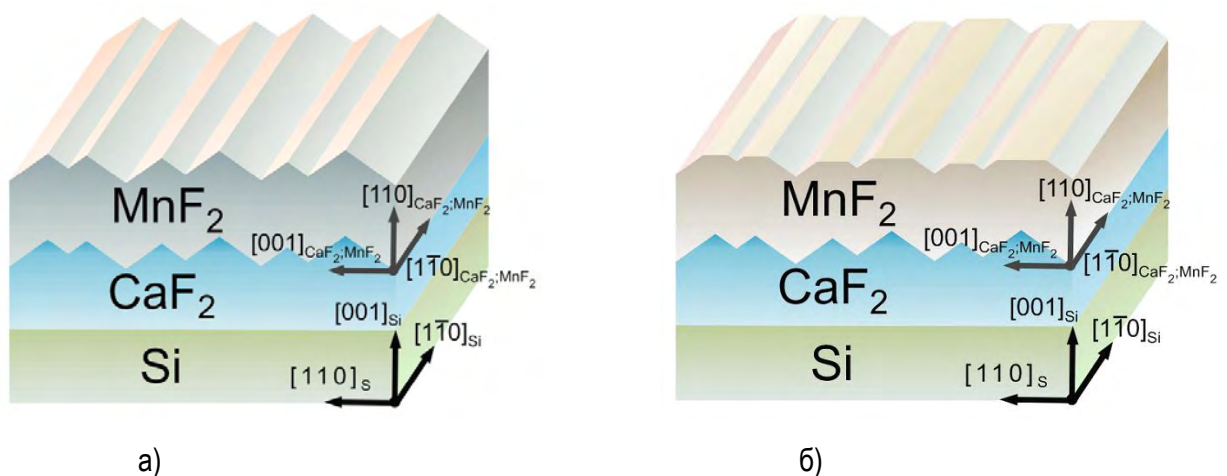


Рис. 97 Характерная морфология поверхности слоя MnF_2 подготовленного по а) одностадийной (100°C) и б) двухстадийной ($300/100^\circ\text{C}$) ростовой технологии на поверхности буферного слоя $\text{CaF}_2(110)$ на $\text{Si}(001)$.

Эпитаксиальные соотношения и кристаллическая структура слоев MnF_2 на поверхности $\text{CaF}_2(110)$ уже были изучены и описаны А. Кавеевым в работе [4], и, как показали проведенные исследования, не нуждаются в дополнении. Было установлено, что ориентация плоскости слоя MnF_2 однозначно задается ориентацией буферного слоя CaF_2 . При этом направление $[001]$ MnF_2 оказывается коллинеарным направлению $[001]$ CaF_2 . Опираясь на анализ картин ДБЭ, снятых при падении электронного пучка поперек гофр в работе [4] было показано, что слой $\text{MnF}_2(110)$ образован двумя структурными доменами, развернутыми на 180° относительно нормали. На Рис. 97 схематически представлены эпитаксиальные соотношения и характерная морфология поверхности при двухстадийном и низкотемпературном одностадийном процессах роста MnF_2 на $\text{CaF}_2(110)/\text{Si}(001)$.

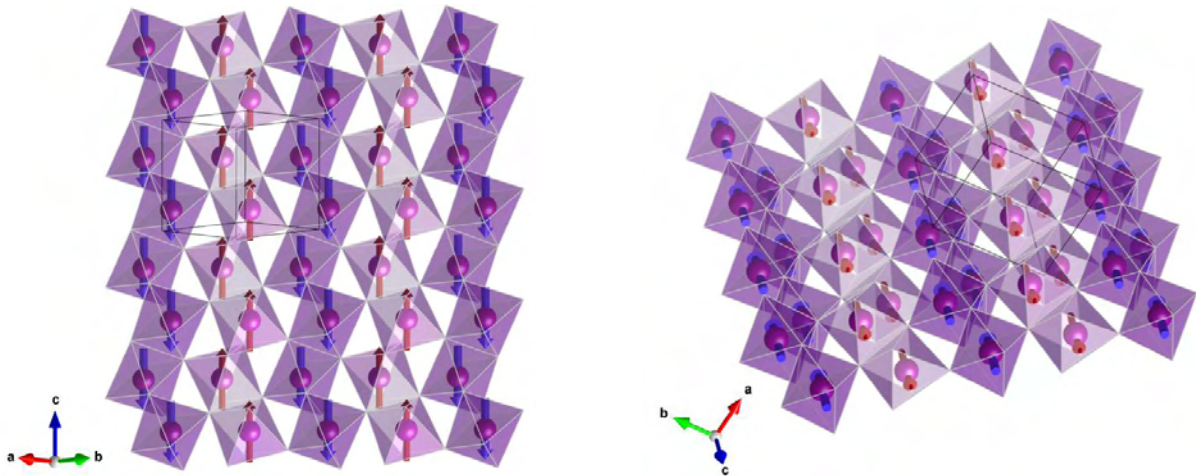


Рис. 98 Схематическое изображение плоскости (110) орторомбической фазы типа $\alpha\text{-PbO}_2$ MnF_2 . Октаэдры обозначено окружение Mn^{2+} ионами F-. Синими и красными стрелками обозначены направления магнитных моментов Mn^{2+} .

На Рис. 98 представлено схематическое изображение структуры плоскости типа (110) орторомбической фазы типа $\alpha\text{-PbO}_2$ MnF_2 . Поверхность (110) образуют два семейства октаэдров, связанных своими гранями в зигзагообразные цепочки. Направление магнитных моментов ионов Mn^{2+} лежит в плоскости (110) перпендикулярно направлению гофр CaF_2 . Магнитные моменты ионов Mn^{2+} образующих цепочку сонаправлены, в то время как моменты каждой из цепочек противоположны друг другу. Таким образом, на поверхности $\text{MnF}_2(110)$, присутствует равное число противоположно направленных магнитных моментов. Грани гофр образованы поверхностями $\{111\}$, на которых также отсутствует магнитный момент, таким образом, поверхность $\text{MnF}_2(110)$ можно считать скомпенсированной. Хотя поверхность $\text{MnF}_2(110)$ и образована двумя структурными доменами, развернутыми на 180° относительно нормали, оси антиферромагнитного упорядочения этих двух доменов коллинеарны. Таким образом, на поверхности $\text{MnF}_2(110)$ существует одно выделенное направление обусловленное морфологией поверхности (вдоль гофр) и одно выделенное направление обусловленное осью антиферромагнитного упорядочения, перпендикулярное направлению гофр. Используя двухстадийную технологию роста MnF_2 и буферного слоя CaF_2 , влияние морфологии поверхности может быть сведено к минимуму, что позволяет в отдельности исследовать вклады обменной анизотропии и анизотропии формы на магнитные свойства гетероструктур ФМ/АФМ.

4.2 Гетероструктуры ферромагнетик / антиферромагнетик

4.2.1 Эпитаксиальные гетероструктуры ферромагнетик / антиферромагнетик

Как уже было описано в обзорной части интерес к системе ферромагнетик/антиферромагнетик (ФМ/АФМ) обусловлен проявлением межслоевого взаимодействия на границе раздела между ФМ и АФМ слоями. Интерфейсный характер исследуемых явлений требует уменьшения числа возможных неоднозначностей, связанных с подготовкой образцов и влияющих на структуру границы раздела. Поскольку рост металлов Co и Ni на поверхности буферных слоев CaF_2 имеет островковый характер, последующий рост АФМ слоев поверх уже нанесенного островкового слоя ФМ представляется нецелесообразным. По этой причине в настоящей работе рост ФМ слоя осуществлялся на поверхности заранее подготовленного слоя АФМ.

При эпитаксии слоя АФМ фторида, использовалась возможность поместить один из участков подложки в тень, и тем самым не экспонировать его пучком АФМ материала, что позволяло получить на одной подложке два участка – со слоем АФМ и без него. Таким образом, в рамках одного технологического процесса было возможно нанести слой ФМ с одинаковыми параметрами одновременно на поверхность буферного слоя CaF_2 и на поверхность АФМ фторида. Как показали проведенные ростовые эксперименты, при росте металлов на поверхности MnF_2 невозможно использование ростовых температур превышающих температуру роста АФМ, то есть 300-400 °С, так как это может приводить как к перестройке поверхности АФМ, так и к химическим реакциям между ФМ и фторидом. Сопоставляя значения, свободной энергии образования CoF_2 , MnF_2 и CaF_2 [328], можно сделать вывод, что наиболее устойчивыми к протеканию химической реакции являются системы Ni/ CaF_2 и Co/ CaF_2 , системы Ni/ MnF_2 и Co/ MnF_2 являются менее стабильными. Как и в случае роста металлов на поверхности CaF_2 во всем диапазоне температур наблюдается островковый характер роста, однако, имеются некоторые отличия в плотности зарождения и размере островков. При росте Co и Ni при повышенных температурах (300 °С) на поверхностях MnF_2 с ориентациями (111) и (110), не удалось получить структур, где бы на картинах ДБЭ присутствовала понятная воспроизводимая система рефлексов. Иначе обстоит дело при росте металлов на поверхности MnF_2 с ориентацией (100) подготовленных на поверхности буферных слоев CaF_2 на Si.

4.2.2 Гетероструктуры Co/ MnF_2 (111)

При создании эпитаксиальной системы ФМ/АФМ на основе металлов и фторидов представляется возможным два различных подхода – первый состоит в создании на поверхности АФМ гладкого и сплошного слоя ФМ, второй заключается в создании слоя ФМ, образованного отдельными стоящими островками или наночастицами. Из энергетических соображений при эпитаксии Co на поверхности MnF_2 , как и в случае CaF_2 , реализуется островковый рост по механизму Вольмера–Вебера, в котором силы адгезии играют меньшую роль в сравнении с силами поверхностного натяжения. Островковая морфология слоя ФМ может приводить к увеличению числа параметров влияющих на магнитные свойства системы. В ряде работ [329–331], посвященных исследованию магнитных свойств слоев, образованных отдельными ФМ частицами или зернами было показано, что в зависимости от поверхностной плотности или размера частиц может наблюдаться пороговое поведение магнитных свойств, например коэрцитивного поля. В

тоже время, поведение системы ФМ/АФМ, ферромагнитный слой которой образован далеко отстоящими друг от друга наночастицами, усложняется дисперсией частиц по размеру и магнитодипольным взаимодействием между ними. По этой причине в работе была поставлена задача создания ФМ слоя Co по своим параметрам - то есть плотности расположения и размеру частиц, приближающегося к сплошному. Для того, чтобы определить чем же в большей степени определяются магнитные свойства системы – структурой слоев, или эффектами близости, была поставлена задача сравнить процессы формирования слоев Co на поверхностях CaF_2 и MnF_2 при идентичных условиях.

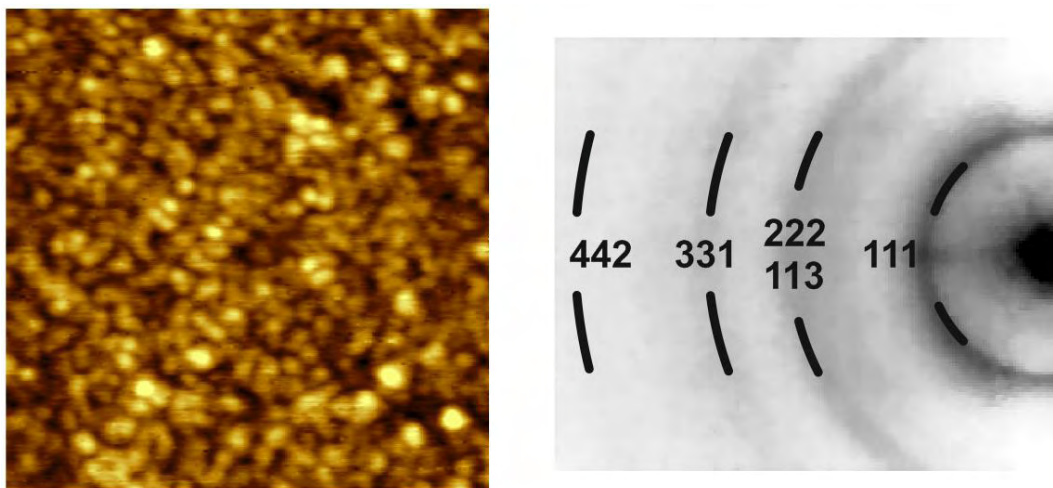


Рис. 99 а) АСМ изображение поверхности слоя Co с экспозицией в 5 нм, нанесенного на поверхность эпитаксиального слоя MnF_2 выращенного при 100 °С; Масштаб 320x320x3нм. б) соответствующая картина ДБЭ

Исследование процессов роста Co было решено начать с наиболее гладкой поверхности MnF_2 с ориентацией (111). Как было установлено в Главе №3, максимальная поверхностная плотность зарождения островков Co достигается при низкой температуре. При осаждении Co на поверхность эпитаксиальных слоев MnF_2 , как правило, использовались температуры подложки в диапазоне от комнатной температуры (20 °С) до 100 °С. АСМ измерения серии образцов с экспозицией Co в диапазоне от 2 до 10 нм при температуре подложки в 20 °С показали, что наибольшая плотность островков достигается в диапазоне между 3 и 5 нм. На Рис. 99 представлена морфология поверхности слоя Co с экспозицией в 5 нм, нанесенного на поверхность эпитаксиального слоя MnF_2 выращенного при 100 °С (Рис. 81). Видно, что слой образован плотно расположенными частицами, между которыми не наблюдается пустот. Перепад высот на области 320x320 нм составляет всего 3 нм. Наиболее вероятно, что по полученному изображению, невозможно установить высоту частиц, так как игла АСМ из-за своего конечного размера (угол при вершине 45-60°), находясь между частицами, не достигает поверхности MnF_2 . Латеральный размер частиц менее 10 нм, что позволяет различать некоторые особенности морфологии подлежащей поверхности MnF_2 .

В силу того, что поверхность MnF_2 состоит из набора разориентированных друг относительно друга доменов, а также в связи с невысокой температурой роста Co кристаллическое качество последнего оказывается заметно ниже, чем у одноименных покрытий, выращенных по двухстадийной методике на поверхности CaF_2 . На картине ДБЭ, представленной на Рис. 99 б) наблюдаются поликристаллические кольца, соответствующие смеси ГЦК и ГПУ фаз Co , на рисунке отмечено расчетное положение соответствующих поликристаллических колец от ГЦК фазы. Схожие структурные свойства и морфология поверхности наблюдались и при эпитаксии Co на поверхности слоев CaF_2 . Более подробный анализ поверхности слоев Co на CaF_2 и на MnF_2 выполненный методом СЭМ показал, что при равной экспозиции

на поверхности антиферромагнитного фторида MnF_2 наблюдается более высокая поверхностная плотность островков Co . Полученные картины СЭМ представлены на Рис. 100. На вставках в том же масштабе представлены АСМ изображения нижележащей поверхности CaF_2 и MnF_2 .

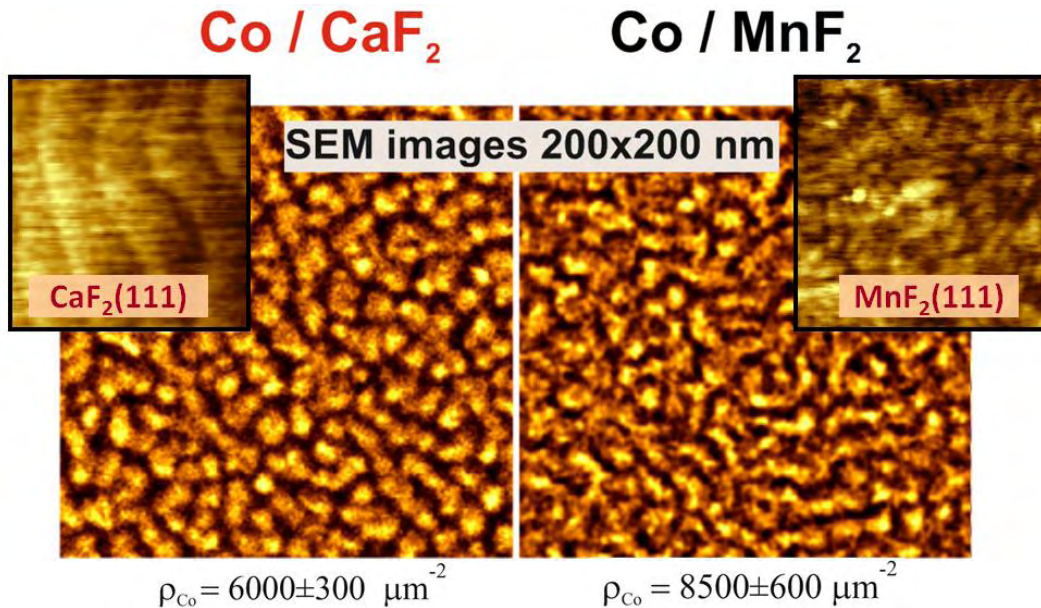


Рис. 100 СЭМ изображения слоя Co при экспозиции в 5 нм при 20 °С на поверхность $CaF_2(111)/Si(111)$ и $MnF_2/CaF_2(111)/Si(111)$; на вставках в том же масштабе представлены АСМ изображения нижележащей поверхности CaF_2 и MnF_2

Слой Co на поверхности $CaF_2(111)/Si(111)$ образован частицами с характерным размером частиц порядка 15 ± 5 нм, расстояние между поверхностями соседних частиц составляет ~ 10 нм. На СЭМ изображении также наблюдаются островки более крупного размера, образованные слившимися между собой частицами, плотность которых составляет 6000 ± 300 мкм⁻². Если судить по наблюдаемой правильной форме островков, то есть малой площади их поверхности, не смотря на низкую ростовую температуру, имеется тенденция к жидкостно-подобному характеру коалесценции. Наибольшая поверхностная плотность частиц наблюдается вдоль атомных ступени буферного слоя CaF_2 , где коалесцируя между собой частицы образуют цепочки. Высокая подвижность адатомов Co по поверхности CaF_2 , а также тенденция к механизму капельной коалесценции делают невозможным создание методами МЛЭ на поверхности CaF_2 сплошного слоя Co малой толщины.

Согласно СЭМ изображению частицы образующие слой Co на поверхности $MnF_2(111)$ имеют меньший размер < 10 нм и более высокую поверхностную плотность, составляющую 8500 ± 300 мкм⁻². Наиболее вероятно, что коалесценция отдельных островков Co на MnF_2 соответствует твердофазному механизму, в пользу чего говорит присутствие на СЭМ изображении островков сложной, ветвистой формы, с большой площадью поверхности, образованных в результате слияния отдельных частиц Co . По полученному изображению затруднительно достоверно определить, есть ли между поверхностями соседних частиц свободное расстояние – то есть, образуют ли частицы сплошной слой или стоят по отдельности друг от друга.

Дополнительную информацию о структуре слоя Co позволили получить измерения, проведенные методом ПЭМ. Для этого в связи с особенностью подготовки образцов для ПЭМ был подготовлен образец с малой толщиной слоя MnF_2 - 5 нм. На поперечном сечении гетероструктуры, представленном на Рис. 101 а), между слоями CaF_2 , MnF_2 и Co наблюдаются резкие гетерограницы. Несколько усложняют наблюдаемую картину поликристаллическая структура слоя Co и прикрывающего его слоя CaF_2 . Также

присутствуют дефекты, связанные с аморфизацией слоев структуры, возникающие при травлении образца. О планарности слоя Co, выращенного на поверхности MnF_2 говорит наблюдаемая на поперечном сечении гетероструктуры толщина слоя ФМ, составляющая ~ 5 нм, что при расчетной экспозиции в 5 нм соответствует образованию сплошного слоя. На ПЭМ изображении, представленном в более крупном масштабе на Рис. 101 б), можно различить отдельные наночастицы размером порядка 5 нм в высоту и 6 нм в ширину, образующие слой Co. Также можно различить закрывающий их поверхность слой CaF_2 толщиной порядка 2-3 нм.

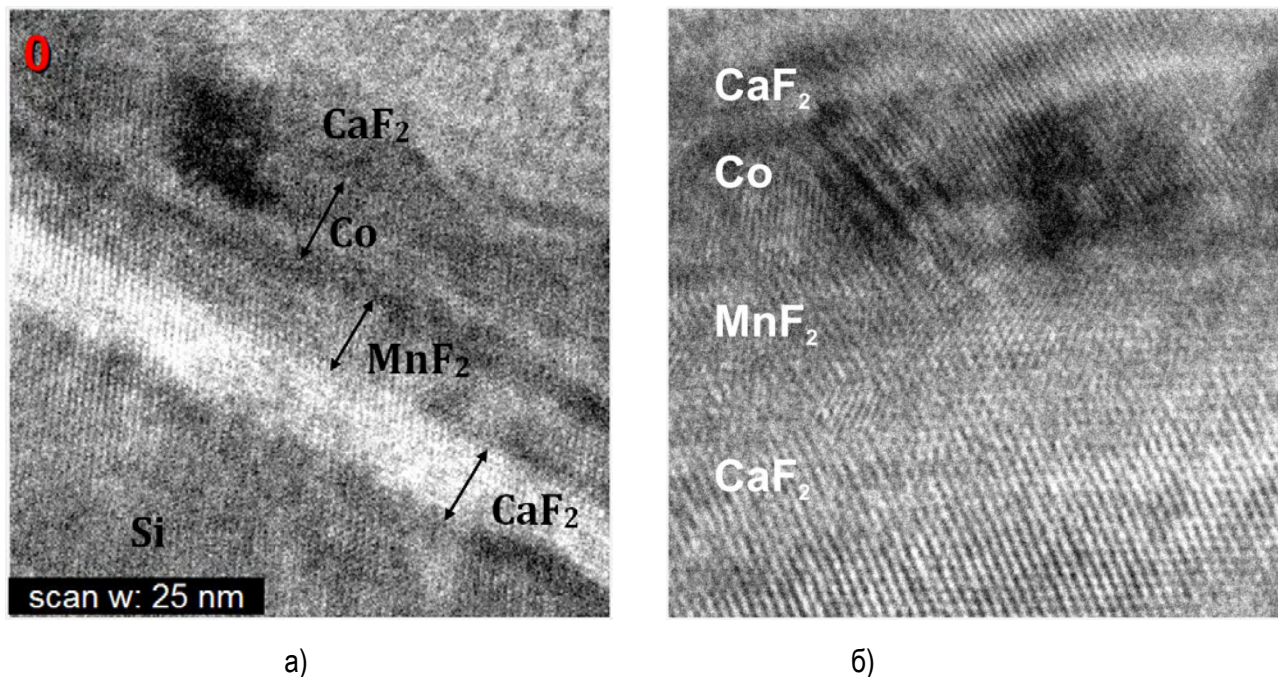


Рис. 101 Поперечное сечение гетероструктур ФМ/АФМ полученное методом ПЭМ а) Масштаб (x:y):25x25 нм б) Сориентированное изображение в масштабе (x:y):18x18нм

Более высокая плотность образования зародышей и меньший размер островков при выращивании Co на MnF_2 , а также наблюдаемые отличия в механизмах коалесценции в сравнении с CaF_2 говорят о том, что адатомы Co на поверхности MnF_2 имеют более низкую подвижность. В механизме роста Вольмера-Вебера существенную роль играют неоднородности поверхности, такие как атомные ступени CaF_2 или грани островков образующих слой MnF_2 . Таким образом, отличие в поведении Co могло бы быть связано с большим числом неоднородностей на поверхности MnF_2 . Как видно из АСМ изображений, представленных на вставках к Рис. 100 – двухстадийный буферный слой CaF_2 представляет собой гораздо более однородную поверхность в сравнении с низкотемпературным слоем MnF_2 , образованным островками размером 10-20 нм. Для того чтобы проверить эту гипотезу были подготовлена пара образцов - в первом слой Co был выращен на поверхности низкотемпературного буферного слоя $\text{CaF}_2(111)$, представляющего собой гораздо более однородную поверхность, во втором слой Co был нанесен на поверхность MnF_2 подготовленную по двухстадийной методике, образованную в 5 раз более крупными островками (см. Рис. 84). Исследование морфологии образцов показало, что подобное изменение морфологии нижележащего слоя не приводит к существенным изменениям структуры слоя Co. Основной особенностью наблюдаемой для слоя Co, выращенного на поверхности низкотемпературного буферного слоя $\text{CaF}_2(111)$, являлось отсутствие выраженного декорирования атомных ступеней, поверхностная плотность, форма и размер частиц, не отличались от случая двухстадийного буфера CaF_2 . Выращивание слоя Co на поверхности, образованной крупными островками MnF_2 , также не привел к снижению плотности расположения или увеличению размера островков.

Для того чтобы сравнить параметры слоя Co, выращенного на поверхности $\text{MnF}_2(111)$ подготовленной по двухстадийной методике с параметрами слоя Co, выращенного на поверхности $\text{MnF}_2(111)$ подготовленной при 100 °С, соответствующая пара гетероструктур Co/ MnF_2 была изучена методом рентгеновской рефлектометрии. Преимуществом метода рентгеновской рефлектометрии является возможность получить интегральную информацию о строении гетероструктуры. При моделировании полученных результатов гетероструктура представлялась в виде последовательности планарных слоев, толщина и шероховатость границ раздела между которыми находились в процессе подгонки модели под экспериментальные кривые.

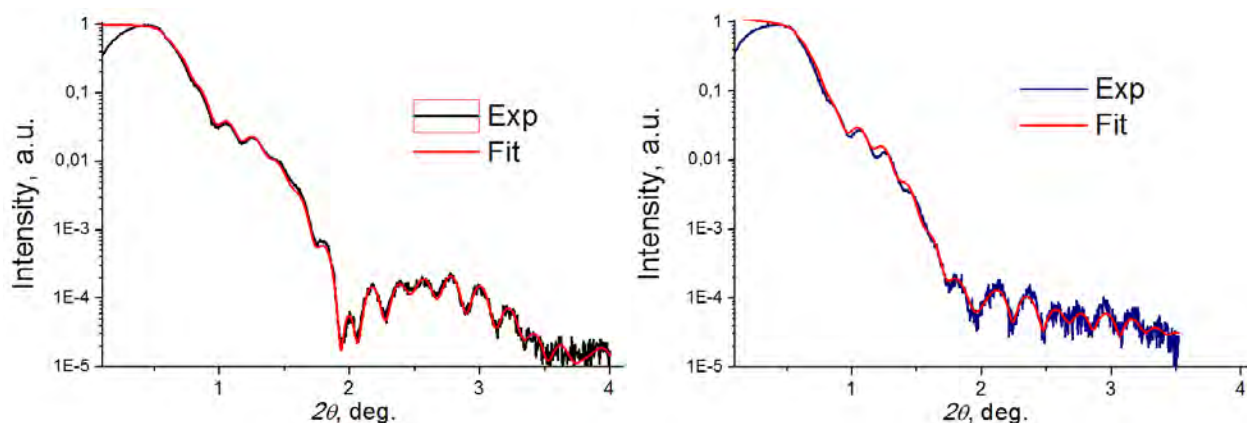


Рис. 102 Экспериментальные (черная и синяя) и расчетная (красная) кривые рентгеновской рефлектометрии для гетероструктур типа $\text{Co}/\text{MnF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$; а) образец с одностадийным слоем MnF_2 , выращенным при 100 °С б) образец с двухстадийным слоем MnF_2 –затравка 1нм при 100 °С, рост при 300 °С

На Рис. 102 а) и б) представлены экспериментальные, и подогнанные кривые. Хорошее согласие эксперимента с моделью, согласие толщины слоя Co с расчетной экспозицией, а также соответствие плотности слоя Co табличному значению, свидетельствует о том, что выращенные как на одностадийном, так и на двухстадийном слое MnF_2 слои Co идентичны по своим характеристикам и близки к планарным. В Табл. 7 и Табл. 8 приведены параметры, использовавшиеся при подгонке кривых рентгеновской рефлектометрии для гетероструктур с одностадийным и двухстадийным слоем MnF_2 . Видно, что в случае двухстадийного слоя MnF_2 наблюдается более высокая шероховатость границы раздела между ФМ и АФМ слоями, что связано с большим перепадом высот между крупными островками, образующими слой MnF_2 (Рис. 84).

Табл. 7 Параметры, использовавшиеся при восстановлении структуры образца с одностадийным слоем MnF_2 .

Слой гетероструктуры (сверху – вниз)	Толщина слоя [nm]	Среднеквадратичная шероховатость границы раздела σ , [nm]	Плотность материала образующего слой ρ , [г/см ³]
CaF_2	2 ± 1	1.5 ± 0.05	3.3
CaF_2	4 ± 1	0	3.19 (табл. значение)
Co	4.66 ± 0.02	0.8	8.9 (табл. значение)
MnF_2	29.7 ± 0.1	0.70 ± 0.05	3.89 (табл. значение)
CaF_2	9 ± 0.2	0.3	3.19 (табл. значение)
Подложка Si		0.3 (согласно разориентации)	2.33 (табл. значение)

Идентичность параметров слоев Co, выращенных на поверхности слоев MnF₂ подготовленных по одностадийной и двухстадийной методике свидетельствует о том, что меньшая подвижность адатомов Co и связанная с ней более высокая поверхностная плотность центров зародышеобразования, при росте Co на MnF₂ не может быть объяснена лишь особенностями морфологии слоя АФМ. Наиболее вероятной причиной отличия процессов роста Co на поверхности MnF₂ в сравнении с ростом на поверхности CaF₂ может являться более высокая энергия связи между Co и MnF₂. Гипотезу об образовании химической связи на гетерогранице Co/MnF₂ подтверждают картины ДБЭ и АСМ, полученные при росте Co на поверхности MnF₂ повышенных температурах (>400 °С) свидетельствующие о нарушении химической стабильности границы раздела Co/MnF₂ и протекании на ней химической реакции. В следующих разделах будет показано, что более высокая в сравнении с ростом на поверхности CaF₂ поверхностная плотность, является также характерной как для адатомов Ni на поверхности MnF₂.

Табл. 8 Параметры, использовавшиеся при восстановлении структуры образца с образец с двухстадийным слоем MnF₂ –затравка 1 нм при 100 °С, рост при 300 °С

Слои гетероструктуры (сверху – вниз)	Толщина слоя [nm]	Среднеквадратичная шероховатость границы раздела σ , [nm]	Плотность материала образующего слой ρ , [г/см ³]
CaF ₂	1.5±0.4	1.5±0.1	2.9±0.3
CaF ₂	6.1±0.3	0	3.19 (табл. значение)
Co	4.73±0.05	1.2±0.07	8.9 (табл. значение)
MnF ₂	30.8±0.3	1.1±0.1	3.89 (табл. значение)
CaF ₂	8.2±0.3	0.3	3.19 (табл. значение)
Подложка Si		0.3 (согласно разориентации)	2.33 (табл. значение)

В подразделе 3.4.1 было показано, что уже на начальных этапах роста при экспозициях до 2 нм, даже при малой плотности островков, характерной для процессов роста при высокой температуре на поверхности CaF₂, нельзя пренебрегать процессами коалесценции. В случае же роста при комнатной температуре на поверхности MnF₂, когда наблюдается существенно более высокая плотность островков (5000-10000 мкм⁻²), процессы коалесценции могут оказывать еще более существенное влияние на морфологию слоя ФМ.

4.2.3 Гетероструктуры Co/MnF₂ (110)

При исследовании магнитных свойств, в частности процессов перемангничивания, удобным объектом для изучения являются системы, обладающие одноосной магнитной анизотропией. Одноосная магнитная анизотропия представляет интерес и с практической точки зрения. Использование сильно анизотропной ростовой поверхности, такой как поверхность буферного слоя CaF₂(110) на Si(001), может быть использована, как для создания самоупорядоченных массивов наноразмерных объектов, так и просто для создания пленок имеющих выраженную анизотропией формы. Создание ферромагнитных слоев с заданным направлением магнитной анизотропии, становится особенно актуальным, когда слой ФМ имеет поликристаллическую структуру, как в случае слоев Co выращиваемых в диапазоне 20-100 °С.

В разделе 4.1.5 были описаны, основные режимы роста MnF_2 на поверхности $\text{CaF}_2(110)$. Для создания анизотропных слоев ФМ наибольший интерес представляют эпитаксиальные слои MnF_2 , выращенные при температуре подложки, составляющей $100\text{ }^\circ\text{C}$. Поверхность слоя MnF_2 при этом сохраняет особенности морфологии гофрированного буферного слоя CaF_2 , представляющего собой неограниченно вытянутые вдоль одного из направлений $\langle 110 \rangle$ гофры, с углом при вершине в 109.4° (см. Рис. 95). При росте Co и Ni при повышенных температурах ($>200\text{ }^\circ\text{C}$) на $\text{MnF}_2(110)$ так же, как и на $\text{MnF}_2(111)$ не удалось получить структур, где помимо поликристаллических колец на картинах ДБЭ присутствовала бы воспроизводимая система рефлексов. В то же время для создания планарных гетероструктур ФМ/АФМ нет необходимости в уменьшении плотности частиц образующих слой ФМ - по этой причине рост ФМ слоя осуществлялся в диапазоне температур $20\text{-}100\text{ }^\circ\text{C}$.

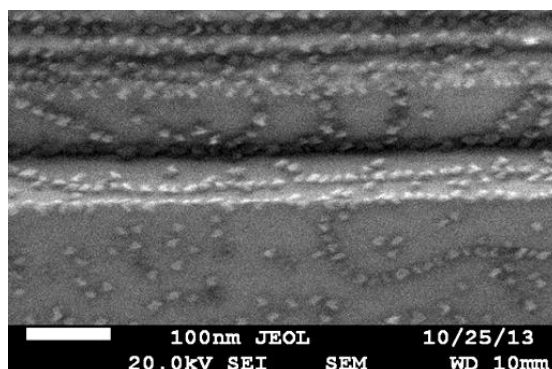


Рис. 103 СЭМ изображение слоя Co выращенного по двухстадийной методике (3 нм при $600\text{ }^\circ\text{C}$ на затравке 0.3 нм при $100\text{ }^\circ\text{C}$), на гофрированной поверхности $\text{CaF}_2(110)/\text{Si}(001)$

Грани гофр, образующих поверхность CaF_2 представляют собой существенную неоднородность для зарождающихся островков Co . На Рис. 103 представлено СЭМ изображение слоя Co толщина и режимы роста которого были подобраны для того чтобы иметь максимальную плотность частиц на местах предпочтительной нуклеации. Видно, что частицы Co , зарождаются преимущественно на вершинах и низинах склонов гофр, а также на границах атомных ступеней поверхности $\{111\}$, образующей склоны гофр. Последняя особенность препятствует созданию массивов частиц линейно упорядоченных вдоль вершин гофр. По аналогии с поверхностью $\text{CaF}_2(110)/\text{Si}(001)$ можно было бы ожидать самоупорядочения островков Co и на поверхности $\text{MnF}_2(110)/\text{CaF}_2(110)/\text{Si}$

Для того чтобы изучить процессы роста Co на поверхности $\text{MnF}_2(110)$, слой Co с экспозицией в 3 нм при $100\text{ }^\circ\text{C}$ в рамках одного технологического процесса был выращен одновременно на поверхностях CaF_2 и MnF_2 . Меньшая экспозиция (3 нм) и более высокая температура ($100\text{ }^\circ\text{C}$) в сравнении с ростом на MnF_2 были выбраны для того чтобы увеличить размер частиц и снизить их плотность и тем самым облегчить измерения методами СЭМ АСМ. На Рис. 104 представлены полученные СЭМ изображения. В случае роста Co на поверхности CaF_2 размер частиц оказывается сопоставимым с периодом между вершинами гофр (10-15 нм), из-за чего на поверхности практически отсутствует выделенное направление. Иная ситуация наблюдается для эпитаксиальных слоев $\text{MnF}_2(110)$. СЭМ изображение поверхности слоя Co выращенного на $\text{MnF}_2(110)$, представляет собой последовательность темных и светлых полос, направленных вдоль вершин гофр. На изображении невозможно различить отдельные наночастицы Co , что говорит о том что, либо размер островков оказывается меньше разрешающей способности СЭМ, либо островки образующие слой коалесцируют и образуют сплошной слой, повторяющий гофрированный рельеф слоев MnF_2 и $\text{CaF}_2(110)$. Наиболее логичным для обработки подобных изображений представляется использование автокорреляционного анализа - сопоставление магнитных свойств

структур с автокорреляционными функциями изображений поверхности будут представлено в следующей главе.

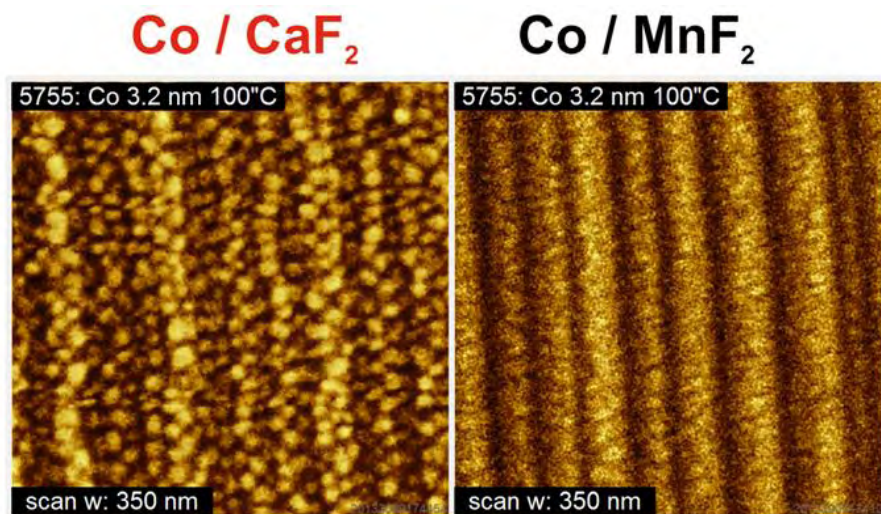


Рис. 104 СЭМ изображение поверхности слоя Co при экспозиции в 3 нм при 100 °С, выращенного на анизотропных гофрированных поверхностях а) $\text{CaF}_2(110)/\text{Si}(001)$ б) $\text{MnF}_2(110)/\text{CaF}_2(110)/\text{Si}$

В случае если период между вершинами гофр составляет от 10 до 20 нм, то перепад высот между верхней и нижней гранью гофр должен составлять от 3.5 до 7 нм, что в сравнении с толщиной слоя ФМ может представлять значительную неоднородность. На Рис. 105 представлено схематическое изображение поперечного сечения гетероструктур поясняющее разницу в морфологии слоя Co при его росте на поверхностях $\text{CaF}_2(110)$ и $\text{MnF}_2(110)$.



Рис. 105 Предположительное схематическое изображение поперечного сечения гетероструктур $\text{Co}/\text{MnF}_2(110)/\text{CaF}_2(110)/\text{Si}$ и $\text{Co}/\text{CaF}_2(110)/\text{Si}(001)$

Как было показано ранее, при нанесении MnF_2 на поверхность $\text{CaF}_2(110)/\text{Si}$ при повышенных температурах 300-350° С возможно получение островков, имеющих плоскую поверхность (110), параллельную интерфейсу с Si. На Рис. 106 представлены АСМ изображения поверхности слоя Co, при экспозиции в 5 нм при 20 °С в случае эпитаксиальных слоев $\text{MnF}_2(110)$, выращенных (а) при 100 °С, и (б) при 300 °С. Как видно из АСМ измерений, в обоих случаях слой Co на поверхности MnF_2 образован плотно и равномерно расположенными островками, латеральный размер которых оказывается ниже размера кончика иглы.

В проведенных ростовых экспериментах было установлено, что введение нижележащего слоя $\text{MnF}_2(110)$ оказывает существенное влияние на процесс роста слоя Co. Слой ФМ в гетероструктурах $\text{Co}/\text{MnF}_2(110)/\text{CaF}_2(110)/\text{Si}$ по своим параметрам является более близким к сплошному в сравнении с гетероструктурами $\text{Co}/\text{CaF}_2(110)/\text{Si}$. На магнитные свойства гофрированного в своем поперечном сечении слоя ФМ, нанометровой толщины (2-15 нм) с периодом между вершинами гофр в 20 нм и перепадом

высот в 7 нм, существенное влияние может оказывать анизотропия формы. Результаты исследования магнитных свойств гетероструктур Co/MnF₂(110) представлены в следующей главе работы.

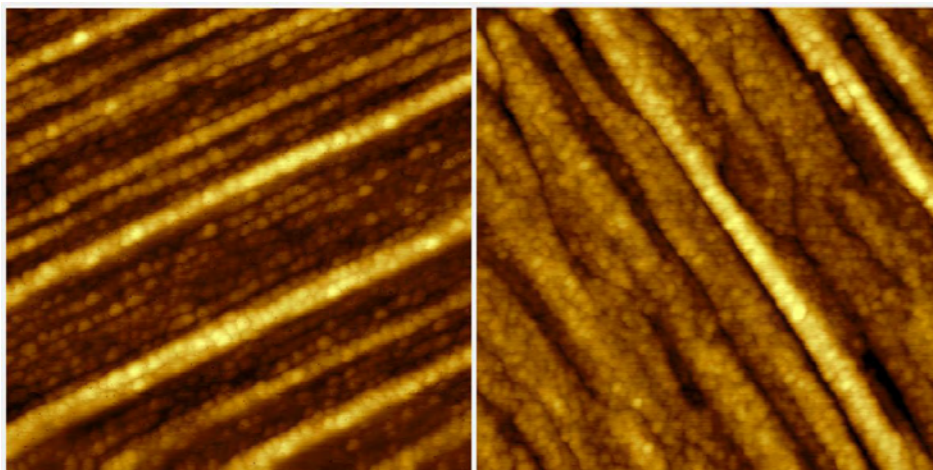


Рис. 106 АСМ изображение поверхности слоя Co, выращенного на MnF₂(110), рост которого осуществлялся (а) при 100 °С и (б) при 300 °С. Масштаб (x:y:z) 770x770x13 нм.

4.2.4 Эпитаксиальные магнитные наночастицы Co на поверхности MnF₂ (100)

В ходе выполненных ростовых экспериментов, было установлено, что при повышенных ростовых температурах при осаждении Co на поверхности MnF₂ с ориентацией (111) или (110) наблюдаемые картины ДБЭ представляют собой набор поликристаллических колец, или их наложение на неидентифицируемую систему рефлексов. Исключение представляют эпитаксиальные слои MnF₂ с ориентацией поверхности (100). Рост Co, осуществлялся на поверхности эпитаксиального слоя MnF₂(100), подготовленного по двухстадийной методике на поверхности одностадийного буферного слоя CaF₂ (001) на Si(001). По аналогии с ростом Co на поверхности CaF₂ для получения ФМ слоев, образованных плотно расположенными островками Co с наивысшим кристаллическим качеством, применялась двухстадийная ростовая методика. Затравочный слой с экспозицией в 0,1 нм Co наносился при температуре подложки в 100 °С, последующее осаждение кобальта осуществлялось при 300 °С.

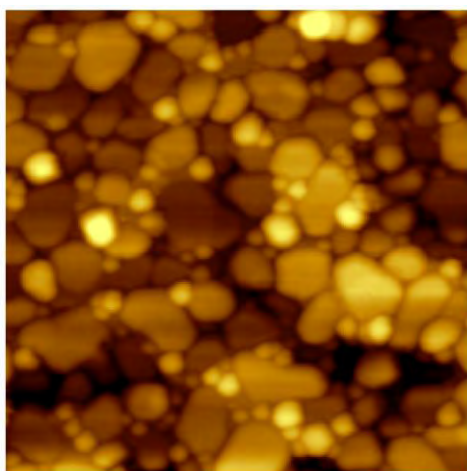


Рис. 107 АСМ изображение поверхности двухстадийного слоя кобальта на поверхности MnF₂ (100)/ CaF₂/Si(111), Масштаб X:Y:Z : 700x700x38 нм

На Рис. 107 представлена морфология слоя Co при экспозиции порядка 15 нм, видно, что частицы Co, образующие слой имеют плоские вершины, что согласуется с наблюдаемым на картинах ДБЭ уширением зеркального рефлекса в направлении нормали. Характерный латеральный размер частиц лежит в пределе от 50 до 100 нм. В силу технологических особенностей подготовки подложек наблюдение картин ДБЭ электронов, возможно лишь в азимуте Si типа $\langle 110 \rangle$. Интересной особенностью наблюдаемых картин ДБЭ от слоя Co оказалось отсутствие какой либо системы рефлексов, кроме расположенных на зеркальном тяже, однако и поликристаллических колец на картинах ДБЭ также не наблюдалось. На Рис. 107 б) представлена фронтальная, то есть параллельная зоне Si [110], проекция распределения интенсивности, в обратном пространстве восстановленная по серии картин ДБЭ, на которой также отсутствует какая либо система регулярных рефлексов, кроме периодически расположенной последовательности рефлексов на зеркальном тяже, соответствующих расстоянию между рефлексами от системы плоскостей Co типа (111).

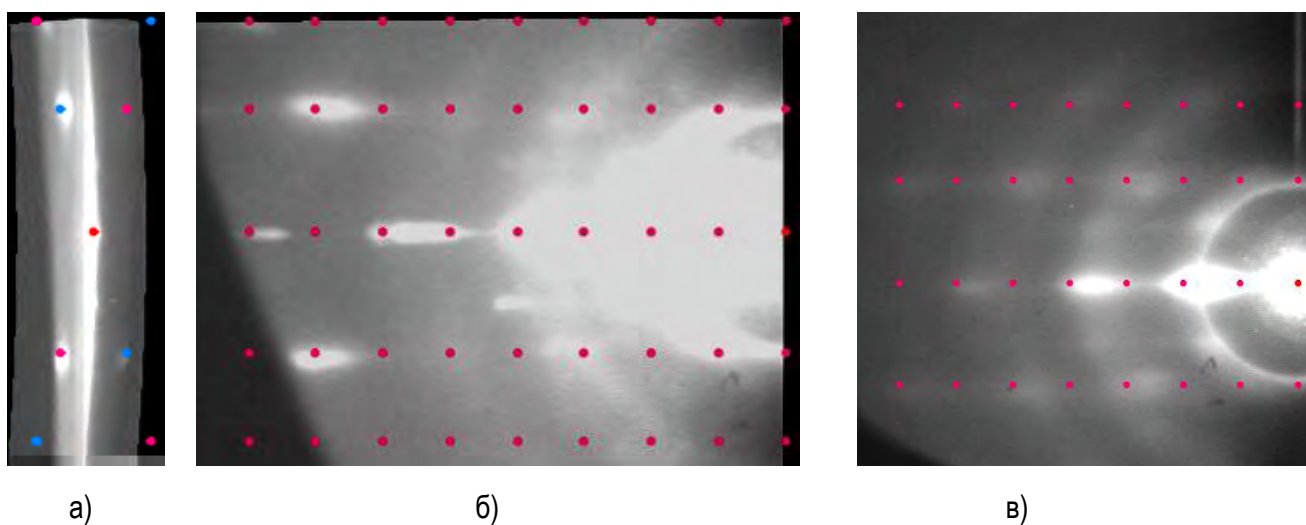


Рис. 108 Восстановленные по серии картин ДБЭ проекции распределения интенсивности в обратном пространстве, построенные для образца с двухстадийным слоем Co на $MnF_2(100)/CaF_2/Si(111)$: а) Проекция в направлении нормали к поверхности образца; б) Фронтальная проекция в направлении падения пучка электронов – Si $[1\bar{1}0]$ в) Аналогичная проекция для образца, в котором рост Co осуществлялся при комнатной температуре.

