

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. А.Ф. ИОФФЕ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

Кавеев Андрей Камильевич

**Синтез и структурно-стимулированные особенности эпитаксиальных
гибридных магнитных наносистем**

1.3.11 Физика полупроводников

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Санкт-Петербург 2022

Оглавление

Введение	6
Возникновение и развитие спинтроники.....	6
Эффекты и направления спинтроники.....	10
Спинтроника топологических изоляторов.....	12
Актуальность темы и степень ее разработанности.....	14
Цели и задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость научной работы. Методология и методы исследования.....	27
Основные положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробация результатов, личный вклад, список работ, содержание глав.....	37
Глава 1. Раскрытие энергетической щели в области точки Дирака топологических поверхностных состояний BiSbTeSe₂, индуцированное ферромагнитным переупорядочением поверхности	51
1.1. Раскрытие энергетической щели в спектре топологических состояний BiSbTeSe ₂ , вызванное осаждением Co.....	51
1.2. Раскрытие энергетической щели в спектре топологических состояний BiSbTeSe ₂ , вызванное осаждением Mn.....	56
1.3. Исследование кристаллической структуры модифицированного приповерхностного слоя BiSbTeSe ₂ при осаждении Co.....	59
1.4. Расчет электронной структуры топологических изоляторов, легированных кобальтом.....	62
1.5. Измерение намагниченности системы Co- BiSbTeSe ₂	64
1.6. Выводы.....	70
Глава 2. Технология получения и электронные свойства тонких пленок топологического изолятора Pb_{1-x}Sn_xTe на Si(111)	72
2.1. Структурные свойства эпитаксиальных пленок Pb _{1-x} Sn _x Te/Si(111) без использования промежуточного подслоя.....	73

2.2. Структурные и электрические свойства буферных эпитаксиальных пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe/Si(111)$ с использованием промежуточного флюоритового подслоя.....	79
2.3. Электронные свойства гомоэпитаксиального поверхностного слоя $Pb_{1-y}Sn_yTe$ с повышенным значением $y \geq 0.3-0.4$	86
2.4. Выводы.....	92

Глава 3. Структурные и транспортные свойства гибридных систем металл-топологический изолятор.....94

3.1. Структурные свойства металлических ферромагнитных эпитаксиальных слоев на поверхности топологического изолятора $Pb_{1-x}Sn_xTe$	94
3.2. Эффект ГМС в системе $Co - Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x=0.31-0.34$) – $CoFe(B)$	97
3.3. Кристаллическая структура кобальт-содержащих эпитаксиальных металлических покрытий на поверхности топологических изоляторов Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 и соединения $BiTeI$	104
3.4. Поведение намагниченности и определение магнитных моментов кобальт-содержащих эпитаксиальных металлических покрытий на поверхности топологических изоляторов Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3	110
3.5. Выводы.....	117

Глава 4. Формирование топологических поверхностных состояний путем локальной структурной модификации поверхности $BiTeI(0001)$119

4.1. Перестроение кристаллической структуры поверхностного слоя $BiTeI$ при термическом отжиге.....	120
4.2. Изменение стехиометрического состава поверхностного слоя $BiTeI$ при термическом отжиге	123
4.3. Изменение зонной структуры поверхностного слоя $BiTeI$ при термическом отжиге.....	126
4.4. Выводы.....	131

Глава 5. Рост, структурные и магнитные свойства гибридных эпитаксиальных систем на основе 3d-металлов и оксидов магния и железа.....132