Можно было бы предположить, что в в плоскости слоя Co отсутствует дальний порядок, однако на восстановленной проекции в направлении нормали к поверхности образца, представленной на Рис. 107 а) видны два ярких не зеркальных рефлекса лежащих в плоскости развернутой на 15 градусов относительно азимута дифракции, сонаправленного с осью зоны Si [110]. Таким образом, отсутствие наблюдаемых рефлексов, связано с тем, что азимут, в котором снималась дифракция, не соответствует какой-либо разумной зоне слоя Co содержащей рефлексы. Лишь восстановление обратного пространства по серии картин ДБЭ, помогло прояснить ситуацию. При попытке объяснить положение наблюдаемых рефлексов, было установлено, что наблюдаемая картина ДБЭ, принадлежит ГПУ фазе Co ось $[0001]$ которой перпендикулярна поверхности структуры, а оси $[10\bar{1}0]$ параллельны осям Si [100] или Si $[010]$. Подобная картина ДБЭ, но с гораздо более широкими рефлексами, наблюдались, при одностадийном росте слоя Co при 100 °С. Однако, в силу худшего кристаллического качества узлы обратного пространства для низкотемпературного образца значительно крупнее в размере, и, следовательно, даже при не точно выставленном азимуте дифракции частично пересекаются сферой Эвальда. В результате этого в сравнении с двухстадийным образцом на фронтальной проекции от одностадийного образца,

представленной на Рис. 107 в) наблюдается на первый взгляд более понятная картина дифракции с большим числом рефлексов.

На Рис. 109 представлено АСМ изображение слоя Co, толщиной 3 нм, выращенного при комнатной температуре на поверхности $\text{MnF}_2(001)$, подготовленной как на одностадийном (Рис. 109 б), так и двухстадийном буфере $\text{CaF}_2(001)/\text{Si}(001)$ (Рис. 109а). Видно, что аналогично случая $\text{MnF}_2(111)$ и (110), слой Co образован плотно расположенными островками, равномерно закрывающими поверхность MnF_2 . Как видно различие в доменной структуре слоев не приводит к существенным отличиям в процессах зарождения Co. Из-за недостаточного разрешения АСМ оценка плотности представляется затруднительной.

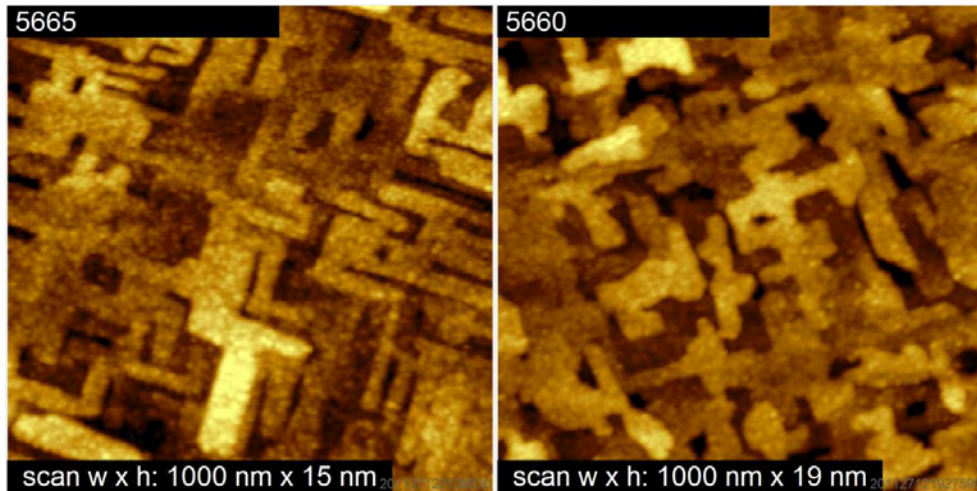


Рис. 109 АСМ изображение слоя Co на поверхности $\text{MnF}_2(001)$, подготовленной на (а) двухстадийном и (б) одностадийном буфере $\text{CaF}_2(001)/\text{Si}(001)$.

Для того чтобы получить более точную и количественную информацию о кристаллической структуре эпитаксиальных наночастиц Co выращенных на поверхности АФМ фторида MnF_2 , соответствующий образец с высокотемпературным слоем Co был изучен методом рентгеноструктурного анализа по уже описанной ранее технологии на станции BL3A, синхротрона Фотонная фабрика, г. Цукуба, Япония. На Рис. 110 а) представлена дифракционная кривая, снятая в зеркальной, или θ - 2θ геометрии (профиль интенсивности из нулевого узла обратного пространства в направлении $(00l)$), на которой отчетливо прослеживаются Брэгговские рефлексы от каждого из слоев гетероструктуры. Наиболее интенсивный пик при $l = 4$ соответствует рефлексу (004) подложки Si. Более слабые максимумы при $l = 1.99$ и 5.97 соответствуют рефлексам слоя $\text{CaF}_2(002)$ и (006) . Рефлексам $\text{MnF}_2(002)$ и (004) соответствуют пики при $l = 2.19$ и 4.38 . Наконец рефлексы Co (111) и Co (222) расположенные при $l = 2.66$ и 5.33 , могут соответствовать как ГЦК фазе Co с ориентацией слоя (111) так и ГПУ-фазе Co с ориентацией (0001) . Для того чтобы определить тип и ориентацию решетки Co были проведен поиск не зеркальных рефлексов. Ориентировочное положение рефлексов, подбиралось, ориентируясь на данные ДБЭ. На Рис. 110 б) представлен φ -скан на 360° , построенный через рефлекс ГЦК-фазы Co $(11\bar{1})$, на котором наблюдаются 12 рефлексов равной интенсивности, расположенных каждые 30° , что свидетельствует о присутствии нескольких ориентационных доменов. Профиль распределения интенсивности в направлении $(00l)$ (перпендикулярно к поверхности) проведенный через один из этих рефлексов – см. Рис. 110 б)), подтверждает, что эпитаксиальные островки Co преимущественно имеют ГПУ решетку (максимумы при $l_{\text{Co}} = 0.5, 1$ и 1.5) и лишь небольшая доля от объема слоя Co имеет ГЦК решетку (слабые максимумы при $l_{\text{Co}} = 0.33, 0.66, 1.33$ и 1.66).

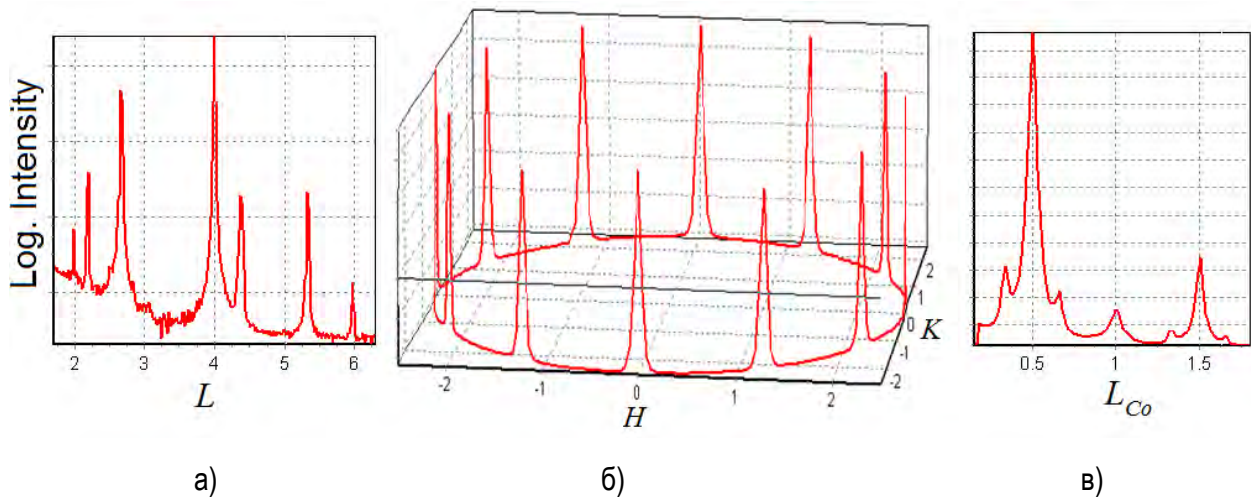


Рис. 110 а) Кривая рентгеновской дифракции снятая в θ - 2θ геометрии для гетероструктуры $\text{Co/MnF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}(001)$ б) φ -скан на 360° , проведенный через рефлекс ГЦК-фазы $\text{Co}(11\bar{1})$ в) профиль распределения интенсивности в направлении o нормали к поверхности, проведенный через рефлекс ГЦК-фазы $\text{Co}(11\bar{1})$. Координаты на оси абсцисс нормированы на соответствующую величину элементарных векторов трансляций обратной решетки Si – H , K , L и обратной решетки Co – L_{Co} .

Результаты рентгеноструктурного анализа подтверждают предсказанные по картинам ДБЭ эпитаксиальные соотношения: Ось $[0001]$ ГПУ решетки Co направлена по нормали к поверхности структуры, а ось $[10\bar{1}0]$ параллельна осям $\text{Si}[100]$ или $\text{Si}[010]$. Последнее означает наличие двух ориентационных доменов и как следствие присутствие дополнительных не зеркальных рефлексов ГПУ, и следовательно ГЦК фазы, расположенных на φ -скане каждые 30° . Установленные эпитаксиальные соотношения отличаются от наблюдаемых в системе Co/CaF_2 . Напомним, что при росте Co на поверхности буферных слоев $\text{CaF}_2(111)$, $\text{CaF}_2(110)$ и $\text{CaF}_2(001)$ наблюдается стабилизация ГЦК решетки Co , кристаллографические направления которой совпадают с ориентацией решетки CaF_2 .

Полуширина дифракционного рефлекса $\{111\}$ в направлении нормали к поверхности, соответствует области когерентности в 20 монослоев (4 нм.). Полученное значение в 3-4 раза меньше, чем ожидаемая высота островков (ориентировочная толщина слоя $\text{Co} \sim 15$ нм). Полуширина дифракционного рефлекса $\{111\}$ в плоскости слоя соответствует области когерентности в 15 нм, что опять же в 3-4 раза меньше, чем размер островка в 50 нм, оцененный по изображениям АСМ (Рис. 107). Таким образом, можно ожидать, что внутри одного островка, присутствуют дефекты упаковки, связанные, например, с включениями ГЦК фазы. Подобное поведение наблюдалось и ранее для островков Co , выращенных на поверхностях CaF_2 , однако для них наоборот преимущественной была ГЦК-структура Co , а наблюдались включения ГПУ фазы. Данные рентгеноструктурного анализа, полученные для слоев Co , выращенных при 20°C свидетельствуют об аналогичной структуре и ориентации решетки. Отличием является большая ширина наблюдаемых рефлексов, связанная с малым размером зерен кобальта.

4.2.5 Гетероструктуры Ni/MnF_2

Для того чтобы исследовать, как отношение величин магнитокристаллической анизотропии ФМ и АФМ компонент системы может повлиять на проявление эффектов магнитной близости, была подготовлена серия гетероструктур, ФМ слой которых образован "магнитомягким" материалом – Ni . В качестве АФМ слоя использовался MnF_2 . Как и для систем Co/CaF_2 и Ni/CaF_2 при росте Ni на MnF_2 не

наблюдается существенных отличий от процессов роста Co на поверхности MnF_2 . Далее, мы характеризуем основные параметры подготовленных гетероструктур.

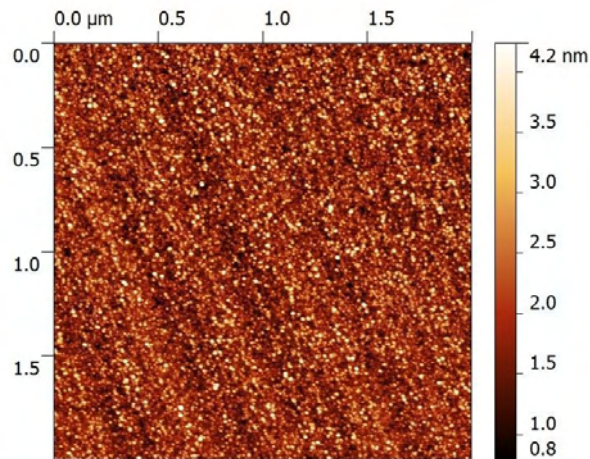


Рис. 111 Поверхность образца $\text{Ni } 6 \text{ nm RT} / \text{MnF}_2 \text{ 20nm } 100^\circ\text{C} / \text{CaF}_2 \text{ 10ML } 200^\circ\text{C} / \text{Si}(111)$, отчетливо видны vicinalные атомные ступени слабоориентированной поверхности $\text{Si}(111)$ изображение получено методом АСМ.

Как было отмечено ранее, подложки, используемые в эксперименте, имеют разориентацию плоскости поверхности в 10-15 угловых минут, поэтому на поверхности можно наблюдать террасы и моноатомные ступени (ширина террасы $W_{\text{Si}} \approx 110..70 \text{ nm}$). Стоит заметить, что на АСМ изображениях уже готовых структур ФМ/АФМ, даже не смотря на нанесенные слои Ni , MnF_2 и CaF_2 по-прежнему прослеживаются атомные ступени подложки (- см. Рис. 111), что говорит о высокой однородности и гладкости слоев MnF_2 и CaF_2 .

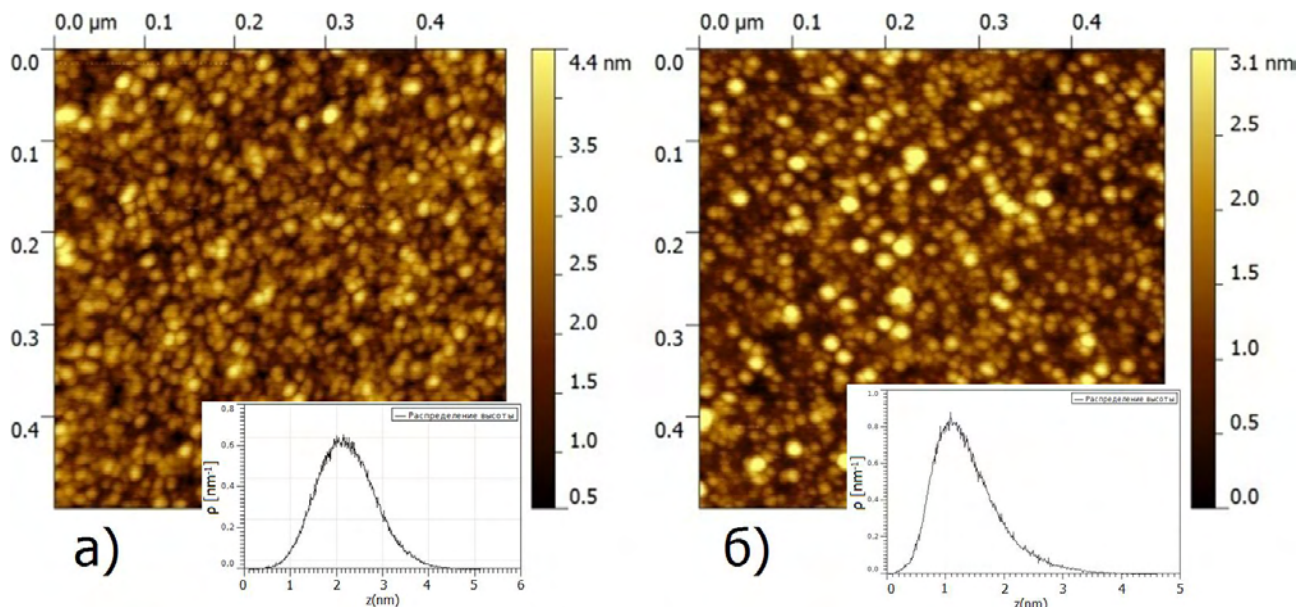


Рис. 112 АСМ изображение морфологии поверхности и график распределения высот участка для образца с эффективной толщиной слоя Ni а) 3 нм, б) 6 нм изображение получено методом АСМ.

Для того чтобы исследовать, влияние на магнитные свойства структур абсолютных значений магнитной анизотропии ФМ слоя, были подготовлены образцы с “клином” по толщине слоя Ni : на одной подложке и на одном и том же слое MnF_2 имелись участки с разной толщиной Ni . Морфология поверхности и соответствующие графики распределения высот для участков образца с экспозицией Ni в 2

и 6 нм приведены на Рис. 112. Можно заметить, что перепад высот для экспозиции в 2 нм больше, чем для 6 нм, что можно объяснить тем, что слой с экспозицией в 2 нм не является “сплошным”, то есть между образующими его островками есть свободное, незанятое пространство, и процесс коалесценции островков еще не столь значительно выражен. Также в случае слоя толщиной 6 нм, опираясь на АСМ изображение и форму функции распределения высот, можно заметить существование как минимум двух ансамблей частиц с различными размерами.

Так же как и в случае Co при росте Ni на картинах ДБЭ наблюдается система поликристаллических колец характерная, для ГЦК фазы Ni. Наилучшего кристаллического качества слоя ФМ удается достичь, используя эпитаксиальные слои MnF_2 с ориентацией (100), на картинах ДБЭ при этом наблюдается наложение рефлексов ГЦК фазы с ориентацией плоскости слоя (111) и поликристаллических колец.

4.3 Основные результаты исследования процессов роста и структурных свойств, гетероструктур ферромагнетик / антиферромагнетик

В проведенном исследовании были изучены особенности эпитаксиального роста антиферромагнитных слоев MnF_2 на поверхности буферных слоев CaF_2 на подложках Si, разработана технология получения антиферромагнитных (АФМ) слоев с контролируемой морфологией поверхности. На поверхностях CaF_2 (111), (110) и (001) наблюдается эпитаксиальная стабилизация метастабильной орторомбической фазы MnF_2 , при этом ориентация решетки слоя антиферромагнетика определяется ориентацией буферного слоя. Разработана ростовая технология позволяющая получать эпитаксиальные слои АФМ фторида MnF_2 с различной ориентацией поверхности: (100); (110) и (111). При согласовании на интерфейсе кубической решетки ($a=b=c$) CaF_2 с орторомбической решеткой ($a \neq b \neq c$) MnF_2 проявляется не полная сонаправленность кристаллографических направлений. Методами ДБЭ, а также рентгеноструктурного анализа было показано, что в решетке MnF_2 реализуется ограниченный набор ориентационных доменов. Домены MnF_2 развернуты на единицы градусов друг относительно друга, что приводит к появлению семейства близко расположенных в обратном пространстве одноименных рефлексов, число которых определяется симметричными соображениями и структурой гетерограницы. При росте MnF_2 (111) образуется 12 ориентационных доменов, а при росте MnF_2 (100) – 2 или 4 в зависимости от условий роста буферного слоя CaF_2 (см. подраздел 3.1, Рис. 44). Наблюдаемое различие в эпитаксиальных соотношениях, может быть связано, как с морфологией поверхности буферного слоя CaF_2 , так и её атомной структурой – возможной десорбцией F с поверхности при высокой температуре роста. В силу доменного роста MnF_2 на CaF_2 результирующая морфология поверхности антиферромагнитного фторида состоит из набора плоских участков, ориентированных в соответствии с симметрией поверхности. Разработана методика позволяющая контролировать характерный масштаб поверхностного рельефа слоя антиферромагнетика, определяющий особенности зарождения и роста частиц Co и Ni, путем выбора соответствующего режима двухстадийного роста.

В настоящей работе разработана технология и продемонстрирована возможность создания эпитаксиальных гетероструктур ФМ/АФМ на основе антиферромагнитного фторида MnF_2 и ферромагнитных металлов Co и Ni методом МЛЭ. Продемонстрирована возможность получения тонких слоев металлов Co и Ni с толщинами от 2 до 15 нм, на поверхностях эпитаксиальных слоев MnF_2 , с различным набором ориентаций. Установлено, что при выращивании слоев Co и Ni на поверхности MnF_2

реализуется островковый механизм роста Вольмера-Вебера, однако в отличие от процессов роста на поверхности CaF_2 , наблюдается более высокая поверхностная плотность и меньший размер островков металла, что объясняется более высокой энергией связи адатомов на интерфейсе ФМ/АФМ. В силу того, что поверхность эпитаксиальных слоев MnF_2 состоит из набора доменов, а также в связи с невысокой температурой роста Co и Ni , слой ФМ имеет поликристаллическую структуру и образован плотно расположенными наноразмерными островками ($d \approx 5-10$ нм). Анализ морфологии поверхности и границ раздела гетероструктур микроскопическими методами, а также интегральная оценка структурного профиля методом рентгеновской рефлектометрии, подтвердила планарность гетерограниц ФМ/АФМ.

Используя эпитаксиальные слои MnF_2 с ориентацией (100), в настоящей работе впервые были созданы нано-гетероструктуры ФМ/АФМ, ферромагнитный слой которых образован отдельно стоящими эпитаксиальными наночастицами Co с высоким кристаллическим качеством. Установленные эпитаксиальные соотношения отличаются от наблюдаемых при эпитаксии Co на поверхности буферных слоев CaF_2 (111), CaF_2 (110) и CaF_2 (001): при росте Co на поверхности MnF_2 наблюдается стабилизация ГПУ фазы, направление плотной упаковки которой оказывается направленным по нормали к плоскости слоя MnF_2 (100).

Показано, что использование сильно анизотропной поверхности буферного слоя $\text{CaF}_2(110)$ на $\text{Si}(001)$ может быть использовано при создании гетероструктур ФМ/АФМ, ферромагнитный слой которых будет иметь выраженную анизотропию формы. При этом ожидаемые направления легкой оси ФМ и оси антиферромагнитного упорядочения MnF_2 лежат в плоскости структуры и ортогональны друг другу. Показано, что подбирая соответствующий режим роста АФМ и буферного слоев, можно контролировать величину анизотропии формы ФМ слоя.

Полученные результаты позволяют перейти к исследованию магнитных свойств гетероструктур.

Опираясь на полученные результаты, можно сформулировать следующие положения, выносимые на защиту:

3. При гетероэпитаксиальной стабилизации метастабильной фазы MnF_2 типа $\alpha\text{-PbO}_2$ на поверхностях CaF_2 (111), (110) и (001) слой разбивается на ориентационные домены. Число типов доменов определяется симметричными отношениями и структурой гетерограницы между орторомбической и кубической решеткой MnF_2 и CaF_2 . Характерный размер доменов может быть задан выбором режимов двухстадийного роста.

4. Методом молекулярно-лучевой эпитаксии могут быть получены гетероструктуры ферромагнетик / антиферромагнетик с планарной границей раздела на основе ферромагнитных металлов Co и Ni и антиферромагнитного фторида марганца. Зарождение Co и Ni на поверхности MnF_2 происходит в виде островков. Размер островков оказывается меньше, а поверхностная плотность больше, чем на поверхности CaF_2 , что связано с большей энергией связи адатомов на поверхности MnF_2 .

Глава 5 Магнитные свойства эпитаксиальных гетероструктур на основе фторидов (CaF₂; MnF₂) и металлов (Co и Ni).

5.1 Магнитные свойства массивов эпитаксиальных наночастиц металлов на поверхности CaF₂ на Si

5.1.1 Магнитные и магнитооптические свойства массивов наночастиц Co

Как было показано в Главе №3, подбирая соответствующие ростовые параметры, такие как температура, количество нанесенного материала (экспозиция), или ориентация буферного слоя CaF₂/Si можно получать ориентированные массивы наноразмерных островков кобальта или никеля, с такими заданными параметрами как плотность, размер или форма частиц. Используя двухстадийную методику, можно получать массивы наночастиц с высоким кристаллическим качеством, а также в широких пределах контролировать пространственное распределение частиц. В частности, была продемонстрирована возможность создания ориентированных вдоль атомных ступеней поверхности CaF₂ (111) линейных массивов островков Co.

Посмотрим, как морфология структур влияет на их магнитные и магнитооптические свойства. На первом этапе, была проведен количественный анализ величины магнитного момента трех структур с одинаковой экспозицией Co в 20 нм, но выращенных при различных температурах: а) 100 °С, б) 300 °С и в) 500 °С. Морфология структур уже была представлена в подразделе 3.2.1 на Рис. 47 (стр.70). Значения намагниченности насыщения (M_s) при комнатной температуре были получены СКВИД-магнетометрией (сверхпроводящий квантовый интерферометр). В ходе MEIS-измерений была выполнена оценка поверхностной плотности атомов, что позволило оценить величину удельного магнитного момента приходящегося на один атом Co ($m=M_s/N$) и сравнить полученные значения с табличными. Результаты измерений приведены в Табл. 9. Видно, что оба значения M_s и m сильно уменьшаются с увеличением ростовой температуры, то есть, с уменьшением плотности и размеров островков.

Табл. 9 Магнитные свойства массивов Co выращенных при различных температурах.

Ростовая температура [°С]	Поверхностная плотность атомов, N [10 ¹⁵ шт/см ²]	Намагниченность насыщения, M_s $10^{-5} \cdot \left[\frac{\text{эрг}}{\text{Гс} \cdot \text{см}^2} \right]$	Удельный магнитный момент на атом, m(μ _B)
100	162	155	1.0
300	84	64	0.8
500	13	5.9	0.5

Значение магнитного момента, полученного для образца, выращенного 100 °С, и по своей морфологии наиболее близкого к тонкой пленке, составляет всего 1.0 μ_B, что заметно меньше расчетного значения для объемного Co, имеющего ГЦК-структуру (~1.6 μ_B при 300К). Причиной столь низких значений намагниченности для наших структур могут быть такие явления, как снижение $T_{\text{Кюри}}$ в наноразмерных

островках по сравнению со сплошным слоем, или, что наиболее вероятно, частичное окисление поверхностного слоя островков.

Было обнаружено, что от условий роста также сильно зависят и магнитооптические свойства структур. На Рис. 113 представлены полевые зависимости полярного (поле по нормали к плоскости образца) и продольного (поле в плоскости образца) магнитооптических эффектов Керра (МОЭК), измеренные для структур $\text{Co}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$, выращенных при температуре подложки $100\text{ }^\circ\text{C}$ с различной экспозицией потока Co , составляющей 3, 5 и 8 нм. Видно, что амплитуды (значение поворота плоскости поляризации отраженного излучения) как полярного, так и продольного МОЭК в состоянии насыщения, существенно снижаются с уменьшением экспозиции, что коррелирует со значениями намагниченности насыщения (см. Табл. 9.) Следует отметить, что для образца с экспозицией в 3 нм, меняется знак как полярного, так и продольного МОЭК, что может быть связано с оптическими интерференционными явлениями. Изменение знака МОЭК для массивов изолированных магнитных наночастиц наблюдалось и ранее, например в работах [332,333] и объяснялось интерференцией отраженного от подложки света в сочетании с рассеянием света на наночастицах.

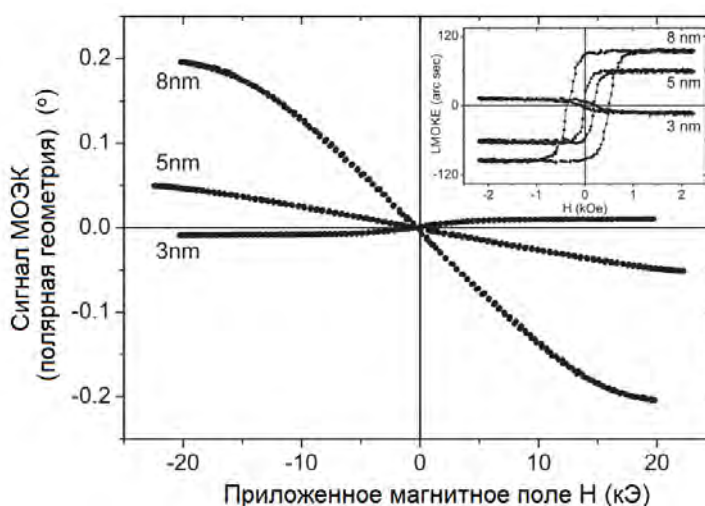


Рис. 113 Зависимость полярного эффекта Керра от магнитного поля для структур $\text{Co}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ с различной экспозицией составляющей 3, 5 и 8 нм, выращенных при температуре подложки $100\text{ }^\circ\text{C}$. На вставке приведены соответствующие кривые магнитного гистерезиса, измеренные методом МОЭК в продольной геометрии.

На полевой зависимости продольного магнитооптического эффекта Керра (см. вставку на Рис. 113) для всех структур наблюдается хорошо выраженное гистерезисное поведение. В тоже время на кривых полярного МОЭК наблюдается без гистерезисное поведение, что свидетельствует о магнитной анизотропии типа легкая плоскость, наиболее типичной для ферромагнитных слоев. Поле насыщения тонкой пленки, при намагничивании её по нормали к поверхности, определяется полем размагничивания (деполяризации), равным $H_D = 4\pi M_s$. В общем случае магнитная анизотропия структуры определяется суммой вкладов анизотропии формы, магнитокристаллической анизотропии, а также наведенной ростовой анизотропией, связанной, например, с напряжениями кристаллической решетки слоя. Кроме того для массива отдельно стоящих магнитных наночастиц следует дополнительно учитывать вклад в анизотропию магнитодипольного взаимодействием между ними.

Было обнаружено, что уменьшение поверхностной плотности островков Co , а также изменение их объема (например, связанное с увеличением ростовой температуры) существенно сказывается на энергии магнитной анизотропии типа легкая плоскость. На Рис. 114 представлены полевые зависимости полярного МОЭК, нормированные на значения поворота плоскости поляризации при $H = 20\text{ кЭ}$ для структур

выращенных при различных температурах подложки (24, 300, 500 °С) и равной экспозиции Co , составляющей 8 нм.

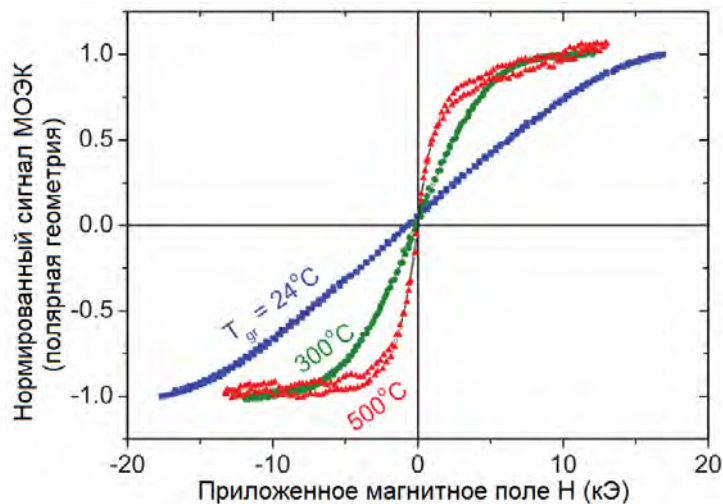


Рис. 114 Полевые зависимости магнитооптического эффекта Керра в полярной геометрии для структур $\text{Co}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$, выращенных при различных температурах и экспозиции Co в 8 нм.

Для экспозиций Co менее 10 нм при температурах менее 100°C, морфология магнитного слоя представляет собой двумерный массив плотно расположенных ($\sim 5000 \mu\text{m}^{-2}$) наноразмерных островков. При экспозициях более 10 нм большая часть островков коалесцирует между собой и по своей морфологии слой Co становится близким к сплошному, но испещренному множеством древовидных пустот (см. Рис. 47 а). Как видно из Рис. 114 насыщение слоя Co , выращенного при 24 °С с экспозицией в 8 нм, происходит при $H \approx 15-20$ кЭ, что соответствует ожидаемому значению поля насыщения для тонкой пленки Co ($4\pi\text{Ms} \sim 18\text{кЭ}$) [7]. В разделе 3.2 было показано, что увеличение ростовой температуры всегда приводит к снижению поверхностной плотности островков. По этой причине слои Co , выращенные при $T > 200$ °С представляют собой массивы изолированных друг от друга магнитных наночастиц. Для экспозиции в 8 нм расстояние между центрами соседних островков при температуре роста в 500 °С можно оценить как ~ 100 нм, при температуре в 300 °С расстояние составляет ~ 50 нм, и $\sim 10-20$ нм при комнатной температуре. Увеличение расстояния между островками, а также снижение объема нанесенного материала, связанное с десорбцией Co при высоких температурах, приводит к уменьшению энергии магнитодипольного взаимодействия между островками и, как следствие, ведет к соответствующему изменению магнитной анизотропии. Для массивов слабо взаимодействующих отдельно стоящих наночастиц магнитная анизотропия, в основном, определяется формой и магнитокристаллической анизотропией отдельного островка. Так как отношение высоты островков к латеральному размеру составляет порядка 1 к 2, их форма далека от тонкой пленки. Для ГЦК решетки Co следует ожидать существование осей легкого намагничивания типа $\langle 111 \rangle$, лежащих вне плоскости образца (111), а с учётом двойникования кристаллической решетки вдоль направлений $\langle 111 \rangle$ появление выделенных направлений вне плоскости за счет магнитокристаллической анизотропии маловероятно. Таким образом, переход от тонкой пленки к отдельным частицам и связанное с ним изменение анизотропии формы ведет к снижению поля насыщения, и соответствующему увеличению наклона полевых зависимостей полярного МОЭК, наблюдаемому в эксперименте (см. Рис. 114). При этом намагниченность Co по прежнему лежит в плоскости образца.

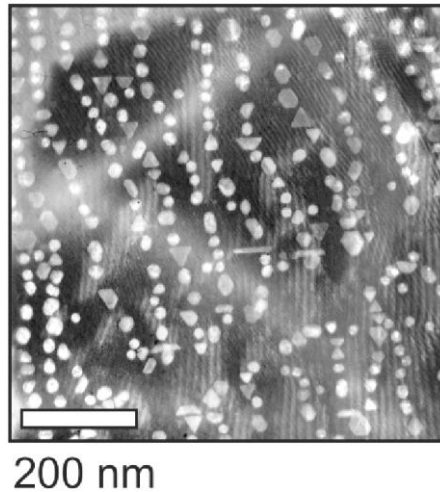


Рис. 115 Изображение ПЭМ (вид сверху) массива линейно упорядоченных островков Co выращенных на поверхности $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ по двухстадийной методике при экспозиции в 13 нм.

В описанных выше структурах, выращенных на высокотемпературном буфере CaF_2 , не наблюдалось какой-либо выраженной анизотропии остаточной намагниченности или поля коэрцитивности в плоскости образца. Иначе дело обстоит в образцах, выращенных по двухстадийной методике на оптимизированном буфере CaF_2 , повторяющем систему атомных ступеней подложки (см. Рис. 115). Слой Co в этом случае представляет собой массив практически линейно расположенных наночастиц, декорирующих атомные ступени поверхности. Исходя из размеров частиц, следует ожидать, что в состоянии остаточной намагниченности они являются однодоменными. Наблюдаемая форма петли магнитного гистерезиса, с малым значением остаточной намагниченности, связана с разбросом значений магнитного момента и коэрцитивного поля для частиц разного объема и определяется дисперсией размеров частиц.

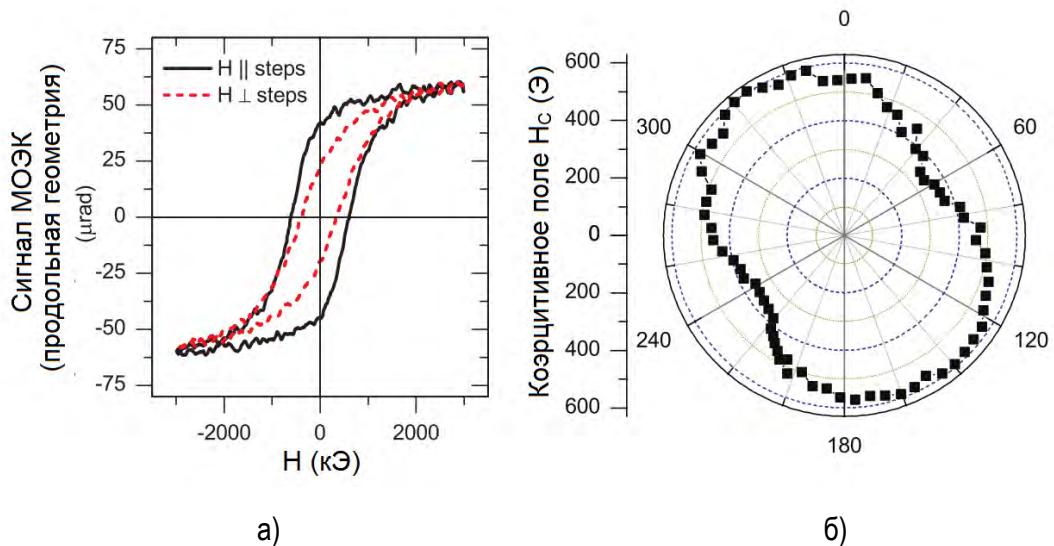


Рис. 116 а) петли гистерезиса при ориентации магнитного поля вдоль (черная сплошная линия) и поперек (красный пунктир) атомных ступеней поверхности $\text{CaF}_2(111)$ для двухстадийного образца с экспозицией Co $D = 13$ нм (см. Рис. 47); б) азимутальная зависимость коэрцитивного поля (H_c).

Азимутальная зависимость коэрцитивного поля $H_c(\varphi)$ структуры с экспозицией Co в 13 нм представлена на Рис. 116. Видно, что значение коэрцитивного поля достигает своего максимума, когда внешнее магнитное поле направлено вдоль атомных ступеней ($\varphi = 150^\circ$ и 330°) и минимума при перпендикулярном направлении ($\varphi = 60^\circ$ и 240°). Такое поведение явно свидетельствует о существовании

направления легкого намагничивания в плоскости, направленного вдоль атомных ступеней. Появление анизотропии, по всей видимости, связано с магнитодипольным взаимодействием в массиве анизотропно-расположенных наночастиц. Следует ожидать, что значения коэрцитивного поля и параметра анизотропии коэрцитивности (определяемой как $A = \frac{H_C^{max} - H_C^{min}}{H_C^{max} + H_C^{min}}$) будут существенно зависеть от плотности и размера частиц образующих массив.

На Рис. 117 представлена зависимость и коэрцитивного поля H_c и параметра анизотропии A для структур, выращенных при различных экспозициях Co , то есть для различного размера и плотности частиц. При относительно небольших (менее 10 нм) и больших (выше 30 нм) экспозициях, значения магнитной анизотропии в плоскости образца пренебрежимо малы. Тем не менее, в области промежуточных значений параметр анизотропии возрастает при увеличении экспозиции и достигает максимума при $D \approx 15$ нм. Такое поведение можно объяснить, учитывая, что магнитодипольное взаимодействие определяется магнитным моментом частиц, то есть их объемом, а с увеличением расстояния спадает как $\sim \frac{1}{r^3}$. Потому магнитодипольное взаимодействие незначительно для ансамблей частиц малого размера с низкой плотностью. При больших экспозициях массив частиц, как видно из Рис. 47, теряется пространственное упорядочение в виде линейных цепочек, так как размер частиц становится сопоставим с периодом между атомными ступенями.

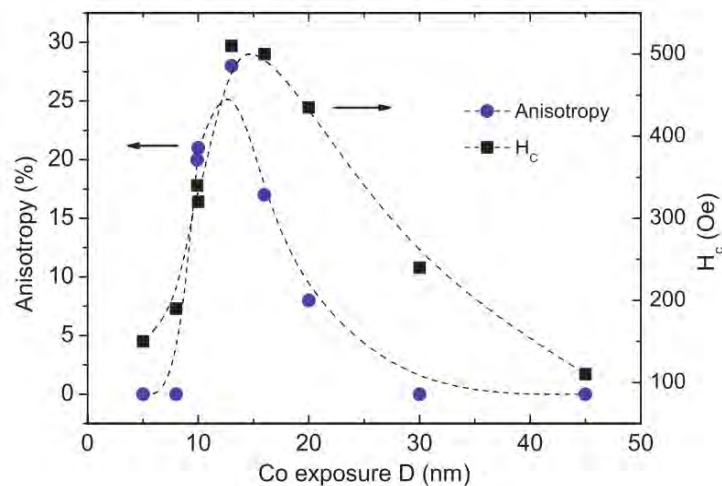


Рис. 117 Зависимость коэрцитивного поля (H_c) и параметра анизотропии (A) от величины экспозиции (D) для образцов $Co(D)/CaF_2/Si(111)$.

Другой возможной причиной одноосной магнитной анизотропии на поверхности могла бы быть анизотропия формы частиц, однако, как видно из Рис. 115, большинство частиц, образующих цепочки, не проявляет выраженной анизотропии формы. Путем анализа автокорреляционных функций, построенных по АСМ-изображениям, представленным на Рис. 59 (стр. 82) определены средние расстояния между границами частиц вдоль (d_{\parallel}) и поперек (d_{\perp}) цепочек. Минимум отношения $\frac{d_{\parallel}}{d_{\perp}}$ соответствует образцу с $D \approx 15$ нм. Это подтверждает предположение, что основной причиной анизотропии в плоскости является магнитодипольное взаимодействие частиц.

Для того чтобы получить информацию о наличии взаимодействия между частицами можно использовать метод Хенкеля [334,335]. Метод основан на сравнении процессов намагничивания и размагничивания исследуемого образца с процессами, характерными для ансамбля однодоменных невзаимодействующих частиц с одноосной анизотропией. Как было показано Кондорским и независимо от

него Вольфартом, для такого ансамбля в зависимости от направления и напряженности приложенного внешнего магнитного поля должно выполняться следующее соотношение между величинами его остаточной намагниченности:

$$M_{rem}(-H) = M_{rem}(\infty) - 2M_{rem}(H)$$

, где $M_{rem}(\infty)$ - остаточная намагниченность образца после намагничивания образца до насыщения, $M_{rem}(-H)$ - остаточная намагниченность образца предварительно намагниченного до состояния насыщения после приложения обратного поля $-H$, $M_{rem}(H)$ - остаточная намагниченность образца, после намагничивания положительным полем $+H$. Таким образом, построение Хенкеля заключается в последовательном измерении кривых гистерезиса образца с последовательным уменьшением амплитуды приложенного поля H , то есть снятия серии минорных кривых размагничивания. Если на экспериментальной зависимости:

$$\Delta m(H) = M_{rem}(-H) - [M_{rem}(\infty) - 2M_{rem}(H)]$$

наблюдается отклонение от нуля, то частицы в рассматриваемом ансамбле либо взаимодействуют между собой, либо среди них существуют суперпарамагнитные или многодоменные частицы. Считается, что отклонение $\Delta m(H)$ от нуля пропорционально энергии взаимодействия. Недостатком метода Хенкеля является то, что он не позволяет достоверно определить природу взаимодействия между частицами, то есть разделить вклады обменного, и сонаправленного магнитостатического взаимодействия, поскольку оба этих взаимодействия входят с одним и тем же знаком в свободную энергию системы. Еще одним недостатком метода Хенкеля является его трудозатратность.

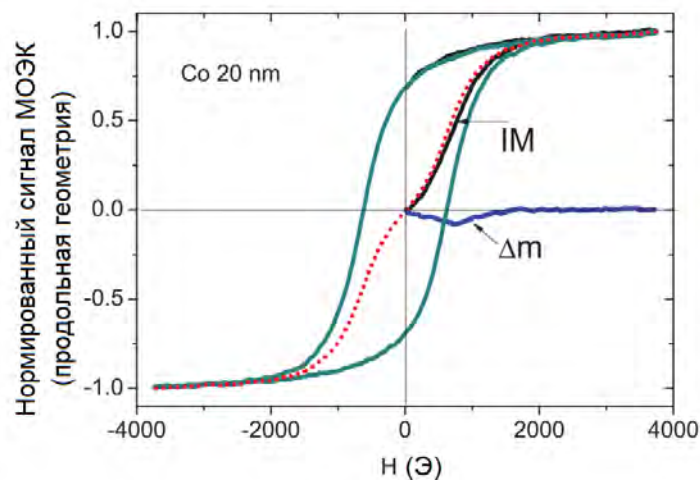


Рис. 118 Нормированная петля магнитного гистерезиса, измеренная методом МОЭК в продольной геометрии в s -поляризации. Черная линия - кривая первоначального намагничивания, пунктирная линия - медиана петли гистерезиса, синяя линия - соответствующее построение Δm . Представленные кривые измерены для двухстадийного образца с экспозицией в 20 нм

Чтобы оценить вклад магнитодипольного взаимодействия на результирующие магнитные свойства массивов наночастиц Co были проведен подробный анализ кривых намагничивания, схожий по своей идее с построением Хенкеля, однако занимающий намного меньше времени и заключающийся в сравнении кривой начального намагничивания размагниченного образца ($I_M(H)$) с медианой петли гистерезиса $\bar{m}(H) = \frac{M_+(H) + M_-(H)}{2}$. В работах [336,337] было показано, что их разность: $\Delta m(H) = I_M(H) - \bar{m}(H)$ должна быть пропорциональна энергии взаимодействия между частицами.

На Рис. 118 представлены нормированная петля магнитного гистерезиса, а также кривая первоначального намагничивания $I_M(H)$, измеренные для двухстадийного образца с экспозицией в 20 нм методом МОЭК. Вычислены медиана петли гистерезиса $\bar{m}(H)$, и $\Delta m(H) = I_M(H) - \bar{m}(H)$.

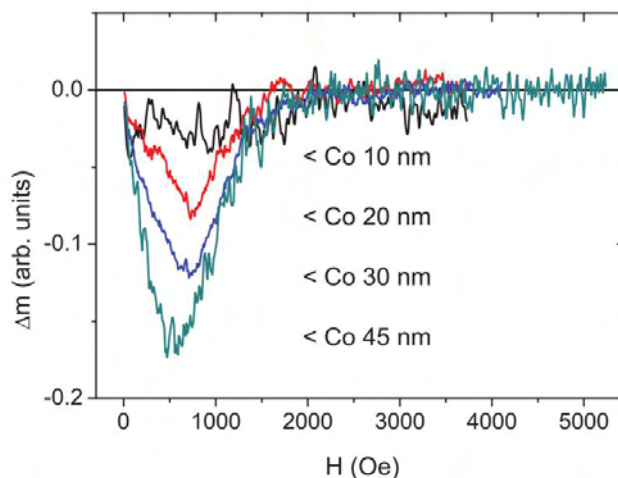


Рис. 119 Оценка энергии взаимодействия, полученная как сравнение медианы петли гистерезиса с кривой первоначального намагничивания (Δm), для двухстадийных образцов с различными экспозициями.

На Рис. 119 построены соответствующие графики $\Delta m(H)$ для двухстадийных образцов с различной экспозицией в 10, 20, 30 и 45 нм. Видно, что абсолютное значение $\Delta m(H)$, пропорциональное энергии взаимодействия, увеличивается с размером наночастиц, то есть с увеличением их магнитного момента. Как видно из полученных кривых, даже в образце с экспозицией в 10 нм присутствует взаимодействие между частицами. Согласно [336] отрицательный знак $\Delta m(H)$ свидетельствует о магнито-дипольном взаимодействии между частицами. В тоже время, несмотря на увеличение энергии взаимодействия, одноосная магнитная анизотропия в плоскости быстро убывает при экспозициях более 20 нм и практически отсутствует для структур с экспозицией в 30 и 45 нм. Последнее, как уже упоминалось, может быть объяснено отсутствием пространственного упорядочения частиц в виде линейных цепочек для этих структур.

5.1.2 Магнитные свойства массивов эпитаксиальных наночастиц Ni

На Рис. 120 представлены СЭМ изображения поверхность гетероструктур Ni/CaF₂/Si при различной ориентации буферного слоя CaF₂ и фиксированной экспозиции Ni в 20 нм. Намагниченность полученных образцов лежит в плоскости, что свидетельствует об их магнитной анизотропии типа «легкая плоскость». Однако методом МОЭК-магнитометрии в продольной геометрии была выявлена анизотропия этих структур в плоскости слоев. На Рис. 120 в) построены азимутальные зависимости коэрцитивного поля для массивов наночастиц никеля с тремя различными ориентациями. Степень анизотропии невелика: $A(111)=21\%$, $A(001)=2\%$ и $A(110)=17\%$. Для наночастиц с ориентацией (111) наблюдается преимущественно одноосная анизотропия коэрцитивности, связанная с взаимодействием между частицами и определяемая ориентацией атомных ступеней CaF₂. Для образца с ориентацией (001) не наблюдается какого-либо пространственного упорядочения частиц, однако присутствует выраженная двуосная анизотропия. Все частицы однозначно ориентированы, имеют плоскую вершину (001) и четыре наклонных грани с ориентацией {111}. Таким образом, наблюдаемая анизотропия по-видимому вызвана

вкладами магнитокристаллической анизотропии Ni, для которой легкими осями являются направления типа $\langle 111 \rangle$, а легкими осями намагничивания на плоскости (001) являются проекции направлений $\langle 111 \rangle$.

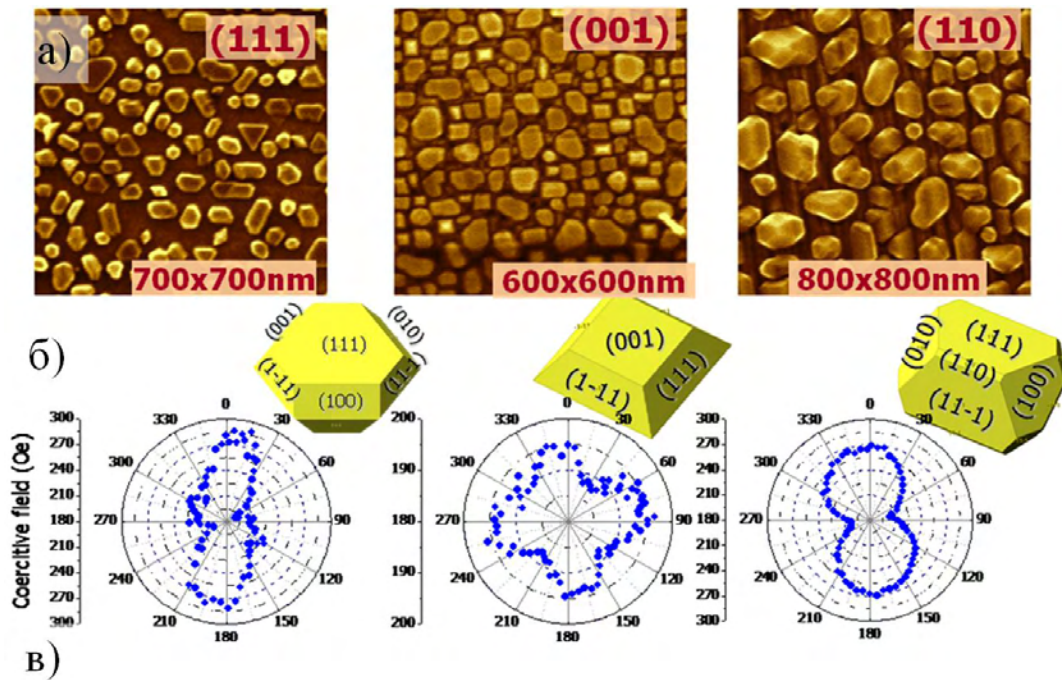


Рис. 120 а) СЭМ изображения поверхности гетероструктур Ni/CaF₂/Si при различной ориентации буферного слоя CaF₂, б) Схематическое изображение формы и огранки островков в) Анизотропия коэрцитивности (данные получены методом МОЭК-магнитометрии).

Выраженная одноосная анизотропия в плоскости наблюдается для массивов наночастиц Ni выращенных на гофрированной поверхности буферных слоев CaF₂ (110) на Si(001). На виде сверху наночастицы не проявляют особой анизотропии формы или расположения и имеют в плане вид прямоугольников с соотношением сторон 2 к 1, кроме того размер частиц в несколько раз превышает период гофр. Однако гофрированная морфология поверхности приводит к существенной анизотропии формы наночастиц Ni на интерфейсе Ni/CaF₂, что, скорее всего, и является причиной появления одноосной магнитной анизотропии с легкой осью, направленной вдоль вершин гофр. Подобное поведение было отмечено ранее, в работах группы Н.С. Соколова [73,338] посвященных исследованию магнитных свойств ансамблей наночастиц Co на поверхности буферных слоев CaF₂ (110) на Si.

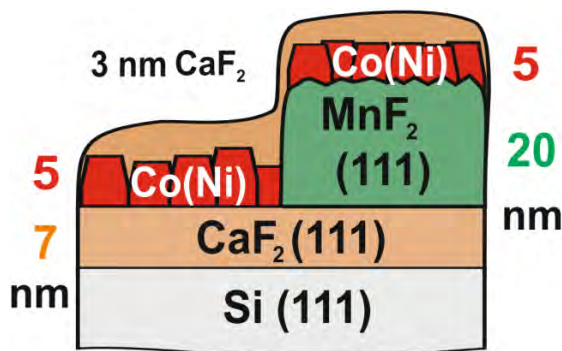
5.2 Магнитные свойства эпитаксиальных гетероструктур ферромагнетик / антиферромагнетик

5.2.1 Магнитные свойства гетероструктур Co/MnF₂ (111)

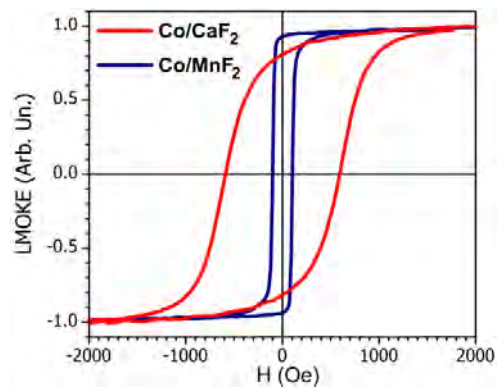
В главе №4 была продемонстрирована, возможность создания тонких слоев металлов Co и Ni на поверхности эпитаксиальных слоев фторида марганца. Слой Co или Ni выращенный на поверхности MnF₂, имеет поликристаллическую структуру и образован плотно расположенными наноразмерными островками ($d \approx 5-10$ нм). Однако в отличие от роста Co и Ni на CaF₂, на поверхности MnF₂ наблюдается более высокая поверхностная плотность и меньший размер островков ФМ металла. Прежде чем перейти к исследованию

эффектов, связанных с взаимодействиями на границе раздела ФМ/АФМ (эффектов близости), посмотрим, как подобное изменение морфологии и структуры ФМ слоя повлияло на магнитные и магнитооптические свойства структур. В процессе роста структур часть поверхности образца закрывалась шторкой, что позволяло вырастить слой АФМ только на определенном участке образца. Таким образом, в рамках одного технологического процесса можно было осуществить равную экспозицию ФМ материала как на поверхность АФМ слоя, так и на поверхность буферного слоя CaF_2 . Процессы перемагничивания этих образцов исследовались методом МОЭК-магнитометрии в продольной геометрии при комнатной температуре (300К).

На Рис. 121 а) представлено схематическое сечение гетероструктур,готавливаемых с использованием одновременной экспозиции Co как на поверхность буферного слоя CaF_2 , так и на поверхность антиферромагнитного фторида MnF_2 . Для того чтобы избежать окисления, а также предотвратить попадания атмосферной влаги исследуемые гетероструктуры прикрывались слоем CaF_2 толщиной 3-5 нм. Для того чтобы получить ФМ слой, обладающий минимальной толщиной, но при этом образованный максимально плотно расположенными частицами, были выбраны значения экспозиции Co в диапазоне от 2 до 5 нм, при температуре подложки в 20°C . Более подробно процессы формирования слоя Co на поверхности MnF_2 описаны в разделе 4.1.1. Анализ поверхности ФМ слоя выполнялся методами СЭМ и АСМ.



а)



б)

Рис. 121 а) Схематическое изображение устройства гетероструктур ФМ/АФМ на основе металлов (Co) и фторидов (CaF_2 , MnF_2) изготовленных на подложках $\text{Si}(111)$ б) Полевые зависимости МОЭК ($T=300\text{K}$) в продольной геометрии (LMOKE) для структур Co/CaF_2 и Co/MnF_2 при экспозиции Co в 5 нм

Начнем анализ магнитных свойств гетероструктур ФМ/АФМ, с наиболее изученной поверхности эпитаксиального слоя $\text{MnF}_2(111)$, выращенного при 100°C . СЭМ изображения слоя Co с эффективной толщиной в 5 нм, выращенного на поверхности эпитаксиальных слоев $\text{CaF}_2(111)$ и $\text{MnF}_2(111)$, представлено на Рис. 100 подраздела 4.2.2 (стр. 125). Согласно СЭМ изображению частицы, образующие слой Co на поверхности $\text{MnF}_2(111)$, имеют характерный размер <10 нм и поверхностную плотность 8500 ± 300 μm^{-2} , в то же время характерный размер и плотность частиц на поверхности $\text{CaF}_2(111)/\text{Si}(111)$ составляет 15 ± 5 нм и 6000 ± 300 μm^{-2} . Исследование полевых зависимостей МОЭК в полярной и продольной геометрии показало, что намагниченность слоя Co ориентирована в плоскости структуры, то есть проявляет магнитную анизотропию типа легкая плоскость.

Кривые магнитного гистерезиса, полученные методом МОЭК-магнитометрии в продольной геометрии (Рис. 121 б) показали, что значения коэрцитивного поля для слоя Co , на поверхности MnF_2 в несколько раз меньше в сравнении со значениями коэрцитивного поля слоя Co , выращенного на

поверхности CaF_2 . Помимо значений коэрцитивных полей, существенно отличается и форма петель гистерезиса. Значения намагниченности насыщения и остаточной намагниченности гетероструктур Co/MnF_2 и Co/CaF_2 с эффективной толщиной слоя в 5 нм были измерены в Автономном университете Барселоны (UAB) группой проф. Джозефа Ногуса методом СКВИД-магнитометрии. Относительное значение остаточной намагниченности (M_R/M_S) гетероструктуры Co/MnF_2 достигает 98% от намагниченности насыщения слоя, составляющей $M_{\text{stFM}} = 7.5 \cdot 10^{-4} \left[\frac{\text{эрг}}{\text{Гс}\cdot\text{см}^2} \right]$, где t_{FM} - толщина слоя (5 нм). В тоже время M_R/M_S гетероструктуры Co/CaF_2 составляет лишь 77% при $M_{\text{stFM}} = 4.9 \cdot 10^{-4} \left[\frac{\text{эрг}}{\text{Гс}\cdot\text{см}^2} \right]$. Меньшее значение намагниченности насыщения для гетероструктуры Co/CaF_2 согласуется с отрывковой морфологией слоя ФМ на поверхности CaF_2 . Магнитный момент в приповерхностной области наноразмерных островков из-за с размерных эффектов может быть меньше чем внутри его объема. Уменьшение магнитных моментов островков снижает намагниченность всего слоя. Процесс перемагничивания структур Co/CaF_2 осуществляется за счет перемагничивания отдельных однодоменных частиц за счет разворота их магнитных моментов [337]. В результате дисперсии частиц по размерам и направлений их осей легкого намагничивания наблюдается плавно насыщающаяся петля гистерезиса с небольшим значением остаточной намагниченности.

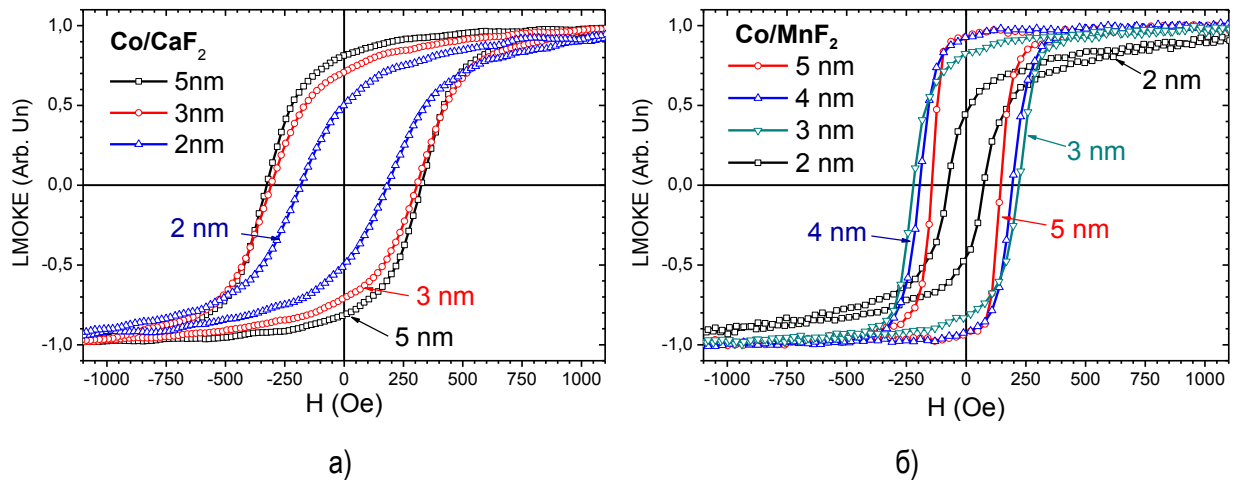


Рис. 122 Петли магнитного гистерезиса ($T=300\text{K}$) гетероструктур с экспозицией Co от 2 до 5 нм а) Co/CaF_2 и б) Co/MnF_2 .

Слой Co на поверхности MnF_2 образован меньшими по размеру, но более плотно расположенными частицами. Коалесценция островков происходит по твердофазному механизму, с увеличением экспозиции растет степень заполнения поверхности и слой ФМ становится по своей морфологии близким к сплошному. Малое расстояние между поверхностью отдельных частиц, а также их коалесценция, увеличивает вероятность обменного магнитного взаимодействия между ними. Обменное взаимодействие может быть как прямое - за счет электронов проводимости в сплошном металлическом слое, так и косвенное, через парамагнитный слой MnF_2 (см. например [3,174]). Вследствие увеличения энергии взаимодействия между частицами при обменном взаимодействии в слое Co на поверхности MnF_2 , наиболее вероятно, что процесс перемагничивания осуществляется за счет образования доменов и движения доменных стенок. Перемагничивание всего образца за счет движения доменных стенок соответствует наблюдаемой форме петель гистерезиса с резкими фронтами.

Для того чтобы изучить как изменяются магнитные свойства ФМ слоя при переходе от системы изолированных к системе взаимодействующих частиц (сплошному слою) были подготовлена серия гетероструктур Co/CaF_2 и Co/MnF_2 с эффективной толщиной слоя (экспозицией) Co в диапазоне от 2 до 5

нм, выращенного при 24 °С. Кривые гистерезиса представлены на Рис. 122 а) и б), на Рис. 123 построена зависимость коэрцитивной силы от экспозиции слоя Co. Видно, что коэрцитивное поле для гетероструктур Co/CaF₂ растет с увеличением объема нанесенного материала, что соответствует увеличению энергии магнитной анизотропии отдельных частиц. Иные зависимости наблюдаются для гетероструктур Co/MnF₂ с экспозицией Co более 3 нм. Однако образец с экспозицией в 2 нм по свойствам наиболее близок к слою Co на поверхности CaF₂. Возможно, что при этой экспозиции, плотность частиц еще недостаточно велика для образования сплошного слоя.. Для образца с экспозицией в 3 нм, наблюдается максимум значения коэрцитивного поля и при дальнейшем увеличении экспозиции коэрцитивное поле уменьшается, кроме того начиная с эффективной толщины в 3 нм наблюдается существенное увеличение остаточной намагниченности. Таким образом, можно предположить, что именно с экспозиции в 3 нм, в слое Co между частицами начинает проявляться обменное взаимодействие между частицами. Уменьшение коэрцитивной силы с дальнейшим увеличением экспозиции может быть объяснено появлением дополнительных возможностей для движения доменной стенки.

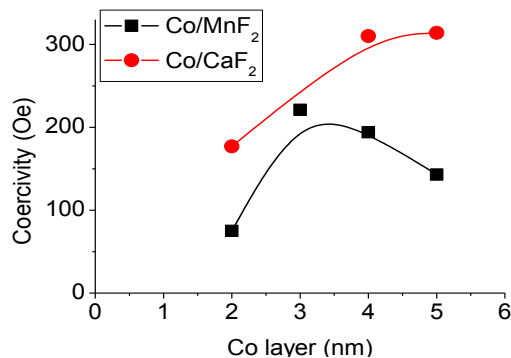


Рис. 123 Зависимость коэрцитивной силы гетероструктур Co/CaF₂ и Co/MnF₂ от экспозиции Co от 2 до 5 нм.

Известно [152,153], что на поверхности CaF₂(111) при малых толщинах, до 3 монослоев, наблюдается послойный псевдоморфный рост кубического MnF₂. Малая толщина псевдоморфного слоя (~0.9 нм) не должна приводить к существенному изменению морфологии поверхности CaF₂(111), изменяя лишь физическо-химические свойства поверхности, определяющие энергию адгезии и механизм роста ФМ слоя. Измерения СЭМ микроскопии показали, что введение псевдоморфного слоя MnF₂ толщиной 0.9 нм также существенно влияет на рост и морфологию слоя Co, приводя к увеличению плотности и уменьшению размеров частиц, образующих слой. Петли магнитного гистерезиса слоя Co с эффективной толщиной в 5 нм, выращенного на поверхности слоев MnF₂ толщиной в 0.9, 5 и 20 нм совпали между собой. В тоже время введение тонкой прослойки CaF₂ толщиной в 0.9 нм (3 монослоя) между слоями MnF₂ и Co ведет к увеличению характерного размера, снижению плотности расположения частиц и, как следствие, к увеличению коэрцитивной силы.

5.2.2 Одноосная магнитная анизотропия гетероструктур Co/MnF₂ (110)

В подразделе 4.2.3 было показано, что использование сильно анизотропной поверхности буферного слоя CaF₂(110) на Si(001) может быть использовано при создании гетероструктур ФМ/АФМ с ярко выраженной анизотропией формы. Также было установлено, что ФМ слои на поверхности MnF₂ практически полностью сохраняют анизотропию поверхности АФМ. В тоже время при росте металлов Co и Ni на поверхности CaF₂ размеры островков становятся сопоставимыми с периодом между вершинами

гофр, в результате чего гофрированный рельеф поверхности заглаживается. По этой причине особого внимания заслуживает анализ кривых намагниченности слоев Co, выращенных на анизотропных поверхностях $\text{CaF}_2(110)/\text{Si}(001)$ и $\text{MnF}_2(110)/\text{CaF}_2(110)/\text{Si}(001)$. Исследовались образцы, где рост ФМ как на поверхности MnF_2 , так и на поверхности слоя CaF_2 производился в рамках одного технологического процесса. Для того чтобы сохранить анизотропную структуру поверхности CaF_2 слой MnF_2 выращивался при температуре 100 °С. Для того чтобы получить ФМ слой Co обладающий минимальной толщиной, но при этом образованный максимально плотно расположенными частицами рост осуществлялся при температуре подложки в 20 °С. Экспозиции Co были выбраны в диапазоне от 2 до 10 нм.

Полевые зависимости МОЭК в полярной геометрии показали, что намагниченность слоя Co ориентирована в плоскости структуры. Методом МОЭК-магнитометрии регистрировались, как продольная $M_{\parallel} \parallel H$, так и поперечная компонента намагниченности образца - $M_{\perp} \perp H$ (МОЭК в поперечной геометрии). Измерение продольной и поперечной компонент вектора намагниченности несет в себе информацию об ориентации магнитного момента образца относительно приложенного поля. Магнитное поле, при котором поперечная компонента намагниченности обращается в ноль, называется полем переключения - H_{sw} .

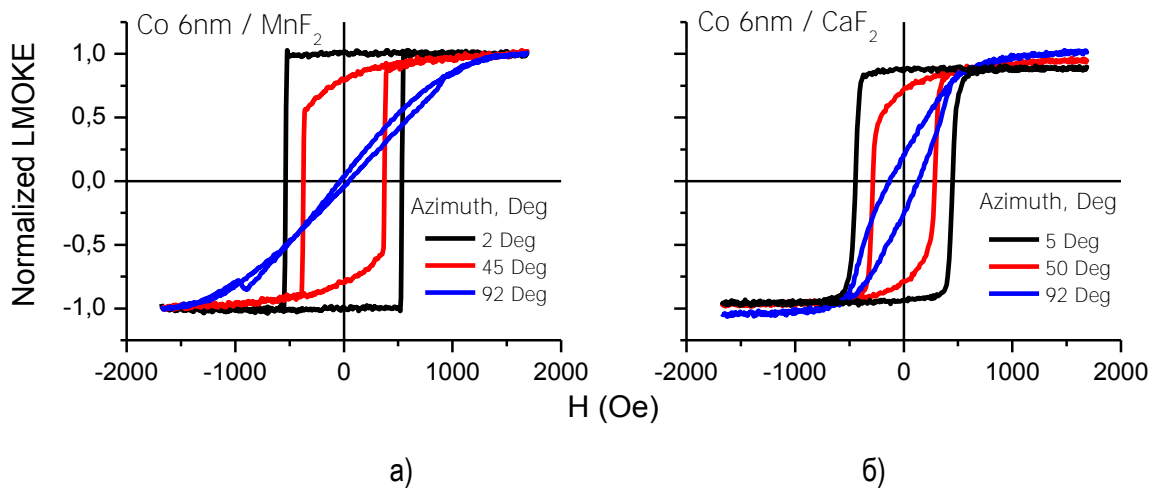


Рис. 124 Петли магнитного гистерезиса при $T=300\text{K}$ гетероструктур а) $\text{Co}/\text{MnF}_2(110)$ и б) $\text{Co}/\text{CaF}_2(110)$ при эффективной толщине Co в 6 нм. 0 deg – внешнее магнитное поле направлено вдоль вершин гофр $\text{CaF}_2(110)$.

Измерения кривых гистерезиса при помощи МОЭК в продольной геометрии в зависимости от азимутальной ориентации приложенного поля, показали присутствие в структурах $\text{Co}/\text{CaF}_2(110)/\text{Si}(001)$ и $\text{Co}/\text{MnF}_2(110)/\text{CaF}_2(110)/\text{Si}(001)$ одноосной магнитной анизотропии, проявляющейся как увеличение остаточной намагниченности и коэрцитивного поля при ориентации внешнего поля вдоль легкой оси. Направление легкой оси ФМ при этом оказалось ориентированным вдоль направления вершин гофр буферного слоя CaF_2 . На Рис. 124 представлены петли магнитного гистерезиса для гетероструктур $\text{Co}/\text{MnF}_2(110)$ и $\text{Co}/\text{CaF}_2(110)$ при эффективной толщине Co в 6 нм, в зависимости от ориентации внешнего магнитного поля относительно направления вершин гофр $\text{CaF}_2(110)$.

Азимутальные зависимости коэрцитивного поля и остаточной намагниченности Co на $\text{CaF}_2(110)$ изменяются более чем в 2-3 раза, а поля насыщения при ориентации вдоль и поперек вершин гофр $\text{CaF}_2(110)$ практически совпадают. В случае же слоя Co на $\text{MnF}_2(110)$ в зависимости от ориентации наблюдается существенное изменение формы кривых намагниченности. При ориентации внешнего поля вдоль вершин гофр наблюдается прямоугольная петля, остаточная намагниченность которой практически совпадает с намагниченностью насыщения. При ориентации поля поперек вершин гофр наблюдается узкая петля с нулевой остаточной намагниченностью, поле насыщения которой превышает поле

насыщения при ориентации вдоль гофр в 2-3 раза. Столь существенная разница в магнитных свойствах слоев Co на поверхностях $\text{MnF}_2/\text{CaF}_2(110)/\text{Si}(001)$ и $\text{CaF}_2(110)/\text{Si}(001)$ обусловлена структурными особенностями слоя ФМ.

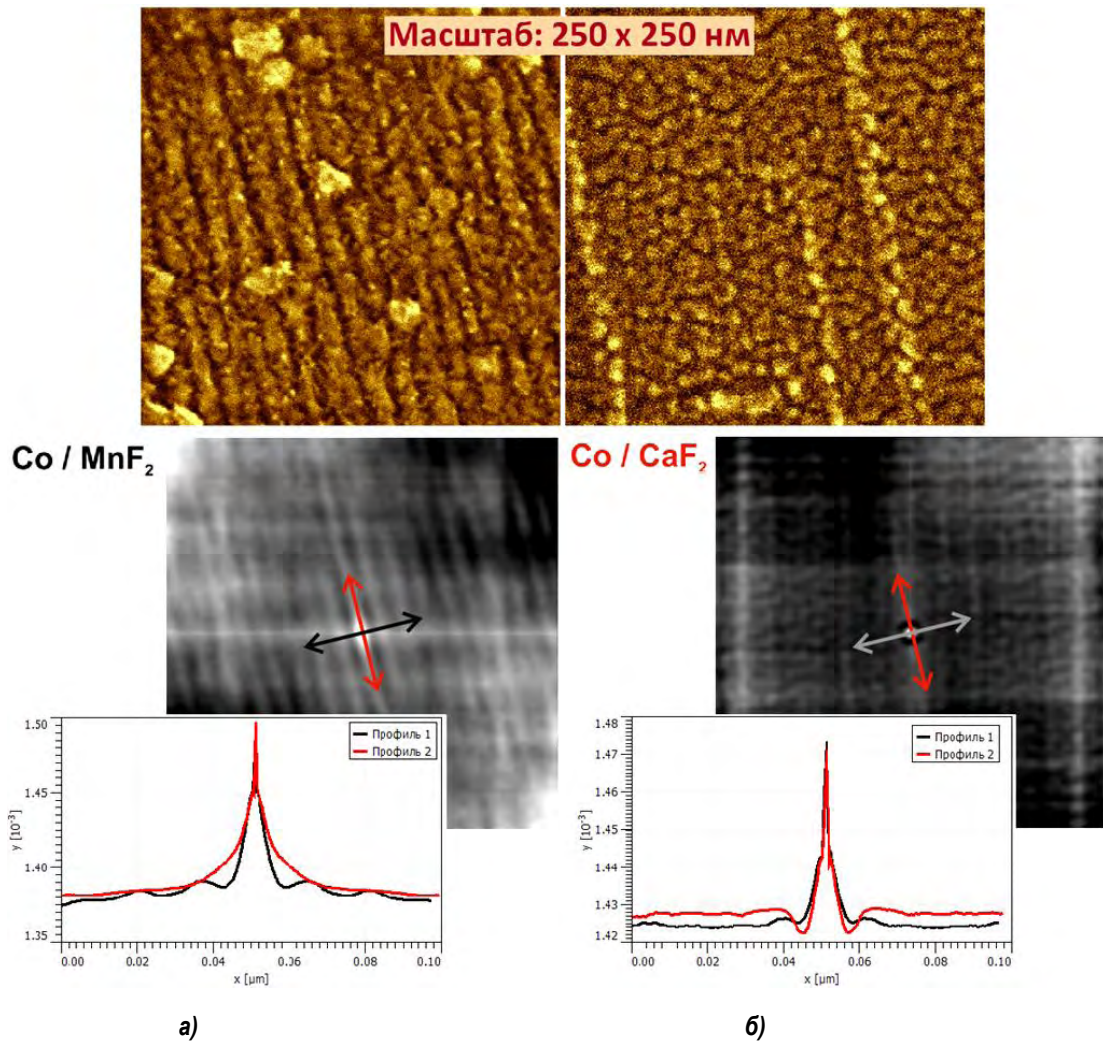


Рис. 125 СЭМ изображения и соответствующие функции автокорреляции, полученные для поверхности слоя Co с экспозицией в 6 нм при 20 °С, выращенной на анизотропных гофрированных поверхностях а) $\text{MnF}_2/\text{CaF}_2(110)/\text{Si}(001)$ и б) $\text{CaF}_2(110)/\text{Si}(001)$. Стрелками показаны ориентации профилей интенсивности двумерной функции автокорреляции (на вставке).

На Рис. 125 представлены СЭМ изображения поверхности слоя Co с экспозицией в 6 нм выращенного на поверхностях эпитаксиальных слоев $\text{CaF}_2(110)/\text{Si}(001)$ и $\text{CaF}_2(110)/\text{Si}(001)$. Для того чтобы получить информацию о наличии на поверхности структуры периодичности или параметра порядка была построена двумерная автокорреляционная функция, анализ которой осуществлялся путем построения её сечений вдоль двух взаимно ортогональных направлений – вдоль и поперек вершин гофр CaF_2 . Видно, что поверхность слоя Co/MnF_2 обладает выраженной периодичностью в направлении поперек гофр, расстояние между максимумами на соответствующем профиле функции автокорреляции соответствует периоду в 15 нм. В тоже время вдоль направления гофр периодичности, даже в ближайшем порядке не наблюдается, что соответствует сплошному слою. В тоже время на сечениях функции автокорреляции поверхности структур Co/CaF_2 как в направлении вдоль, так и поперек гофр наблюдается минимум, и расположенный сразу за ним размытый максимум интенсивности, соответствующий расстоянию до ближайшего соседа в 10 нм. В направлении вдоль гофр CaF_2 минимум выражен даже

сильнее, что можно трактовать как то, что островки преимущественно коалесцируют в направлении поперек гофр, тем самым разрушая периодическую структуру гофрированной поверхности.

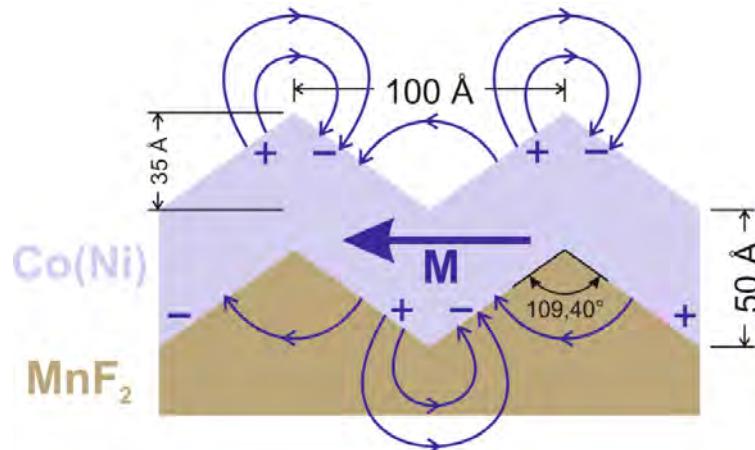


Рис. 126 Схематическое изображение поперечного сечения (поперек направления гофр $\text{CaF}_2(110)$) гетероструктуры со слоем ФМ (Co или Ni) на анизотропной поверхности эпитаксиального слоя $\text{MnF}_2(110)$ на $\text{CaF}_2(110)/\text{Si}(001)$. Изображение выполнено в масштабе с указанием характерной толщины ФМ слоя и периода между гофрами. Намагничивание структуры в направлении поперек гофр, приводит к образованию магнитных зарядов, существенно увеличивающих поле рассеяния.

Из Рис. 125 видно, что островки Co на $\text{MnF}_2(110)$ либо коалесцируют в линейные цепочки, либо с высокой точностью повторяют гофрированную морфологию поверхности $\text{MnF}_2(110)$. Оба варианта морфологии слоя ФМ обладают существенной анизотропией формы, создающей одноосную магнитную анизотропию. Для ФМ слоев нанометровых толщин рельеф поверхности становится сопоставимым с толщиной самого слоя. При этом на магнитные свойства структуры существенное влияние оказывают магнитные поля рассеяния, создаваемые неоднородностями поверхности. Так, при намагничивании структуры в направлении поперек вершин гофр, на гранях гофрированной поверхности пленки будут образовываться магнитные заряды, как это показано на Рис. 126, создающие дополнительные поля рассеяния и увеличивающие энергию системы. При намагничивании же вдоль направления гофр полями рассеяния в тонких пленках можно пренебречь.

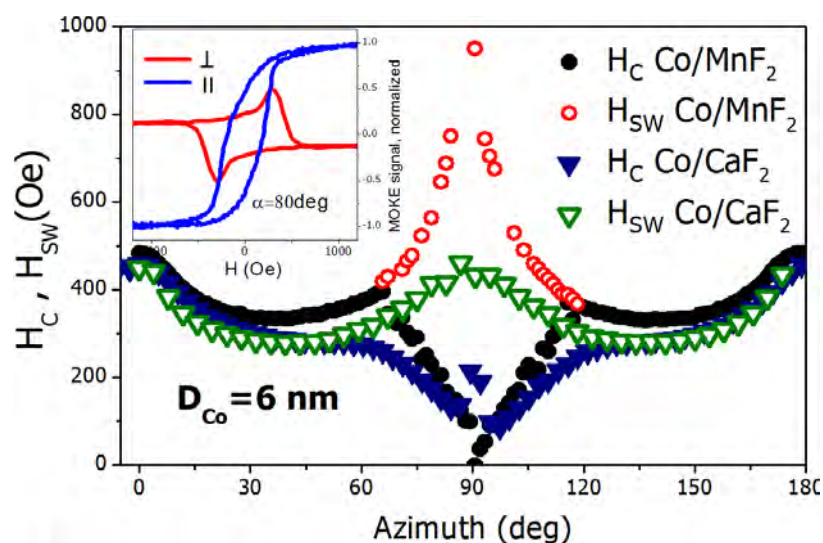


Рис. 127 Азимутальные зависимости коэрцитивного поля и поля переключения, для гетероструктур $\text{Co}/\text{CaF}_2(110)/\text{Si}(001)$ и $\text{Co}/\text{MnF}_2(110)/\text{CaF}_2(110)/\text{Si}$. ($T=300\text{K}$) Экспозиция слоя Co - 6 нм при 20°C . На вставке представлены кривые гистерезиса продольной ($M_{\parallel}H$) и поперечной ($M_{\perp}H$) компонент намагниченности образца $\text{Co}/\text{MnF}_2(110)$ в азимуте 80° .

Для изучения изменения магнитных свойств ФМ слоя при переходе от системы отдельно стоящих частиц к сплошному слою была подготовлена серия гетероструктур Co/CaF₂ и Co/MnF₂ с экспозицией Co в диапазоне от 3 до 10 нм. На Рис. 127 представлены азимутальные зависимости коэрцитивного поля - $H_C(\beta)$, и поля переключения - $H_{SW}(\beta)$ гетероструктуры Co/CaF₂ (110) и Co/MnF₂ (110) с экспозицией Co в 6 нм. Поле переключения $H_{SW}(\beta)$ здесь и далее мы будем называть величиной коэрцитивного поля кривой гистерезиса поперечной ($M_{\perp} \perp H$) компоненты намагниченности. Вдоль направления легкой оси при $\beta=0^\circ$ и $\beta=180^\circ$ в системах Co/CaF₂ и Co/MnF₂ наблюдается отчетливый максимум коэрцитивного поля. При схожих на первый взгляд азимутальных зависимостях коэрцитивного поля $H_C(\beta)$, поведении поля переключения $H_{SW}(\beta)$ для гетероструктур Co/CaF₂ (110) и Co/MnF₂(110) существенно отличается. В системе Co/CaF₂ максимальные значения полей $H_C(0^\circ)$ и $H_{SW}(90^\circ)$ приблизительно совпадают между собой, в то время как для системы Co/MnF₂ значения этих полей отличаются более чем в два раза $H_{SW}(90^\circ) = \sim 2H_C(0^\circ)$. Следует отметить, что азимутальные зависимости несколько модифицируются с эффективной толщиной слоя Co. Для гетероструктур Co/CaF₂ (110) и Co/MnF₂ (110) с экспозицией Co в 10 нм они представлены на Рис. 128; схожее поведение наблюдается и при экспозиции в 7 нм. Видно, что с увеличением эффективной толщины слоя Co на азимутальных зависимостях коэрцитивного поля $H_C(\beta)$ в системе Co/MnF₂ исчезает выраженный максимум при $\beta=0^\circ$ и значение $H_C(\beta)$ практически не изменяется при ориентации внешнего магнитного поля $\pm 50^\circ$ относительно направления гофр. Максимальное значение коэрцитивного поля достигается при отклонении внешнего поля на угол $70^\circ - 75^\circ$ относительно направления легкой оси, при больших углах отклонения значение коэрцитивного поля резко уменьшается, достигая нулевого значения при ориентации поперек направлением гофр ($\beta=90^\circ$). С увеличением экспозиции Co отношение между максимальными значениями полей $H_C(0^\circ)$ и $H_{SW}(90^\circ)$ существенно увеличивается, так при эффективной толщине в 10 нм $H_{SW}(90^\circ)$ превышает $H_C(0^\circ)$ в ~ 5 раз.

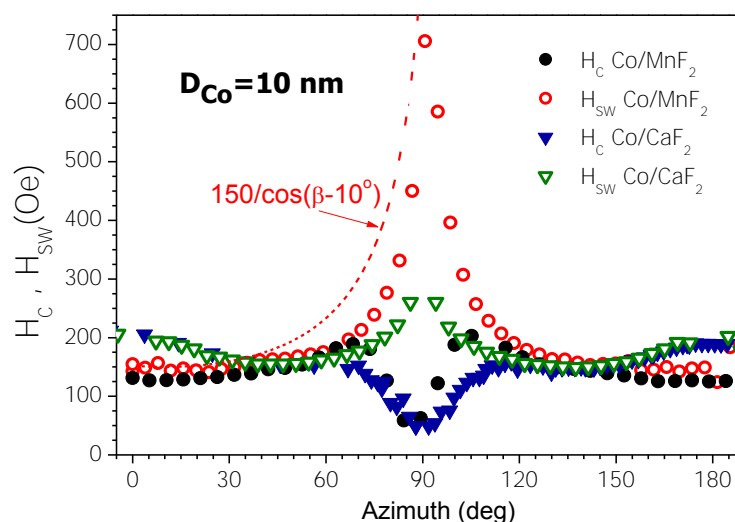


Рис. 128 Азимутальные зависимости коэрцитивного поля и поля переключения, для гетероструктур Co/CaF₂(110)/Si(001) и Co/MnF₂(110)/CaF₂(110)/Si. Экспозиция слоя Co - 10нм при 20 °С. (T=300K) Пунктирной красной линией отмечено соответствие H_{sw} критерию Кондорского ($H_{sw} \sim 1/\cos \beta$).

В тоже время для системы Co/CaF₂ с увеличением экспозиции Co качественных изменений в поведении азимутальных зависимостей коэрцитивного поля и поля переключения не наблюдается. Общая зависимость отношения максимальных значений коэрцитивного поля и поля переключения от экспозиции Co представлена на Рис. 129. Видно, что для системы Co/CaF₂ отношение значений $H_C(0^\circ)$ и $H_{SW}(90^\circ)$ слабо изменяется с увеличением эффективной толщины.

Наиболее простым способом описания процессов перемагничивания однодоменной частицы с одноосной анизотропией является модель Стонера-Волфарта, объясняющая перемагничивание путем разворота магнитного момента частицы [166]. Модель Стонера-Волфарта может быть обобщена для ансамбля не взаимодействующих однодоменных частиц с заданным распределением легких осей намагничивания [337]. Согласно модели Стонера-Вольфарта значение полей насыщения при ориентации вдоль и поперек легкой оси должны совпадать между собой. Значение коэрцитивного поля должно иметь максимум при ориентации вдоль легкой оси ($\beta=0^\circ$) и совпадать со значением поля переключения при ориентации поля поперек ($\beta=90^\circ$). Перечисленные условия выполняются в системе Co/CaF₂, что говорит о том, что её поведение может быть описано моделью Стонера-Волфарта.

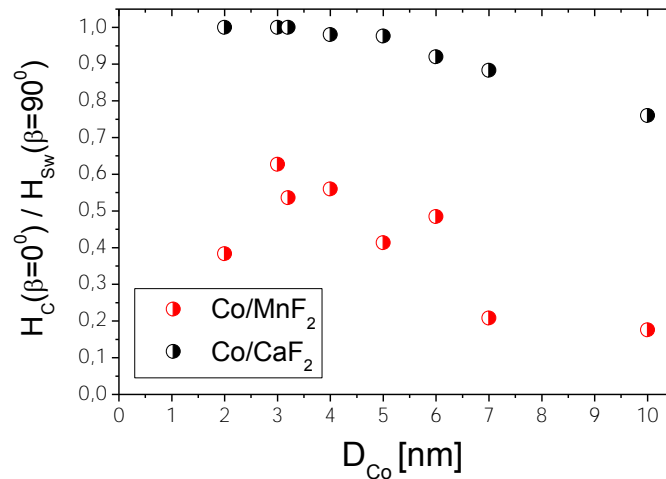


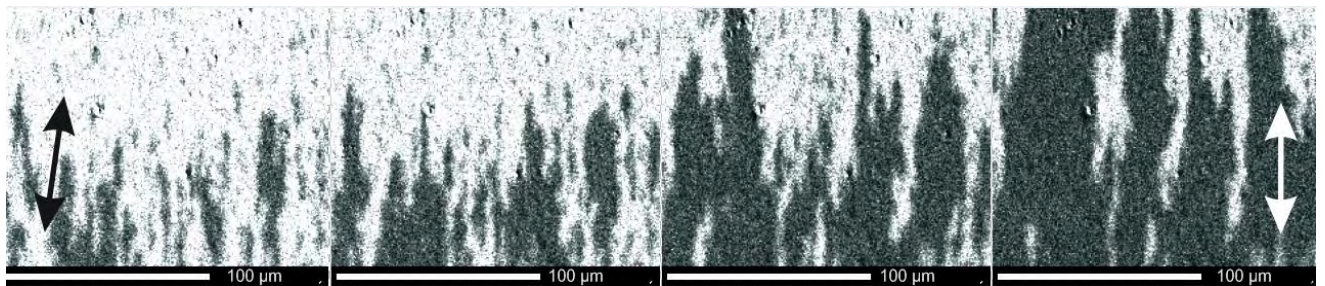
Рис. 129 Зависимость отношения максимальных значений коэрцитивного поля и поля переключения от экспозиции Co. ($T=300K$)

Магнитные свойства системы Co/MnF₂ напротив существенно отличаются от модели Стонера-Волфарта. Полученные азимутальные зависимости коэрцитивного поля соответствуют критерию Кондорского $H_{SW} \sim 1/\cos \beta$ (см. Рис. 128), описывающему азимутальную зависимость поля переключения для системы, обладающей одноосной магнитной анизотропией, перемагничивание которой осуществляется за счет движения доменной стенки [339–342]. Перемагничивание образца осуществляется при достижении некоего критического поля при котором в определенных участках образца происходит разворот магнитных моментов на 180° относительно ориентации легкой оси, то есть зарождаются домены с противоположной ориентацией магнитного момента, увеличивающие свой объем за счет движения доменных стенок. При ориентации магнитного поля вдоль легкой оси коэрцитивное поле практически совпадает с полем насыщения. При разориентации магнитного поля относительно легкой оси и дальнейшем увеличении приложенного поля происходит постепенный разворот всех магнитных моментов по направлению поля. Значение поля переключения при этом определяется соответствующей компонентой магнитного поля пропорциональной $\cos \beta$. При ориентации внешнего магнитного поля строго поперек легкой оси перемагничивание образца вдоль направления легкой оси не происходит, в результате чего наблюдается стремящееся к бесконечности значение поля переключения, а величина поля насыщения существенно превышает поле насыщения при ориентации магнитного поля вдоль легкой оси.

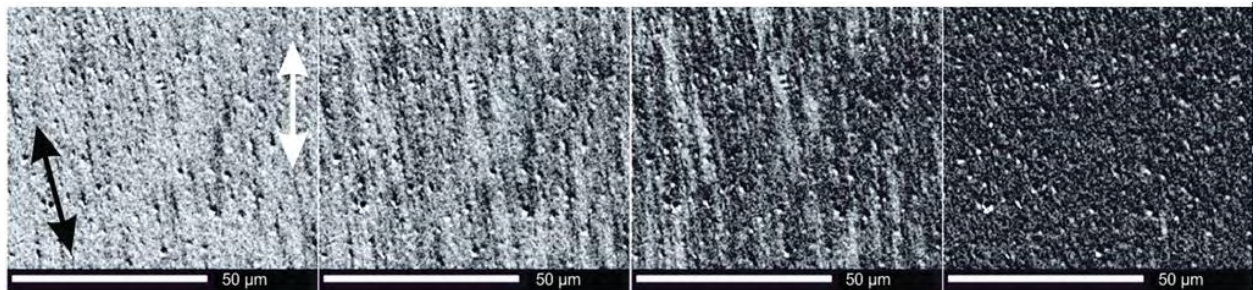
Как было показано в разделе 5.1.1, одноосная магнитная анизотропия может проявляться в результате магнитодипольного взаимодействия между ФМ частицами, выстроенными в цепочки. Однако как показывает исследование морфологии поверхности ФМ слоя Co, выращенного на поверхности CaF₂, цепочек из частиц Co не образуется. Так как слой Co имеет поликристаллическую структуру, наблюдаемое

поведение не может быть связано с магнитокристаллической анизотропией. Таким образом, наблюдаемая одноосная анизотропия системы Co/CaF₂, должна быть связана с анизотропией формы отдельных частиц. В подразделе 3.3.3 (стр. 88) показано, что островки Co на CaF₂ имеют шестиугольную в плане форму, с соотношением латеральных размеров к их высоте 2 к 1. Поскольку островки образуются не на плоской, а на гофрированной, наклонной поверхности намагничивание их в плоскости в направлении поперек гофр должно приводить к образованию дополнительных полей рассеяния, аналогичных изображенным на Рис. 126. Так как при равной экспозиции плотность островков Co на CaF₂ ниже чем на MnF₂, а их размер больше, роль рельефа нижележащей поверхности становится уже не столь существенной, что приводит к меньшему значению энергии одноосной магнитной анизотропии.