5.1. Структурное упорядочение в оксидной системе CoFeB/MgO.....	132
5.1.1. Кристаллическая структура системы CoFeB/MgO(001) и CoFeB/MgO(111)/GaN(0001)....	132
5.1.2. Магнитные свойства системы CoFeB/MgO(001).....	139
5.2. Структурное упорядочение в системах 3d-металл / оксид железа.....	146
5.2.1. Структурные исследования эпитаксиальной границы раздела системы CoFeB/Fe ₃ O ₄ (001).....	147
5.2.2. Структурные исследования эпитаксиальной границы раздела систем на основе металлического Co и Ni на семействе оксидов железа	154
5.2.3. Связь структурной трансформации и химического состояния 3d-металлов при осаждении на оксиды железа.....	159
5.3. Выводы.....	163
Глава 6. Структурные и магнитные свойства эпитаксиальных пленок ферритов	165
6.1. Структурные свойства системы YIG/GaN.....	165
6.2. Магнитные свойства системы YIG/GaN.....	168
6.3. Шпинель NiFe ₂ O ₄ в оксидной спинтронике: процессы роста, структура и магнитные свойства эпитаксиальных слоев.....	172
6.3.1. Оптимизация процессов формирования наноразмерных слоев NFO.....	174
6.3.2. Результаты анализа кристаллической структуры NFO/STO дифракционными методами...	177
6.3.3. Выявление типа шпинели в оптимизированных тонких пленках NFO/STO(001).....	182
6.3.4. Статические магнитные свойства и особенности процессов перемангничивания в гетероструктурах NFO/ STO (001) до и после отжига, а также в слоях NFO/MgO(001)	190
6.3.5. Динамические магнитные свойства наноразмерных слоев NFO/STO(001). Результаты измерений ФМР и распространения спиновых волн.....	196
6.4. Многослойные гетероструктуры со слоями шпинелей.....	201

6.5. Система MAO/STO: структурные и люминесцентные свойства при легировании хромом...	206
6.6. Выводы.....	213
Глава 7. Эпитаксиальная стабилизация метастабильных структурных модификаций в тонких пленках фторидов на кремнии	215
7.1. Необходимость использования буферного слоя CaF ₂ при эпитаксии фторидов.....	215
7.2. Изучение процессов роста и свойств эпитаксиальных слоев MnF ₂ на Si.....	218
7.2.1. Эффект гетероэпитаксиальной стабилизации ромбической кристаллической модификации типа α-PbO ₂ фторида марганца на гофрированной поверхности CaF ₂ (110).....	218
7.2.2. Эффект гетероэпитаксиальной стабилизации ромбической кристаллической модификации типа α-PbO ₂ фторида марганца на планарной поверхности CaF ₂ (001).....	224
7.2.3. Особенности роста толстых слоев MnF ₂ на поверхности CaF ₂ (111).....	226
7.2.4. Формирование флюоритоподобного окружения на начальных стадиях роста фторида марганца на поверхности CaF ₂ (111)	229
7.2.5. Фотолюминесценция ромбической модификации фторида марганца.....	236
7.2.6. Определение температуры Нееля ромбической модификации MnF ₂ путем измерений дифракции нейтронов и анализа температурной зависимости постоянных решетки.....	242
7.3. Изучение процессов роста и свойств эпитаксиальных слоев ZnF ₂ на Si.....	245
7.3.1. Эффект гетероэпитаксиальной стабилизации ромбической кристаллической модификации типа α-PbO ₂ фторида цинка на гофрированной поверхности CaF ₂ (110).....	245
7.3.2. Полиморфизм ZnF ₂ при выращивании на поверхности CaF ₂ (001) и CaF ₂ (111).....	250
7.3.3. Фотолюминесценция ZnF ₂ и конверсия в полупроводник при легировании Sm	256
7.4. Процессы эпитаксиального роста и свойства наноструктур кобальта на CaF ₂ /Si.....	260
7.4.1. Структурные и электронные свойства гетероструктур Co/CaF ₂ /Si и Co/MnF ₂ / CaF ₂ /Si.....	261
7.4.2. Магнитные свойства гетероструктур Co/CaF ₂ /Si	267
7.5. Выводы.....	270
Заключение.....	273
Список литературы.....	280

Введение

Возникновение и развитие спинтроники

Спинтроника («СПИН Транспортная электрОНИКА»), также известная как магнетоэлектроника, представляет собой относительно молодое направление физики и технологии, в котором изучаются физические явления, связанные с собственным спином электрона и связанным с ним магнитным моментом, в дополнение к заряду электрона, и возможность их применения в твердотельных устройствах. В спинтронике изучается спиновый транспорт в твердом теле, формирование, детектирование и манипуляция спин-поляризованными токами. Данное направление является областью квантовой физики, существующей на стыке оптоэлектроники, микроэлектроники и магнетизма. В обычных электронных устройствах используется перенос носителей электрического заряда, электронов и дырок, в полупроводниковых материалах, таких как кремний. Т. н. закон Мура гласит, что мощность микропроцессоров удваивается каждые 18 месяцев. При этом размер электронных устройств уменьшается, и в каждый чип помещается большее количество логических элементов. Закон Мура перестанет выполняться по мере того, как размер отдельных элементов приблизится к размеру атома, т.н. “конец кремниевой дорожной карты”. Это также является причиной, по которой при разработке новых электронных устройств исследователи стремились использовать помимо заряда электрона еще одну степень свободы - его спин.