Особенности перемагничивания слоя Co на MnF₂(110), характерные для механизма перемагничивания за счет образования доменов и движения доменной стенки, свидетельствуют о том, что частицы коалесцируют и образуют сплошной слой, и подтверждают, что магнитная анизотропия системы Co/MnF₂ связана с анизотропной формой ФМ слоя, повторяющего “гофрированную” поверхность нижележащего MnF₂(110).



а)



б)

Рис. 130 Изображения Керровской микроскопии в процессе перемагничивания слоя Co, толщиной а) 6 нм и б) 3 нм, на MnF₂ (110). Черная стрелка – направление вершин гофр; белая стрелка – направление внешнего магнитного поля. От левого кадра к правому увеличивается величина приложенного поля. Яркость точки на изображении пропорциональна величине и направлению намагниченности соответствующей области образца. Размер маркера на изображении а) составляет 100 мкм, а на б) 50 мкм. (T=300K)

Результаты, полученные методом Керровской микроскопии, наглядно демонстрируют то, что механизм перемагничивания слоя Co на поверхности MnF₂ осуществляется за счет движения доменной стенки. На Рис. 130 а) представлена серия изображений Керровской микроскопии снятая для образца с экспозицией Co в 6 нм в тот момент, когда приложенное поле достигает величины поля коэрцитивности. В этот же момент наблюдается быстрое перемагничивание образца: на изображении появляется несколько темных участки – зародыши доменов, размер которых стремительно увеличивается за счет движения доменных границ. Стрелками на рисунке отмечены ориентация внешнего поля и направления вершин гофр. Движение доменных границ удалось наблюдать для образцов Co/MnF₂, начиная с экспозиций Co в 3

нм – соответствующая серия изображений Керровской микроскопии представлена на Рис. 130 б). В отличие от процесса перемагничивания 6 нм образца, для слоя Co толщиной в 3 нм наблюдается значительно большее число зародышей доменов меньшего размера.

Для гетероструктур Co/CaF₂(110) с эффективными толщинами до 7 нм методом Керровской микроскопии не удалось видеть каких-либо следов образования областей с противоположной ориентацией намагниченности или движения доменных границ или же их размер был меньше разрешающей способности прибора. При перемагничивании образца изменялась лишь общая яркость картины. Образцы со слоями Co на поверхности эпитаксиальных слое CaF₂(110) с экспозициями более 7 нм методом Керровской микроскопии не изучались.

Основываясь на анализе поведения продольной и поперечной компонент намагниченности, а также данных Керровской микроскопии, можно прийти к заключению, что магнитные свойства гетероструктур Co/CaF₂(110)/Si(001) при эффективных толщинах менее 10 нм определяются свойствами отдельных частиц и описываются моделью Стонера-Волфарта. В то же время в связи с особенностями роста Co на поверхности MnF₂/CaF₂(110)/Si(001) магнитные свойства структур определяются анизотропией формы слоя ФМ, а также взаимодействием между частицами образующими сплошной ФМ слой, процесс перемагничивания при этом осуществляется за счет образования доменов с противоположной ориентацией намагниченности и движения доменных стенок.

5.2.3 Особенности магнитных свойств гетероструктур Ni/MnF₂

Гетероструктуры Ni / MnF₂ / CaF₂ / Si(111)

Существенное различие табличных значений удельных магнитных моментов, приходящихся на один атом, металлических кобальта и никеля (в ~2.9 раза, $m_{Ni}=0.58\mu_B$ в то время как $m_{Co}=1.71\mu_B$), а также существенное отличие констант магнитокристаллической анизотропии Co (ГПУ) и Ni (ГЦК) (4×10^6 и 4.5×10^4 erg/cm³), позволяют рассматривать эту пару переходных металлов как “магнито жесткий” и “магнитомягкий” материалы. В тоже время схожие особенности процессов роста и, как следствие, морфология эпитаксиальных слоев, позволяют использовать слои Co и Ni в качестве модельных объектов при исследовании влияния интерфейсных эффектов на результирующие магнитные свойства гетероструктур ФМ/АФМ. Поскольку методом МОЭК-магнитометрии нельзя получить количественную информацию о величине магнитного момента образца, часть исследуемых гетероструктур Ni/MnF₂ была дополнительно изучена методом вибрационной магнитометрии (VSM). Измерения были выполнены в НОЦ “Функциональные наноматериалы” Инновационного парка БФУ им. И. Канта.

На Рис. 131 а) и б) представлены кривые намагничивания гетероструктур Ni/MnF₂ (111) с эффективной толщиной (экспозицией) ФМ слоя Ni от 2 до 6 нм, полученные методом вибрационной магнитометрии. В Табл. 10 перечислены основные параметры, характеризующие магнитные свойства гетероструктур. Видно, что с увеличением толщины слоя Ni наблюдается увеличение магнитного момента структуры. Как видно Рис. 131 а) и б) также возрастает значение намагниченности насыщения. Удельное значение магнитного момента для 5 нм образца, оказывается в 2.5 раза меньше чем магнитный момент слоя Co толщиной 20 нм выращенного на поверхности CaF₂ (см. Табл. 5), что соответствует намагниченности насыщения 0.42 Тл, при известном табличном значении в 0.61 Тл. Так же как и в случае

Co/CaF₂ такая разница в значениях намагниченности насыщения может быть связана с присутствием интерфейсных областей обладающих меньшим магнитным моментом.

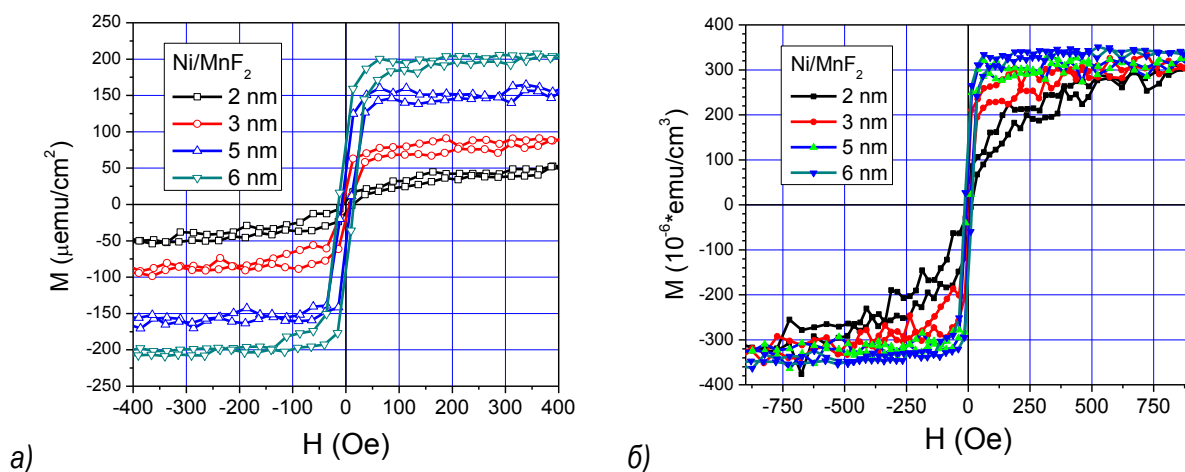


Рис. 131 Петли магнитного гистерезиса гетероструктур Ni/MnF₂ а) Зависимость абсолютного значения намагниченностей структуры (M нормировано на площадь образца) б) Зависимость удельного значения намагниченности, (M нормированное на объем ФМ слоя). $1 \text{ эму} = 10^{-6} \cdot \frac{\text{эрг}}{\text{Гс}} (T=300\text{К})$

Табл. 10 Магнитные свойства гетероструктур Ni/MnF₂/CaF₂/Si(111), данные получены методом вибрационной магнитометрии.

Экспозиция Ni D [nm]	Коэрцитивное поле, H _c [Э]	Намагниченность насыщения, M _{st} $10^{-6} \cdot \left[\frac{\text{эрг}}{\text{Гс} \cdot \text{см}^2} \right]$	Удельная намагниченность насыщения, M _s $\left[\frac{\text{эрг}}{\text{Гс} \cdot \text{см}^3} \right]$	Остаточная намагниченность, M _{rem} /M _s
2	2	44	220	0.07
3	5	83	277	0.17
5	7	153	306	0.28
6	19	202	336	0.53

С ростом толщины слоя ФМ возрастает также и коэрцитивное поле, что может быть объяснено увеличением энергии магнитной анизотропии. Последнее может быть связано как просто с увеличением объема островков, так и с увеличением энергии магнитного взаимодействия (как дипольного, так и обменного) между частицами, образующими слой. Наконец, существенное отличие относительных значений остаточной намагниченности указывает на переход от массива суперпарамагнитных частиц Ni в случае малых экспозиций (2 нм) к массиву взаимодействующих ФМ частиц при больших эффективных толщинах ФМ слоя.

Одноосная магнитная анизотропия гетероструктур Ni / MnF₂ / CaF₂(110) / Si(001)

Как уже было описано ранее в разделе 4.2.3, используя поверхность эпитаксиального слоя MnF₂ (110) выращенного при температуре 100 °С на сильно анизотропном “гофрированном” буферном слое CaF₂ на подложке Si (001), можно получить ФМ слой Co или Ni, обладающий выраженной анизотропией формы. Как показывают АСМ измерения, использование двухстадийной технологии роста буферного слоя CaF₂, а именно, снижение ростовой температуры CaF₂ до 300 °С после нанесения затравочного слоя

толщиной 0.4 нм при 800 °С, приводит к уменьшению размеров гофр и, как следствие, уменьшению перепадов высот на поверхности. Двухстадийный рост MnF_2 (затравка 1.4 нм при 100 °С, рост при 350 °С) приводит к образованию вытянутых вдоль гофр островков, имеющих плоскую вершину – см. раздел 4.1.5., что также должно снижать анизотропию формы поверхности с ориентацией (110). Однако МОЭК измерения ФМ слоев Ni, выращенных на такой условно “заглаженной” поверхности показали присутствие одноосной магнитной анизотропии. Намагниченность структур лежит в плоскости образца, а направление легкой оси ФМ при этом ориентировано вдоль направления вершин гофр буферного слоя CaF_2 . На Рис. 132 а) и б) представлены серии кривых магнитного гистерезиса для образцов с эффективной толщиной Ni в 3 и 6 нм, измеренных при различной ориентации приложенного магнитного поля относительно направления вершин гофр. Измерения проводились при нормальных условиях при комнатной температуре.

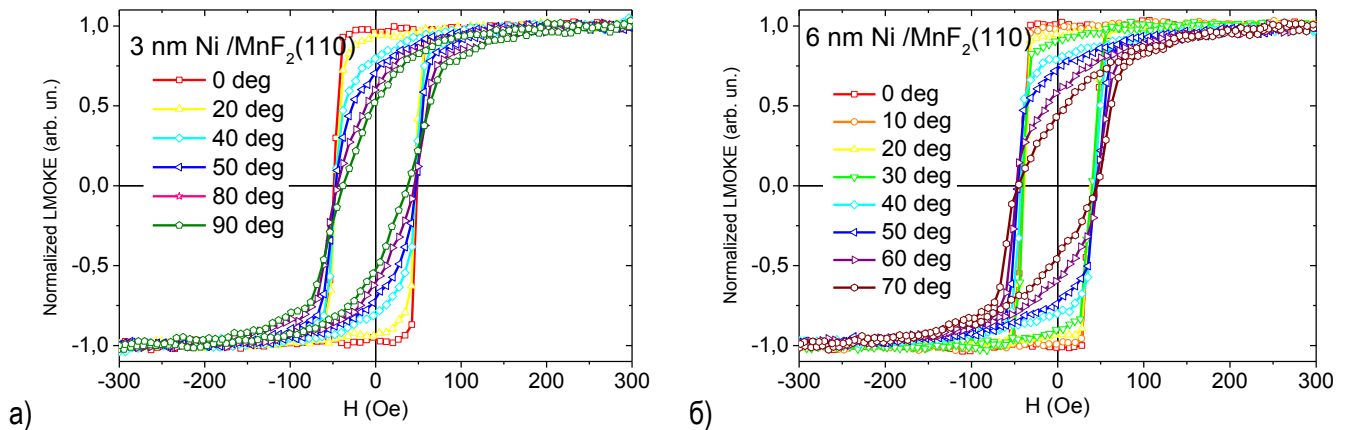


Рис. 132 Петли магнитного гистерезиса гетероструктур Ni/MnF₂ с ориентацией поверхности MnF₂ (110) с эффективной толщиной Ni а) 3 и б) 6 нм (T=300K)

Характерной особенностью петель гистерезиса, полученных при ориентации приложенного поля вдоль гофр, является их прямоугольная форма, что не характерно для ансамбля отдельных наночастиц, так как для подобных систем ожидается присутствие дисперсии по размерам частиц и, как следствие, “сглаживание” петель гистерезиса. На Рис. 133 представлены азимутальные зависимости коэрцитивного поля и поля переключения. Видно, что эти зависимости существенно отличаются от модели Стонера-Волфарта, а поведение $H_{sw} \sim 1/\cos \beta$ соответствует критерию Кондорского. Это свидетельствует о доменном механизме перемангничивания слоя Ni в 6 нм.

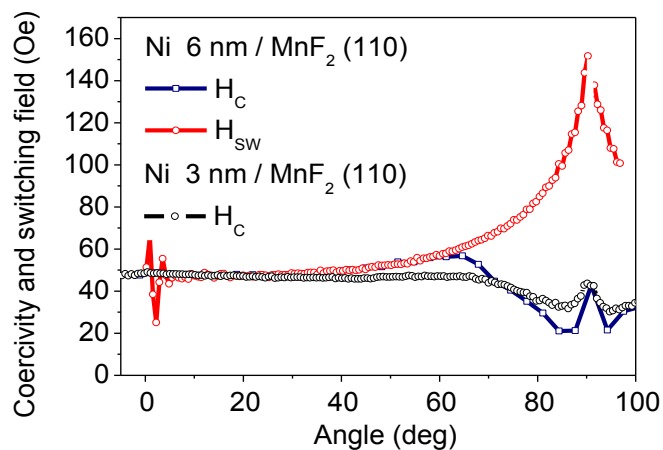


Рис. 133 Азимутальные зависимости коэрцитивного поля и поля переключения в гетероструктурах Ni/MnF₂. Экспозиция Ni – 6 и 3 нм. (T=300K)

Результаты, полученные методом Керровской микроскопии, напрямую подтверждают механизм перемагничивания ФМ слоя за счет движения доменных границ, а также наглядно иллюстрируют разницу в процессах перемагничивания слоев Ni, выращенных на поверхностях CaF₂ (110) и MnF₂ (110). Для того чтобы получить достоверный магнитный контраст с приемлемым соотношением сигнал/шум, исследовался образец с достаточно толстым слоем ФМ, полученным при экспозиции Ni в 15 нм. Слой MnF₂ был выращен при температуре 100 °С. Как в случае Ni/CaF₂ (110) так и в случае Ni/MnF₂ (110) ФМ слой такой толщины является практически сплошным и образован коалесцировавшими островками. В тот момент, когда величина приложенного магнитного поля достигает значения коэрцитивного поля, на картинах Керровской микроскопии, представленных на Рис. 134, наблюдается образование доменов с противоположной ориетацией намагниченности и увеличение их площади, за счет движения доменных стенок. При этом форма, число доменных границ и характер их движения для слоя Ni на CaF₂ (110) и на MnF₂ (110) существенно различается. В слое Ni выращенного на поверхности MnF₂ (110), одноосная магнитная анизотропия выражена более отчетливо: при достижении порогового значения поля H_c наблюдается несколько быстро распространяющихся зигзагообразных границ, конкретное место зарождения нового домена в кадр не попадает. В случае Ni на CaF₂(110) наблюдается множество участков зарождения новых доменов, “рваные” границы которых разрастаются с увеличением приложенного поля.

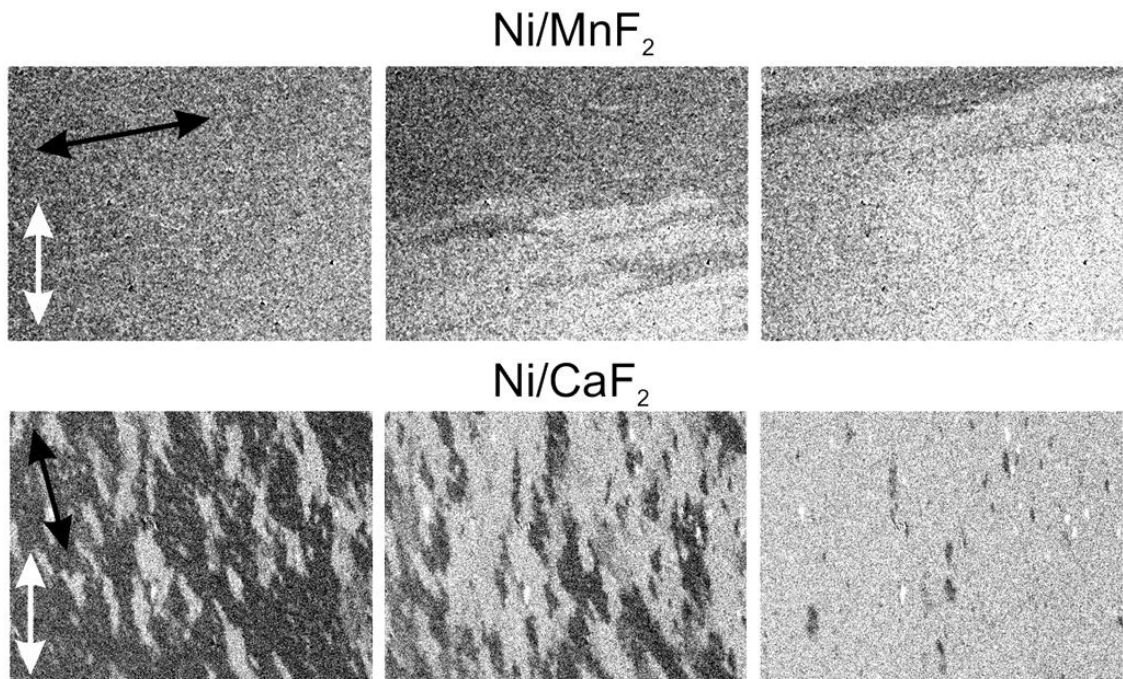


Рис. 134 Изображения Керровской микроскопии в процессе перемагничивания слоя Ni, толщиной 15 нм, на MnF₂ (110) (сверху) и CaF₂ (110) (снизу). Черная стрелка – направление вершин гофр; белая стрелка – направление внешнего магнитного поля. От левого кадра к правому увеличивается величина приложенного поля. Яркость точки на изображении пропорциональна величине и направлению намагниченности соответствующей области образца. Ширина кадра ~400 мкм. (T=300K)

Причиной различного поведения все также является разница в морфологии поверхности - при росте металлов на CaF₂ механизм коалесценции ближе к жидкостно-подобному чем твердофазному, в результате чего в слое ФМ образуется больше пустот и нарушается гофрированная морфология поверхности.

5.3 Обменное смещение петли гистерезиса и эффект магнитной близости в эпитаксиальных гетероструктурах ферромагнетик/антиферромагнетик

5.3.1 Однонаправленная магнитная анизотропия гетероструктур Co (Ni) / MnF₂

Как было описано в обзорной части (см. раздел 1.4) однонаправленная магнитная анизотропия или эффект обменного смещения, впервые обнаруженный Майкельджоном и Бином [1], наблюдается в системах ФМ/АФМ после их охлаждения ниже $T_{\text{Нееля}}$ в приложенном магнитном поле и в первую очередь проявляется в смещении центра петли магнитного гистерезиса в сторону противоположную направлению поля захлаживания H_{FC} . Другим явлением, связанным с взаимодействием на гетерогранице между ФМ и АФМ слоями, может стать увеличение энергии магнитной анизотропии ФМ, проявляющееся, например, в дополнительном увеличении коэрцитивной силы после охлаждения системы ниже $T_{\text{Нееля}}$. Для изучения влияния эффектов близости на магнитные свойства гетероструктур на основе ФМ металлов и АФМ фторида MnF₂, методом МОЭК-магнитометрии было исследовано поведение петель магнитного гистерезиса в зависимости от температуры ($T_{\text{Нееля}} = 67\text{K}$ для объемных кристаллов MnF₂), и азимутальной ориентации внешнего магнитного поля. Для этих целей была подготовлена серия образцов с ФМ слоями Co и Ni с эффективной толщиной в 5 нм, выращенных поверхности эпитаксиального слоя MnF₂ с ориентацией (111). В рамках одного технологического процесса при помощи шторки были изготовлены структуры, со ступенчатым градиентом по толщине слоя MnF₂ - 2.5/5/10/20 нм, что позволило исследовать проявление эффектов близости в зависимости от толщины слоя АФМ, то есть от величины энергии магнитной анизотропии АФМ.

Однонаправленная анизотропия в гетероструктурах Ni/MnF₂(111)

После охлаждения гетероструктур Ni 5 нм /MnF₂ X нм (111) в приложенном магнитном поле (поле “захлаживания”) $H_{\text{FC}}=500$ Э ниже температуры Нееля, наблюдался сдвиг центра кривых намагниченности по оси полей в противоположную сторону к направлению поля, приложенного при охлаждении структуры (H_{FC} - поле захлаживания), – так называемый эффект отрицательного обменного смещения. Петли магнитного гистерезиса для образца с наиболее толстым слоем MnF₂, толщиной в 20 нм представлены на Рис. 135. Видно, что при температурах ниже температуры антиферромагнитного упорядочения (25 и 49 К) центр масс петли гистерезиса сдвинут относительно $H=0$, что свидетельствует об её обменном смещении.

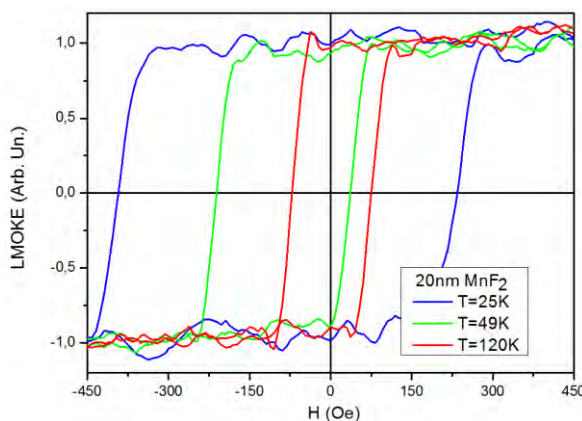


Рис. 135 Нормированные петли магнитного гистерезиса наногетероструктур Ni/MnF₂ при температурах выше и ниже температуры Нееля MnF₂ ($T_{\text{Нееля}} = 67\text{K}$ для объемных кристаллов MnF₂).

Судя по форме петель и интенсивности сигнала МОЭК, остаточная намагниченность и намагниченность насыщения ФМ остаются постоянными и не изменяются с температурой. При $T < T_{\text{Нееля}}$ наблюдается существенная зависимость, коэрцитивного поля от температуры - так при температуре в 25К величина H_c почти вдвое превосходит значение при 49 К.

Температурные зависимости величин коэрцитивного поля и поля обменного смещения ($H_{\text{ЕВ}}$), измеренные для серии гетероструктур Ni/MnF₂ с различной толщиной слоя АФМ в диапазоне температур от 25 до 120 К, представлены на Рисунок 136 а) и б). Увеличение коэрцитивного поля ФМ при температурах ниже 60-70 К не может быть объяснено простым снижением энергии тепловых колебаний и не укладывается в Аррениусовскую экспоненту $e^{-E/kT}$. Кроме того на температурных зависимостях коэрцитивности хорошо видно влияние толщины слоя антиферромагнетика на температурное уширение петли. Так как слой Ni был выращен в рамках одного технологического процесса его структура, толщина и морфология для всех участков MnF₂ должна быть идентичной, что подтверждается АСМ измерениями, а также схожими величинами коэрцитивности, наблюдаемыми в диапазоне температур 120-300К. Однако при температуре в 25К ширина петель образцов с 20 нм и 2.5 слоем MnF₂ отличается практически в 4 раза (314 и 85 Э соответственно). Такое поведение может быть связано как с разницей в величине магнитной анизотропии АФМ MnF₂, пропорциональной толщине слоя, так и с проявлением размерных эффектов, влияющих на антиферромагнитное упорядочение слоя MnF₂. Таким образом, полученные зависимости демонстрируют, что в результате эффектов близости в гетероструктурах ФМ/АФМ наблюдается увеличение энергии магнитной анизотропии ФМ слоя, проявляющееся в увеличении коэрцитивной силы. Интересной, но не до конца понятной особенностью является немонотонное поведение H_c от температуры для образца с толщиной слоя MnF₂ в 5нм.

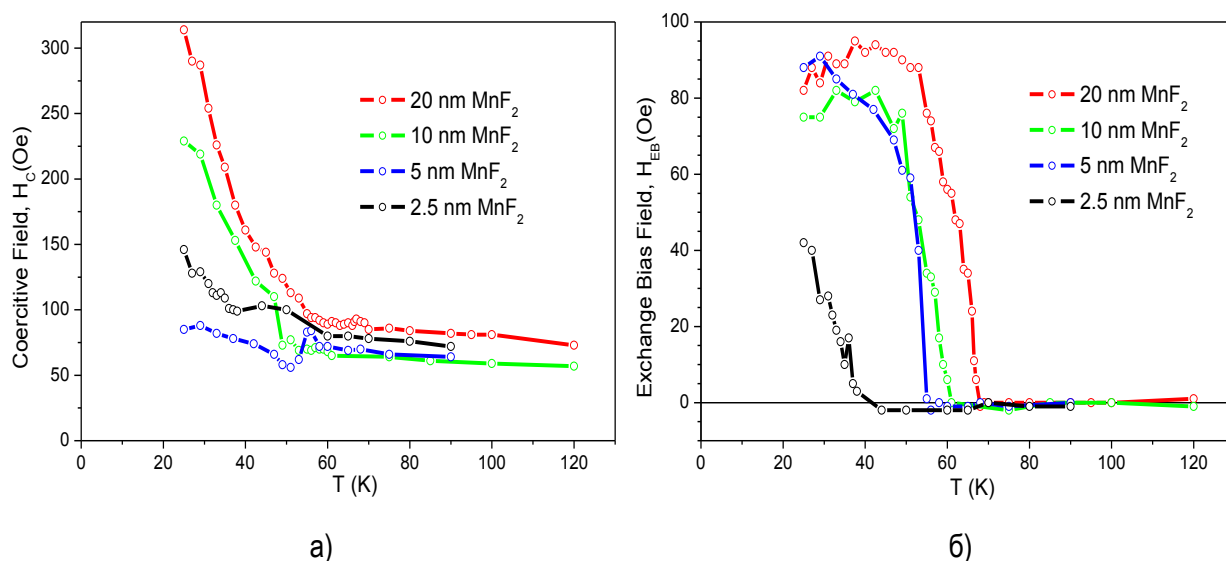


Рисунок 136 Температурные зависимости коэрцитивного поля и поля обменного смещения для серии гетероструктур Ni/MnF₂ по толщине слоя MnF₂

Видно, что при нагреве структуры выше определенной температуры, называемой температурой блокировки (T_B) сдвиг петли резко исчезает. Температурные зависимости $H_{\text{ЕВ}}$ на Рисунок 136 б), свидетельствуют о том, с уменьшением толщины слоя MnF₂ температура блокировки становится ниже $T_{\text{Нееля}}$ объемных кристаллов MnF₂. Эффект наиболее выражен для слоя MnF₂ толщиной 2.5 нм – обменное смещение проявляется лишь при 40К, в то время как для слоя толщиной 20 нм T_B практически совпадает с $T_{\text{Нееля}}$. Полученные значения T_B соответствуют значениям температуры, при которых наблюдается существенное увеличение коэрцитивного поля, однако анализ температурных зависимости коэрцитивного

поля не тривиален, поскольку кроме обменного уширения петель, существует вклад, связанный со снижением энергии тепловых колебаний. При охлаждении структур в нулевом поле наблюдались плохо воспроизводимые малые значения величины поля смещения, что может быть связано с неполным размагничиванием образца, однако по-прежнему систематически наблюдалось аномальное увеличение коэрцитивной силы.

На Рис. 137 представлены азимутальные зависимости величины коэрцитивного поля и поля обменного смещения, измеренные для гетероструктуры Ni 5 нм /MnF₂ 10 нм (111). Поле захлаживания H_{FC} величиной 500 Э было приложено в азимуте 180°. Максимальная величина поля смещения достигает 56 Э, что сопоставимо с коэрцитивной силой ФМ слоя Ni. Азимутальная зависимость поля смещения демонстрирует ярко выраженную однонаправленную магнитной анизотропию и может быть аппроксимирована функцией $H_{EB} = 56 \cos x$.

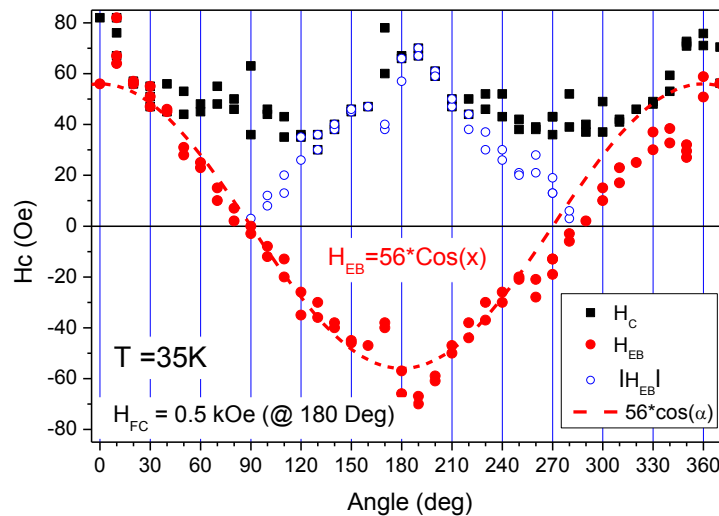


Рис. 137 Азимутальные зависимости величины коэрцитивного поля и поля обменного смещения (H_{EB}), измеренные для гетероструктуры Ni 5 нм /MnF₂ 10 нм (111) после охлаждения до 35K в поле $H_{FC}=500$ Э в азимуте 180°.

Любопытно, что в направлениях коллинеарных направлению поля захлаживания на Рис. 137 наблюдаются максимумы коэрцитивности. Таким образом, можно утверждать, что помимо однонаправленной магнитной анизотропии в результате эффектов близости проявляется дополнительная одноосная магнитная анизотропия. Азимутальные зависимости полей обменного смещения от ориентации поля охлаждения не показали каких либо воспроизводимых особенностей, что может быть связано с большим числом ориентационных доменов в слое MnF₂ (111).

Таким образом, было установлено, что основным проявлением эффекта магнитной близости в гетероструктурах Ni/MnF₂(111) при температурах ниже температуры блокировки является увеличение магнитной анизотропии ФМ и его коэрцитивной силы. При охлаждении системы ниже температуры блокировки в приложенном магнитном поле в структуре появляется лежащая в плоскости однонаправленная и дополнительная одноосная магнитная анизотропия, ориентация которой однозначно определяется направлением внешнего магнитного поля, в котором производится охлаждение структуры. Величина температуры блокировки зависит от толщины слоя АФМ и приближается к объемному значению $T_{Нееля}$ при толщине MnF₂ в 20 нм, что может объясняться размерными эффектами [128,230]. Величины коэрцитивных полей, а также полей смещения также увеличиваются с толщиной слоя АФМ.

Однонаправленная анизотропия в гетероструктурах Co/MnF₂(111)

Известно, что магнитокристаллическая анизотропия Co (ГПУ) и Ni (ГЦК) отличается почти на два порядка (4×10^6 и 4.5×10^4 erg/cm³) и таким образом, добавка обменной анизотропии, связанной с взаимодействием на гетерогранице ФМ/АФМ, для гетероструктур Co/MnF₂ должна быть менее заметной. В тоже время удельный магнитный момент, приходящийся на атом для Co, в ~2.9 раза выше, чем для никеля ($m_{Ni}=0.58 \mu_B$; $m_{Co}=1.71 \mu_B$), что должно приводить к увеличению энергии обменного взаимодействия между магнитными моментами ФМ и АФМ слоев, находящимися на границе раздела.

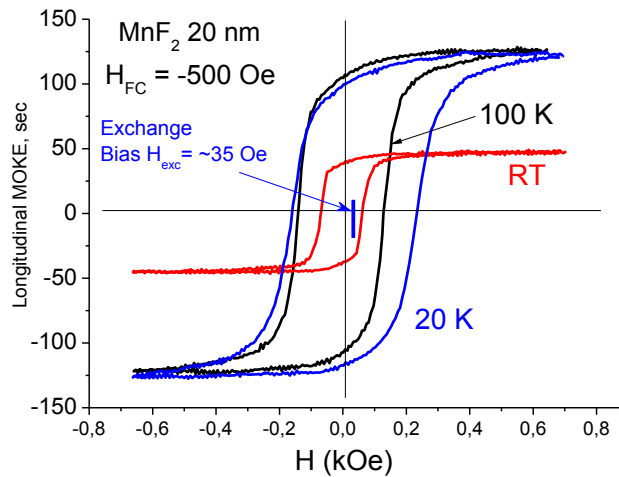


Рис. 138 Кривые магнитного гистерезиса наногетероструктур Co/MnF₂ при температурах выше и ниже температуры Нееля MnF₂.

Аналогично случаю Ni/MnF₂ эффект отрицательного обменного смещения наблюдается после охлаждения ниже температуры Нееля гетероструктур Co 5 нм /MnF₂ X нм (111) в поле захлаживания $H_{FC}=500$ Э. Петли магнитного гистерезиса для образца с слоем MnF₂ в 20 нм представлены на Рис. 138. Видно, что наблюдаемое значение поля смещения (~35 Э) ниже, чем для аналогичной структуры Ni/MnF₂ (~80 Э).

На Рис. 139 представлены температурные зависимости величин коэрцитивного поля и поля обменного смещения, измеренные для гетероструктур Co 5нм/MnF₂ с градиентом по толщине слоя АФМ в 2/4/10/20 и 2.5/5 нм. При охлаждении гетероструктуры ниже 60 К как в нулевом, так и в приложенном магнитном поле практически для всех толщин MnF₂ наблюдается увеличение коэрцитивного поля ФМ. Данный результат находится в некотором противоречии с системой Ni/MnF₂, для которой прослеживалось существенное влияние толщины слоя антиферромагнетика на температурное уширение петли. Для образцов с толщиной слоя MnF₂ в 20, 10 и 5 нм наблюдаются близкие значения температуры блокировки $T_B \approx 60$ К при охлаждении ниже которой наблюдается сдвиг петли и увеличение коэрцитивного поля. Величина поля смещения зависит от толщины слоя АФМ. При толщине слоя MnF₂ менее 4 нм обменного смещения петли гистерезиса не наблюдается.

Как было показано в [2] и подразделе 1.4.2 выражение для поля смещения с учетом магнитной анизотропии АФМ при ориентации вдоль направления поля охлаждения имеет вид:

$$H_{EB} = -\frac{J_{EB}}{\mu_0 M_F t_F} \sqrt{1 - \frac{J_{EB}^2}{4K_{AFM}^2 t_{AFM}^2}},$$

где J_{EB} - удельная обменная энергия на интерфейсе, M_F, K_{AFM} - константы анизотропии ФМ и АФМ, t_F и t_{AFM} - толщины соответствующих слоев. Необходимым условием для наблюдения обменного смещения является $4K_{AFM} t_{AFM} \geq J_{EB}$, что определяет минимальную толщину слоя АФМ, при которой может наблюдаться обменное смещение. Разложение в ряд, согласно

[343], дает более простую формулу: $H_{EB} = -\left(\frac{J_{EB}}{\mu_0 M_F t_F} - \frac{J_{EB}^3}{8\mu_0 M_F t_F K_{AFM}^2 t_{AFM}^2}\right) \sim a - b/t_{AFM}^2$. Условие $4K_{AFM}t_{AFM} \geq J_{EB}$ также объясняет, почему температура блокировки, ниже которой наблюдается обменное смещение, оказывается ниже $T_{Нееля}$. Известно [128,230,233], что для тонких слоев K_{AFM} может быть ниже значения в объемном материале. Если считать, что K_{AFM} зависит от температуры то, в случае недостаточно “жесткого” при $T=T_{Нееля}$ АФМ, обменное смещение не будет наблюдаться, пока при охлаждении ниже некоторой T_B , не выполнится условие $K_{AFM} \geq \frac{J_{EB}}{t_{AFM}}$.

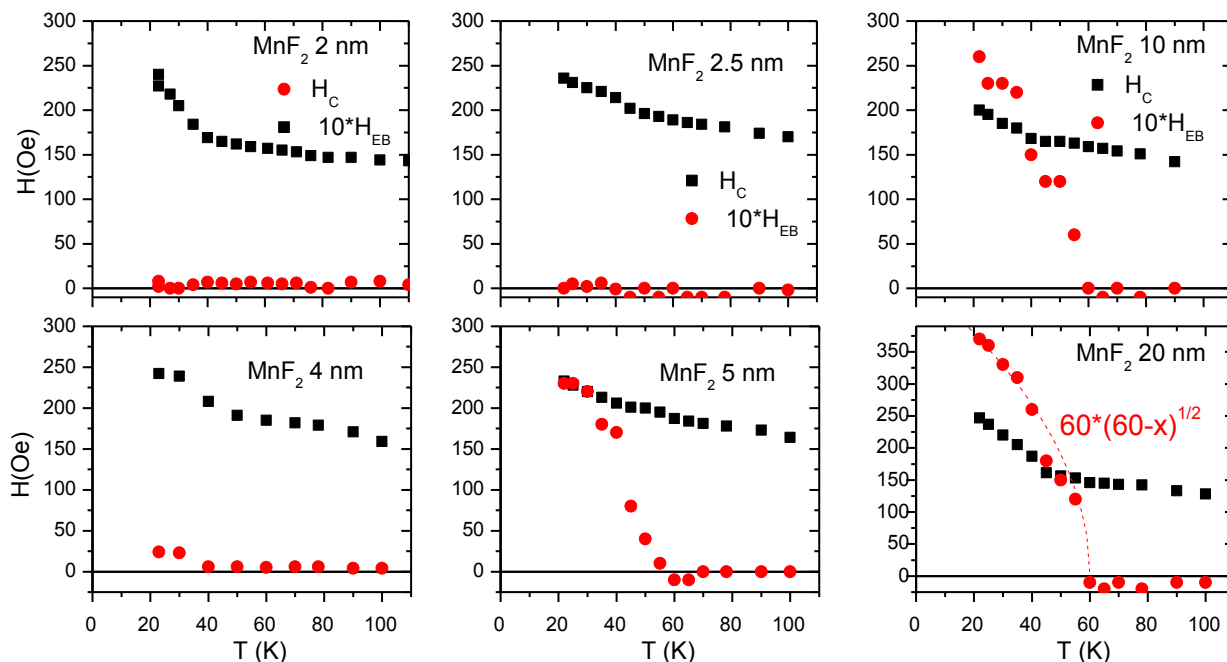


Рис. 139 Температурные зависимости коэрцитивного поля и поля обменного смещения для серии гетероструктур Co 5nm / MnF_2 с различной толщиной слоя MnF_2 $H_{FC} = -5000$ Oe

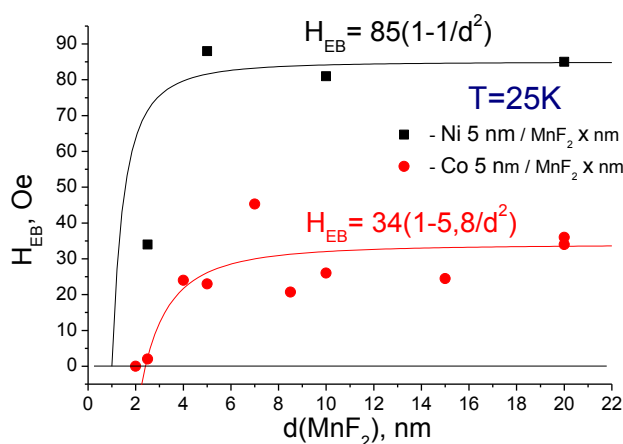


Рис. 140 Зависимость поля смещения петли от толщины слоя АФМ для гетероструктур $Co/MnF_2(111)$ и $Ni/MnF_2(111)$

На Рис. 140 представлены зависимости поля смещения от толщины слоя АФМ, измеренные при $T=25K$ для гетероструктур Co 5nm/ $MnF_2(111)$ и Ni 5nm/ $MnF_2(111)$. Экспериментальные точки аппроксимированы зависимостью от толщины слоя АФМ вида $\sim a - b/t_{AFM}^2$. Значения намагниченности

насыщения (M_S), измеренные методом СКВИД-магнитометрии в Автономном университете Барселоны (UAB), группой проф. Джозефа Ногуеса (см. Табл. 11), позволили оценить величину удельной обменной энергии на интерфейсе $J_{EB} = H_{EB} M_S t_{FM}$. Величины J_{EB} совпадают по порядку со значениями, полученными в работах [244,344] (0.097 эрг/см²) для поверхности MnF₂ (110). Значения J_{EB} , а также полученные из аппроксимаций зависимостей $H_{EB}(d_{AFM})$ (Рис.140) критические толщины АФМ для Co и Ni, позволяют оценить константу магнитной анизотропии MnF₂ двумя способами – из условия $4K_{AFM}t_{AFM}(min) = J_{EB}$ и опираясь на параметры, полученные при подгонке кривых $H_{EB}(t)$. Результаты представлены в Табл. 11. Независимо от способа вычисления, полученные значения близки между собой, однако на два порядка меньше табличного значения магнитной анизотропии объемного MnF₂ ($4.5 \cdot 10^6$ эрг/см³ по [142]) и на один порядок меньше значения, полученного в работе [345] ($7.33 \cdot 10^5$ эрг/см³) при исследовании гетероструктур Fe/MnF₂ для не скомпенсированной поверхности MnF₂ (110).

Табл. 11 Параметры магнитных свойств гетероструктур ФМ/АФМ

	$M_S t_{FM}$ (при 30К) $10^{-4} \cdot \left[\frac{\text{эрг}}{\text{Гс} \cdot \text{см}^2} \right]$	H_{EB}^{max} (MnF ₂ 20 нм) [Э]	$J_{EB} = H_{EB} M_S t_{FM}$ [эрг/см ²]	Критическая толщина АФМ $t_{AFM}(min)$ [нм]	$K_{AFM} = \frac{J_{EB}}{4 t_{AFM}(min)}$ [эрг/см ³]	K_{AFM} по $H_{EB}(T)$ [эрг/см ³]
Ni	2.8	85	2.4×10^{-2}	1..2	$3 \times 10^4 \dots 6 \times 10^4$	5.2×10^4
Co	10	34	3.4×10^{-2}	2.5..4	$2 \times 10^4 \dots 3.4 \times 10^4$	4.4×10^4

Столь существенное различие констант магнитной анизотропии слоев MnF₂ вызвано тем, что магнитные моменты MnF₂ в плоскости (111) должны быть скомпенсированы, а разница в обменной энергии на интерфейсе для противоположных ориентаций намагниченности ФМ слоя, возникает за счет существования на ней шероховатостей и других неоднородностей поверхности, некомпенсированные магнитные моменты которых, слабее связаны с объемом MnF₂. Другой причиной снижения магнитной анизотропии MnF₂ могут являться размерные эффекты или метастабильная кристаллическая орторомбическая структура.

Механизм обменного смещения в гетероструктурах Co(Ni)/MnF₂(111)

Подробный обзор моделей эффекта обменного смещения был представлен в разделе 1.4. Общепринятым является утверждение о том, что находящиеся на границе раздела магнитные моменты ФМ и АФМ слоев связаны между собой обменным взаимодействием [2,3]. Зеемановская энергия АФМ в слабых полях пренебрежимо мала (поля в нашем эксперименте менее 0.1 Тл) и можно не учитывать разворот подрешеток. В этом случае магнитным моментам АФМ на интерфейсе, если они обменно-связаны с объемом АФМ, энергетически выгодно сохранять свою ориентацию независимо от приложенного поля. Для того чтобы объяснить зависимость поля смещения от ориентации и величины поля захлаживания еще Мейкельджоном и Бином было высказано предположение [1], что в результате обменного взаимодействия со слоем ФМ соответствующая ориентация магнитных моментов на интерфейсе АФМ возникает при температурах несколько превышающих $T_{Нееля}$. При последующем охлаждении структуры магнитный порядок во всем слое АФМ формируется под влиянием ориентации моментов на его интерфейсе. Таким образом, если между ФМ и АФМ слоями существует обменная связь, то при перемагничивании ФМ слоя необходимо затратить дополнительную энергию для того, чтобы: а) разорвать связь между магнитными моментами ФМ и АФМ или б) образовать доменную стенку,

находящуюся, в зависимости от соотношения энергий магнитной анизотропии слоев, в ФМ, либо в АФМ слое [234]. Результаты, наблюдаемые в наших экспериментах в целом укладываются в предложенные ранее модели.

Отличительной особенностью исследуемых систем ФМ/ $\text{MnF}_2(111)$ является то, что магнитные моменты на интерфейсе АФМ должны быть скомпенсированы (см. подраздел 4.1.1 стр. 110), а в самом слое АФМ присутствуют 12 типов ориентационных доменов, развернутых в плоскости слоя на $60 \pm 5.9^\circ$, с ориентацией оси АФМ упорядочения [001]. Согласно [245,247,257,346] не все магнитные моменты, находящиеся на поверхности АФМ в равной степени обменно-связаны с объемом АФМ, что допускает их деление на зафиксированные и свободные “слабо-связанные” магнитные моменты АФМ. В случае, если все магнитные моменты на интерфейсе скомпенсированы, существенную роль должны играть шероховатости и другие неоднородности поверхности [238,242,347], так как лишь на них могут возникать нескомпенсированные магнитные моменты АФМ, что в принципе не должно приводить к большим полям обменного смещения. Показанные выше малые величины полей смещения (30-80 Э) также могут быть связаны с большим числом ориентационных доменов в слое $\text{MnF}_2(111)$, и с не планарной ориентацией оси АФМ упорядочения [001]. Вклад в эффективное поле обменного смещения дают лишь компоненты магнитных моментов АФМ, направленные коллинеарно направлению поля, в котором охлаждалась структура, в то время как остальные составляющие, оставаясь обменно связанными с ФМ, могут приводить лишь к увеличению магнитной анизотропии и, как следствие, коэрцитивной силы. В целом наблюдаемое при захолаживании систем ФМ/ MnF_2 увеличение коэрцитивного поля является более ярким эффектом, чем обменное смещение. Еще одной причиной возрастания коэрцитивного поля, могут быть существующие на интерфейсе АФМ магнитные моменты, слабо-связанные с объемом слоя MnF_2 . Будучи обменно связанными с ФМ слоем, и перемагничиваясь вместе с ним, они также должны приводить к появлению дополнительной магнитной анизотропии.

Большее значение энергии обменной связи на гетерогранице Co/MnF_2 в сравнении с Ni/MnF_2 можно объяснить разницей магнитных моментов Co и Ni ($m_{\text{Ni}}=0.58 \mu_B$; $m_{\text{Co}}=1.71 \mu_B$). В тоже время более высокое значение поля смещения и относительного уширения петли гистерезиса в системе Ni/MnF_2 (Табл. 11), связано с меньшим значением магнитокристаллической анизотропии Ni в сравнении с Co (4×10^6 и $4.5 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$). Можно сделать вывод, что наибольшие значения поля смещения будут наблюдаться для ФМ слоев с малым значением магнитной анизотропии, но в то же время с большой энергией обменной связи на гетерогранице ФМ/АФМ.

Используя методики с элементной селективностью можно исследовать поведение магнитных моментов ФМ и АФМ слоев в отдельности, что позволит получить дополнительную информацию о механизмах обменного взаимодействия на гетерогранице между ФМ и АФМ, например, получить информацию о нескомпенсированных магнитных моментах в слое АФМ. Результаты таких исследований представлены в следующем подразделе.

5.3.2 Эффект магнитной близости в гетероструктурах Co/MnF₂, исследование методом рентгеновского циркулярного магнитного дихроизма

Как было показано в разделах 1.3.2 и 1.4 взаимодействие на границе раздела между различными магнитными фазами могут приводить к появлению новых свойств, порою даже не встречающихся в объемных материалах. Наиболее очевидным способом получить информацию о взаимодействии между слоями, составляющими гетероструктуру, является непосредственное измерение кривых намагниченности от каждого из слоев. Для того чтобы в отдельности изучить поведение магнитных моментов ферромагнитного и антиферромагнитного слоев, в настоящей работе была применена одна из разновидностей спектроскопии рентгеновского поглощения (далее XAS – X-ray absorption spectroscopy), а именно рентгеновский циркулярный магнитный дихроизм (далее XMCD - X-ray magnetic circular dichroism). Подробно методика и техника эксперимента описаны в подразделе 2.3.3.

Исследование эффектов близости в гетероструктурах ФМ/АФМ было решено начать с наиболее изученной поверхности эпитаксиального слоя MnF₂ (111). Как было показано в подразделе 5.3.1 при охлаждении гетероструктур Co(Ni)/MnF₂(111) ниже T_{Нееля} наблюдается увеличение коэрцитивности и однонаправленная магнитная анизотропия, проявляющаяся в смещения центра петли гистерезиса в сторону противоположную направлению поля приложенного при охлаждении. При измерении показателя поглощения рентгеновского излучения путем регистрации полного тока фотоэлектронов (далее TEY - Total Electron Yield), в основном регистрируются низкоэнергетичные, в том числе и неупруго рассеянные, вторичные и Оже-электроны. Поверхностная чувствительность метода определяется характерной длиной свободного пробега фотоэлектронов для неупругого рассеяния, зависящей от энергии, и как показывает эксперимент (см. [348]) составляющей порядка нескольких нанометров. Таким образом, при измерении показателя поглощения методом TEY, оказывается важной планарность морфологии слоев гетероструктуры. Например, если ФМ слой будет закрывать поверхность АФМ, лишь частично, в регистрируемых спектрах поглощения для АФМ будет доминировать сигнал от участков, не находящихся в прямом контакте со слоем ФМ, что усложнит интерпретацию полученных результатов. Для того чтобы получить ФМ слой обладающий минимальной толщиной, но при этом образованный максимально плотно расположенными частицами, были выбрана экспозиция Co в 5 нм, при температуре подложки в 20 °С. Характеризация гетероструктуры методами рентгеновской рефлектометрии и ПЭМ подтвердила планарность слоев (см. подраздел 4.2.2). Для защиты от атмосферной влаги и предотвращения окисления поверхности при транспортировке и хранении все подготовленные образцы прикрывались сверху слоем CaF₂ толщиной 3—5 нм. Схематическое сечение исследуемых гетероструктур представлено на Рис. 121.

Исследование химических свойства границ раздела методом спектроскопии рентгеновского поглощения (XAS)

На Рис. 141 представлены спектры поглощения (XAS) измеренные в области L_{2,3} края поглощения Co и Mn для гетероструктуры Co/MnF₂(111). Спектр поглощения Mn на Рис. 141 б) демонстрирует богатую мультиплетную структуру, связанную с расщеплением начального $2p^63d^N$ и конечного состояний $2p^53d^{N+1}$ [349]. Начальное $2p^63d^N$ состояние расщепляется в результате межатомного $3d-3d$ взаимодействия и спин-орбитального взаимодействия на $3d$ оболочке, последнее иногда может не учитываться, так как эффекты гибридизации и энергия тепловых колебаний смешивают расщепленные состояния. Конечное $2p^53d^{N+1}$ состояние расщепляется за счет двух эффектов, связанных с образованием дырки на $2p$ уровне.

Во первых спин-орбитальное взаимодействие расщепляет $2p$ уровень на $2p_{1/2}$ и $2p_{3/2}$ подуровни в результате чего наблюдается L_2 край и L_3 края поглощения. Во вторых в результате перекрытия волновых функций $2p$ и $3d$ орбиталей – из-за Кулоновского и обменного взаимодействия между дыркой на внутреннем $2p$ уровне и возбужденным электроном локализованным на $3d$ оболочке образуется экситон и конечное состояние дополнительно расщепляется. В металлах же $2p$ оболочка экранирована от $3d$ оболочки валентными электронами, и взаимодействие между ними слабое, в результате чего наблюдаются лишь две широкие линии поглощения, соответствующие L_2 край и L_3 краю поглощения. В связи с тем, что слой MnF_2 расположен под слоем Co , интенсивность $L_{2,3}$ линии поглощения Mn на два порядка меньше в сравнении с сигналом от Co . Наблюдаемый спектр характерен для Mn со степенью окисления $2+$, а его форма согласуется с ожидаемой для MnF_2 [350–352].

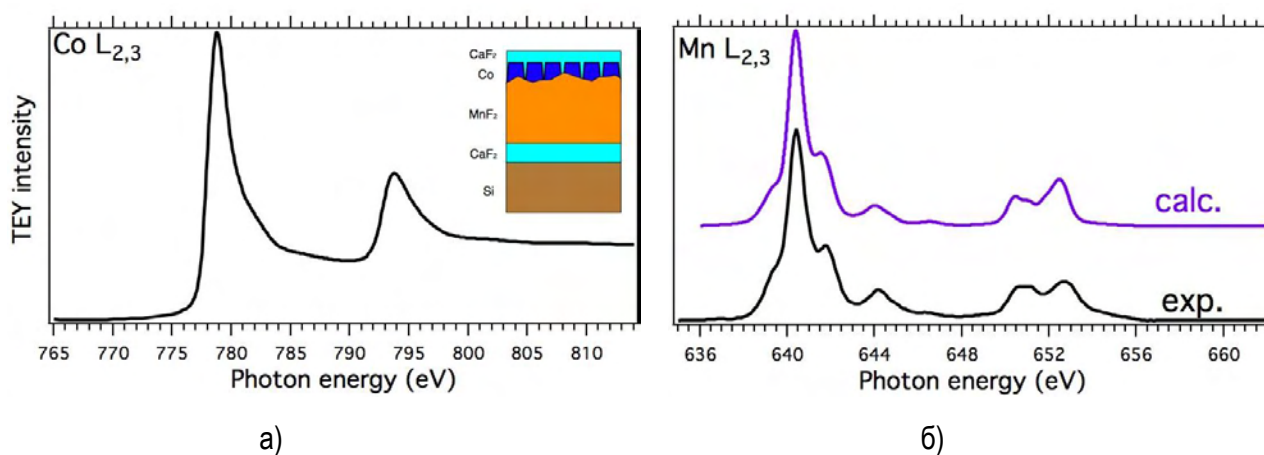


Рис. 141 Спектры поглощения рентгеновского излучения в области $L_{2,3}$ края поглощения а) Co и б) Mn для гетероструктуры Co 5 нм / MnF_2 20 нм / $CaF_2/Si(111)$. В б) также приведен расчетный спектр поглощения иона Mn^{2+} в октаэдрическом кристаллическом поле $10Dq=0.75$ эВ. Спектры получены путем регистрации тока фотоэлектронов (TEY). Спектр поглощения Mn представлен после вычитания линейного фона.

Тонкая структура края поглощения может также дополнительно изменяться под влиянием кристаллического поля. Это происходит из-за взаимодействия внешних d -орбиталей с электрическим полем атомов окружения (лигандов). Электроны d -орбиталей и лигандов отталкиваются друг от друга как заряды с одинаковым знаком. Например в случае октаэдрической симметрии окружения, которой обладает MnF_2 (лиганды F^- вокруг иона Mn^{2+}), некоторые d -орбитали (d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$) оказываются расположены ближе к лигандам чем остальные (d_{zx} , d_{yx} , d_{xy}) и их энергия становится выше и наоборот, что приводит к снятию вырождения и расщеплению уровней энергии d -орбиталей. В сравнении со сферической симметрией, энергия орбиталей d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ в октаэдрическом окружении возрастает на $+6Dq$, а энергия d_{zx} , d_{yx} , d_{xy} уменьшается на $-4Dq$, величину $10Dq$ называют мерой силы кристаллического поля. Экспериментально измеренный спектр поглощения сравнивался со спектром поглощения иона Mn^{2+} , рассчитанным в программном пакете CTM4XAS (синяя кривая на Рис. 141 б). Пакет CTM4XAS позволяет рассчитывать спектры поглощения в рамках теории атомных мультиплетов с учетом кристаллического поля и эффектов, связанных с переносом заряда [303,350]. Для того чтобы учесть уширение линий, связанное с временем жизни основной дырки, а также разрешением экспериментальной установки в модели было введено гауссовское уширение расчетного спектра шириной в 0.3 эВ. Расчет был выполнен для октаэдрической (O_h) координации лигандов, наилучшего соответствия между моделью и экспериментом удалось добиться при значении кристаллического поля в $10Dq=0.75$ эВ, что приближается к значению кристаллического поля в объемных кристаллах ~ 1 эВ [352]. Полученные результаты говорят в пользу того, что интерфейс между Co и MnF_2 является химически стабильным.

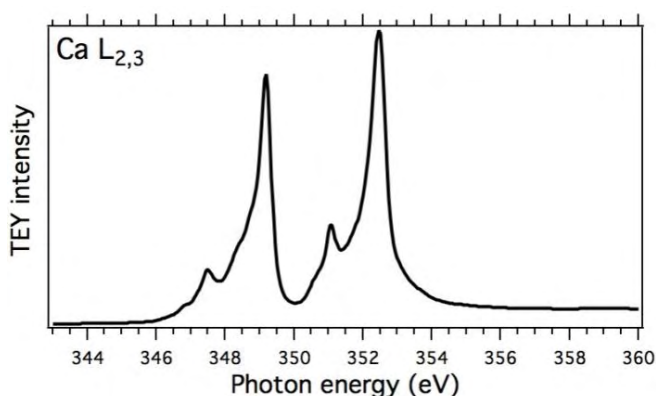


Рис. 142 Спектр поглощения рентгеновского излучения в области $L_{2,3}$ края поглощения CaF_2 для гетероструктуры Co 5 нм / $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$. Спектр получен путем регистрации тока фотоэлектронов (TEY).

Форма спектра поглощения в области L-края Co , изображенная на Рис. 141 а) представляет собой два широких асимметричных пика при 779 и 794 эВ⁴, соответствующих переходам из $2p_{1/2}$ (L_2 край) и $2p_{3/2}$ (L_3 край) подуровней в $3d$ состояние. Оба максимума поглощения L_3 и L_2 в большей степени уширены в сторону более высоких энергий. Большая ширина конечных состояний в металле по сравнению с диэлектриками является причиной наблюдения на $L_{2,3}$ крае поглощения широких максимумов без разрешимой мультиплетной структуры [353]. Таким образом, форма L-края поглощения соответствует металлическому кобальту. Две характерные ступеньки в спектре поглощения соответствуют переходам из $2p_{1/2}$ и $2p_{3/2}$ подуровней в зону образованную $4s$ -оболочкой. Форма спектра поглощения Co исключает возможность окисления или образования химических соединений с F, даже если незначительная часть таковых присутствует на фоне доминирующей металлической компоненты - спектры Co , CoO , CoF_2 и CoF_3 можно различить так как они должны быть разделены по энергии [350,354]. Также следует отметить, что при уменьшении толщины слоя Co форма соответствующих спектров поглощения не изменяется.

На Рис. 142 представлен спектр, снятый в области L-края поглощения Ca для гетероструктуры $\text{Co}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$. Структура спектра, полностью соответствует спектрам поглощения, наблюдаемым в соединении CaF_2 [355], что свидетельствует о том, что на интерфейсе между Co и CaF_2 не происходит химических реакций.

Анализ магнитных свойств структуры методом рентгеновского циркулярного магнитного дихроизма (XMCD)

На Рис. 143 представлены спектры рентгеновского циркулярного магнитного дихроизма (XMCD) в области $L_{2,3}$ края поглощения Co и Mn для гетероструктуры $\text{Co}/\text{MnF}_2(111)$, измеренные как при 300К, так и при 20К, т.е. ниже температуры Нееля MnF_2 . Спектры XMCD были измерены для образца в состоянии остаточной намагниченности.

Форма спектра, а также интенсивность сигнала дихроизма в области $L_{2,3}$ края Co на Рис. 143 а), согласуется с ожидаемыми значениями для металлической ФМ пленки кобальта. Сигнал XMCD в области L_3 и L_2 краев поглощения имеет противоположный знак, что в первую очередь связано с тем, что в силу правил отбора с расщепленных вследствие спин-орбитального взаимодействия $2p_{1/2}$ и $2p_{3/2}$ подуровней, циркулярно поляризованным излучением возбуждаются электроны с противоположным направлением

⁴ Не стоит обращать внимание на конкретное значение энергии, поскольку калибровка по энергии не является абсолютной, то есть зависит от конкретной станции синхротронного излучения

спина. В полной мере соотношение интенсивности, а также знак сигнала дихроизма в области L_3 и L_2 края поглощения определяется, соотношением спинового и орбитального магнитных моментов и так называемым правилом сумм - см. [304–306] и подраздел 2.3.3.. Применяв правило сумм можно установить, что в слое кобальта выполняется соотношение $m_{orb}/m_{spin} = 0.07..0.08$, что соответствует значению наблюдаемому в объемных образцах Co [356]. При охлаждении структуры с 300K до 20K форма линии не изменяется, а отношение интенсивности сигнала дихроизма к скачку поглощения $L_{2,3}$, то есть нормированный сигнал XMCD ($Relative\ XMCD \sim \frac{\mu_+ - \mu_-}{\Delta\mu_+ + \Delta\mu_-}$), остается постоянным, на уровне 15-20%, что указывает на то, что намагниченность слоя практически не изменяется, что и следовало бы ожидать при $T \ll T_{Кюри\ Co}$.

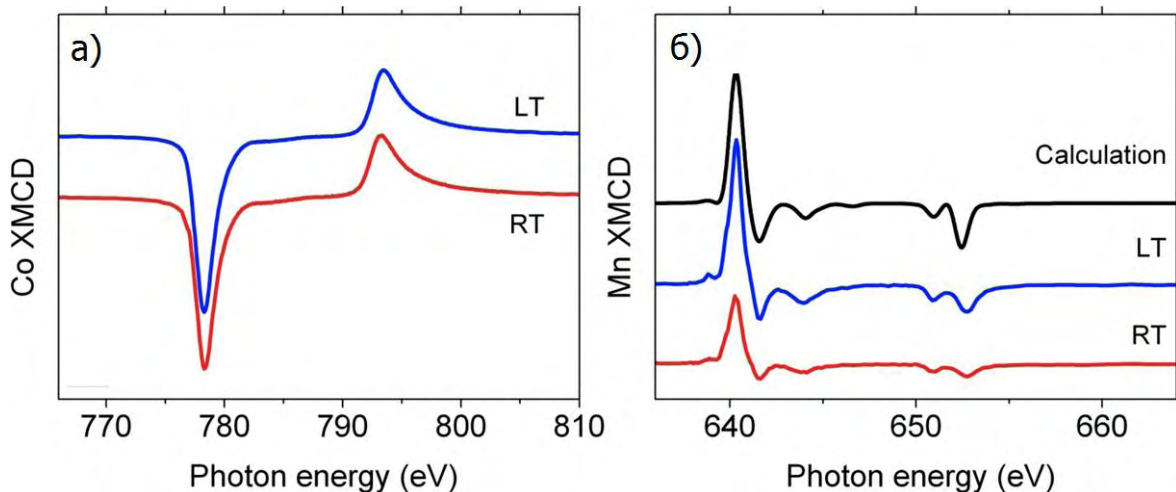


Рис. 143 а) Спектры циркулярного магнитного дихроизма (XMCD) в области L-края поглощения а)Co и б)Mn при температурах 300K (RT) и 20 K (LT). На б) также приведен расчетный спектр дихроизма иона Mn^{2+} в октаэдрическом кристаллическом поле $10Dq=0.4$ эВ. Кривые сдвинуты по вертикали для ясности.

Как видно из Рис. 143 б) и при 300K и при 20K на L_3 и L_2 крае поглощения Mn присутствует сигнал дихроизма, что говорит о том, что в слое MnF_2 существует макроскопическая намагниченность, обусловленная магнитными моментами Mn. Знак сигнала XMCD Mn противоположен знаку сигнала дихроизма Co, что означает, что магнитный момент в слое MnF_2 ориентирован противоположно магнитному моменту слоя Co. Для того чтобы определить, как в состоянии остаточной намагниченности ориентированы магнитные моменты Mn, были измерены спектры XMCD при нормальном падении рентгеновского излучения, полученные путем вычитания спектров поглощения для противоположных поляризаций падающего излучения. Отсутствие в данной геометрии эксперимента какого-либо сигнала дихроизма указывает на то, что в пределах чувствительности эксперимента, составляющей $\sim 0.1\%$ от интенсивности скачка поглощения, магнитные моменты Mn лежат в плоскости образца. При измерении спектров XMCD в приложенном магнитном поле было установлено, что антипараллельная ориентация магнитных моментов Mn и Co не разрушается даже при максимальных полях доступных в эксперименте - 20 кЭ. В диапазоне приложенных полей от поля насыщения Co до 20 кЭ сигнал дихроизма на L-крае Co и Mn не изменяется. Как видно из Рис. 143 б) при охлаждении структуры ниже $T_{Нееля}(\sim 67K)$ до 20K, несмотря на установление в слое MnF_2 антиферромагнитного порядка сигнал магнитного циркулярного дихроизма на L-крае Mn возрастает, свидетельствуя об увеличении величины нескомпенсированного магнитного момента в слое фторида-антиферромагнетика.

Важно отметить, что, на спектре XMCD в области L-края поглощения Mn для участка образца, на котором слой Co на поверхности слоя MnF_2 не выращивался, не было обнаружено какого либо

измеримого сигнала дихроизма в остаточной намагниченности. Более того, было установлено, что при введении тонкой прослойки CaF_2 , толщиной в 0.9 нм (3 монослоя) между слоями MnF_2 и Co , сигнал дихроизма на L-крае Mn также исчезает. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что наблюдаемый магнитный момент в слое MnF_2 связан с непосредственным взаимодействием на границе раздела между слоями Co и MnF_2 . Наконец, следует подчеркнуть, что на спектрах XMCD, измеренных в области L-края поглощения Ca, а также в области K-края поглощения F также отсутствует какой-либо сигнал дихроизма, что указывает на то, что Co и Mn являются единственными химическими элементами, ответственными за наблюдаемое поведение.

Согласно [357] из-за перекрытия, близкого расположенных L_3 и L_2 краев поглощения применение правила сумм [304–306], для оценки величины магнитного момента Mn представляется весьма сомнительным. Однако информацию о магнитном моменте Mn можно получить путем сравнения экспериментально полученных спектров XMCD с рассчитанными в программном пакете STM4XAS.

Наилучшее соответствие между моделью и экспериментом было получено в предположении, что ион Mn^{2+} находится в высокоспиновом состоянии, в октаэдрическом кристаллическом поле, причем мера силы кристаллического поля ($10Dq = 0.4$ эВ) ниже значения использовавшегося для подгонки спектра поглощения ($10Dq = 0.75$ эВ). При этих условиях воспроизводятся относительная интенсивность, и положение по энергии всех особенностей тонкой структуры. Низкое значение меры силы кристаллического поля говорит о том, что магнитные моменты Mn расположены в приповерхностной области слоя MnF_2 , где в связи с нарушением трансляционной симметрии решетки влияние кристаллического поля может быть менее выражено.

Как было показано в работах [245] и [231], если допустить, что все магнитные моменты локализованы на границе раздела, то сравнивая отношение интенсивностей экспериментально наблюдаемого сигнала дихроизма и соответствующего скачка поглощения (нормированный сигнал XMCD $\sim \frac{\mu_+ - \mu_-}{\Delta\mu_+ + \Delta\mu_-}$) с расчетным значением циркулярного дихроизма для магнитного иона, можно оценить число нескомпенсированных магнитных моментов. В начале раздела было отмечено, что поскольку характерная глубина выхода регистрируемых фотоэлектронов λ составляет всего несколько нанометров (см. [348]), измерение показателя поглощения рентгеновского излучения путем регистрации полного тока фотоэлектронов (TEY) является поверхностно чувствительным методом. Следовательно при оценке интенсивности сигнала поглощения необходимо учитывать, что сигнал, регистрируемый от слоя нулевой толщины, лежащего на глубине d дает свой вклад в общий спектр поглощения с соответствующим весом $\rho(d) \sim e^{-\frac{d}{\lambda}}$. Таким образом, для того, чтобы оценить вклад поверхностного слоя атомов Mn в общую интенсивность скачка поглощения необходимо точно знать величину λ . Зная интенсивность скачка поглощения от поверхностного слоя атомов Mn и сравнив её с величиной сигнала дихроизма можно будет оценить число нескомпенсированных магнитных моментов в поверхностном слое.

Для того, чтобы выполнить оценку λ , в рамках одного технологического процесса при помощи шторки был подготовлен образец, со ступенчатым градиентом по толщине слоя MnF_2 - 2.5/5/10/20 нм, на поверхности которого был выращен слой Co , толщиной 5 нм. Как видно из Рис. 144 а), с увеличением толщины слоя MnF_2 интенсивность сигнала поглощения постепенно возрастает. Общий подход, для выражения интенсивности сигнала TEY от тонкого слоя расположенного на полубесконечной подложке представлен в работах [358,359]. Падающее рентгеновское излучение затухает с глубиной как $I(d) = I_0 e^{-d/\lambda_{X-ray} \sin \theta}$, где λ_{X-ray} – коэффициент поглощения рентгеновского излучения, а θ – угол падения

рентгеновского излучения, При энергии в 640 эВ, соответствующей L_3 -краю поглощения Mn^{2+} $\lambda_{X-ray}=208$ нм [360]. Регистрируемые фотоэлектроны затухают как $I(d) = I_0 e^{-d/\lambda}$. Когда величина характерной глубины выхода регистрируемых фотоэлектронов λ становится сопоставимой или больше коэффициента поглощения рентгеновского излучения λ_{X-ray} , или же когда значение λ_{X-ray} становится сопоставимым или меньше толщины слоя, регистрируемый сигнал будет искажаться в результате эффектов "насыщения". Значение $\lambda_{X-ray} \sin \theta = 104$ нм в настоящем эксперименте превышает толщину слоя MnF_2 минимум в 5 раз, в тоже время ожидаемое значение глубины выхода регистрируемых фотоэлектронов λ больше λ_{X-ray} на один-два порядка, что позволяет с учетом погрешности в 5% не рассматривать эффекты насыщения в настоящем эксперименте.

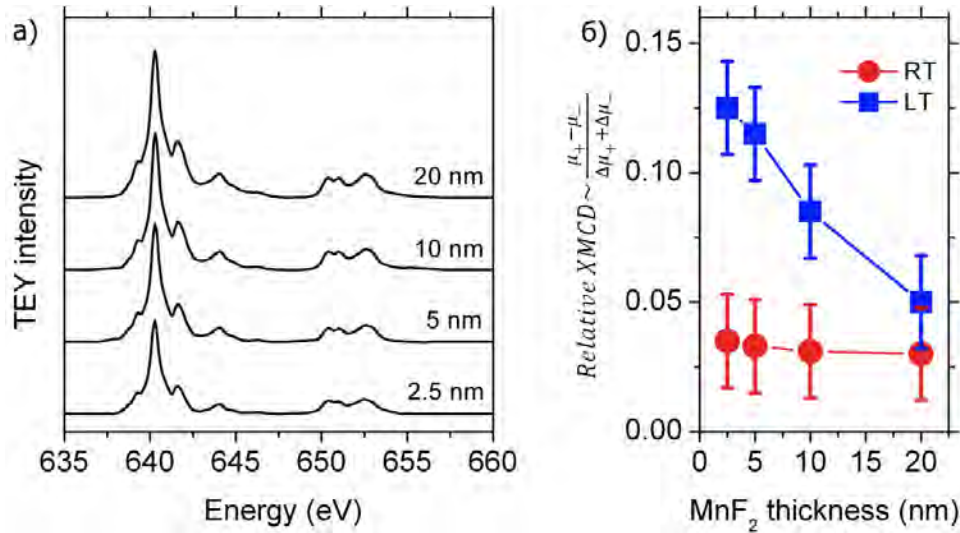


Рис. 144 а) Спектры поглощения рентгеновского излучения в области $L_{2,3}$ края Mn и б) относительная величина сигнала циркулярного магнитного дихроизма в зависимости от толщины слоя MnF_2 в гетероструктурах Co 5 нм / $MnF_2/CaF_2/Si(111)$, при температурах 300K (RT) и 20 K (LT). Спектры XAS сдвинуты по вертикали для ясности.

Спектр поглощения слоя MnF_2 , можно выразить в виде суммы сигналов от отдельных монослоев, каждый из которых лежит на глубине d и дает свой вклад в общий спектр поглощения с соответствующим весом: $\rho(d) \sim e^{-d/\lambda}$. Толщина одного монослоя MnF_2 в направлении (111) составляет $d_{(111)} = 3.1 \text{ \AA}$. Если записать глубины выхода фотоэлектронов в виде числа монослоев $n_{att} = \frac{\lambda}{d_{(111)}}$, общую интенсивность сигнала поглощения слоя MnF_2 , толщиной в N монослоев, можно записать как:

$$I(N) = I_0 \cdot \sum_{n=0}^{N-1} e^{-n/n_{att}}$$

, где I_0 – это интенсивность сигнала поглощения от одного монослоя, без учета затухания фотоэлектронов, а n -номер слоя.

Как показано на Рис. 145 а), характерную глубину затухания фотоэлектронов (λ), и интенсивность сигнала поглощения от одного монослоя (I_0), можно оценить, аппроксимировав зависимости интенсивности скачка поглощения на L_3 крае от толщины слоя, измеренные при 300K и 20K. Как и следовало бы ожидать, λ практически не зависит от температуры, значения же, полученные в результате аппроксимации, составляют $\lambda = 3.1$ нм ($n_{att} = 10$ монослоев).

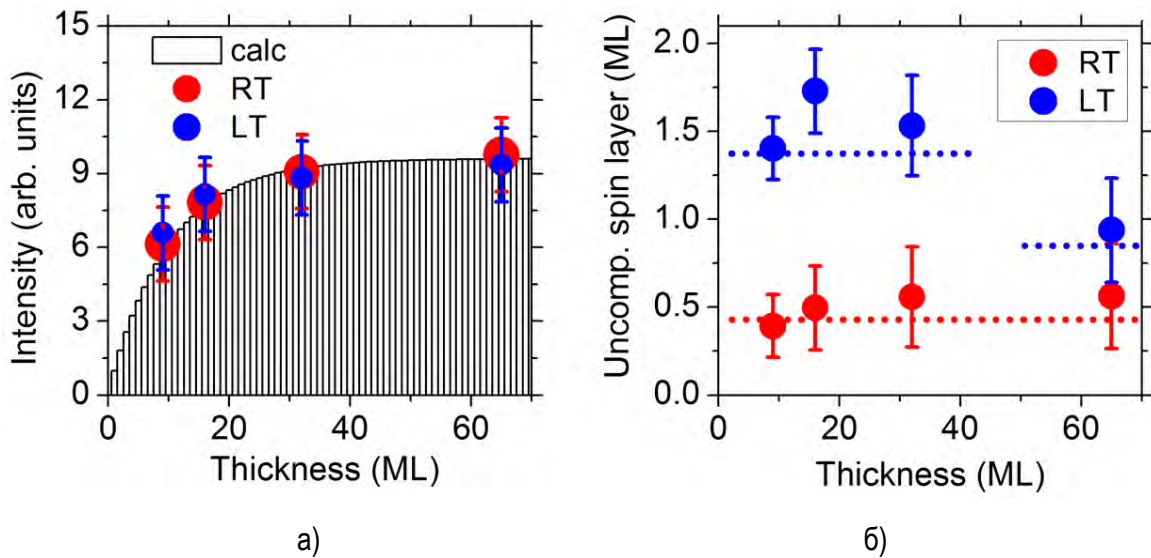


Рис. 145 а) Аппроксимация зависимости интенсивности L_3 пика поглощения от толщины слоя MnF_2 ; б) число нескомпенсированных магнитных моментов Mn выраженное в долях монослоя при различных толщин слоя MnF_2 и температурах 300К и 20К.

Согласно расчетам, проведенным в программном пакете STM4XAS в рамках теории атомных мультиплетов, максимальное расчетное значение циркулярного дихроизма для магнитного иона Mn^{2+} находящегося в высокоспиновом состоянии составляет 59% от интенсивности скачка на L_3 крае поглощения, что согласуется со значением, упоминаемым в литературе [361]. Допуская, что все магнитные моменты Mn локализованы на границе раздела с слоем Co , и учитывая степень циркулярной поляризации $p=0.96$ и угол падения излучения в $\theta=30^\circ$, можно получить следующую формулу сравнивающую интенсивность экспериментально наблюдаемого сигнала дихроизма ($\mu_+ - \mu_-$) к интенсивности сигнала поглощения от одного монослоя (I_0) и выражающую число нескомпенсированных магнитных моментов Mn в долях монослоя:

$$\alpha = \frac{\mu_+ - \mu_-}{I_0} \cdot \frac{1}{0.59} \cdot \frac{1}{p \cdot \cos \theta}$$

На Рис. 145 б) представлено выраженное в долях монослоя число нескомпенсированных магнитных моментов Mn , подсчитанное по приведенной выше формуле для различных толщин слоя MnF_2 при температурах 300К и 20К. При комнатной температуре это значение составляет ~ 0.5 монослоя и увеличивается при охлаждении ниже $T_{Нееля}$ при 20К примерно в три раза, до ~ 1.5 монослоев. Исключением составляет образец с толщиной слоя MnF_2 в 20 нм, в котором магнитный момент увеличивается менее чем в два раза. Несмотря на довольно упрощенную модель, полученные выше результаты, указывают на то, что область в MnF_2 , для которой наблюдается нескомпенсированный магнитный момент, расположена на интерфейсе с Co , а её эффективная толщина составляет ~ 1 монослоя и увеличивается при снижении температуры.

Элементно-селективные кривые намагниченности

На Рис. 146 представлены наиболее характерные элементно-селективные кривые намагниченности, измеренные на L_3 крае поглощения Co и на L_3 крае поглощения Mn . При 300К коэрцитивное поле петли гистерезиса, обусловленной магнитными моментами Co лежит в диапазоне 26-33 Э, а значение нормированного сигнал XMCD в состоянии насыщения составляет 16-18% от величины

скачка поглощения. Видно, что форма петли гистерезиса близка к прямоугольной, что согласуется с данными полученными методом МОЭК-магнитометрии (см.5.2.1). Кривая намагниченности, обусловленная магнитными моментами ионов Mn, также проявляет гистерезисное поведение, однако направление магнитных моментов противоположно магнитному моменту слоя ФМ. В целом форма петли гистерезиса магнитных моментов Mn соответствует форме петли гистерезиса слоя Co. Так, величины коэрцитивных полей, а также полей насыщения для обеих кривых совпадают. Примечательно, что с увеличением приложенного магнитного поля магнитные моменты атомов Mn остаются ориентированы противоположно приложенному полю. Таким образом, из анализа элементарно-селективных кривых намагниченности можно сделать вывод, что ориентация магнитных моментов ионов Mn однозначно определяется направлением намагниченности в слое ФМ, и что они перемагничиваются вместе со слоем Co.

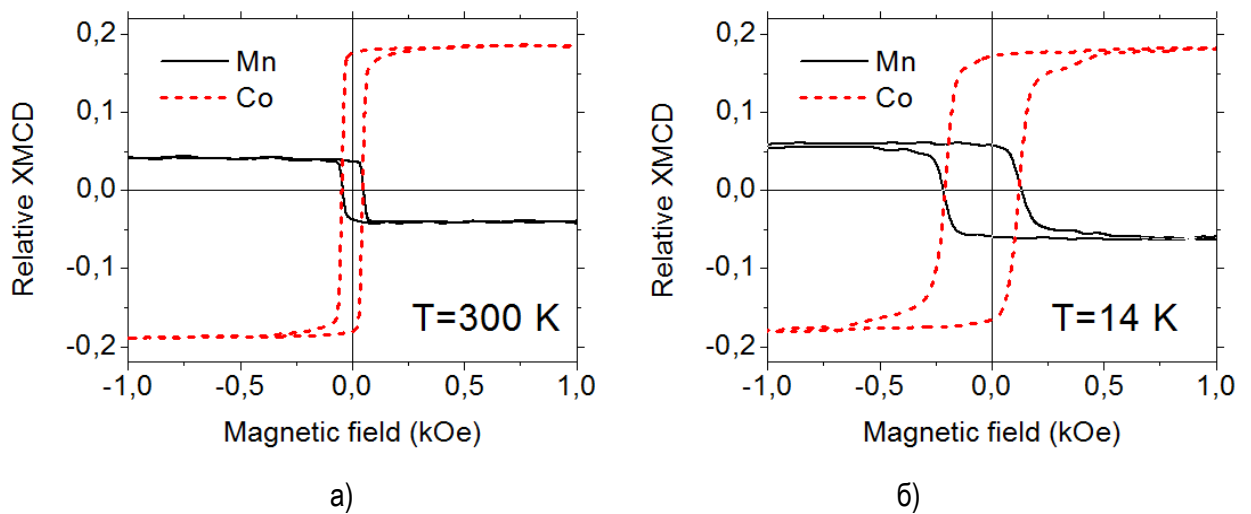


Рис. 146 Элементарно-селективные кривые намагниченности, обусловленные магнитными моментами Co (красный пунктир) и Mn (черная кривая), измеренные при температурах а) 300К и б) 14К.

Петли гистерезиса, измеренные после охлаждения структуры в приложенном магнитном поле в $H_{FC}=+350$ Э до температуры в 14К, представлены на Рис. 146 б). С понижением температуры для кривых намагничивания, обусловленных моментами Co и Mn наблюдается увеличение коэрцитивной силы в 2-4 раза. Остаточная намагниченность и намагниченность насыщения Co, практически не изменяются с температурой. Остаточная намагниченность, а также намагниченность насыщения Mn увеличивается в 1.5-2 раза, несмотря на установление в слое MnF_2 антиферромагнитного порядка. Кроме того, наблюдается сдвиг центра масс кривых намагниченности, обусловленных магнитными моментами Co и Mn в противоположную к направлению поля захлаживания (H_{FC}) сторону (отрицательное обменное смещение) на величину $\sim 30-50$ Э (в зависимости от образца). Стоит отметить, что охлаждение структуры в больших полях до $H_{FC}=+19$ кЭ не приводит к изменению величины или направления поля смещения.

Постепенно нагревая образец, и измеряя элементарно-селективные кривые намагниченности, были получены соответствующие температурные зависимости. Зависимость коэрцитивной силы и величины поля смещения от температуры представлена на Рис. 147 а). Видно, что при нагреве образца выше $T_{Нееля}$ сдвиг петли резко исчезает, а коэрцитивное поле уменьшается с температурой практически линейно. Зависимость относительной величины сигнала циркулярного магнитного дихроизма, измеренного на L_3 крае поглощения Mn, построена на Рис. 147 а). Видно, что при увеличении температуры от 20К до $T_{Нееля}$ величина магнитного момента в слое MnF_2 практически не изменяется, а с дальнейшим увеличением

температуры от $T_{\text{Нееля}}$ до 300К спадает практически линейно. Такое поведение может быть связано с установлением в слое MnF_2 антиферромагнитного порядка.

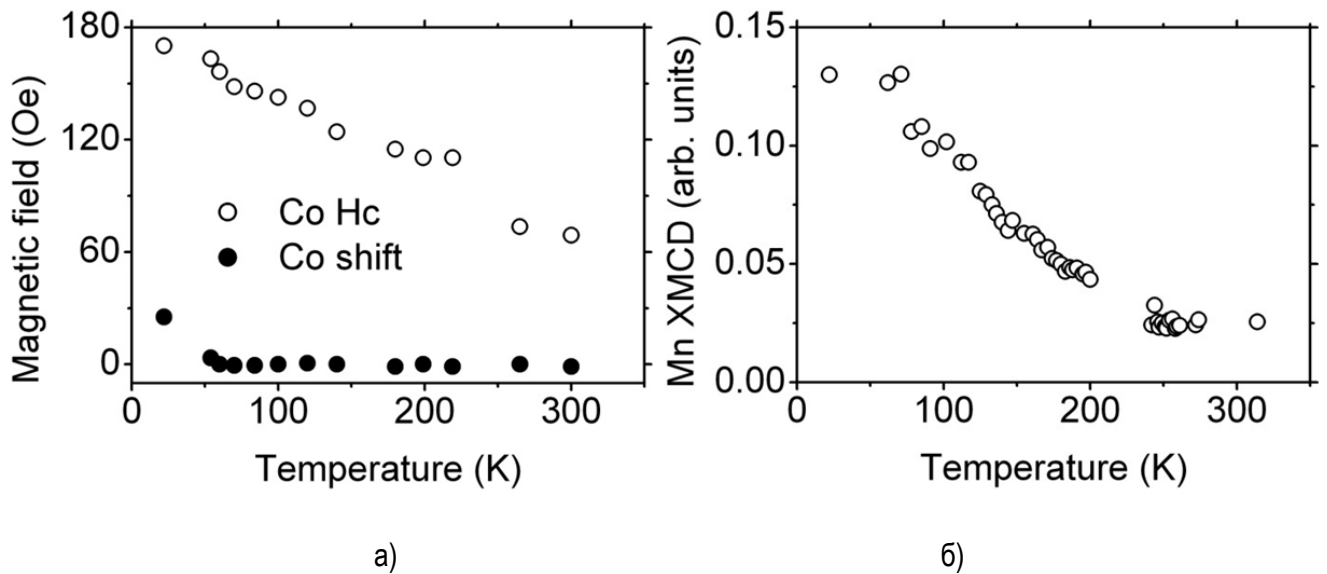


Рис. 147 а) Температурная зависимость коэрцитивной силы и величины поля смещения от б) Температурная зависимость относительной величины сигнала циркулярного магнитного дихроизма на L_3 крае поглощения Mn.

Из МОЭК измерений известно, что исследуемые образцы обладают анизотропией типа легкая плоскость. При измерении элементно-селективных кривых намагниченности в нормальной геометрии, при приложении магнитного поля в направлении нормали к поверхности было установлено, что при повороте намагниченности ФМ из плоскости слоя, антиферромагнитная связь между моментами Co и Mn сохраняется - намагниченность MnF_2 выворачивается из плоскости в противоположном направлении относительно магнитного момента ФМ.

Зависимость наблюдаемого сигнала дихроизма от ориентации слоя MnF_2

В разделе 4.1, посвященном разработке технологии получения антиферромагнитных слоев с контролируемой морфологией и структурой была продемонстрирована возможность создания эпитаксиальных слоев MnF_2 с ориентацией поверхности (110) и (100). Было показано, что путем подбора соответствующего режима роста можно контролировать характерный масштаб рельефа поверхности. Напомним, что осью антиферромагнитного упорядочения в орторомбическом MnF_2 является ось c [161]. На поверхности MnF_2 (111) присутствует равное число антипараллельных магнитных моментов Mn^{2+} , то есть эта поверхность является скомпенсированной. Кроме того, магнитные моменты Mn не лежат в плоскости (111), а ориентированы под углом $\sim 35^\circ$ к поверхности (см. раздел 4.1.1). Усложняет структуру поверхности существование 12 структурных доменов, развернутых друг относительно друга по оси нормали на угол в $60 \pm 2.95^\circ$. В отличие от ориентации (111), магнитные моменты слоев MnF_2 (110) и (100) лежат в плоскости. Поверхность MnF_2 (110) также как и (111) является скомпенсированной. Кроме того, гофрированную поверхность слоя MnF_2 (110) образуют скомпенсированные грани $\{111\}$ (см. подраздел 4.1.5). Однако, в сравнении с ориентацией (111) поверхность MnF_2 (110) образована лишь двумя структурными доменами, развернутыми на 180° относительно нормали, оси антиферромагнитного упорядочения которых коллинеарны. Таким образом, на поверхности MnF_2 (110) существует выделенное направление антиферромагнитного упорядочения. Поверхность MnF_2 (100) в зависимости от ростовых параметров образована несколькими структурными доменами MnF_2 , угол между осью

антиферромагнитного упорядочения которых составляет порядка 90° (см. подраздел 4.1.1) В отличие от всех остальных эта поверхность не является скомпенсированной.

В связи с различной магнитной структурой поверхности слоев АФМ с ориентациями (111), (110) и (001) можно было бы ожидать отличий в проявлении взаимодействия между слоями ФМ и АФМ. С этой целью были подготовлены гетероструктуры $\text{Co}/\text{MnF}_2(100)$ и $\text{Co}/\text{MnF}_2(110)$, ростовые параметры и толщина ФМ слоя Co (5 нм при 20°C) в которых были идентичны используемым для гетероструктур типа $\text{Co}/\text{MnF}_2(111)$. Однако, как показали спектры XMCD, измеренные в области L-края поглощения Mn, форма полученных спектров и относительная величина сигнал дихроизма существенно не отличается от спектров XMCD, наблюдаемых для системы $\text{Co}/\text{MnF}_2(111)$. Сигналы XMCD в области L-краев Co и Mn как и при ориентации $\text{MnF}_2(111)$ имеют противоположные знаки, что говорит о том, что в слое MnF_2 существует наведенная намагниченность, направленная противоположно внешнему полю и магнитному моменту слоя Co . Относительная интенсивность сигнала дихроизма на L_3 крае Mn несколько ниже в сравнении с системой $\text{Co}/\text{MnF}_2(111)$ (1.5% против 2-3%). При охлаждении ниже $T_{\text{Нееля}}$ сигнал увеличивается приблизительно в два раза до 3%.

В исследуемых гетероструктурах была обнаружена зависимость сигнала наведенной намагниченности в слое MnF_2 от характерного масштаб рельефа поверхности слоя АФМ. Оказалось, что наибольший относительный сигнал дихроизма наблюдался в том случае, если слой MnF_2 был выращен при температуре 100°C . В зависимости от образца сигнал достигал 1.5..2% при 300К. Если же слой MnF_2 подготавливался по двухстадийной методике $100/350^\circ\text{C}$, относительный сигнал дихроизма в среднем не превышал 1%. Таким образом, наибольшая величина наведенной намагниченности в слое АФМ наблюдается, когда поверхность слоя АФМ, то есть интерфейс между ФМ и АФМ слоем, обладает наименьшей шероховатостью, но сам слой АФМ при этом образован островками MnF_2 меньшего размера. Так, характерный латеральный размер островков, образующих слой $\text{MnF}_2(100)$ толщиной 40 нм, выращенный с использованием затравки при 300°C , составляет 250×50 нм, в то время как размер островка образующего слой MnF_2 толщиной 20 нм и выращенный при 100°C составляет 20×10 нм. Нельзя исключать, что наблюдаемый сигнал может быть связан с существованием неоднородностей на поверхности MnF_2 , например таких как грани островков, образующих слой АФМ.

Поведение MnF_2 в больших магнитных полях

На станции BL25SU имелась, возможность прикладывать импульсное поле до 15 Тл. Для эпитаксиальной пленки $\text{MnF}_2(110)$ была выполнена оценка магнитной восприимчивости χ_\perp . Магнитное поле при этом прикладывалось по нормали поверхности, то есть перпендикулярно оси антиферромагнитного упорядочения [001], лежащей в плоскости образца. Температура образца составляла 8.1 К. Из полевых зависимостей сигнала дихроизма и интенсивности скачка поглощения на L_3 крае, была рассчитана константа пропорциональности сигнала дихроизма: $\chi_\perp(xmcd) \sim \frac{xmcd/\Delta L_3}{H}$. $100\% = 2.6 \frac{\%}{\text{Тл}}$. Таким образом, наблюдаемый в малых полях (~ 300 Ое) и в состоянии остаточной намагниченности сигнал дихроизма, составляющий от 1-2%, не может быть объяснен парамагнитной восприимчивостью АФМ и магнитным дипольным взаимодействием между слоями, способствующим антипараллельному упорядочению магнитных слоев. Наблюдаемый эффект также не может быть связан с магнитными полями, создаваемыми на шероховатостях межслойных границ или так называемым эффектом “апельсиновой кожуры” (orange-peel coupling), так как в этом случае должно реализовываться взаимодействие только ферромагнитного типа (см. [362], [363] и [364] стр. 460-461).

5.3.3 Эффект магнитной близости в гетероструктурах Ni/MnF₂

Для того, чтобы изучить проявление эффекта магнитной близости в системе Ni/MnF₂, была подготовлена серия образцов, идентичных по своей структуре уже исследованной системе Co/MnF₂. Вместо слоя Co образцы содержали выращенный при идентичных ростовых условиях и экспозиции слой Ni. Измерения проводились на станции BL16A синхротрона Photon Factory (Цукуба, Япония). Различимый сигнал дихроизма ~1%, обусловленный магнитными моментами Mn, удалось обнаружить лишь при низких температурах (22K). При температуре в 300K наблюдаемый сигнал лежал на уровне шума ~0.1%. Отсутствие сигнала дихроизма на L-крае поглощения Mn при комнатной температуре в гетероструктурах Ni/MnF₂ может быть связано как с меньшей энергией обменной связи на интерфейсе Co/MnF₂, так и с недостаточной чувствительностью метода измерения.