Спинтроника возникла в результате исследований, сделанных в 1980-х годах, касающихся спин-зависимого электронного транспорта в твердотельных устройствах. Эти исследования включали в себя наблюдение инжекции спин-поляризованных электронов из ферромагнитного металла в нормальный металл (1985 г.) и открытие гигантского магнитосопротивления (ГМС) А. Фертом в 1988 г [1]. Исторические предпосылки к формированию спинтроники как отдельного направления физики можно проследить, вернувшись еще дальше, к экспериментам по туннелированию через интерфейс ферромагнетик/сверхпроводник, а также к первым экспериментам по магнитным туннельным переходам (МТП). Кроме того, в ФТИ им. А.Ф. Иоффе в 70-80-х гг проводились работы по оптической ориентации спинов электронов [2]. Началом использования полупроводников в спинтронике можно считать предложение теоретической концепции спинового полевого транзистора Даттой и Дасом в 1990 году [3]. Модель спинового транзистора представляет собой два ферромагнитных контакта, которые являются инжектором и

детектором спин-поляризованных электронов, и полупроводниковый канал между ними. Путем управления силой спин-орбитального взаимодействия (СОВ) в канале внешним электрическим полем (эффект Рашбы), можно управлять степенью поляризации электронов на инжекторе и детекторе, и, таким образом, управлять проводимостью транзистора. Создание спиновых транзисторов позволит рассчитывать на создание гибридного устройства, объединяющего в себе магнитное хранение информации, и ее электронное считывание [4]. Однако для этого требуется материал с сильным СОВ и существенной длиной спиновой диффузии.

Интегрированные магнитные и спинтронные устройства продемонстрировали большой потенциал применения в биомедицинских исследованиях. Также они нашли широкое применение при создании магниторезистивной памяти с произвольным доступом (Magnetic Random Access Memory, MRAM). В частности одно из первых практических применений устройств спинтроники было связано с разработкой компанией Motorola памяти MRAM первого поколения емкостью 256 Кбайт на основе одного магнитного туннельного перехода и одного транзистора с циклом чтения/записи менее 50 нс. В 1991 году к разработке подобных приборов подключилась компания IBM. В частности, был разработан прототип 16 Мбайт MRAM. В настоящее время считывающие головки НЖМД в большинстве ПК создаются на основе эффекта туннельного магнитосопротивления (ТМС).

К основным эффектом в области спинтроники относятся эффект туннельного магнитосопротивления, эффект гигантского магнитосопротивления и спин-вентильный эффект, а также торк-эффекты (Spin Transfer Torque и Spin Orbit Torque). Эффект ГМС был обнаружен в 1988 году в многослойных структурах Fe/Cr/Fe [5]. Этот эффект представляет собой изменение электрического сопротивления некоторых материалов при приложении внешнего магнитного поля. В 1991 году эффект ГМС был впервые обнаружен в спиновых вентилях на основе вертикальных гетероструктур на основе чередующихся слоев ФМ и немагнитных (НМ) материалов. При этом было обнаружено, что приложение магнитного поля к подобным многослойным структурам в определенных условиях приводит к значительному снижению электрического сопротивления. В мультислоях Fe/Cr и Co/Cu величина ГМС может быть выше 100% при низких температурах. Уменьшение сопротивления многослоек возникает, когда приложенное поле устанавливает магнитные моменты ферромагнитных слоев сонаправленно. В отсутствие же магнитного поля намагниченности ферромагнитных слоев антипараллельны. Для реализации эффекта ГМС в подобных периодических структурах необходимо, чтобы длина

спиновой диффузии в немагнитном подслое была не меньше его толщины, т.е. не меньше расстояния между ФМ слоями. Важным фактором бездиссипативного токопротекания является качество интерфейсов гетероструктуры ГМС. Основной причиной возникновения ГМС является спин-зависимое рассеяние электронов. Электрическое сопротивление возникает из-за рассеяния электронов внутри материала. В зависимости от направления намагниченности, однодоменный магнитный материал будет рассеивать электроны с разными направлениями спинов по-разному. Когда магнитные слои в ГМС-структурах выровнены антипараллельно, сопротивление этих гетероструктур высокое, поскольку электроны со спином, условно, «вверх», не рассеянные в одном слое, могут быть рассеяны в другом. Когда намагниченности слоев сонаправлены, эти электроны уже не будут подвержены столь сильному рассеянию, независимо от того, через какой слой они проходят, и электрическое сопротивление структуры будет более низким.