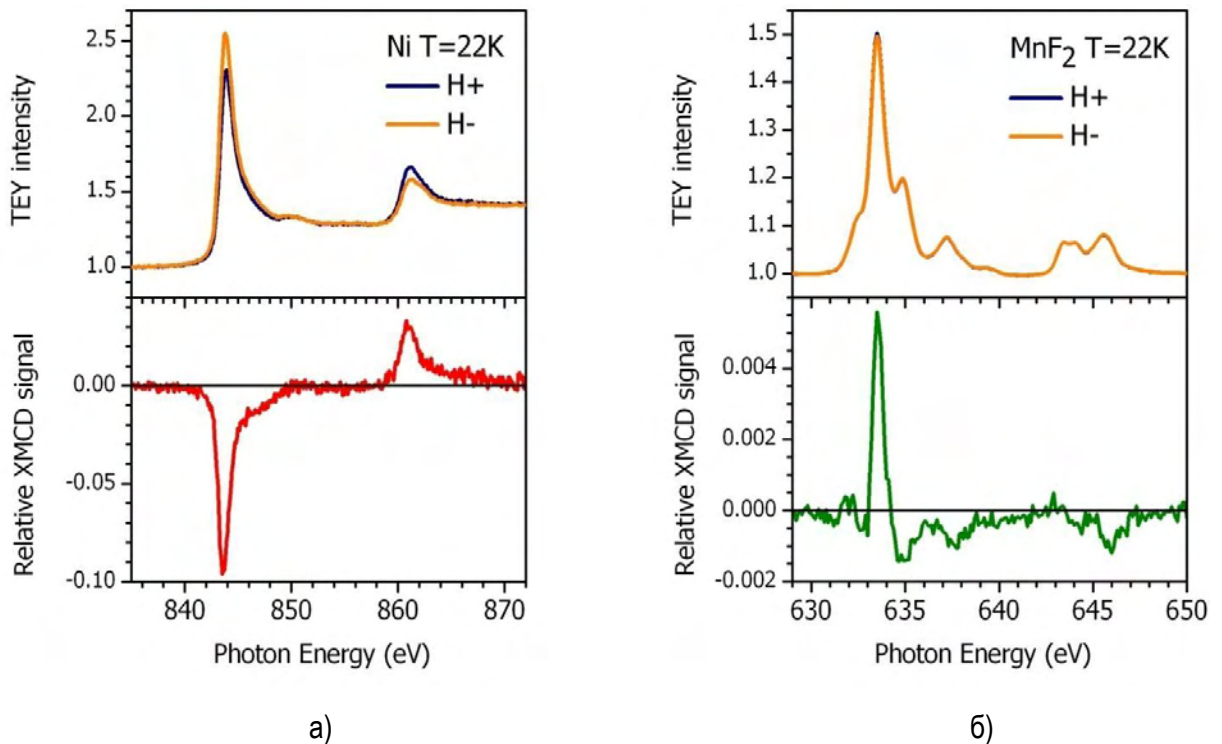


Рис. 148 Рентгеновские спектры поглощения (XAS) MnF₂ и разностный сигнал (XMCD) отнесенный к интенсивности поглощения (измерения проводились на станции BL16A синхротрона Photon Factory).

Наблюдаемые спектры XAS и XMCD в области L-края Ni (Рис. 148 а) характерны для объемных кристаллов [365]. Структура L-края поглощения MnF₂ (Рис. 148 б) существенно не отличается от спектров, наблюдаемых для системы Co/MnF₂, и характерна для иона Mn²⁺ в октаэдрическом кристаллическом поле $10Dq=0.7..1eV$. Как видно из Рис. 148, сигналы XMCD для Ni и Mn имеют противоположный знак, что согласуется с наблюдениями для системы Co/MnF₂. Таким образом, было установлено, что в системе Ni/MnF₂ так же, как и в системе Co/MnF₂, в слое MnF₂ существует наведенный магнитный момент, направленный противоположно намагниченности слоя Co, обусловленный межслоевым обменным взаимодействием с ФМ слоем.

На Рис. 149 представлены измеренные в области L-края поглощения Ni спектры XMCD для гетероструктур Ni/MnF₂ с различной эффективной толщиной слоя Ni. Применяв правило сумм [304–306] можно установить отношение спинового и орбитального магнитных моментов. Полученные значения m_{orb}/m_{spin} представлены в Табл. 12. Видно, что отношения моментов, полученные для слоев толщиной

в 6 и 2 нм, отличаются от объемного значения [307], причем значение m^{orb}/m_{spin} для более толстого слоя Ni ближе к объемному. Наблюдаемый эффект может быть связан с размерными эффектами, так как слой Ni образован наноразмерными островками (см. раздел 4.2).

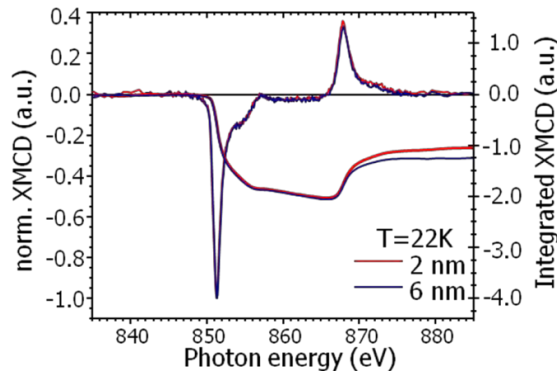


Рис. 149 Спектры XMCD в области L-края поглощения Ni для гетероструктур Ni/MnF₂ с различной эффективной толщиной слоя Ni. T=22K.

Табл. 12 Зависимость отношения m^{orb}/m_{spin} от эффективной толщины слоя Ni в гетероструктурах Ni/MnF₂.

6 nm Ni	0.17
2 nm Ni	0.23
bulk Ni	0.11

5.3.4 Исследование эффекта близости методом рентгеновской резонансной рефлектометрии.

Метод рентгеновской резонансной магнитной рефлектометрии, далее XRMR (X-ray resonant magnetic reflection), заключается в регистрации магнитного рентгеновского циркулярного дихроизма зеркального отраженного света с энергией падающего излучения вблизи L-края поглощения. В методе напрямую измеряется интенсивность отраженного излучения, что означает, что он лишен недостатков, связанных с аппаратными эффектами при измерении тока фотоэлектронов, свойственных методу XMCD. Отношение разницы интенсивностей отраженного света для двух противоположных направлений циркулярной поляризации или для двух противоположных направлений намагниченности образца к усредненной интенсивности отраженного света принято называть асимметрией отражения: $Asymmetry\ ratio = \frac{I_{\pm} - I_{\mp}}{I_{\pm} + I_{\mp}}$. Поскольку в методе XRMR снимаются кривые отражения, его уникальной особенностью является возможность восстановить, элементарно-селективный профиль распределения намагниченности по глубине гетероструктуры. Восстановление профиля заключается в моделировании кривых отражения и их подгонке к экспериментально полученным кривым. Однако, для моделирования структурного профиля необходимо точно знать оптические константы веществ, что затруднительно, если не измерять коэффициент напрямую, а использовать косвенные методы, такими как TEY. По этой причине восстановления структурного профиля в работе не производилось. Следует отметить, что в результате интерференционных эффектов, знак асимметрии отражения не обязательно должен коррелировать с направлением намагниченности.

Измерения методом XRMR выполнялись на синхротроне Elettra, (Италия, г. Триест), на станции BEAR (Bending magnet for Emission, Absorption and Reflectivity beamline) при комнатной температуре.

Магнитное поле величиной ± 500 Э прикладывалось в плоскости образца, направление циркулярной поляризации падающего излучения было зафиксировано. В ходе эксперимента снимались пары кривых отражения для двух противоположных направлений намагниченности образца при заданной энергии, в области L_3 края поглощения. Также снимались спектры отражения для двух противоположных направлений намагниченности образца при фиксированном угле падения в зависимости от падающей энергии. По аналогии с XMCD, зафиксировав энергию и угол падения, соответствующие максимуму дихроизма отражения, и изменяя приложенное магнитное поле, можно было снимать элементарно-селективные петли намагниченности. Помимо спектров поглощения, измеряемых при фиксированном угле падения и кривых отражения при фиксированной энергии фотонов, также снимались двумерные карты зависимости сигнала отражения от энергии и угла падения. Анализ карт, полученных при двух противоположных поляризациях света или в двух противоположных магнитных полях, позволяет подбирать значения энергии и угла падения, при которых наблюдается максимальное значение асимметрии отражения, что позволяет выбрать условия для измерения элементарно-селективных петель с максимальной чувствительностью.

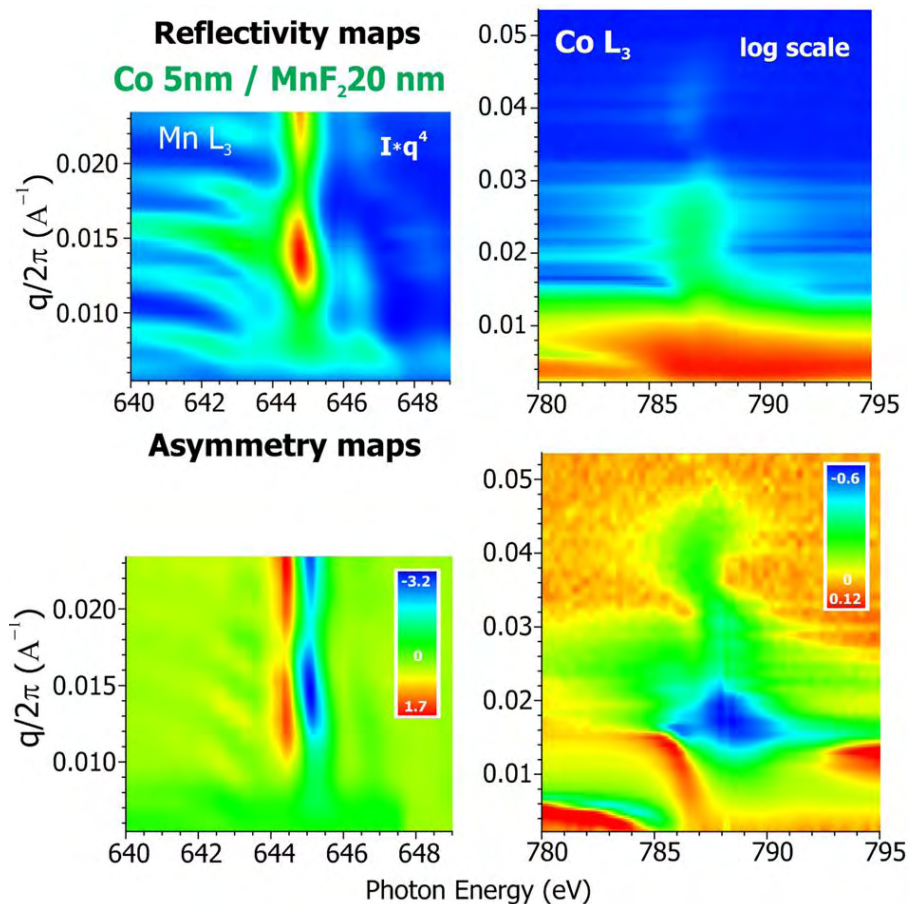


Рис. 150 2D-карты $I(q,E)$ спектральной зависимости интенсивности $I(q,E)$ и асимметрии $A(q,E)$ отражения для гетероструктуры $\text{Co}/\text{MnF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$.

На Рис. 150 представлены полученные спектральные зависимости интенсивности $I(q,E)$ и асимметрии $A(q,E)$ отражения, для гетероструктуры $\text{Co } 5 \text{ нм } 20^\circ\text{C}/\text{MnF}_2 \text{ } 20 \text{ нм } 100^\circ\text{C}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$, измеренные в окрестности L_3 -края поглощения Co и Mn . Видно, что как для L -края Co , так и для L -края Mn наблюдаются области (q,E) с различными знаками асимметрии. На Рис. 151 представлены элементарно-селективные кривые намагничивания, полученные для гетероструктуры Ni/MnF_2 . Видно, что в отличие от результатов, полученных методом XMCD, намагниченность, обусловленная магнитными моментами Mn^{2+} ,

наблюдается и при комнатной температуре. Таким образом, было установлено, что при температуре 300К обменная энергия между Ni и MnF₂ меньше чем между Co и MnF₂, однако все равно превышает энергию тепловых колебаний $\sim kT$. Данное наблюдение, согласуется с МОЭК измерениям (см. раздел 0) выполненными при 25К, то есть при $T < T_{\text{Нееля}}$, где для систем Co/MnF₂ и Ni/MnF₂, были получены значения обменных энергий в 3.4×10^{-2} эрг/см³ и 2.4×10^{-2} эрг/см² соответственно. Такое поведение связано с меньшей энергией магнитокристаллической анизотропии (4×10^6 и 4.5×10^4 эрг/см³ для Co и Ni соответственно) и меньшей величиной магнитного момента ($m_{\text{Ni}} = 0.58 \mu_B$; $m_{\text{Co}} = 1.71 \mu_B$) в никеле.

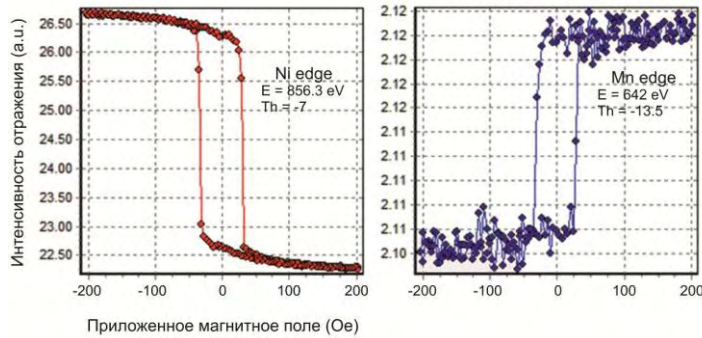


Рис. 151 Элементно-селективные кривые намагничивания, полученные методом XRMR (красная кривая – намагниченность, обусловленная магнитными моментами Ni и синяя - магнитными моментами Mn), для гетероструктуры Co/MnF₂/CaF₂/Si(111).

Обобщение результатов исследования магнитных свойств гетероструктур ФМ/АФМ элементно-селективными методиками XMCD и XRMR

Опираясь на полученные спектральные зависимости рентгеновского дихроизма поглощения и отражения (методики XMCD и XRMR), измеренные в окрестности L-края соответствующих химических элементов было установлено, что в гетероструктурах Co/MnF₂ и Ni/MnF₂ на границе слоя MnF₂ существует нескомпенсированный магнитный момент атомов Mn, направленный противоположно внешнему магнитному полю и намагниченности слоя ФМ. Нескомпенсированный магнитный момент сосредоточен на границе раздела, и наблюдается как при низкой температуре (20К), так и при температуре значительно превышающей $T_{\text{Нееля}}$ MnF₂ (67К) вплоть, до 300К - максимальной температуры достижимой в проведенных экспериментах. В полученных спектрах поглощения отсутствуют какие-либо особенности, которые могут свидетельствовать о присутствии на границе раздела химической реакции, загрязнения или образования металлического Mn. Наиболее вероятной причиной наблюдаемого нескомпенсированного магнитного момента в слое MnF₂ является косвенное обменное взаимодействие между расположенными на границе раздела атомами Co и Mn осуществляемое через диамагнитные ионы F²⁻[366]. Так, магнитный момент в слое MnF₂ не наблюдается, если отсутствует слой ФМ или слои ФМ и АФМ разделены на интерфейсе прослойкой CaF₂ толщиной 1 нм. Измеренные элементно-селективные петли гистерезиса свидетельствуют, о том, что нескомпенсированный магнитный момент атомов Mn, пропорционален намагниченности ФМ и перемагничивается вместе с слоем ФМ. Интерфейсная природа наблюдаемого явления позволяет называть его эффектом близости.

Существование в гетероструктурах типа ФМ/АФМ нескомпенсированного магнитного момента в слое АФМ, перемагничивающегося вместе со слоем ФМ, наблюдалось и ранее, например, в системе Co/FeF₂(110). Так, в работе [246] была зарегистрирована антипараллельная ориентация магнитных

моментов ФМ и АФМ, в то время как авторы работы [125], сообщают о том, что магнитные моменты Со и Fe ориентированы параллельно друг другу. Тем не менее, авторами обеих работ был зарегистрирован некомпенсированный магнитный момент, не разворачивающийся в диапазоне прикладываемых полей, по их мнению ответственный за обменное смещение петли магнитного гистерезиса слоя ФМ, связанный со слоем ФМ за счет антиферромагнитного обменного взаимодействия. Разница в наблюдаемых знаках обменного взаимодействия может быть связана с различными условиями подготовки образцов, и как следствие, с состоянием поверхности, поскольку механизм обменного взаимодействия, безусловно, определяется локальным окружением магнитного атома. Так, например, фториды могут терять часть ионов F⁻ под влиянием электронного пучка ДБЭ или нагрева. В сравнение с работами [246] и [125] в настоящей работе на себя обращает внимание существенная величина некомпенсированного магнитного момента при температуре в 300К значительно превышающей T_{Нееля}.

Анализ экспериментально измеренных в области L-края поглощения Mn спектров поглощения (XAS) и дихроизма (XMCD), проводился путем их сравнения со спектрами, рассчитанными в рамках теории атомных мультиплетов в программном пакете STM4XAS [303]. Было установлено, что наблюдаемый спектр XMCD соответствует иону Mn²⁺ находящемуся в высокоспиновом состоянии, в октаэдрическом кристаллическом поле. Однако, мера силы кристаллического поля 10Dq, которое испытывают атомы отвечающие за некомпенсированную намагниченность ниже значения соответствующего спектру поглощения всей пленки MnF₂ и составляет 0.4 эВ вместо 0.75 эВ. Низкое значение меры силы кристаллического поля говорит о том, что магнитные моменты Mn расположены в приповерхностной области слоя MnF₂. Снижение силы кристаллического поля может быть связано с локальным искажением окружения ионов Mn, из-за нарушения трансляционной симметрии решетки на интерфейсе, границах островков или структурных доменов образующих слой АФМ. Например, в работе [367] было показано, что в оксидных гетероструктурах на границах раздела может наблюдаться уменьшение кристаллического поля.

Анализ относительной интенсивности сигнала XMCD, с учетом характерной длины пробега фотоэлектронов результатов электронов, позволил оценить общее количество расположенных на границе раздела ферромагнитно упорядоченных магнитных моментов Mn. Эффективная толщина ферромагнитно упорядоченного слоя Mn составляет 0.5 монослоя и возрастает в 2-3 раза при охлаждении гетероструктуры до 20К, причем в случае тонких слоев (5 нм) эффективная толщина ферромагнитно упорядоченного слоя Mn в два раза больше, чем для толстых (20 нм). По аналогии с системой Co/FeF₂(110), описанной в работах [246,247], наблюдаемое увеличение некомпенсированного магнитного момента в слое MnF₂ может быть связано с увеличением числа магнитных моментов Mn и возможно числа атомных слоев упорядоченных в результате обменного взаимодействия с слоем ФМ. Можно качественно объяснить полученную температурную зависимость наведенного магнитного момента конкуренцией энергии тепловых колебаний, разориентирующих магнитные моменты и энергии обменного взаимодействия с слоем ФМ. При T ≤ T_{Нееля} появляется дополнительный вклад, связанный с энергией антиферромагнитного обменного взаимодействия между магнитными моментами Mn в объеме MnF₂ препятствующий образованию ФМ порядка. Вполне возможно, что в тонких слоях MnF₂ (<10 нм) энергия магнитной анизотропии снижается в результате размерных эффектов [244]. Таким образом, в случае тонких антиферромагнитных слоев вклад, связанный с установлением антиферромагнитного порядка должен играть меньшую роль, что может объяснять наблюдаемую зависимость величины некомпенсированного магнитного момента от толщины слоя MnF₂, а также находится в согласии с результатами низкотемпературных МОЭК измерений.

В подразделе 5.3.1 было показано, что при охлаждении гетероструктур Ni/MnF₂ в приложенном магнитном поле ниже T_{Нееля} наблюдается обменное смещение петли магнитного гистерезиса, а также существенное увеличение коэрцитивной силы. Как правило, обменное смещение петли гистерезиса ассоциируется с присутствием на поверхности АФМ некомпенсированных магнитных моментов, не разворачивающихся в диапазоне прикладываемых полей (так называемые “зафиксированные” моменты), обменно-связанных со слоем ФМ и действующих как эффективное поле смещения. Как было показано в работах [125,245] присутствие зафиксированных некомпенсированных моментов должно проявляться в виде вертикального сдвига петли соответствующей элементно-селективной кривой гистерезиса. В настоящей работе не было обнаружено присутствия в АФМ некомпенсированных магнитных моментов, направление которых было бы зафиксировано, или же их число лежит ниже разрешающей способности проведенного XMCD эксперимента. Следует отметить, что наличие зафиксированных моментов в слое АФМ не является необходимым условием для обменного смещения, например в моделях учитывающих образование в слое АФМ доменной стенки при перемагничивании слоя ФМ (см. подраздел 1.4.2). Значения полей смещения в исследуемых системах Co(Ni)/MnF₂(111) сопоставимы со значениями, полученными для системы Fe/MnF₂(110) (max 60 Э) в работе [146]. Следует учитывать что эпитаксиальные слои MnF₂ используемые в настоящей работе имеют метастабильную структуру типа α-PbO₂, однако, также, как и для поверхности MnF₂(110) со структурой рутила из работы [146] магнитные моменты в плоскости MnF₂ (111) должны быть скомпенсированы.

В ряде работ посвященных исследованию гетероструктур ФМ/АФМ на основе антиферромагнитных фторидов MnF₂ и FeF₂ [126,129,130,146] сообщалось, что при охлаждении системы в приложенном поле выше определенного критического значения наблюдается положительное обменное смещение, когда центр петли гистерезиса смещается в сторону поля захлаживания – то есть энергетически выгодным оказывается направление намагниченности противоположное полю захлаживания. Согласно [130], положительное обменное смещение может наблюдаться лишь при условии, что между слоями ФМ и АФМ действует антипараллельное обменное взаимодействие. При охлаждении в больших полях Зеемановская энергия магнитных моментов АФМ превосходит значение обменной энергии на границе раздела, и ориентация некомпенсированного магнитного момента в слое АФМ определяется направлением поля охлаждения, а не ориентацией направления намагниченности ФМ слоя. Согласно литературным данным обменная связь между ФМ и АФМ слоем в системах Fe/MnF₂ и Fe/FeF₂ разрывается в полях порядка 10 кЭ, критическое поле в системе Ni/FeF₂ ниже и составляет 5.5кЭ. Любопытный результат был получен в работе Лейтона и соавт. [146], где положительное обменное смещение в системе Fe/MnF₂ наблюдалась лишь только тогда когда шероховатость границы раздела была ниже 1.2 нм. В тоже время в работах [126,144] посвященных системе Fe/FeF₂, положительное обменное смещение, наблюдалось лишь в случае достаточно грубых интерфейсов.

Полученные спектры XMCD показывают, что вплоть до максимально достижимых в эксперименте полей в 19 кЭ энергия обменной связи на интерфейсе ФМ/АФМ превышает Зеемановскую энергию магнитных моментов MnF₂, и в системах Co(Ni)/MnF₂(111) сохраняется ориентация некомпенсированных магнитных моментов Mn противоположная магнитному полю. Также независимо от величины поля захлаживания в исследуемых структурах наблюдалось отрицательное обменное смещение.

Кроме того, если предположить, что за эффект обменного смещения отвечают, лишь зафиксированные магнитные моменты АФМ, то поскольку сигнал от них в исследуемой системе не был обнаружен, то и тип обменного взаимодействия между ними и ФМ слоем в случае их существования неизвестен. Таким образом, мы не можем исключать возможность существования между

зафиксированными моментами в АФМ и ФМ слое ферромагнитной обменной связи, которая исключает возможность положительного обменного смещения не зависимо от величины поля охлаждения [246,247].

Характерной особенностью систем Fe/FeF₂(110) [126] и Fe/MnF₂(110) [146] с скомпенсированной поверхностью АФМ, является, то что максимальное значение поля смещения в них наблюдается при ориентации поля охлаждения перпендикулярно оси антиферромагнитного упорядочения. Основываясь на моделях Куна [242] и Батлера [243], Мигель Киви [127] предложил возможность появления наведенного нескомпенсированного магнитного момента в слое АФМ за счет скоса его магнитных подрешеток реализуемого в результате антиферромагнитного обменного взаимодействия между ФМ и АФМ слоем в малых полях, и за счет Зеемановской энергии в больших ($H_{FC} > 10$ кЭ). Созданные в настоящей работе гетероструктуры Co/MnF₂(110) имеют скомпенсированный интерфейс АФМ, и перпендикулярно расположенные в плоскости легкую ось ФМ и ось антиферромагнитного упорядочения, что делает эту систему сопоставимой с исследуемыми в работах [126] и [146]. Однако при охлаждении этих структур, в поле приложенном перпендикулярно оси антиферромагнитного упорядочения, обменного смещения петли гистерезиса не наблюдалось. При ориентации поля захлаживания вдоль оси антиферромагнитного упорядочения наблюдению обменного смещения препятствовала большая величина энергии одноосной анизотропии ФМ слоя. Согласно спектрам XMCD, в максимально достижимых в эксперименте полях (12 кЭ) антиферромагнитная связь между слоями также не разрывалась.

Не зависимо от магнитной структуры, характерного масштаб рельефа поверхности АФМ и ориентации слоя MnF₂ (111), (110) и (001) в исследуемых структурах всегда наблюдается антиферромагнитная обменная связь между ФМ и АФМ слоями, и лишь незначительно (до 2 раз) изменяется относительная интенсивность регистрируемого сигнала дихроизма. От шероховатости поверхности также изменяется лишь интенсивность сигнала наведенной намагниченности – так наибольшая величина наведенной намагниченности в слое АФМ наблюдается, когда поверхность слоя АФМ, то есть интерфейс между ФМ и АФМ слоем, обладает наименьшей шероховатостью, но сам слой АФМ при этом образован островками MnF₂ меньшего размера. Так например, в случае слоя MnF₂ (111) выращенного при 100° С согласно XRR измерениям шероховатость границы раздела составляет ~0.3 нм, в то время как латеральный размер островков образующих слой ~10 нм. По этой причине нельзя исключать, что наблюдаемый сигнал дихроизма может быть связан с существованием неоднородностей на поверхности MnF₂, например таких как грани островков, образующих слой АФМ. Полученные результаты согласуются с работой [368], где наибольшая величина поля обменного смещения и как следствие энергия обменного взаимодействия для системы Fe/FeF₂(110) наблюдалась в случае поверхности с малым размером зерен АФМ и меньшей шероховатостью. Не стоит исключать и роль эффектов, связанных с нарушением на поверхности трансляционной симметрии, так в работе [369] сообщалось о появлении при $T < T_{\text{Нееля}}$ спонтанной намагниченности на поверхностях (100) и (010) объемного кристалла MnF₂ (измерения методом СКВИД-магнитометрии).

Как показали результаты XMCD и XRMR экспериментов в системе Ni/MnF₂ наблюдается меньшая относительная величина наведенного магнитного момента Mn, по сравнению с системой Co/MnF₂, что свидетельствует о более слабой обменной связи и согласуется с МОЭК измерениям (см. подраздел 5.3.1). Такое поведение может быть связано с меньшей энергией магнитокристаллической анизотропии (4×10^6 и 4.5×10^4 erg/cm³ для Co и Ni соответственно) и меньшей величиной удельного магнитного момента никеля ($m_{\text{Ni}} = 0.58 \mu_B$; $m_{\text{Co}} = 1.71 \mu_B$ на атом).

В заключении, можно отметить, что обменное взаимодействие между слоями ФМ и АФМ может оказывать влияние на магнитные свойства структуры не только при $T < T_{\text{Нееля}}$ проявляясь в виде обменного смещения петли гистерезиса или увеличении коэрцитивной силы. Так образующийся в результате обменного взаимодействия со слоем ФМ при $T = 300\text{K}$ на поверхности слоя АФМ нескомпенсированный магнитный момент, когда каждый второй магнитный момент на поверхности АФМ ферромагнитно упорядочен и направлен антипараллельно магнитным моментам ФМ, может приводить как к изменению магнитной анизотропии или процессов перемагничивания ФМ слоя. Особый интерес также представляет исследование сверхтонких слоев ФМ ($< 1\text{ нм}$), однако слои ФМ с малыми эффективными толщинами ($< 3\text{ нм}$), полученные методом МЛЭ на поверхности фторидов в настоящей работе не являлись сплошными, что затрудняло их исследование элементарно-селективными методиками. Кроме того, если слой ФМ образован отдельно стоящими наноразмерными островками, то можно ожидать осуществления обменного взаимодействия между отдельными частицами, за счет наведенного магнитного момента на поверхности АФМ. Эффект наведенной намагниченности также может быть использован как для контроля магнитной анизотропии или $T_{\text{Кюри}}$ одной из фаз системы так и при создании спин-поляризованных туннельных барьеров.

5.4 Основные результаты исследования магнитных свойств эпитаксиальных гетероструктур

В первой части главы проанализированы магнитные свойства самоорганизующихся массивов эпитаксиальных наночастиц Co и Ni на поверхности буферных слоев CaF_2 с ориентацией (111), (110) и (001) на подложках кремния (CaF_2/Si). Установлено, что структуры обладают магнитной анизотропией типа легкая плоскость, обусловленной формой частиц и магнитным дипольным взаимодействием между ними. Показано, что массивы самоупорядоченных вдоль атомных ступеней буферного слоя CaF_2 (111) наночастиц Co обладают одноосной магнитной анизотропией в плоскости слоев. Установлено, что причинами магнитной анизотропии является линейное упорядочение частиц вдоль ступеней и магнитное дипольное взаимодействие между ними. Продемонстрировано, что энергией магнитной анизотропии можно управлять путем изменения плотности расположения и размера составляющих массив частиц, подбирая соответствующие условия роста. Получены абсолютные значения намагниченности насыщения и определена величина удельного магнитного момента на один атом Co составляет $1.0 \mu_B$. Выдвинуто предположение, что его меньшее по сравнению с объемным материалом значение ($\sim 1.6 \mu_B$ при 300K) может быть связано как со снижением $T_{\text{Кюри}}$ в наноразмерных островках, так и с меньшей величиной магнитного момента в приповерхностной области островков.

Вторая и третья части главы посвящены исследованию магнитных свойств гетероструктур ФМ/АФМ образованных массивами частиц Co и Ni выращенными на поверхности эпитаксиального слоя антиферромагнитного фторида MnF_2 на CaF_2/Si . Показано, что помимо эффектов, связанных с взаимодействием на границе раздела ФМ/АФМ при $T < T_{\text{Нееля}}$, существенное влияние на магнитные свойства структур оказывает изменение структуры ФМ слоя, обусловленное выбором нижележащего слоя (MnF_2 или CaF_2). Установлено, что магнитные свойства и, в частности, значительно меньшие значения H_c слоев ФМ на MnF_2 по сравнению с ФМ на CaF_2 , связаны не с морфологией границы раздела ФМ/фторид, а со структурой ФМ слоя, а именно с размером и расстоянием между частицами образующих слой ФМ. Это

различие состоит в том, что при росте металлов Co и Ni на поверхности MnF_2 переход от массива слабозаимодействующих частиц к сплошному слою происходит при меньших эффективных толщинах ФМ, чем при росте на CaF_2 .

Для гетероструктур со слоями ФМ металлов Co и Ni, выращенных на анизотропной поверхности эпитаксиальных слоев $MnF_2(110)$ на $CaF_2(110)/Si(001)$, показано, что гетероструктуры демонстрируют ярко выраженную одноосную магнитную анизотропию, с направлением легкой оси вдоль вершин гофр $CaF_2(110)$. Показано, что при эффективной толщине ФМ слоя более 3 нм, выращенного на поверхности MnF_2 при температуре менее 100 °С, частицы металлов Co и Ni расположены достаточно плотно для осуществления обменного взаимодействия между ними, в результате которого перемагничивание слоя ФМ осуществляется за счет образования доменов с противоположной ориентацией намагниченности и движения доменной стенки. Наблюдаемая одноосная анизотропия в гетероструктурах ФМ/ $MnF_2/CaF_2(110)$ объясняется формой ФМ слоя, повторяющего гофрированную поверхность нижележащего слоя $MnF_2(110)$. Ориентация оси легкого намагничивания вдоль направления гофр обусловлена возникновением дополнительных полей рассеяния на вершинах и гранях гофр, увеличивающее энергию системы, при намагничивании слоя ФМ в направлении поперек вершин последних. В Главе 4, подраздел 4.2.3, установлено, что при экспозициях от 3 до 10 нм, размер частиц, образующих слой ФМ на поверхности $CaF_2(110)$, сопоставим с периодом между вершинами гофр. Таким образом, одноосная анизотропия, наблюдаемая для гетероструктур со слоями ФМ металлов Co и Ni выращенных на $CaF_2(110)$, связана с анизотропией формы и ориентации отдельных частиц. Перемагничивание системы ФМ/ $CaF_2(110)$ происходит путем коэрентного разворота магнитных моментов отдельных частиц и может быть описано в рамках классической модели Стонера-Волфарта.

В гетероструктурах $Co(Ni)/MnF_2(111)$ впервые обнаружены эффекты близости, связанные с обменным взаимодействием между ФМ и АФМ слоями на гетерогранице ФМ/АФМ. Проявление эффектов близости в гетероструктурах ФМ/АФМ состоит в увеличении энергии магнитной анизотропии ФМ слоя, проявляющееся в увеличении коэрцитивного поля ФМ и возникновении отрицательного обменного смещения - сдвига центра петли гистерезиса в противоположную к направлению поля захлаживания (H_{FC}) сторону при $T < T_B$. Величина T_B приближается к объемному значению $T_{Нееля}$ (~67К) при толщине MnF_2 в 20 нм и снижается с уменьшением толщины слоя MnF_2 . При толщинах ниже критических, составляющих 2.5-4 нм для системы Co/MnF_2 и 1-2 нм для системы Ni/MnF_2 , эффектов близости не наблюдается. Положительного обменного смещения не наблюдается. Установлено, что в системе Ni/MnF_2 энергия обменной связи ($J_{EB} = H_{EB} M_{stFM}$) меньше чем для Co/MnF_2 , что связано с меньшей удельной величиной магнитного момента Ni, в сравнении с Co ($m_{Ni} = 0.58 \mu_B$; $m_{Co} = 1.71 \mu_B$). Впервые для структур $Co(Ni)/MnF_2(111)$ получено значение энергии магнитной анизотропии АФМ равное $\sim 4 \times 10^{-4}$ эрг/см³. Выдвинуто предположение, что основной причиной столь малого значения по сравнению с объемным MnF_2 и $MnF_2(110)$ является скомпенсированная магнитная структура плоскости интерфейса $MnF_2(111)$.

Методами рентгеновского магнитного циркулярного дихроизма (XMCD) и рентгеновской резонансной магнитной рефлектометрии (XMRM) было установлено, что на гетерограницах Co/MnF_2 и Ni/MnF_2 в приграничной области слоя MnF_2 существует нескомпенсированный магнитный момент ионов Mn^{2+} , направленный противоположно внешнему магнитному полю и пропорциональный слою ФМ. Нескомпенсированный магнитный момент наблюдается как при 20К, так и при 300К, что значительно превышает $T_{Нееля}$ MnF_2 (67К). Сигнал наведенной намагниченности на порядок превосходит парамагнитный и наблюдается лишь при непосредственном контакте ФМ и АФМ слоев. Эффективная

толщина ферромагнитно упорядоченного слоя Mn составляет 0.5 монослоя при 300К и возрастает в 2-3 раза при охлаждении гетероструктуры до 20К, причем в случае слоев, толщиной менее 5 нм, эффективная толщина ферромагнитно упорядоченного слоя Mn в два раза больше, чем для 20 нм. Предполагается, что причиной наблюдаемого нескомпенсированного магнитного момента в слое MnF_2 является косвенное обменное взаимодействие антиферромагнитного типа между расположенными на границе раздела атомами ФМ и ионами Mn^{2+} , осуществляемое через ионы F^- . Показано, что на границе раздела отсутствуют какие-либо посторонние химические соединения, такие как металлический Mn, или CoF_2 или NiF_2 . Продемонстрировано, что вплоть до максимально достижимых в эксперименте полей в 19 кЭ энергия обменной связи на интерфейсе ФМ/АФМ в системах $Co/MnF_2(111)$ и $Ni/MnF_2(111)$ превышает зеемановскую энергию магнитных моментов Mn^{2+} . Антиферромагнитная обменная связь между ФМ и АФМ слоями сохраняется не зависимо от ориентации поверхности слоя MnF_2 (111), (110) и (001). Наибольшая величина наведенной намагниченности наблюдается, когда слой АФМ образован кристаллитами MnF_2 меньшего размера.

В сравнении с ранее полученными в литературе данными в настоящей работе на себя обращает внимание существенная величина наведенного в слое фторида-антиферромагнетика нескомпенсированного магнитного момента при температуре в 300К, значительно превышающей $T_{Нееля}$. Показано, что в слое АФМ отсутствуют нескомпенсированные магнитные моменты, направление которых зафиксировано и не изменяется в диапазоне прикладываемых магнитных полей, или же их число лежит ниже разрешающей способности проведенного XMCD эксперимента <5% от всех магнитных моментов на интерфейсе АФМ.

Основываясь на полученных результатах, можно сформулировать следующее положения, выносимые на защиту:

5. Массивы отдельно стоящих эпитаксиальных наночастиц Co и Ni на поверхностях CaF_2 (111), (110) и (001) обладают магнитной анизотропией типа легкая плоскость, обусловленной формой частиц и магнитным дипольным взаимодействием между ними. В цепочках наночастиц, упорядоченных вдоль атомных ступней поверхности CaF_2 (111), наблюдается одноосная магнитная анизотропия, вызванная межчастичным магнитным дипольным взаимодействием.

6. В слоях плотно расположенных частиц Co и Ni с эффективной толщиной более 3 нм, выращенных на поверхности MnF_2 , существенное влияние на процессы перемагничивания оказывает обменное взаимодействие между частицами, в результате которого перемагничивание слоя осуществляется за счет образования доменов с противоположной ориентацией намагниченности и движения доменных стенок. Для слоев Co и Ni на поверхности CaF_2 обменное взаимодействие между частицами наблюдается при эффективных толщинах более 10 нм.

7. На гетерограницах Co/MnF_2 (111), (110) и (001), и Ni/MnF_2 (111) как выше, так и ниже $T_{Нееля}$ MnF_2 , имеет место антиферромагнитное обменное взаимодействие между Co (Ni) и ионами Mn^{2+} , в результате которого на интерфейсе ФМ/ MnF_2 появляется нескомпенсированный магнитный момент ионов Mn^{2+} , пропорциональный намагниченности ферромагнетика.

Заключение

В настоящей работе изучены процессы формирования наногетероструктур на основе фторидов (CaF_2 ; MnF_2) и металлов (Co, Ni), выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках кремния. Выполнено исследование их кристаллической структуры и магнитных свойств. Сформулируем основные результаты и выводы диссертационного исследования:

1. Было показано, что на поверхности буферных слоев CaF_2 с различной ориентацией (111), (110) и (001), выращенных на подложках Si, осуществляется эпитаксиальный рост металлов Co и Ni в виде отдельных наноразмерных островков. Идентифицировано два основных режима роста: за счет прямого попадания атомов Co на уже зародившиеся островки Co при температурах выше 300°C и за счет диффузии атомов по поверхности CaF_2 при более низких температурах. Продемонстрирована применимость теоретической модели, описывающей зависимость плотности расположения и размеров островков от условий роста.

2. Методами ДБЭ и рентгеноструктурного анализа обнаружено, что ориентация кристаллической решетки островков Co и Ni определяется ориентацией буферного слоя CaF_2 , при этом кристаллографические направления решеток металлов и буферного слоя совпадают. Эпитаксиальный рост реализуется за счет соответствия трех постоянных решетки металла двум постоянным решеткам фторидов. Показано, что в островках Co, выращенных на CaF_2 , наблюдается эпитаксиальная стабилизация кубической фазы, метастабильной в объемных кристаллах. В работе впервые были получены упорядоченные двумерные массивы эпитаксиальных наночастиц кобальта и никеля с ориентацией плоскости слоя (111), (110) и (001). Установлено, что островки ограничены кристаллографическими плоскостями типа $\{111\}$ и $\{100\}$.

3. Моделирование экспериментально наблюдаемых профилей дифракционных рефлексов показало, что в объеме островка металла присутствуют дефекты упаковки, связанные с двойникованием или коалесценцией некогерентно зародившихся островков, выполнена оценка концентрации дефектов и объема бездефектной области. Установлено, что в островках Co также наблюдаются дефекты, связанные со спонтанным чередованием кубической и гексагональной упаковок. Разработанная двухстадийная технология с использованием низкотемпературного затравочного слоя позволяет поднять температуру роста до 600°C , что существенно повышает кристаллическое качество эпитаксиальных наночастиц Co и Ni, на порядок снижая число дефектов упаковки. Кроме того, становится возможным независимо контролировать поверхностную плотность ($1\sim 5000\text{ мкм}^{-2}$) и размер частиц (5-200 нм), а также получать самоупорядоченные одномерные массивы островков металла, расположенные вдоль атомных ступеней вихриальной поверхности $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$.

4. Разработана методика получения эпитаксиальных слоев фторида марганца с контролируемым характерным масштабом рельефа поверхности и ориентациями MnF_2 (100), (110), (111) на поверхности буферных слоев CaF_2 на подложках Si. Методами ДБЭ и рентгеноструктурного анализа показано, что при согласовании орторомбической решетки ($a\neq b\neq c$) MnF_2 с кубической решеткой ($a=b=c$) CaF_2 в слое MnF_2 реализуется ограниченный набор ориентационных доменов, определяемый симметричными отношениями и структурой гетерограницы. Так в слое MnF_2 (111) образуется двенадцать,

а в слое MnF_2 (100) два или четыре ориентационных домена в зависимости от морфологии поверхности буферного слоя CaF_2 (001).

5. Впервые получены гетероструктуры ферромагнетик / антиферромагнетик (ФМ/АФМ), образованные сверхтонкими слоями (2-15 нм) ферромагнитных металлов Co или Ni, выращенными на поверхности эпитаксиальных слоев MnF_2 с различной ориентацией. Установлено, что зарождение Co и Ni на поверхности MnF_2 происходит в виде отдельных островков (механизм Вольмера-Вебера), однако в отличие от процессов роста на поверхности CaF_2 , наблюдается более высокая поверхностная плотность и меньший размер островков металла, что объясняется более высокой энергией связи адатомов на интерфейсе ФМ/АФМ. Используя эпитаксиальные слои MnF_2 с ориентацией (100) в настоящей работе впервые были созданы наногетероструктуры ФМ/АФМ, ферромагнитный слой которых образован отдельно стоящими эпитаксиальными наночастицами Co с высоким кристаллическим качеством. При росте Co на поверхности MnF_2 наблюдается стабилизация гексагональной фазы, с направлением плотной упаковки по нормали к слою MnF_2 (100).

6. Установлено, что массивы эпитаксиальных наночастиц Co и Ni, выращенных на поверхности буферных слоев CaF_2 с ориентацией (111), (110) и (001) на подложках Si, обладают магнитной анизотропией типа легкая плоскость, обусловленной формой частиц и магнитным дипольным взаимодействием между ними. В линейных массивах островков металла, расположенных вдоль атомных ступеней вицинальной поверхности $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$, наблюдается одноосная магнитная анизотропия, вызванная магнитным дипольным взаимодействием между частицами. Проведенные исследования показали, что энергией магнитной анизотропии можно управлять путем изменения плотности расположения и размера, составляющих массив частиц.

7. Показано, что одноосная анизотропия, наблюдаемая для гетероструктур со слоями ФМ металлов Co и Ni выращенных на $\text{CaF}_2(110)$, связана с анизотропией формы и ориентации отдельных частиц. Таким образом, магнитные свойства системы ФМ/ CaF_2 определяются свойствами отдельных частиц и могут быть описаны в рамках классической модели Стонера-Волфарта.

8. При эффективной толщине ФМ слоя более 3 нм, выращенного на поверхности MnF_2 при температуре менее 100 °С, частицы металлов Co и Ni расположены достаточно плотно для осуществления обменного взаимодействия между ними, в результате которого перемагничивание слоя ФМ осуществляется за счет образования доменов с противоположной ориентацией намагниченности и движения доменной стенки. Наблюдаемая одноосная анизотропия в гетероструктурах ФМ/ $\text{MnF}_2/\text{CaF}_2(110)$ объясняется формой ФМ слоя, повторяющего гофрированную поверхность нижележащего слоя $\text{MnF}_2(110)$.

9. В системах $\text{Co}(\text{Ni})/\text{MnF}_2(111)$ впервые обнаружены эффекты близости, связанные с обменным взаимодействием между ФМ и АФМ слоями на гетерогранице ФМ/АФМ. При охлаждении ниже температуры блокировки (T_B) в приложенном магнитном поле наблюдается отрицательное обменное смещение петли гистерезиса и увеличение энергии магнитной анизотропии ФМ слоя. При толщине слоя АФМ от 20 нм величина T_B соответствует значению $T_{\text{Нееля}}$ (~67К) объемных кристаллов MnF_2 и снижается с уменьшением толщины. При толщинах ниже критических, составляющих 2.5-4 нм для системы Co/ MnF_2 и 1-2 нм для системы Ni/ MnF_2 , эффектов близости не наблюдается.

10. Методами рентгеновского магнитного циркулярного дихроизма и рентгеновской резонансной магнитной рефлектометрии установлено, что даже при температуре в 300К ($T_{\text{Нееля}}$ $\text{MnF}_2 \sim 67\text{K}$) на гетерограницах Co/MnF_2 и Ni/MnF_2 наблюдается антиферромагнитное обменное взаимодействие между Co (Ni) и ионами Mn^{2+} . При этом в слое MnF_2 возникает нескомпенсированный магнитный момент ионов Mn^{2+} , пропорциональный намагниченности слоя ФМ. Эффективная толщина упорядоченного слоя Mn при $T=300\text{ K}$ составляет 0.5 и возрастает до 1.5 монослоя при охлаждении гетероструктур до 20К. Антиферромагнитная обменная связь наблюдается независимо от шероховатости или ориентации поверхности слоя MnF_2 и её энергия превышает зеемановскую энергию магнитных моментов Mn , даже для максимальных в наших экспериментах внешних магнитных полей в 19 кЭ. Наибольшая величина наведенной намагниченности наблюдается в гладких слоях MnF_2 , выращенных при 100 °С и образованных кристаллитами малого размера.

В настоящей работе показана возможность создания магнитоупорядоченных наногетероструктур на основе переходных металлов на поверхностях фторидов на подложках кремния, демонстрирующих широкое разнообразие морфологии поверхности, структурных и магнитных свойств. Особенностью работы также является комплексное исследование морфологии, кристаллической структуры и магнитных свойств гетероструктур с применением широкого спектра методик.

Наиболее ярким результатом работы является наблюдение в слое антиферромагнетика MnF_2 ферромагнитного порядка и гистерезиса намагниченности, наблюдаемого как выше, так и ниже температуры Нееля. Наблюдаемый эффект демонстрирует возможность проявления в гетероструктурах новых, не наблюдаемых в объемных материалах магнитных свойств, и представляет значительный интерес для дальнейшего исследования возможности контроля магнитной анизотропии слоев гетероструктуры.

Интересным развитием работы могло бы стать продолжение исследования эффектов близости методом рентгеновской резонансной магнитной рефлектометрии. Продемонстрированная в работе исключительно высокая чувствительность метода позволит получить информацию о существовании нескомпенсированных и зафиксированных ниже $T_{\text{Нееля}}$ магнитных моментов в слое АФМ, а также восстановить профиль их распределения по глубине гетероструктуры и провести количественный анализ наблюдаемых эффектов близости. Также представляет интерес продолжение исследования эффектов близости в гетероструктурах, ферромагнитный слой в которых был бы образован отдельно стоящими эпитаксиальными наночастицами с высоким кристаллическим качеством, подобным островкам Co , выращенным на поверхности MnF_2 с ориентацией (100). В частности, представляет интерес возможность осуществления взаимодействия между отдельными частицами ФМ за счет наведенного в АФМ магнитного момента.

Благодарности

В заключение я хочу выразить свою благодарность всем людям оказавшим содействие, поддержку и помощь в написании диссертации. Особую благодарность я выражаю своему научному руководителю С.М. Сутуруну и руководителю группы эпитаксиальных диэлектриков Н.С. Соколову, людям, усилия которых, мотивировали меня и создали превосходные условия для написания работы. Я благодарен С.В. Гастеву за плодотворные дискуссии о результатах исследования магнитных свойств и за тщательную редактуру. Я выражаю признательность всем людям, составлявшим ранее и составляющим сейчас группу эпитаксиальных диэлектриков, а именно А.Г. Банщикову, Д.А. Баранову, А.К. Кавееву, К.В. Кошмаку, А.В. Крупину, Е.А. Исаченковой и К.В.Машкову.

В первую очередь я хочу поблагодарить С.В. Гастева, Д.А. Баранова и К.В. Машкова за выполненные ими магнитооптические измерения, и выразить особую признательность Б.Б. Кричевцову за его помощь нашей группе и участие в крайне полезных обсуждениях результатов магнитных исследований, а также за выполненные им магнитооптические измерения в полярной геометрии.

Я выражаю благодарность нашим соавторам из Академического Университета, а именно В.В. Дубровскому и Н.В. Сибиреву за разработку и применение теоретической модели описывающей процессы зарождения и роста кобальтовых островков.

Я выражаю признательность сотрудникам лаб. С.Г. Конникова: М.В. Байдаковой, М.А. Яговкиной и Г.А. Вальковскому за эксперименты по рентгеновской рефлектометрии и за помощь в проведении экспериментов и обсуждение результатов рентгенодифракционных исследований. Также, я благодарен А.А. Ситниковой, Д.А. Кириленко, А.В. Нащекину и С.И. Павлову - за исследования структуры образцов методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии.

Отдельное спасибо сотрудникам лаб. В.В. Афросимова: В.И. Сахарову и И.Т. Серенкову за исследования методом спектроскопии рассеяния ионов средних энергий (MEIS).

Кроме того я хочу выразить благодарность Е.А. Исаченковой за помощь в химической подготовке подложек и поблагодарить В.А. Уклеева за исследования методом Керровской микроскопии.

Безусловно я благодарен всем участвовавшим вместе с нами в проведении синхротронных экспериментов, а также ответственному персоналу синхротронных станций.

Я выражаю признательность коллективу лаборатории С.П. Феофилова ФТИ им. А.Ф. Иоффе, и в особенности работникам филиала кафедры ФТТ СПбГУ при лаб. спектроскопии твердого тела.

И наконец, я благодарен своим родным и близким - без них, я бы не имел такой возможности, написать эту диссертацию.

С уважением,

Владимир Федоров

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

Основные результаты настоящей диссертационной работы опубликованы автором в виде журнальных статей в изданиях, входящих в список ВАК:

- [1] S.M. Suturin, **V.V. Fedorov**, A.G. Banshchikov, 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, "Proximity effects and exchange bias in Co/MnF₂ (111) heterostructures studied by x-ray magnetic circular dichroism" J. Phys.: Condens. Matter 25 046002 (2013)
- [2] N.S. Sokolov, S.M. Suturin, B.B. Krichevstov, V.G. Dubrovskii, S.V. Gastev, N.V. Sibirev, D.A. Baranov, **V.V. Fedorov**, A.A. Sitnikova, A.V. Nashchekin, V.I. Sakharov, I.T. Serenkov, T. Shimada, T. Yanase, M. Tabuchi, "Cobalt epitaxial nanoparticles on CaF₂/Si(111): Growth process, morphology, crystal structure, and magnetic properties" Phys. Rev. B 87, 125407 (2013)
- [3] S.M. Suturin, **V.V. Fedorov**, A.M. Korovin, G.A. Valkovskiy, S.G. Konnikov, M. Tabuchi, N.S. Sokolov, "A look inside epitaxial cobalt-on-fluorite nanoparticles with three-dimensional reciprocal space mapping using GIXD, RHEED and GISAXS" Journal of Applied crystallography 46 874-881(2013).
- [4] D.A. Baranov, B.B. Krichevstov, S.V. Gastev, A.G. Banschikov, **V.V. Fedorov**, K.V. Koshmak, S.M. Suturin, N.S. Sokolov. "Magnetic anisotropy of cobalt nanoparticle 2D arrays grown on corrugated MnF₂ (110) and CaF₂ (110) surfaces." Applied Surface Science, 267, pp 196–199, (2013)

Литература

1. W. H. Meiklejohn and C. P. Bean. New Magnetic Anisotropy // *Phys. Rev. Lett.* 1957. Vol. 105, № с. P. 904–913. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.105.904>
2. Radu F., Zabel H. Exchange Bias Effect of Ferro-/Antiferromagnetic Heterostructures // *Magnetic Heterostructures / ed. Zabel H., Bader S.D. Springer, 2008. Vol. 227. P. 97–184.* <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-73462-8>
3. Manna P.K., Yusuf S.M. Two interface effects: Exchange bias and magnetic proximity // *Phys. Rep. Elsevier B.V., 2014. Vol. 535, № 2. P. 61–99.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.physrep.2013.10.002>
4. Kaveev A.K., Anisimov O. V, Bانشchikov A.G., et al. Epitaxial growth on silicon and characterization of MnF₂ and ZnF₂ layers with metastable orthorhombic structure // *J. Appl. Phys.* 2005. Vol. 98, № 2005. P. 13519. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1944909>
5. Macke S., Goering E. Magnetic reflectometry of heterostructures. // *J. Phys. Condens. Matter.* 2014. Vol. 26. P. 363201. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/26/36/363201>
6. Mativetsky J.M., Fostner S., Burke S. a., et al. High-resolution investigation of metal nanoparticle growth on an insulating surface // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2009. Vol. 80, № June. P. 1–9. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.80.045430>
7. Chikazumi S. *Physics of Ferromagnetism* // *Physics.* 1997. Vol. 1. 655 p.
8. Edwards O.S., Lipson H. Imperfections in the Structure of Cobalt. I. Experimental Work and Proposed Structure // *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences.* 1942. Vol. 180. P. 268–277. <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1942.0039>
9. Wilson A.J.C. Imperfections in the Structure of Cobalt. II. Mathematical Treatment of Proposed Structure // *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences.* 1942. Vol. 180. P. 277–285. <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1942.0040>
10. Yoo C.S., Söderlind P., Cynn H. The phase diagram of cobalt at high pressure and temperature: the stability of gamma(fcc)-cobalt and new epsilon '(dhcp)-cobalt // *J. Phys. Condens. Matter.* 1998. Vol. 10. P. L311–L318
11. Rath C., Prieto J.E., Müller S., et al. hcp-to-fcc stacking switch in thin cobalt films induced by Cu capping // *Physical Review B.* 1997. Vol. 55. P. 10791–10799. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.55.10791>
12. Giesen M., Schmitz F., Ibach H. The growth of cobalt films on vicinal copper surfaces // *Surface Science.* 1995. Vol. 336. P. 269–279. [http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(95\)00590-0](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(95)00590-0)
13. Carcia P.F., Meinhardt A.D., Suna A. Perpendicular magnetic anisotropy in Pd/Co thin film layered structures // *Appl. Phys. Lett.* 1985. Vol. 47. P. 178–180. <http://dx.doi.org/10.1063/1.96254>
14. Cerda J.R., Andres P.L. de, Cebollada A., et al. Epitaxial growth of cobalt films on Cu(100): a crystallographic LEED determination // *Journal of Physics: Condensed Matter.* 1999. Vol. 5. P. 2055–2062. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/5/14/005>
15. Li H., Tonner B.P. Structure and growth mode of metastable fee cobalt ultrathin films on Cu(001) as determined by angle-resolved x-ray photoemission scattering // *Surface Science.* 1990. Vol. 237. P. 141–152. [http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(90\)90527-F](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(90)90527-F)
16. Suen J.-S., Lee M., Teeter G., et al. Magnetic hysteresis dynamics of thin Co films on Cu(001) // *Phys. Rev. B.* 1999. Vol. 59, № 6. P. 4249–4259. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.59.4249>
17. Den Broeder F.J.A., Kuiper D., Van De Mosselaer A.P., et al. Perpendicular magnetic anisotropy of Co-Au multilayers induced by interface sharpening // *Phys. Rev. Lett.* 1988. Vol. 60. P. 2769–2772. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.60.2769>
18. Ota M., Itou M., Sakurai Y., et al. Perpendicular magnetic anisotropy in Co/Pt multilayers studied from a view point of anisotropy of magnetic Compton profiles // *Appl. Phys. Lett.* 2010. Vol. 96. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3374881>
19. Luis F., Bartolomé F., Petroff F., et al. Tuning the magnetic anisotropy of Co nanoparticles by metal capping // *Europhys. Lett.* 2007. Vol. 76. P. 142–148. <http://dx.doi.org/10.1209/epl/i2006-10242-2>
20. Yamamoto I., Nakagawa T., Takagi Y., et al. Spin reorientation transitions of Ni/Pd(111) films induced by Fe deposition // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2010. Vol. 81. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.81.214442>
21. Krams P., Lauks F., Stamps R., et al. Magnetic anisotropies of ultrathin Co(001) films on Cu(001) // *Physical Review Letters.* 1992. Vol. 69. P. 3674–3677. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.69.3674>
22. Gonzalez L., Miranda R., Salmern M., et al. Experimental and theoretical study of Co adsorbed at the surface of

- Cu: Reconstructions, charge-density waves, surface magnetism, and oxygen adsorption // *Phys. Rev. B*. 1981. Vol. 24, № 6. P. 3245–3254. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.24.3245>
23. Jesser W.A., Matthews J.W. Pseudomorphic growth of iron on hot copper // *Philosophical Magazine*. 1968. Vol. 17. P. 595–602. <http://dx.doi.org/10.1080/14786436808217745>
 24. Tsunematsu H., Gotoh Y. Initial stage of Ni growth on the Mo(110) surface // *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* 1999. Vol. 38. P. 2899–2903. <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.38.2899>
 25. Takeshita H., Suzuki Y., Akinaga H., et al. Magneto-optical response of nanoscaled cobalt dots array // *Appl. Phys. Lett.* 1996. Vol. 68. P. 3040–3042. <http://dx.doi.org/10.1063/1.115570>
 26. Matsumura D., Yokoyama T., Amemiya K., et al. X-ray magnetic circular dichroism study of spin reorientation transitions of magnetic thin films induced by surface chemisorption // *Physical Review B*. 2002. Vol. 66. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.66.024402>
 27. Amemiya K., Sakai E., Matsumura D., et al. Spin-reorientation transition of Ni/Cu(100) and Co/Ni/Cu(100): Separation of the surface and bulk components of the x-ray magnetic circular dichroism spectrum // *Physical Review B*. 2005. Vol. 71. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.71.214420>
 28. Xu H., Huan A.C.H., Wee A.T.S., et al. Magnetic properties of ultrathin Co films on Si (111) // *Solid State Commun.* 2003. Vol. 126. P. 659–664. [http://dx.doi.org/10.1016/S0038-1098\(03\)00307-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0038-1098(03)00307-7)
 29. Honma T., Wayman C.M. Epitaxial growth of evaporated cobalt films // *J. Appl. Phys.* 1965. Vol. 36, № 1965. P. 2791–2798. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1714582>
 30. Sato H., Toth R.S., Astrue R.W. Checkerboard domain patterns on epitaxially grown single-crystal thin films of iron, nickel, and cobalt // *J. Appl. Phys.* 1963. Vol. 34, № 1963. P. 1062–1064. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1729369>
 31. Clarke a., Jennings G., Willis R.F., et al. A leed determination of the structure of cobalt overlayers grown on a single-crystal Cu(001) substrate // *Surf. Sci.* 1987. Vol. 187. P. 327–338. [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028\(87\)80060-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028(87)80060-2)
 32. Bettac A., Bansmann J., Senz V., et al. Structure and magnetism of hcp(0001) and fcc(001) thin cobalt films on a clean and carbon-reconstructed W(110) surface // *Surf. Sci.* 2000. Vol. 454. P. 936–941. [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028\(00\)00184-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028(00)00184-9)
 33. Heinz K., Müller S., Hammer L. Crystallography of ultrathin iron, cobalt and nickel films grown epitaxially on copper // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1999. Vol. 11. P. 9437–9454. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/11/48/307>
 34. Prinz G. a. Stabilization of bcc Co via epitaxial growth on GaAs // *Phys. Rev. Lett.* 1985. Vol. 54, № 10. P. 1051–1054. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.54.1051>
 35. Sun S.H., Murray C.B. Synthesis of monodisperse cobalt nanocrystals and their assembly into magnetic superlattices (invited) // *J. Appl. Phys.* 1999. Vol. 85. P. 4325–4330. <http://dx.doi.org/10.1063/1.370357>
 36. Su Y.K., Shen C.M., Yang T.Z., et al. The dependence of Co nanoparticle sizes on the ratio of surfactants and the influence of different crystal sizes on magnetic properties // *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 2005. Vol. 81. P. 569–572. <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-004-2713-z>
 37. Hakamada M., Hirashima F., Kajikawa K., et al. Magnetism of fcc/fcc, hcp/hcp twin and fcc/hcp twin-like boundaries in cobalt // *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 2012. Vol. 106. P. 237–244. <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-011-6568-9>
 38. Bubendorff J.L., Mény C., Beaurepaire E., et al. Electrodeposited cobalt films: hcp versus fcc nanostructuring and magnetic properties // *Eur. Phys. J. B - Condens. Matter Complex Syst.* 2000. Vol. 17. P. 635–643
 39. Fruchart O., Masseboeuf a, Toussaint J.C., et al. Growth and micromagnetism of self-assembled epitaxial fcc(111) cobalt dots. // *J. Phys. Condens. Matter*. 2013. Vol. 25. P. 496002. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/25/49/496002>
 40. Nozaki T., Kubota H., Fukushima A., et al. Enhanced Tunnel Magnetoresistance Effect in an Epitaxial Magnetic Tunnel Junction with a Hybrid γ -Fe₂O₃/MgO Barrier // *Appl. Phys. Express*. 2013. Vol. 6. P. 053005. <http://dx.doi.org/10.7567/APEX.6.053005>
 41. Barbier a., Renaud G., Robach O. Growth, annealing and oxidation of the Ni/MgO (001) interface studied by grazing incidence x-ray scattering // *J. Appl. Phys.* 1998. Vol. 84, № 001. P. 4259. <http://dx.doi.org/10.1063/1.368643>
 42. Lukaszew R. a., Zhang Z., Pearson D., et al. Surface morphology, structure and magnetic anisotropy in epitaxial Ni films // *J. Alloys Compd.* 2004. Vol. 369. P. 213–216. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.09.087>
 43. Ohtake M., Futamoto M., Kirino F., et al. Epitaxial growth of hcp/fcc Co bilayer films on Al₂O₃(0001) substrates // *J. Appl. Phys.* 2008. Vol. 103. P. 07B522. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2838848>
 44. Pavlidis P. The growth of epitaxial thin nickel films on diamond // *Thin Solid Films*. 1977. Vol. 42. P. 221–226. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(77\)90420-5](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(77)90420-5)
 45. Khan M.R., Schuller I.K., Falco C.M. Sputter Epitaxy of Ag and Ni Films // *Phys. status solidi*. 1982. Vol. 73. P. 23–29. <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.2210730103>

46. Bialas H., Heneka K. Epitaxy of fcc metals on dielectric substrates // *Vacuum*. 1994. Vol. 45. P. 79–87. [http://dx.doi.org/10.1016/0042-207X\(94\)90346-8](http://dx.doi.org/10.1016/0042-207X(94)90346-8)
47. Gong J., Wang L.L., Liu Y., et al. Structural and magnetic properties of hcp and fcc Ni nanoparticles // *J. Alloys Compd.* 2008. Vol. 457. P. 6–9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.02.124>
48. Ohtake M., Tanaka T., Kirino F., et al. Preparation of hcp-Ni(1120) epitaxial thin films on Au(100) single-crystal underlayers // *J. Phys. Conf. Ser.* 2010. Vol. 200. P. 072072. <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/200/7/072072>
49. Ohtake M., Sato Y., Higuchi J., et al. Microstructure of hcp-Ni(1100)/bcc-Cr(211) Bi-layer Film Grown on MgO(110) Substrate // *J. Phys. Conf. Ser.* 2011. Vol. 266. P. 012122. <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/266/1/012122>
50. Higuchi J., Ohtake M., Sato Y., et al. Preparation of hcp-Ni epitaxial films on Cr underlayers // *J. Phys. Conf. Ser.* 2011. Vol. 303. P. 012053. <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/303/1/012053>
51. Wang Z.Q., Li Y.S., Jona F., et al. Epitaxial growth of body-centered-cubic nickel on iron // *Solid State Communications*. 1987. Vol. 61. P. 623–626. [http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098\(87\)90374-7](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(87)90374-7)
52. Дистлер Г.И., Власов В., Герасимов Ю., et al. Декорирование поверхности твердых тел. Москва: Наука
53. Viernow J., Petrovykh D.Y., Men F.K., et al. Linear arrays of CaF₂ nanostructures on Si // *Appl. Phys. Lett.* 1999. Vol. 74, № 15. P. 2125. <http://dx.doi.org/10.1063/1.123777>
54. Himpel F.J., Kirakosian A., Crain J.N., et al. Self-assembly of one-dimensional nanostructures at silicon surfaces // *Solid State Commun.* 2001. Vol. 117. P. 149–157. [http://dx.doi.org/10.1016/S0038-1098\(00\)00441-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0038-1098(00)00441-5)
55. Kawasaki K., Mochizuki M., Tsutsui K. Single-Electron Devices Formed by Self-Ordering Metal Nanodroplet Arrays on Epitaxial CaF₂ Film // *Japanese Journal of Applied Physics*. 1999. Vol. 38. P. 418–420. <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.38.418>
56. Zhou J., Kang Y.C., Chen D.A. Controlling island size distributions: A comparison of nickel and copper growth on TiO₂(1 1 0) // *Surf. Sci.* 2003. Vol. 537. [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028\(03\)00646-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028(03)00646-0)
57. Fujikawa K., Suzuki S., Koike Y., et al. Self-regulated Ni cluster formation on the TiO₂(1 1 0) terrace studied using scanning tunneling microscopy // *Surf. Sci.* 2006. Vol. 600. P. 117–121. <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2006.03.019>
58. Højrup-Hansen K., Ferrero S., Henry C.R. Nucleation and growth kinetics of gold nanoparticles on MgO(1 0 0) studied by UHV-AFM // *Applied Surface Science*. 2004. Vol. 226. P. 167–172. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2003.11.017>
59. Silly F., Castell M.R. Self-assembled supported Co nanocrystals: The adhesion energy of face-centered-cubic Co on SrTiO₃(001)-(2???) // *Appl. Phys. Lett.* 2005. Vol. 87. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2005390>
60. Sun J., Wu C., Silly F., et al. Controlled growth of Ni nanocrystals on SrTiO₃ and their application in the catalytic synthesis of carbon nanotubes. // *Chem. Commun. (Camb)*. 2013. Vol. 49. P. 3748–3750. <http://dx.doi.org/10.1039/c3cc39114k>
61. Galhenage R.P., Yan H., Tenney S. a., et al. Understanding the nucleation and growth of metals on TiO₂: Co compared to Au, Ni, and Pt // *J. Phys. Chem. C*. 2013. Vol. 117, № 110. P. 7191–7201. <http://dx.doi.org/10.1021/jp401283k>
62. Fu Q., Wagner T. Interaction of nanostructured metal overlayers with oxide surfaces // *Surf. Sci. Rep.* 2007. Vol. 62. P. 431–498. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfrep.2007.07.001>
63. Ichimori T., Hirashita N. Fully-depleted SOI CMOSFETs with the fully-silicided source/drain structure // *IEEE Trans. Electron Devices*. 2002. Vol. 49. P. 2296–2300. <http://dx.doi.org/10.1109/TED.2002.807443>
64. Lu S.W., Nieh C.W., Chen L.J. Epitaxial growth of NiSi₂ on ion-implanted silicon at 250–280 °C // *Appl. Phys. Lett.* 1986. Vol. 49, № 1986. P. 1770. <http://dx.doi.org/10.1063/1.97239>
65. Hayashi Y., Katoh T., Ikeda H., et al. Application of a two-step growth to the formation of epitaxial CoSi₂ films on Si(001) surfaces: Comparative study using reactive deposition epitaxy // *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* 2001. Vol. 40. P. 269–275
66. Van Loenen E.J., Frenken J.W.M., Van Der Veen J.F. Ni-Si(111) interface: Growth of Ni₂Si islands at room temperature // *Appl. Phys. Lett.* 1984. Vol. 45, № 111. P. 41–43. <http://dx.doi.org/10.1063/1.94998>
67. Chen W.J., Chen F.R., Chen L.J. Atomic structure of twin boundary in NiSi₂ thin films on (001)Si // *Appl. Phys. Lett.* 1992. Vol. 60, № 001. P. 2201. <http://dx.doi.org/10.1063/1.107079>
68. Tsuchiya Y., Tobioka A., Nakatsuka O., et al. Electrical properties and solid-phase reactions in Ni/Si(100) contacts // *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* 2002. Vol. 41. P. 2450–2454. <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.41.2450>
69. Zhou H., Narayan J. Self-assembled magnetic nanostructures: Epitaxial Ni nanodots on TiN/Si (001) surface // *J. Nanoparticle Res.* 2006. Vol. 8. P. 595–600. <http://dx.doi.org/10.1007/s11051-006-9098-1>

70. Sokolov N.S., Suturin S.M. MBE-growth peculiarities of fluoride (CdF₂-CaF₂) thin film structures // *Thin Solid Films*. 2000. Vol. 367. P. 112–119. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)00705-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(00)00705-7)
71. Barzilai S., Aizenshtein M., Lomborg M., et al. Interface reaction and wetting in the CaF₂/Me systems // *J. Alloys Compd.* 2008. Vol. 452. P. 154–160. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.11.213>
72. Pasquali L., Doyle B.P., Borgatti F., et al. Cobalt on calcium fluoride: Initial stages of growth and magnetic properties // *Surf. Sci.* 2006. Vol. 600. P. 4170–4175. <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2006.01.141>
73. Krichevstov B.B., Gastev S. V., Il'yushchenkov D.S., et al. Magnetic properties of arrays of cobalt nanoparticles on the CaF₂(110)/Si(001) surface // *Phys. Solid State.* 2009. Vol. 51, № 1. P. 118–126. <http://dx.doi.org/10.1134/S1063783409010156>
74. Heim K.R., Coyle S.T., Hembree G.G., et al. Growth of nanometer-size metallic particles on CaF₂(111) // *J. Appl. Phys.* 1996. Vol. 80, № 111. P. 1161. <http://dx.doi.org/10.1063/1.362854>
75. Mattoso N., Mosca D.H., Schreiner W.H., et al. Epitaxial growth of a-Fe films on CaF₂(111)/Si(111) structures // *Thin Solid Films*. 1996. Vol. 272. P. 83–86. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(95\)06977-1](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(95)06977-1)
76. Mosca D.H., Mattoso N., Schreiner W.H., et al. Evidence of antiferromagnetic phases in discontinuous Fe/CaF₂ multilayers // *J. Magn. Magn. Mater.* 2001. Vol. 231. P. 337–346. [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853\(01\)00188-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853(01)00188-3)
77. Chan T.L., Gaire C., Lu T.M., et al. Type B epitaxy of Ge on CaF₂(111) surface // *Surf. Sci.* 2010. Vol. 604. P. 1645–1648. <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2010.06.008>
78. Yakimov a. I., Derjabin a. S., Sokolov L. V., et al. Growth and characterization of CaF₂/Ge/CaF₂/Si(111) quantum dots for resonant tunneling diodes operating at room temperature // *Appl. Phys. Lett.* 2002. Vol. 81, № 111. P. 499. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1494465>
79. Wollschläger J., Deiter C., Wang C.R., et al. Surfactant enhanced solid phase epitaxy of Ge / CaF₂ / Si (111): Synchrotron x-ray characterization of structure and morphology. 2011. Vol. 102205, № 111. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3661174>
80. Соколов Л.В., Дерябин А.С., Якимов А.И., et al. Самоформирование квантовых точек Ge в гетерозпитаксиальной системе CaF₂ / Ge / CaF₂ / Si и создание туннельно-резонансного диода на ее основе. 2004. P. 1–3
81. Batchelder D.N., Simmons R.O. Lattice Constants and Thermal Expansivities of Silicon and of Calcium Fluoride between 6 degrees and 322 degrees K // *J. Chem. Phys.* 1964. Vol. 41. P. 2324–2329. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1726266>
82. Schowalter L.J., Fathauer R.W. Molecular beam epitaxy growth and applications of epitaxial fluoride films // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 1986. Vol. 4, № 1986. P. 1026. <http://dx.doi.org/10.1116/1.573447>
83. Sullivan P.W. Summary Abstract: Growth of single crystal and polycrystalline insulating fluoride films on semiconductors by molecular beam epitaxy // *Journal of Vacuum Science and Technology*. 1982. Vol. 20. P. 731. <http://dx.doi.org/10.1116/1.571441>
84. Illarionov Y.Y., Vexler M.I., Fedorov V. V., et al. Electrical and optical characterization of Au/CaF₂/p-Si(111) tunnel-injection diodes // *J. Appl. Phys.* 2014. Vol. 115, № 22. P. 223706. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4882375>
85. Sullivan P.W., Farrow R.F.C., Jones G.R. Insulating epitaxial films of BaF₂, CaF₂ and Ba_xCa_{1-x}F₂ grown by MBE on InP substrates // *Journal of Crystal Growth*. 1982. Vol. 60. P. 403–413. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248\(82\)90118-X](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(82)90118-X)
86. Scimeca T., Muramatsu Y., Oshima M., et al. Deposition of CaF₂ and GaF₃ on sulfur passivated GaAs(111)A, 100, and (111)B surfaces // *J. Appl. Phys.* 1992. Vol. 71. P. 4405–4410. <http://dx.doi.org/10.1063/1.350779>
87. Shi Z., Zogg H., Keller U. Thick crack-free CaF₂ epitaxial layer on GaAs (100) substrate by molecular beam epitaxy // *Journal of Electronic Materials*. 1998. Vol. 27. P. 55–58. <http://dx.doi.org/10.1007/s11664-998-0187-z>
88. Waho T., Yanagawa F., Yamada Y. Initial stage of CaF₂ heteroepitaxy on GaAs(001) substrates // *Journal of Crystal Growth*. 1989. Vol. 95. P. 415–420. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248\(89\)90432-6](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(89)90432-6)
89. Schowalter L.J., Fathauer R.W., Goehner R.P., et al. Epitaxial growth and characterization of CaF₂ on Si // *J. Appl. Phys.* 1985. Vol. 58, № 1985. P. 302. <http://dx.doi.org/10.1063/1.335676>
90. Fathauer R.W., Schowalter L.J. Surface morphology of epitaxial CaF₂ films on Si substrates // *Appl. Phys. Lett.* 1984. Vol. 45. P. 519. <http://dx.doi.org/10.1063/1.95299>
91. Himpsel F.J., Hillebrecht F.U., Hughes G., et al. Structure and bonding at the CaF₂/Si (111) interface // *Appl. Phys. Lett.* 1986. Vol. 48, № 111. P. 596–598. <http://dx.doi.org/10.1063/1.96478>
92. Avouris P., Wolkow R. Scanning tunneling microscopy of insulators: CaF₂ epitaxy on Si (111) // *Appl. Phys. Lett.* 1989. Vol. 55. P. 1074–1076. <http://dx.doi.org/10.1063/1.102457>
93. Denlinger J.D., Rotenberg E., Hessingert U., et al. Kinetic Control of CaF₂ on Si(111) Growth Morphology // *MRS*

Proceedings. 1993. Vol. 312. <http://dx.doi.org/10.1557/PROC-312-207>

94. Denlinger J.D., Rotenberg E., Hessinger U., et al. Variable growth modes of CaF₂ on Si(111) determined by x-ray photoelectron diffraction // *Appl. Phys. Lett.* 1993. Vol. 62, № 111. P. 2057–2059. <http://dx.doi.org/10.1063/1.109478>
95. Rotenberg E., Denlinger J.D., Leskovar M., et al. Layer-by-layer resolved core-level shifts in CaF₂ and SrF₂ on Si(111): Theory and experiment // *Phys. Rev. B.* 1994. Vol. 50. P. 11052–11069. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.50.11052>
96. Denlinger J.D., Rotenberg E., Hessinger U., et al. Growth kinetics of CaF₂/Si(111) heteroepitaxy: An x-ray photoelectron diffraction study // *Phys. Rev. B.* 1995. Vol. 51, № 8. P. 5352–5365
97. Rieger D., Himpfel F., Karlsson U., et al. Electronic structure of the CaF₂/Si(111) interface // *Physical Review B.* 1986. Vol. 34, № 10. P. 7295–7306. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.34.7295>
98. Zogg H., Blunier S., Fach A., et al. Thermal-mismatch-strain relaxation in epitaxial CaF₂, BaF₂/CaF₂, and PbSe/BaF₂/CaF₂ layers on Si(111) after many temperature cycles // *Phys. Rev. B.* 1994. Vol. 50. P. 10801–10810. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.50.10801>
99. Klust A., Kayser R., Wollschläger J. Growth kinetics of CaF₂/Si(111) for a two-step deposition // *Physical Review B.* 2000. Vol. 62. P. 2158–2163. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.62.2158>
100. Wang C.R., Müller B.H., Hofmann K.R. CaF₂/Si(111) Epitaxy Investigated by Lateral/Atomic Force Microscopy // *Surface Review and Letters.* 2003. Vol. 10, № 04. P. 605–610. <http://dx.doi.org/10.1142/S0218625X03005487>
101. Gilman J.J. Direct measurements of the surface energies of crystals // *J. Appl. Phys.* 1960. Vol. 31, № 1960. P. 2208–2218. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1735524>
102. Wong G.C.L., Loretto D., Rotenberg E., et al. CaF₂-Si(111) as a model ionic-covalent system: Transition from chemisorption to epitaxy // *Phys. Rev. B.* 1993. Vol. 48, № 8. P. 5716–5719. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.48.5716>
103. Hessinger U., Leskovar M., Olmstead M. Role of Step and Terrace Nucleation in Heteroepitaxial Growth Morphology: Growth Kinetics of CaF₂/Si(111) // *Physical Review Letters.* 1995. Vol. 75. P. 2380–2383. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.75.2380>
104. Denlinger J., Rotenberg E., Hessinger U., et al. Growth kinetics of CaF₂/Si(111) heteroepitaxy: an X-ray photoelectron diffraction study // *Phys. Rev. B.* 1995. Vol. 51. P. 5352–5365
105. Olmstead M.A., Uhrberg R.I.G., Bringans R.D., et al. Photoemission study of bonding at the CaF₂-on-Si(111) interface // *Phys. Rev. B.* 1987. Vol. 35, № 14. P. 7526–7532. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.35.7526>
106. Zegenhagen J., Patel J.R. CaF₂/Si heteroepitaxy: Importance of stoichiometry, interface bonding, and lattice mismatch // *Phys. Rev. B.* 1990. Vol. 41, № 8. P. 5315–5318. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.41.5315>
107. Pasquali L., Suturin S.M., Ulin V.P., et al. Calcium fluoride on Si(001): Adsorption mechanisms and epitaxial growth modes // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2005. Vol. 72. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.72.045448>
108. Pasquali L., D'Addato S., Selvaggi G., et al. Formation of CaF₂ nanostructures on Si(001) // *Nanotechnology.* 2001. Vol. 12. P. 403–408. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/12/4/302>
109. Liu W., Fang X., McCann P. Reflection high-energy electron diffraction study of the molecular beam epitaxial growth of CaF on Si (110) // *Appl. Phys. Lett.* 1995. Vol. 67, № 110. P. 1695. <http://dx.doi.org/10.1063/1.115060>
110. Loretto D., Ross F.M., Lucas C.A. Quasi-one-dimensional CaF₂ islands formed on Si(001) by molecular beam epitaxy // *Appl. Phys. Lett.* 1995. P. 2363. <http://dx.doi.org/10.1063/1.115859>
111. Liu W.K., Fang X.M., Yuan W.-L., et al. Initial growth of CaF₂ and on Si(110) during molecular beam epitaxy // *Journal of Crystal Growth.* 1996. Vol. 167. P. 111–121. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248\(96\)00233-3](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(96)00233-3)
112. Sumiya T., Miura T., Fujinuma H., et al. Surface reconstruction in CaF₂/Si(001) investigated by scanning tunneling microscopy // *Surf. Sci.* 1997. Vol. 376. P. 192–204. [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028\(96\)01312-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028(96)01312-X)
113. Pi T.W., Tien L.C., Wen J.F., et al. Photoemission study of CaF₂ on Si(001)-2×1 during annealing // *Solid State Commun.* 2003. Vol. 125. P. 459–462. [http://dx.doi.org/10.1016/S0038-1098\(02\)00895-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0038-1098(02)00895-5)
114. Sokolov N.S., Suturin S.M., Ulin V.P. Surface morphology evolution at early stages of CaF₂(110) epitaxial growth on Si(001) // *Proc. SPIE-The Int. Soc. Opt. Eng.* 2003. Vol. 5023. P. 56–59
115. Sokolov N.S., Suturin S.M., Ulin V.P., et al. Initial stages of MBE growth and formation of CaF₂/Si(001) high-temperature interface // *Appl. Surf. Sci.* 2004. Vol. 234. P. 480–486. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.05.034>
116. Suturin S.M., Sokolov N.S., Banskchikov A.G., et al. Initial stages of high-temperature CaF₂/Si(001) epitaxial growth studied by surface X-ray diffraction. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2011. Vol. 11. P. 2990–2996. <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2011.3923>
117. Suturin S.M., Sokolov N.S., Roy J., et al. STM and LEED studies of CaF₂ submonolayer coverage on Si(001) //

- Surf. Sci. 2011. Vol. 605. P. 153–157. <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2010.10.013>
118. Kim H., Dugerjav O., Arvisbaatar A., et al. Ca-induced structural transformation of the single-domain Si(001) surface: CaF₂/Si(001)-4 off // Surf. Sci. Elsevier B.V., 2014. Vol. 623. P. 64–71. <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2014.01.009>
119. Mo Y., Kleiner J., Webb M., et al. Activation energy for surface diffusion of Si on Si (001): A scanning-tunneling-microscopy study // Phys. Rev. Lett. 1991. Vol. 66. P. 1998–2002. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.66.1998>
120. Narayan J., Larson B.C. Domain epitaxy: A unified paradigm for thin film growth // J. Appl. Phys. 2003. Vol. 93. P. 278–285. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1528301>
121. Narayan J. Recent progress in thin film epitaxy across the misfit scale (2011 Acta Gold Medal Paper) // Acta Mater. 2013. Vol. 61. P. 2703–2724. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2012.09.070>
122. Rao S.S., Prater J.T., Wu F., et al. Integration of epitaxial permalloy on Si (1 0 0) through domain matching epitaxy paradigm // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2014. Vol. 18. P. 1–5. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cossms.2013.07.004>
123. Yu H.K., Lee J.L. Growth mechanism of MgO film on Si (100): Domain matching epitaxy, strain relaxation, preferred orientation formation // Cryst. Growth Des. 2010. Vol. 10. P. 5200–5204. <http://dx.doi.org/10.1021/cg101001e>
124. Moran T.J., Nogués J., Lederman D., et al. Perpendicular coupling at Fe-FeF₂ interfaces // Appl. Phys. Lett. 1998. Vol. 72. P. 617–619. <http://dx.doi.org/10.1063/1.120823>
125. Ohldag H., Shi H., Arenholz E., et al. Parallel versus Antiparallel Interfacial Coupling in Exchange Biased Co/FeF₂ // Phys. Rev. Lett. 2006. Vol. 96, № 2. P. 027203. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.027203>
126. Nogués J., Lederman D., Moran T., et al. Positive Exchange Bias in FeF₂-Fe Bilayers // Physical Review Letters. 1996. Vol. 76. P. 4624–4627. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.76.4624>
127. Kiwi M., Mejía-López J., Portugal R.D., et al. Positive exchange bias model: Fe/FeF₂ and Fe/MnF₂ bilayers // Solid State Commun. 2000. Vol. 116. P. 315–319. [http://dx.doi.org/10.1016/S0038-1098\(00\)00333-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0038-1098(00)00333-1)
128. Lang X.Y., Zheng W.T., Jiang Q. Dependence of the blocking temperature in exchange biased ferromagnetic/antiferromagnetic bilayers on the thickness of the antiferromagnetic layer // Nanotechnology. 2007. Vol. 18. P. 155701. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/18/15/155701>
129. Arenholz E., Liu K., Li Z., et al. Magnetization reversal of uncompensated Fe moments in exchange biased Ni/FeF₂ bilayers // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 88. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2173716>
130. Nogués J., Leighton C., Schuller I. Correlation between antiferromagnetic interface coupling and positive exchange bias // Physical Review B. 2000. Vol. 61. P. 1315–1317. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.61.1315>
131. Leighton C., Suhl H., Pechan M.J., et al. Coercivity enhancement above the Néel temperature of an antiferromagnet/ferromagnet bilayer // J. Appl. Phys. 2002. Vol. 92, № 2002. P. 1483–1488. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1491277>
132. Krivorotov I., Leighton C., Nogués J., et al. Origin of complex exchange anisotropy in Fe/MnF₂ bilayers // Phys. Rev. B. 2003. Vol. 68. P. 1–5. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.68.054430>
133. Mangin S., Moutaigne F., Schuhl a. Interface domain wall and exchange bias phenomena in ferrimagnetic/ferrimagnetic bilayers // Phys. Rev. B. 2003. Vol. 68. P. 1–4. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.68.140404>
134. Leighton C., Song M., Nogués J., et al. Using magnetoresistance to probe reversal asymmetry in exchange biased bilayers // J. Appl. Phys. 2000. Vol. 88. P. 344. <http://dx.doi.org/10.1063/1.373665>
135. Shi H., Lederman D., O'Donovan K., et al. Exchange bias and enhancement of the Néel temperature in thin NiF₂ films // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 69, № 21. P. 1–9. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.69.214416>
136. Stout J.W., Reed S.A. The Crystal Structure of MnF₂, FeF₂, CoF₂, NiF₂ and ZnF₂ // J. Am. Chem. Soc. 1954. Vol. 76. P. 5279–5281. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01650a005>
137. Erickson R.A. Neutron diffraction studies of antiferromagnetism in manganous fluoride and some isomorphous compounds // Phys. Rev. 1953. Vol. 90. P. 779–785. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.90.779>
138. Heller P. Nuclear-magnetic-resonance studies of critical phenomena in MnF₂. I. Time-average properties // Phys. Rev. 1966. Vol. 146, № 2. P. 403–422. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.146.403>
139. Bazhan A.N. Magnetic anisotropy of antiferromagnets // Proceedings of the 21st International Conference on Low Temperature Physics Prague, August 8-14, 1996. 1996. Vol. 46. P. 2089–2090
140. Niira K., Oguchi T. On the Magnetic Anisotropy Energy of FeF₂ // Prog. Theor. Phys. 1954. Vol. 11, № May. P. 425–436. <http://dx.doi.org/10.1143/PTP.11.425>
141. Stout J.W., Matarrese L.M. Magnetic anisotropy of the iron-group fluorides // Rev. Mod. Phys. 1953. Vol. 25, № 1946. P. 338–343. <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.25.338>
142. Carriço A.S., Camley R.E., Stamps R.L. Phase diagram of thin antiferromagnetic films in strong magnetic fields //

- Phys. Rev. B. 1994. Vol. 50, № 18. P. 13453–13460. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.50.13453>
143. Hutchings M., Thorpe M., Birgeneau R., et al. Neutron and Optical Investigation of Magnons and Magnon-Magnon Interaction Effects in NiF₂ // Physical Review B. 1970. Vol. 2. P. 1362–1373. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.2.1362>
144. Nogués J., Lederman D., Moran T.J., et al. Large exchange bias and its connection to interface structure in FeF₂-Fe bilayers // Appl. Phys. Lett. 1996. Vol. 68. P. 3186–3188. <http://dx.doi.org/10.1063/1.115819>
145. Nogués J., Moran T.J., Lederman D., et al. Role of interfacial structure on exchange-biased FeF₂/Fe // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 59. P. 6984. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.59.6984>
146. Leighton C., Nogués J., Suhl H., et al. Competing interfacial exchange and Zeeman energies in exchange biased bilayers // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 60, № 18. P. 12837–12840. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.60.12837>
147. Banshchikov a. G., Koshmak K. V., Krupin a. V., et al. Stabilization of the NiF₂ orthorhombic phase in epitaxial heterostructures on CaF₂/Si(111) substrates // Tech. Phys. Lett. 2012. Vol. 38, № 9. P. 809–811. <http://dx.doi.org/10.1134/S1063785012090039>
148. Erickson R.A. Neutron diffraction studies of antiferromagnetism in manganous fluoride and some isomorphous compounds // Phys. Rev. 1953. Vol. 90, № 5. P. 779–785. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.90.779>
149. Stremper J., Rütt U., Bayrakci S.P., et al. Absolute Magnetic Moment of CoF₂ and NiF₂ from High-energy Magnetic X-ray Diffraction. № 300. P. 11–13
150. Stremper J., Rütt U., Jauch W. Absolute spin magnetic moment of FeF₂ from high energy photon diffraction // Phys. Rev. Lett. 2001. Vol. 86, № 1. P. 3152–3155. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.3152>
151. Stremper J., Rütt U., Bayrakci S., et al. Magnetic properties of transition metal fluorides MF₂ (M=Mn, Fe, Co, Ni) via high-energy photon diffraction // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 69. P. 1–9. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.69.014417>
152. Alcock S.G., Nicklin C.L., Howes P.B., et al. Atomic structure of CaF₂/MnF₂-Si(111) superlattices from X-ray diffraction // Appl. Surf. Sci. 2007. Vol. 253. P. 3991–3999. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.08.040>
153. Yakovlev N.L., Banshchikov A.G., Moisseeva M.M., et al. RHEED studies of MnF₂ epitaxial growth on Si(111) substrates // Surf. Interface Anal. 1999. Vol. 28. P. 264–266. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9918\(199908\)28:1<264::AID-SIA590>3.0.CO;2-#](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1096-9918(199908)28:1<264::AID-SIA590>3.0.CO;2-#)
154. Ming L., Manghnani M., Matsui T., et al. Phase transformations and elasticity in rutile-structured difluorides and dioxides // Phys. Earth Planet. Inter. 1980. Vol. 23, № 1079. P. 276–285
155. Azzaria L.M., Dache F. HIGH PRESSURE POLYMORPHISM OF MANGANOUS FLUORIDE // J. Phys. Chem. 1961. Vol. 65. P. 889–891. <http://dx.doi.org/10.1021/j100823a503>
156. Gesenhues U. Structural changes in titanium dioxide nanocrystals during plastic deformation // J. Appl. Crystallogr. 2005. Vol. 38, № 2004. P. 749–756. <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889805020418>
157. Shen P., Hwang S.-L., Chu H.-T., et al. On the transformation pathways of α -PbO₂-type TiO₂ at the twin boundary of rutile bicrystals and the origin of rutile bicrystals // Eur. J. Mineral. 2005. Vol. 17. P. 543–552. <http://dx.doi.org/10.1127/0935-1221/2005/0017-0543>
158. Meng D.W., Wu X.L., Sun F., et al. High-pressure polymorphic transformation of rutile to α -PbO₂-type TiO₂ at {0 1 1}R twin boundaries // Micron. 2008. Vol. 39. P. 280–286. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micron.2007.07.001>
159. Кабалкина С.С., Верещагин Л.Ф., Литягина Л.М. Фазовые переходы в MnF₂, CoF₂, NiF₂, ZnF₂ при давлении до 130 кбар // Физика Твёрдого Тела. 1969. Vol. 11. P. 1040–1042
160. Withers A.C., Essene E.J., Zhang Y. Rutile/TiO₂II phase equilibria // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2003. Vol. 145. P. 199–204. <http://dx.doi.org/10.1007/s00410-003-0445-2>
161. Golosovsky I. V., Sokolov N.S., Kaveev A.K., et al. Magnetic order in an MnF₂ epitaxial layer with the orthorhombic structure // Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters. 2006. Vol. 83. P. 152–155. <http://dx.doi.org/10.1134/S0021364006040059>
162. Eisenmenger J., Schuller I.K. Magnetic nanostructures: Overcoming thermal fluctuations. // Nature materials. 2003. Vol. 2. P. 437–438. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat934>
163. Battle X., Labarta A. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties // J. Phys. D. Appl. Phys. IOP Publishing, 2002. Vol. 35. P. R15
164. Кондорский Е.И. Природа высокой коэрцитивной силы мелкодисперсных ферромагнетиков и теория однодоменной структуры // Изв. АН СССР, сер. физ. 1952. Vol. Том 16, № 4. P. 398–411
165. Кондорский Е.И. Микромагнетизм и перемагничивание квазиоднодоменных частиц // Изв. АН СССР, сер. физ. 1978. Vol. Том. 42, № 8. P. 1638–1645
166. Stoner E.C., Wohlfarth E.P. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys // Phil. Trans. R. Soc.

- Lond. 1948. Vol. 240, № A. 826. P. 599–642. <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.1948.0007>
167. Iwaki T., Kakihara Y., Toda T., et al. Preparation of high coercivity magnetic FePt nanoparticles by liquid process // *J. Appl. Phys.* 2003. Vol. 94, № 10. P. 6807. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1619577>
168. Ouazi S., Wedekind S., Rodary G., et al. Magnetization reversal of individual Co Nanoislands // *Phys. Rev. Lett.* 2012. Vol. 108, № March. P. 1–5. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.107206>
169. Wysin G. Magnetic vortex mass in two-dimensional easy-plane magnets // *Physical Review B.* 1996. Vol. 54. P. 15156–15162. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.54.15156>
170. Shinjo T. Magnetic Vortex Core Observation in Circular Dots of Permalloy // *Science.* 2000. Vol. 289. P. 930–932. <http://dx.doi.org/10.1126/science.289.5481.930>
171. Wachowiak A., Wiebe J., Bode M., et al. Direct observation of internal spin structure of magnetic vortex cores. // *Science.* 2002. Vol. 298. P. 577–580. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1075302>
172. Novosad V., Fradin F.Y., Roy P.E., et al. Magnetic vortex resonance in patterned ferromagnetic dots // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2005. Vol. 72. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.72.024455>
173. Lu A.-H., Salabas E.L., Schüth F. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2007. Vol. 46, № 8. P. 1222–1244. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200602866>
174. Skumryev V., Stoyanov S., Zhang Y., et al. Beating the superparamagnetic limit with exchange bias. // *Nature.* 2003. Vol. 423, № June. P. 850–853. <http://dx.doi.org/10.1209/0295-5075/88/57004>
175. Néel L. Theorie du trainage magnetique des ferromagnetiques en grains fins avec application aux terres cuites // *Ann Géophys.* 1949. Vol. 5. P. 99
176. Sbiaa R., Piramanayagam S.N. Patterned media towards Nano-bit magnetic recording: fabrication and challenges. // *Recent Pat. Nanotechnol.* 2007. Vol. 1, № 1. P. 29–40
177. Kim D.-H., Nikles D.E., Brazel C.S. Synthesis and Characterization of Multifunctional Chitosan- MnFe₂O₄ Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia and Drug Delivery // *Materials (Basel).* 2010. Vol. 3, № 7. P. 4051–4065. <http://dx.doi.org/10.3390/ma3074051>
178. Li X.-H., Xu C.-L., Han X.-H., et al. Synthesis and Magnetic Properties of Nearly Monodisperse CoFe₂O₄ Nanoparticles Through a Simple Hydrothermal Condition. // *Nanoscale Res. Lett.* 2010. Vol. 5, № 6. P. 1039–1044. <http://dx.doi.org/10.1007/s11671-010-9599-9>
179. Sun S. Recent Advances in Chemical Synthesis, Self-Assembly, and Applications of FePt Nanoparticles // *Adv. Mater.* 2006. Vol. 18, № 4. P. 393–403. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200501464>
180. El-Gendy a. a., Ibrahim E.M.M., Khavrus V.O., et al. The synthesis of carbon coated Fe, Co and Ni nanoparticles and an examination of their magnetic properties // *Carbon N. Y.* 2009. Vol. 47, № 12. P. 2821–2828. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2009.06.025>
181. Komorida Y., Mito M., Deguchi H., et al. Surface and core magnetic anisotropy in maghemite nanoparticles determined by pressure experiments // *Appl. Phys. Lett.* 2009. Vol. 94, № 20. P. 202503. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3131782>
182. Shim H., Dutta P., Seehra M., et al. Size dependence of the blocking temperatures and electron magnetic resonance spectra in NiO nanoparticles // *Solid State Commun.* 2007. Vol. 145. P. 192–196. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2007.10.026>
183. Yu P., Chu Y.H., Ramesh R. Oxide interfaces: Pathways to novel phenomena // *Mater. Today.* 2012. Vol. 15, № 7. P. 320–327. [http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021\(12\)70137-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021(12)70137-2)
184. Zubko P., Gariglio S., Gabay M., et al. Interface Physics in Complex Oxide Heterostructures // *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* 2011. Vol. 2. P. 141–165. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-062910-140445>
185. Coey J.M.D., Pickett W.E. Magnetism at the edge: New phenomena at oxide interfaces // *MRS Bull.* 2013. Vol. 38, № December. P. 1040–1047. <http://dx.doi.org/10.1557/mrs.2013.283>
186. Ohtomo A., Hwang H.Y. A high-mobility electron gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerface. // *Nature.* 2004. Vol. 427, № January. P. 423–426. <http://dx.doi.org/10.1038/nature04773>
187. Bert J. a., Kalisky B., Bell C., et al. Direct imaging of the coexistence of ferromagnetism and superconductivity at the LaAlO₃/SrTiO₃ interface. 2011. Vol. 7, № September. P. 767–771. <http://dx.doi.org/10.1038/nphys2079>
188. Kiwi M. Origin of the Magnetic Proximity Effect // *ChemInform.* 2003. Vol. 34, № 37. P. 1–11. <http://dx.doi.org/10.1002/chin.200337206>
189. Krug I.P. Magnetic Proximity Effects in Highly-ordered Transition Metal Oxide Heterosystems-A Study by Soft-X-Ray Photoemission Microscopy. Forschungszentrum Jülich, 2008

190. Hauser J.J. Magnetic proximity effect // *Phys. Rev.* 1969. Vol. 187, № 2. P. 580–583. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.187.580>
191. Zuckermann M.J. The proximity effect for weak itinerant ferromagnets // *Solid State Commun.* 1973. Vol. 12. P. 745–747. [http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098\(73\)90327-X](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(73)90327-X)
192. Kiwi M., Zuckermann M.J. The Proximity Effect for Very Weak Itinerant Ferro and Anti Ferro Magnets // *Magn. Magn. Mater.* — 1973 Ninet. Annu. Conf. 1974. Vol. 347, № 1974. P. 347–350. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2947354>
193. Dora A., Miguel K., Martinez G., et al. Magnetic metal films on paramagnetic substrates: A theoretical study // *Phys. Rev. B.* 1989. Vol. 40, № 10. P. 6963–6970
194. Bergmann G. Transition from pauli paramagnetism to band ferromagnetism in very thin ni films // *Phys. Rev. Lett.* 1978. Vol. 41, № 4. P. 264–267. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.41.264>
195. Moodera J.S., Meservey R. Magnetic proximity effect in thin films of Ni on nonmagnetic metals // *Phys. Rev. B.* 1984. Vol. 29, № 6. P. 2943–2946. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.29.2943>
196. Moodera J.S., Taylor M.E., Meservey R. Exchange-induced spin polarization of conduction electrons in paramagnetic metals // *Phys. Rev. B.* 1989. Vol. 40, № 17. P. 11980–11982. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.40.11980>
197. Lazarov V.K., Weinert M., Chambers S. a., et al. Atomic and electronic structure of the Fe₃O₄(111)•MgO(111) model polar oxide interface // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2005. Vol. 72. P. 1–7. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.72.195401>
198. Kim C., Chung Y.-C. First-principles calculations on magnetic properties of interface-rippled Co/alpha-Al₂O₃/Co // *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 88, № 2006. P. 132512–132513. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2191408>
199. Weller D., Stöhr J., Nakajima R., et al. Microscopic Origin of Magnetic Anisotropy in Au/Co/Au Probed with X-Ray Magnetic Circular Dichroism // *Phys. Rev. Lett.* 1995. Vol. 75, № 20. P. 3752–3755. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.75.3752>
200. Moriya T. Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism // *Phys. Rev.* 1960. Vol. 120, № 1949. P. 91–98. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.120.91>
201. Dzyaloshinsky I. A thermodynamic theory of "weak" ferromagnetism of antiferromagnetics // *Sov. Phys. JETP.* 1957. Vol. 5, № 6. P. 1259–1272
202. Tyer R., van der Laan G., Temmerman W.M., et al. Systematic theoretical study of the spin and orbital magnetic moments of 4d and 5d interfaces with Fe films. 2003. P. 1–9. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.67.104409>
203. Qian X., Hübner W. Symmetry and substrate effects on magnetic interactions from first principles: A comparison between Fe/W(100) and Fe/W(110) // *Phys. Rev. B.* 2003. Vol. 67. P. 1–7. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.67.184414>
204. Wende H., Scherz a., Wilhelm F., et al. Induced magnetism at thin-film interfaces probed by means of x-ray magnetic circular dichroism // *J. Phys. Condens. Matter.* 2003. Vol. 15. P. S547–S559. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/15/5/309>
205. Pouloupoulos P., Scherz a., Wilhelm F., et al. Direct Probe of Induced Magnetic Moments at Interfaces via X-Ray Magnetic Circular Dichroism // *Phys. Status Solidi.* 2002. Vol. 189, № 2. P. 293–300. [http://dx.doi.org/10.1002/1521-396X\(200202\)189:2<293::AID-PSSA293>3.0.CO;2-C](http://dx.doi.org/10.1002/1521-396X(200202)189:2<293::AID-PSSA293>3.0.CO;2-C)
206. Tomaz M. a, Antel W.J., O'Brien W.L., et al. Induced V moments in Fe/V(100), (211), and (110) superlattices studied using x-ray magnetic circular dichroism // *J. Phys. Condens. Matter.* 1999. Vol. 9. P. L179–L184. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/9/11/004>
207. Schwickert M., Coehoorn R., Tomaz M., et al. Magnetic moments, coupling, and interface interdiffusion in Fe/V(001) superlattices // *Phys. Rev. B.* 1998. Vol. 57, № 21. P. 13681–13691. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.57.13681>
208. Coehoorn R. Relation between interfacial magnetism and spin-dependent scattering at non-ideal Fe/Cr and Fe/V interfaces // *J. Magn. Magn. Mater.* 1995. Vol. 151. P. 341–353. [http://dx.doi.org/10.1016/0304-8853\(95\)00506-4](http://dx.doi.org/10.1016/0304-8853(95)00506-4)
209. Izquierdo J., Vega a., Elmouhssine O., et al. Induced spin polarization in V:Fe/Vm superlattices and thin V films on Fe substrates // *Phys. Rev. B.* 1999. Vol. 59, № 22. P. 14510–14515. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.59.14510>
210. Scherz a., Pouloupoulos P., Wende H., et al. Thickness dependence of the v induced magnetic moment in Fe/V/Fe(110) trilayers // *J. Appl. Phys.* 2002. Vol. 91, № 110. P. 8760–8762. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1447206>
211. Clavero C., Skuza J.R., Choi Y., et al. Enhancement of induced v polarization due to rough interfaces in polycrystalline V/Fe/V trilayers // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2009. Vol. 80. P. 1–6. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.80.024418>
212. Yang T., Liu B.X., Pan F., et al. Polarization of Pd atoms in Ni/Pd magnetic multilayers // *J. Phys. Condens. Matter.* 1999. Vol. 7. P. 1121–1128. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/7/6/013>

213. Rader O., Vescovo E., Redinger J., et al. Fe-induced magnetization of Pd: The role of modified Pd surface states // *Phys. Rev. Lett.* 1994. Vol. 72, № 14. P. 2247–2250. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.72.2247>
214. Tomaz M., Ingram D., Harp G., et al. Fe/Rh (100) multilayer magnetism probed by x-ray magnetic circular dichroism // *Phys. Rev. B.* 1997. Vol. 56, № 9. P. 5474–5483. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.56.5474>
215. Lin T., Tomaz M., Schwickert M., et al. Structure and magnetic properties of Ru/Fe(001) multilayers // *Phys. Rev. B.* 1998. Vol. 58, № 2. P. 862–868. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.58.862>
216. Wilhelm F., Angelakeris M., Jaouen N., et al. Magnetic moment of Au at Au/Co interfaces: A direct experimental determination // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2004. Vol. 69. P. 1–4. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.69.220404>
217. O'Brien W.L., Tonner B.P. Surface-enhanced magnetic moment and ferromagnetic ordering of Mn ultrathin films on fcc Co(001) // *Phys. Rev. B.* 1994. Vol. 50, № 5. P. 2963–2969. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.50.2963>
218. Noguera a., Bouarab S., Mokrani a., et al. Very thin Mn films on fcc Co(001) // *J. Magn. Magn. Mater.* 1996. Vol. 156. P. 21–22. [http://dx.doi.org/10.1016/0304-8853\(95\)00770-9](http://dx.doi.org/10.1016/0304-8853(95)00770-9)
219. Choi B.-C., Bode P., Bland J. Magnetic anisotropy strength and surface alloy formation in Mn/Co/Cu(001) overlayers // *Phys. Rev. B.* 1999. Vol. 59, № 10. P. 7029–7032. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.59.7029>
220. Khalifeh J. $c(2 \times 2)$ antiferromagnetic superstructure of Mn overlayers on Pd(001) // *J. Magn. Magn. Mater.* 1996. Vol. 159. P. 201–206. [http://dx.doi.org/10.1016/0304-8853\(95\)00644-3](http://dx.doi.org/10.1016/0304-8853(95)00644-3)
221. Navarro E., Huttel Y., Clavero C., et al. Capping-layer-induced magnetic coupling in a two-dimensional nanostructured system // *Appl. Phys. Lett.* 2004. Vol. 84, № 2004. P. 2139–2141. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1689739>
222. Navarro E., Huttel Y., Clavero C., et al. Magnetic coupling between Fe nanoislands induced by capping-layer magnetic polarization // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2004. Vol. 69. P. 1–6. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.69.224419>
223. Lin W.C., Huang P.C., Song K.J., et al. Enhanced Curie temperatures in Fe and Co magnetic nanoparticle assembly on single-crystalline Al₂O₃/NiAl (100) with normal metal capping layer // *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 88, № 2006. P. 86–89. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2195111>
224. Bartolomé J., García L.M., Bartolomé F., et al. Magnetic properties of Co nanoparticle granular films capped with Pt // *J. Magn. Magn. Mater.* 2007. Vol. 316. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.02.060>
225. Ebbing a., Hellwig O., Agudo L., et al. Tuning the magnetic properties of Co nanoparticles by Pt capping // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2011. Vol. 84. P. 3–6. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.84.012405>
226. Pierce J.P., Torija M. a., Gai Z., et al. Ferromagnetic stability in Fe nanodot assemblies on cu(111) induced by indirect coupling through the substrate // *Phys. Rev. Lett.* 2004. Vol. 92, № June. P. 237201–1. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.237201>
227. Lenz K., Zander S., Kuch W. Magnetic Proximity Effects in Antiferromagnet/Ferromagnet Bilayers: The Impact on the Néel Temperature // *Phys. Rev. Lett.* 2007. Vol. 98, № 23. P. 1–4. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.237201>
228. Van Lierop J., Lin K.-W., Guo J.-Y., et al. Proximity effects in an exchange-biased Ni₈₀Fe₂₀/Co₃O₄ thin film // *Phys. Rev. B.* 2007. Vol. 75. P. 1–6. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.75.134409>
229. Won C., Wu Y.Z., Zhao H.W., et al. Studies of FeMn/Co/Cu(001) films using photoemission electron microscopy and surface magneto-optic Kerr effect // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2005. Vol. 71. P. 1–5. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.71.024406>
230. Van der Zaag P.J., Ijiri Y., Borchers J. a, et al. Difference between blocking and Néel temperatures in the exchange biased Fe₃O₄/CoO system. // *Phys. Rev. Lett.* 2000. Vol. 84, № 26 Pt 1. P. 6102–6105
231. Maccherozzi F., Sperl M., Panaccione G., et al. Evidence for a magnetic proximity effect up to room temperature at Fe/(Ga,Mn)As interfaces // *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 101, № DECEMBER. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.267201>
232. Florin Radu. Fundamental Aspects of Exchange Bias Effect in AF / F Bilayers and Multilayers. Bochum, 2005. 233 p.
233. Van Der Zaag P.J., Feiner L.F., Wolf R.M., et al. Blocking and Neel temperature in exchange-biased Fe₃O₄/CoO multilayers // *Phys. B Condens. Matter.* 2000. Vol. 276-278. P. 638–639. [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-4526\(99\)01392-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-4526(99)01392-7)
234. Mauri D., Siegmann H.C., Bagus P.S., et al. Simple model for thin ferromagnetic films exchange coupled to an antiferromagnetic substrate // *J. Appl. Phys.* 1987. Vol. 62. P. 3047–3049. <http://dx.doi.org/10.1063/1.339367>
235. Jungblut R., Coehoorn R., Johnson M.T., et al. Exchange biasing in MBE-grown Ni₈₀Fe₂₀/Fe₅₀Mn₅₀ bilayers // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 1995. Vol. 148. P. 300–306. [http://dx.doi.org/10.1016/0304-8853\(95\)00246-4](http://dx.doi.org/10.1016/0304-8853(95)00246-4)
236. Van der Zaag P.J., Wolf R.M., Ball A.R., et al. A study of the magnitude of exchange biasing in [111] Fe₃O₄/CoO

- bilayers // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1995. Vol. 148. P. 346–348. [http://dx.doi.org/10.1016/0304-8853\(95\)00266-9](http://dx.doi.org/10.1016/0304-8853(95)00266-9)
237. Moran T.J., Gallego J.M., Schuller I.K. Increased exchange anisotropy due to disorder at permalloy/CoO interfaces // *J. Appl. Phys.* 1995. Vol. 78. P. 1887–1891. <http://dx.doi.org/10.1063/1.360225>
238. Malozemoff A. Random-field model of exchange anisotropy at rough ferromagnetic-antiferromagnetic interfaces // *Physical Review B*. 1987. Vol. 35. P. 3679–3682. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.35.3679>
239. Borchers J.A., Ijiri Y., Lee S.-H., et al. Spin-Flop Tendencies in Exchange-Biased Co/ CoO Thin Films // 7th Jt. MMM-Intermag Conf. Abstr. (Cat. No.98CH36275). 1998. <http://dx.doi.org/10.1109/INTMAG.1998.742504>
240. Ijiri Y., Borchers J., Erwin R., et al. Perpendicular Coupling in Exchange-Biased Fe₃O₄/CoO Superlattices // *Physical Review Letters*. 1998. Vol. 80. P. 608–611. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.608>
241. Ijiri Y., Schulthess T.C., Borchers J.A., et al. Link between perpendicular coupling and exchange biasing in Fe₃O₄/CoO Multilayers // *Phys. Rev. Lett.* 2007. Vol. 99. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.147201>
242. Koon N. Calculations of Exchange Bias in Thin Films with Ferromagnetic/Antiferromagnetic Interfaces // *Physical Review Letters*. 1997. Vol. 78. P. 4865–4868. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.4865>
243. Schulthess T., Butler W. Consequences of Spin-Flop Coupling in Exchange Biased Films // *Physical Review Letters*. 1998. Vol. 81. P. 4516–4519. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.4516>
244. Nogués J., Schuller I.K. Exchange bias // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1999. Vol. 192. P. 203–232. [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853\(98\)00266-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853(98)00266-2)
245. Ohldag H., Scholl a., Nolting F., et al. Correlation between Exchange Bias and Pinned Interfacial Spins // *Phys. Rev. Lett.* 2003. Vol. 91, № 1. P. 2–5. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.017203>
246. Roy S., Fitzsimmons M., Park S., et al. Depth Profile of Uncompensated Spins in an Exchange Bias System // *Phys. Rev. Lett.* 2005. Vol. 95, № 4. P. 1–4. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.047201>
247. Fitzsimmons M., Kirby B., Roy S., et al. Pinned magnetization in the antiferromagnet and ferromagnet of an exchange bias system // *Phys. Rev. B*. 2007. Vol. 75, № 21. P. 1–11. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.75.214412>
248. Kappenberger P., Martin S., Pellmont Y., et al. Direct imaging and determination of the uncompensated spin density in exchange-biased CoO/(CoPt) multilayers. // *Phys. Rev. Lett.* 2003. Vol. 91. P. 267202. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.267202>
249. Sampaio L.C., Mougín A., Ferré J., et al. Probing interface magnetism in the exchange bias system using magnetic second-harmonic generation // *Europhys. Lett.* 2003. Vol. 63. P. 819–825
250. Morales R., Li Z.P., Olamit J., et al. Role of the antiferromagnetic bulk spin structure on exchange bias // *Phys. Rev. Lett.* 2009. Vol. 102, № March. P. 1–4. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.097201>
251. Leung C., Blamire M. Interaction between exchange-bias systems in Ni₈₀Fe₂₀/Fe₅₀Mn₅₀/Co trilayers // *Phys. Rev. B*. 2005. Vol. 72, № August. P. 1–7. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.72.054429>
252. Miltényi P., Gierlings M., Keller J., et al. Diluted Antiferromagnets in Exchange Bias: Proof of the Domain State Model // *Phys. Rev. Lett.* 2000. Vol. 84. P. 4224–4227. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.4224>
253. Nogués J., Stepanow S., Bollero A., et al. Simultaneous in-plane and out-of-plane exchange bias using a single antiferromagnetic layer resolved by x-ray magnetic circular dichroism // *Appl. Phys. Lett.* 2009. Vol. 95. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3232213>
254. Grimsditch M., Hoffmann a., Vavassori P., et al. Exchange-Induced Anisotropies at Ferromagnetic-Antiferromagnetic Interfaces above and below the Néel Temperature // *Phys. Rev. Lett.* 2003. Vol. 90, № 25. P. 25–28. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.257201>
255. Frey N., Srinath S., Srikanth H., et al. Magnetic anisotropy in epitaxial CrO₂ and CrO₂/Cr₂O₃ bilayer thin films // *Phys. Rev. B*. 2006. Vol. 74. P. 1–8. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.74.024420>
256. Camarero J., Pennec Y., Vogel J., et al. Field dependent exchange coupling in NiO/Co bilayers // *Phys. Rev. B*. 2003. Vol. 67. P. 1–4. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.67.020413>
257. Camarero J., Miguel J., Goedkoop J.B., et al. Magnetization reversal, asymmetry, and role of uncompensated spins in perpendicular exchange coupled systems // *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 89, № 2006. P. 1–4. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2402882>
258. Sort J., Garcia F., Auffret S., et al. Using exchange bias to extend the temperature range of square loop behavior in [PtCo] multilayers with perpendicular anisotropy // *Appl. Phys. Lett.* 2005. Vol. 87, № 2005. P. 1–3. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2139840>
259. Sort J., Baltz V., Garcia F., et al. Tailoring perpendicular exchange bias in [Pt/Co]-IrMn multilayers // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2005. Vol. 71. P. 1–7. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.71.054411>

260. Nogués J., Skumryev V., Sort J., et al. Shell-driven magnetic stability in core-shell nanoparticles // *Phys. Rev. Lett.* 2006. Vol. 97, № October. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.157203>
261. Yuan S.J., Xu K., Yu L.M., et al. Coercivity and squareness enhancement in ball-milled FeCo-MnO nanocomposites // *J. Magn. Magn. Mater.* 2007. Vol. 314. P. 100–104. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.02.194>
262. Baibich M.N., Broto J.M., Fert A., et al. Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices // *Phys. Rev. Lett.* 1988. Vol. 61, № 001. P. 2472–2475. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.61.2472>
263. Grünberg P. Nobel Lecture: From spin waves to giant magnetoresistance and beyond // *Rev. Mod. Phys.* 2008. Vol. 80, № 4. P. 1531–1540. <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.80.1531>
264. Ramirez a P. Colossal magnetoresistance // *J. Phys. Condens. Matter.* 1999. Vol. 9. P. 8171–8199. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/9/39/005>
265. Coehoorn R. *Magnetoelectronic Materials and Devices. Giant magnetoresistance and magnetic interactions in exchange-biased spin-valves. Lecture Notes. Technische Universiteit Eindhoven (2003), 2003*
266. Lee Y.M., Hayakawa J., Ikeda S., et al. Effect of electrode composition on the tunnel magnetoresistance of pseudo-spin-valve magnetic tunnel junction with a MgO tunnel barrier // *Appl. Phys. Lett.* 2007. Vol. 90, № 2007. P. 12–15. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2742576>
267. Slonczewski J.C. Current-driven excitation of magnetic multilayers // *J. Magn. Magn. Mater.* 1996. Vol. 159, № 96. P. L1–L7. [http://dx.doi.org/10.1016/0304-8853\(96\)00062-5](http://dx.doi.org/10.1016/0304-8853(96)00062-5)
268. Berger L. Emission of spin waves by a magnetic multilayer traversed by current // *Phys. Rev. B.* 1996. Vol. 54, № 13. P. 9353–9358
269. Tsoi M., Jansen a., Bass J., et al. Excitation of a Magnetic Multilayer by an Electric Current // *Phys. Rev. Lett.* 1998. Vol. 80. P. 4281–4284. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.4281>
270. Piramanayagam S.N., Pock C.K., Lu L., et al. Grain size reduction in CoCrPt:SiO₂ perpendicular recording media with oxide-based intermediate layers // *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 89, № 16. P. 162504. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2362643>
271. Sbiaa R., Piramanayagam S.N. Patterned media towards Nano-bit magnetic recording: fabrication and challenges. // *Recent Pat. Nanotechnol.* 2007. Vol. 1, № 1. P. 29–40
272. McCray W.P. MBE deserves a place in the history books. // *Nat. Nanotechnol.* 2007. Vol. 2. P. 259–261. <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2007.121>
273. Shchukin V., Bimberg D. Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces // *Reviews of Modern Physics.* 1999. Vol. 71. P. 1125–1171. <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.71.1125>
274. Stangl J., Holý V., Bauer G. Structural properties of self-organized semiconductor nanostructures // *Reviews of Modern Physics.* 2004. Vol. 76. P. 725–783. <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.76.725>
275. Robertson J. *Comprehensive Semiconductor Science and Technology // Comprehensive Semiconductor Science and Technology.* 2011. 132-176 p. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-44-453153-7.00120-6>
276. Sauerbrey G. Verwendung von Schwingquarzen zur Wagung dünner Schichten und zur Mikrowagung // *Zeitschrift für Physik.* 1959. Vol. 155. P. 206–222. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01337937>
277. Braun W. *Applied RHEED: Reflection High-energy Electron Diffraction During Crystal Growth /Wolfgang Braun.* Springer, 1999
278. Ichimiya A., Cohen P.I. *Reflection High-Energy Electron Diffraction.* Cambridge University Press, 2004
279. Mahan J.E. A review of the geometrical fundamentals of reflection high-energy electron diffraction with application to silicon surfaces // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films.* 1990. Vol. 8. P. 3692. <http://dx.doi.org/10.1116/1.576481>
280. Abukawa T., Yamazaki T., Yajima K., et al. Weissenberg reflection high-energy electron diffraction for surface crystallography // *Phys. Rev. Lett.* 2006. Vol. 97. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.245502>
281. Abukawa T., Sato S., Matsuoka Y. Characterization of epitaxial MgO growth on Si(001) surface // *Surf. Sci. Elsevier B.V.*, 2010. Vol. 604, № 19-20. P. 1614–1618. <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2010.06.003>
282. Gao C., Schönherr H.P., Brandt O. Reflection high-energy electron diffraction φ scans for in situ monitoring the heteroepitaxial growth of Fe on GaN(0001) by molecular beam epitaxy // *Appl. Phys. Lett.* 2010. Vol. 97. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3467136>
283. Hattori K., Oi H., Tanaka K., et al. Three-dimensional reciprocal-lattice analysis using azimuth-scan reflection high-energy electron diffraction: Determination of complex crystal orientations of Al grains on Si(111) surface // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2012. Vol. 51. <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.51.055801>

284. Someta M., Maetani K., Hattori K., et al. Phase discrimination of iron-silicides on Si(0 0 1) surfaces by three-dimensional reciprocal-lattice mapping // *Surf. Sci.* Elsevier B.V., 2010. Vol. 604, № 1. P. 21–26. <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2009.10.010>
285. Ishizaka A., Shiraki Y. Low Temperature Surface Cleaning of Silicon and its Application to Silicon MBE // *J. Electrochem. Soc.* 1986. Vol. 133. P. 666–671. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1149/1.2108651>
286. Kern W., Soc J.E. The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology // *J. Electrochem. Soc.* 1990. Vol. 137, № 6. P. 1887–1892. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2086825>
287. Robinson I.K., Tweet D.J. Surface X-ray diffraction // *Reports on Progress in Physics.* 1999. Vol. 55. P. 599–651. <http://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/55/5/002>
288. Robinson I.K. Crystal truncation rods and surface roughness // *Phys. Rev. B.* 1986. Vol. 33. P. 3830–3836. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.33.3830>
289. Kashihara Y., Kimura S., Harada J. X-ray measurements of the crystal truncation rod scattering from cleavage surfaces of ionic crystals // *Surface Science Letters.* 1989. Vol. 214. P. A266. [http://dx.doi.org/10.1016/0167-2584\(89\)90951-1](http://dx.doi.org/10.1016/0167-2584(89)90951-1)
290. Ferrer S., Alvarez J., Lundgren E., et al. Surface x-ray diffraction from Co/Pt(111) ultrathin films and alloys: Structure and magnetism // *Physical Review B.* 1997. Vol. 56. P. 9848–9857. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.56.9848>
291. Rueda D.R., Martín-Fabiani I., Soccio M., et al. Grazing-incidence small-angle X-ray scattering of soft and hard nanofabricated gratings // *J. Appl. Crystallogr.* 2012. Vol. 45, № 5. P. 1038–1045. <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889812030415>
292. Lazzari R. IsGISAXS: A program for grazing-incidence small-angle X-ray scattering analysis of supported islands // *J. Appl. Crystallogr.* 2002. Vol. 35. P. 406–421. <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889802006088>
293. Parratt L.G. Surface studies of solids by total reflection of x-rays // *Phys. Rev.* 1954. Vol. 95. P. 359–369. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.95.359>
294. Björck M., Andersson G. GenX: An extensible X-ray reflectivity refinement program utilizing differential evolution // *J. Appl. Crystallogr.* 2007. Vol. 40. P. 1174–1178. <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889807045086>
295. Bailey P., Noakes T.C., Baddeley C., et al. Monolayer resolution in medium energy ion scattering // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 2001. Vol. 183. P. 62–72. [http://dx.doi.org/10.1016/S0168-583X\(01\)00384-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0168-583X(01)00384-6)
296. Teixeira J.M., Lusche R., Ventura J., et al. Versatile, high sensitivity, and automatized angular dependent vectorial Kerr magnetometer for the analysis of nanostructured materials // *Rev. Sci. Instrum.* 2011. Vol. 82. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3579497>
297. Jiménez E., Mikuszeit N., Cuñado J.L.F., et al. Vectorial Kerr magnetometer for simultaneous and quantitative measurements of the in-plane magnetization components // *Rev. Sci. Instrum.* 2014. Vol. 85. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4871098>
298. Kuschel T., Bardenhagen H., Wilkens H., et al. Vectorial magnetometry using magneto-optic Kerr effect including first- and second-order contributions for thin ferromagnetic films // *Journal of Physics D: Applied Physics.* 2011. Vol. 44. P. 265003. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/44/26/265003>
299. Erskine J.L., Stern E. a. Magneto-optic kerr effects in gadolinium // *Phys. Rev. B.* 1973. Vol. 8, № 3. P. 1239–1255. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.8.1239>
300. Thompson A. X-ray data booklet // *Berkeley Nat Lab.* 2001. Vol. 8. P. 1125. <http://dx.doi.org/10.1107/S090904950100807X>
301. Finazzi M., de Groot F.M.F., Dias a.-M., et al. Direct Evidence of the Role of Hybridization in the X-Ray Magnetic Circular Dichroism of α -Ce // *Phys. Rev. Lett.* 1995. Vol. 75, № 25. P. 4654
302. Klose F., Schulte O., Rose F., et al. Interfaces of Ce/Fe and La/Fe multilayers probed by magnetic circular x-ray dichroism // *Phys. Rev. B.* 1994. Vol. 50, № 9. P. 6174–6183. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.50.6174>
303. Stavitski E., de Groot F.M.F. The CTM4XAS program for EELS and XAS spectral shape analysis of transition metal L edges // *Micron.* 2010. Vol. 41. P. 687–694. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micron.2010.06.005>
304. Thole B.T., Carra P., Sette F., et al. X-ray circular dichroism as a probe of orbital magnetization // *Phys. Rev. Lett.* 1992. Vol. 68. P. 1943–1946. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.68.1943>
305. Carra P., Thole B., Altarelli M., et al. X-ray circular dichroism and local magnetic fields // *Physical Review Letters.* 1993. Vol. 70, № 5. P. 694–697. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.70.694>
306. Van der Laan G. Hitchhiker's guide to multiplet calculations // *Lect. Notes Phys.* 2006. Vol. 697. P. 143–199. http://dx.doi.org/10.1007/3-540-33242-1_7

307. Lee J., Lauhoff G., Fermon C., et al. A direct test of x-ray magnetic circular dichroism sum rules for strained Ni films using polarized neutron reflection // *J. Phys. Condens. Matter*. 1999. Vol. 9. P. L137–L143. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/9/9/005>
308. Legros M., Cramer S.P., Di V., et al. X-ray Magnetic Circular Dichroism Sum Rule Analysis of the Blue Copper Site in Plastocyanin. A Probe of Orbital and Spin Angular Momentum // *J. Phys. Chem. B*. 1998. Vol. 5647, № 98. P. 8347–8349. <http://dx.doi.org/Doi 10.1021/Jp982106a>
309. Piamonteze C., Miedema P., De Groot F.M.F. Accuracy of the spin sum rule in XMCD for the transition-metal L edges from manganese to copper // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2009. Vol. 80. P. 1–12. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.80.184410>
310. Goering E., Fuss A., Weber W., et al. Element specific x-ray magnetic circular dichroism magnetization curves using total electron yield // *J. Appl. Phys.* 2000. Vol. 88, № 10. P. 5920–5923. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1308095>
311. Tonnerre J.M., Seve L., Barbara-Dechelette A., et al. Soft x-ray resonant magnetic scattering study of thin films and multilayers // *J. Appl. Phys.* 1998. Vol. 83, № 11. P. 6293–6295. <http://dx.doi.org/10.1063/1.367837>
312. Foner S. Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer // *Rev. Sci. Instrum.* 1959. Vol. 30, № 7. P. 548. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1716679>
313. Diaz-Castanon S., Faloh-Gandarilla J.C., Munoz-Sandoval E., et al. Vibration sample magnetometry, a good tool for the study of nanomagnetic inclusions // *Superlattices Microstruct.* 2008. Vol. 43, № 5-6. P. 482–486. <http://dx.doi.org/10.1016/j.spmi.2007.07.005>
314. Dubrovskii V.G., Cirilin G.E., Musikhin Y.G., et al. Effect of growth kinetics on the structural and optical properties of quantum dot ensembles // *J. Cryst. Growth*. 2004. Vol. 267, № 1-2. P. 47–59. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.03.055>
315. Heim K.R., Coyle S.T., Hembree G.G., et al. Growth of nanometer-size metallic particles on CaF₂(111) // *J. Appl. Phys.* 1996. Vol. 80. P. 1161. <http://dx.doi.org/10.1063/1.362854>
316. Dubrovskii V.G. Kinetically controlled engineering of quantum dot arrays // *Phys. Status Solidi*. 2003. Vol. 238, № 2. P. R1–R4. <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.200309003>
317. Dubrovskii V., Cirilin G., Ustinov V. Kinetics of the initial stage of coherent island formation in heteroepitaxial systems // *Physical Review B*. 2003. Vol. 68, № 7. P. R1–R4. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.68.075409>
318. Dubrovskii V.G., Nazarenko M. V. Nucleation theory beyond the deterministic limit. I. the nucleation stage // *J. Chem. Phys.* 2010. Vol. 132, № 11. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3354118>
319. Зельдович Я.Б. К теории образования новой фазы. Кавитация. // *Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики*. 1942. Vol. 12, № 11/12. P. 525–538
320. Kuni F.M., Shchekin A.K., Grinin A.P. Theory of heterogeneous nucleation for vapor undergoing a gradual metastable state formation // *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*. 2001. Vol. 171, № 4. P. 345. <http://dx.doi.org/10.3367/UFNr.0171.200104a.0345>
321. Kukushkin S.A., Osipov A.V. Thin-film condensation processes // *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*. 1998. Vol. 168, № 10. P. 1083. <http://dx.doi.org/10.3367/UFNr.0168.199810b.1083>
322. Дубровский В.Г. Теория формирования эпитаксиальных наноструктур. Физматлит, 2009
323. Куни Ф.М. Физические основы теории фазовых превращений вещества // *Соросовский образовательный журнал*. 1996. Vol. 1. P. 108–112.
324. Yamamoto K., Iijima T., Kunishi T., et al. The growth forms of small Au particles grown on KBr and NaCl substrates having monatomic steps // *Journal of Crystal Growth*. 1989. Vol. 94, № 3. P. 629–634. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248\(89\)90085-7](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(89)90085-7)
325. Kovats Z., Rauscher M., Metzger H., et al. Residual strain in Ge pyramids on Si(111) investigated by x-ray crystal truncation rod scattering // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2000. Vol. 62, № 12. P. 8223–8231. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.62.8223>
326. Jak M.J.J., Konstapel C., van Kreuningen A., et al. The influence of substrate defects on the growth rate of palladium nanoparticles on a TiO₂(110) surface // *Surf. Sci.* 2001. Vol. 474, № 1-3. P. 28–36. [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028\(00\)00982-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028(00)00982-1)
327. Owen E.A., Jones D.M. Effect of Grain Size on the Crystal Structure of Cobalt // *Proceedings of the Physical Society. Section B*. 2002. Vol. 67, № 6. P. 456–466. <http://dx.doi.org/10.1088/0370-1301/67/6/302>
328. Jacob K.T., Hajra J.P. Measurement of Gibbs energies of formation of CoF₂ and MnF₂ using a new composite dispersed solid electrolyte // *Bull. Mater. Sci.* 1987. Vol. 9, № 1. P. 37–46. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02744391>
329. Choi J.M., Kim S., Schuller I.K., et al. Suppression of magnetic coercivity in thin Ni films near the percolation

- threshold // *J. Magn. Magn. Mater.* 1999. Vol. 191, № 1-2. P. 54–60. [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853\(98\)00336-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853(98)00336-9)
330. Kiwi M., Mejía-López J., Schuller I.K., et al. Percolation and magnetism: interplay and relevance // *J. Magn. Magn. Mater.* 2001. Vol. 226-230. P. 626–629. [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853\(01\)00022-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853(01)00022-1)
331. Kechrakos D., Trohidou K.N. Competition between dipolar and exchange interparticle interactions in magnetic nanoparticle films // *J. Magn. Magn. Mater.* 2003. Vol. 262. P. 107–110. [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853\(03\)00029-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853(03)00029-5)
332. Kalska B., Paggel J.J., Fumagalli P., et al. Magneto-optics of thin magnetic films composed of Co nanoparticles // *J. Appl. Phys.* 2002. Vol. 92, № 12. P. 7481–7485. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1521520>
333. Kalska B., Schwinge K., Paggel J., et al. Substrate dependence of the magneto-optic properties of Co nanoparticles // *Journal of Applied Physics*. 2005. Vol. 98, № 4. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2006970>
334. Henkel O. Remanenzverhalten und Wechselwirkungen in hartmagnetischen Teilchenkollektiven // *Phys. Status Solidi B*. 1964. Vol. 7, № 3. P. 919–929. <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.19640070320>
335. García-Otero J., Porto M., Rivas J. Henkel plots of single-domain ferromagnetic particles // *J. Appl. Phys.* 2000. Vol. 87, № 10. P. 7376. <http://dx.doi.org/10.1063/1.372996>
336. Thamm S., Hesse J. A simple plot indicating interactions between single-domain particles // *J. Magn. Magn. Mater.* 1996. Vol. 154, № 2. P. 254–262. [http://dx.doi.org/10.1016/0304-8853\(95\)00585-4](http://dx.doi.org/10.1016/0304-8853(95)00585-4)
337. Thamm S., Hesse J. The remanence of a Stoner–Wohlfarth particle ensemble as a function of the demagnetisation process // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1998. Vol. 184, № 2. P. 245–255. [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853\(97\)01135-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853(97)01135-9)
338. Krichevtsov B.B., Kaveev A.K., Balanov A., et al. Magnetic and magneto-optical properties of epitaxial cobalt films grown on a corrugated CaF₂/Si surface // *Physics of the Solid State*. 2007. Vol. 49, № 8. P. 1481–1491. <http://dx.doi.org/10.1134/S1063783407080148>
339. Кондорский Е.И. О гистерезисе ферромагнетиков // *Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики*. 1940. Vol. 10. P. 420
340. Reich S., Shtrikman S., Treves D. Angular variation of coercivity in orthoferrite single crystals // *J. Appl. Phys.* 1965. Vol. 36, № 1. P. 140–141. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1713860>
341. Yang F.Y., Chien C.L., Ferrari E.F., et al. Uniaxial anisotropy and switching behavior in epitaxial CrO₂ films // *Appl. Phys. Lett.* 2000. Vol. 77, № 2. P. 286. <http://dx.doi.org/10.1063/1.126952>
342. Liu Z.Y., Adenwalla S. Angular dependence of magnetization reversal process in patterned Co thin films // *IEEE Trans. Magn.* 2003. Vol. 39, № 4 II. P. 2074–2077. <http://dx.doi.org/10.1109/TMAG.2003.814290>
343. Binek C., Hochstrat a, Kleemann W. Exchange bias in a generalized Meiklejohn – Bean approach. 2001. Vol. 234. P. 353–358
344. Krivorotov I., Leighton C., Nogués J., et al. Relation between exchange anisotropy and magnetization reversal asymmetry in Fe/MnF₂ bilayers // *Physical Review B*. 2002. Vol. 65. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.65.100402>
345. Lund M., Macedo W., Liu K., et al. Effect of anisotropy on the critical antiferromagnet thickness in exchange-biased bilayers // *Physical Review B*. 2002. Vol. 66, № 5. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.66.054422>
346. Hug H.J., Schmid I., Kappenberger P., et al. The role of uncompensated spins in exchange biasing // *INTERMAG 2006 - IEEE Int. Magn. Conf.* 2006. P. 581. <http://dx.doi.org/10.1109/INTMAG.2006.376305>
347. Gökemeijer N., Penn R., Veblen D., et al. Exchange coupling in epitaxial CoO/NiFe bilayers with compensated and uncompensated interfacial spin structures // *Physical Review B*. 2001. Vol. 63. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.63.174422>
348. Frazer B.H., Gilbert B., Sonderegger B.R., et al. The probing depth of total electron yield in the sub-keV range: TEY-XAS and X-PEEM // *Surf. Sci.* 2003. Vol. 537, № 1-3. P. 161–167. [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028\(03\)00613-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028(03)00613-7)
349. Groot F. De. Multiplet effects in X-ray spectroscopy // *Coord. Chem. Rev.* 2005. Vol. 249, № 1-2. P. 31–63. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2004.03.018>
350. De Groot F.M.F., Fuggle J.C., Thole B.T., et al. 2p x-ray absorption of 3d transition-metal compounds: An atomic multiplet description including the crystal field // *Phys. Rev. B*. 1990. Vol. 42, № 9. P. 5459–5468. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.42.5459>
351. Jiménez-Mier J., Ederer D.L., Schuler T. Chemical effects in the manganese 3s → 2p x-ray emission that follows resonant and nonresonant photon production of a 2p hole // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2004. Vol. 70, № 3. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.70.035216>
352. Garvie L.A.J., Craven A.J. High-resolution parallel electron energy-loss spectroscopy of Mn L_{2,3}-edges in inorganic manganese compounds // *Physics and Chemistry of Minerals*. 1994. Vol. 21, № 4. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00202132>

353. Waddington W.G. White lines in the L_{2,3} electron-energy-loss and x-ray absorption spectra of 3d transition metals // *Phys. Rev. B*. 1986. Vol. 34, № 3. P. 1467
354. Nakai S., Kawata A., Ohashi M., et al. Core-exciton absorption in the F K absorption spectra of 3d transition-metal fluorides // *Phys. Rev. B*. 1988. Vol. 37, № 18. P. 10895–10897. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.37.10895>
355. Pasquali L., Suturen S.M., Ulin V.P., et al. Calcium fluoride on Si(001): Adsorption mechanisms and epitaxial growth modes // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2005. Vol. 72, № 001. P. 1–15. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.72.045448>
356. Chen C., Idzerda Y., Lin H.-J., et al. Experimental Confirmation of the X-Ray Magnetic Circular Dichroism Sum Rules for Iron and Cobalt // *Physical Review Letters*. 1995. Vol. 75, № 1. P. 152–155. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.75.152>
357. Teramura Y., Tanaka A., Jo T. Effect of Coulomb Interaction on the X-Ray Magnetic Circular Dichroism Spin Sum Rule in 3 d Transition Elements // *Journal of the Physics Society Japan*. 1996. Vol. 65, № 4. P. 1053–1055. <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.65.1053>
358. Nakajima R., Stöhr J., Idzerda Y. Electron-yield saturation effects in L-edge x-ray magnetic circular dichroism spectra of Fe, Co, and Ni // *Physical Review B*. 1999. Vol. 59, № 9. P. 6421–6429. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.59.6421>
359. Kleibert A., Senz V., Bansmann J., et al. Thickness dependence and magnetocrystalline anisotropy of the x-ray transverse magneto-optical Kerr effect at the Co2p edges of ultrathin Co films on W(110) // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2005. Vol. 72, № 14. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.72.144404>
360. Henke B.L., Gullikson E.M., Davis J.C. X-Ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission, and Reflection at E = 50–30,000 eV, Z = 1–92 // *At. Data Nucl. Data Tables*. 1993. Vol. 54, № 2. P. 181–342. <http://dx.doi.org/10.1006/adnd.1993.1013>
361. Rader O., Gudat W., Schmitz D., et al. Magnetic circular x-ray dichroism of submonolayer Mn on Fe(100) // *Physical Review B*. 1997. Vol. 56, № 9. P. 5053–5056. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.56.5053>
362. Stor J., Siegmann H.C. 13. Surfaces and Interfaces of Ferromagnetic Metals // *Magnetism: From Fundamentals to Nanoscale Dynamics*. Springer, 2006. 587–635 p.
363. Kools J.C.S., Rijks T.G.S.M., De Veirman A.E.M., et al. On the ferromagnetic interlayer coupling in exchange-biased spin-valve multilayers // *IEEE Trans. Magn.* 1995. Vol. 31. P. 3918–3920. <http://dx.doi.org/10.1109/20.489816>
364. Hubert A., Schäfer R. *Magnetic Domains*. Springer, 1970. Vol. 40. P. 109. <http://dx.doi.org/10.1049/sqj.1970.0020>
365. Chen C.T., Sette F., Ma Y., et al. Soft-x-ray magnetic circular dichroism at the L_{2,3} edges of nickel // *Phys. Rev. B*. 1990. Vol. 42, № 11. P. 7262–7265. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.42.7262>
366. Anderson P.W. New approach to the theory of superexchange interactions // *Phys. Rev.* 1959. Vol. 115, № 1. P. 2–13. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.115.2>
367. Soriano L., Sánchez-Agudo M., Mossaneck R.J.O., et al. Interface effects in the electronic structure of TiO₂ deposited on MgO, Al₂O₃ and SiO₂ substrates // *Surf. Sci.* 2011. Vol. 605, № 5–6. P. 539–544. <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2010.12.013>
368. Lederman D., Nogués J., Schuller I. Exchange anisotropy and the antiferromagnetic surface order parameter // *Physical Review B*. 1997. Vol. 56, № 5. P. 2332–2335. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.56.2332>
369. Nizhankovskii V.I., Khar a I., Zaleski a J. Spontaneous surface magnetisation of single crystal MnF₂ in the antiferromagnetic state // *Eur. Phys. J. B - Condens. Matter Complex Syst.* 1999. Vol. 766. P. 761–766. <http://dx.doi.org/10.1007/s100510050906>