Традиционным методом изучения спинового транспорта является применение спин-вентильных гетероструктур с ФМ контактами на их поверхности. Эти контакты необходимы для инъекции спин-поляризованных электронов в проводящий канал, например, полупроводник, и их детектирования. Полупроводниковый спин-вентиль (клапан) представляет собой трехслойную гетероструктуру ФМ-НМ-ФМ, т.е. состоит из немагнитного полупроводникового канала, на концах которого располагаются ферромагнитные контакты, являющиеся инжектором спин-поляризованных электронов и детектором. Намагниченность одного из магнитных слоев зафиксирована тем или иным способом, например за счет эффекта обменного смещения с антиферромагнетиком. Благодаря эффекту обменного смещения, на антиферромагнитном подслое возможен пиннинг (“закрепление”, pinning) вектора намагниченности одного из ферромагнитных контактов из пары в ГМС – гетероструктуре, за счет эффекта близости с антиферромагнитной подложкой. Если коэрцитивные силы двух ферромагнитных электродов разные, то их можно переключать друг относительно друга и без пиннинга, однако это менее энергетически выгодно. Благодаря пиннингу, переключение вектора намагниченности второго контакта возможно осуществлять в меньших приложенных магнитных полях. В то же время намагниченность второго магнитного слоя может меняться путем приложения относительно небольшого внешнего магнитного поля. При протекании тока через вентиль спин-поляризованные электроны инжектируются из ФМ в НМ слой. При этом происходит перенос не только электрического заряда, но и спина электронов в случае достаточной длины спиновой диффузии. Проявление эффекта ГМС либо данной его разновидности - спин-вентильного эффекта зависит от взаимной ориентации намагниченностей контакта-инжектора и контакта-детектора. При этом два

ферромагнитных слоя разделены тонкой (около 3 нм) немагнитной прослойкой, но достаточно толстой, чтобы исключить обменное взаимодействие. Таким образом, можно добиться параллельного или антипараллельного направлений намагниченностей, при этом электрическое сопротивление выше в антипараллельном случае. Устройство с пиннингом одной из намагниченностей традиционно и называют спиновым клапаном. Спиновый клапан на основе ГМС представляет собой наиболее полезную в промышленном отношении конфигурацию и используется в головках жестких дисков. Ряд прикладных работ в области ГМС был сделан S. Parkin в исследовательском центре компании IBM в 90-х гг. В этом центре и были разработаны комбинированные гетероструктуры, содержащие антиферромагнитный слой для пиннинга намагниченности одного из ферромагнитных слоев - спиновые клапаны. Ключевым элементом в гетероструктурах для ГМС является прослойка из немагнитного металла. Магнитные материалы имеют тенденцию к выравниванию намагниченностей в одном и том же направлении. Поэтому, если немагнитная прослойка слишком тонкая, изменение ориентации намагниченности одного из магнитных слоев может привести к тому, что намагниченность другого магнитного слоя выровняется в том же направлении в силу эффектов близости. Для предотвращения этого и нужен пиннинг одного из слоев на антиферромагнитной подложке.

Полупроводники, как правило, обладают большой длиной спиновой диффузии, что благоприятствует их использованию в качестве материалов для канала. Однако для управления спин-поляризованными электронами необходимы полупроводниковые материалы, обладающие сильным спин-орбитальным взаимодействием. В качестве подобных материалов для создания канала крайне привлекательным является использование топологических изоляторов (ТИ), поскольку ток, протекающий по их поверхности, поляризован по спину в направлении, перпендикулярном направлению токопротекания. Поиск и детектирование такого спин-поляризованного тока представляет собой важнейшую цель изучения ТИ с точки зрения их применения в спинтронике.

Эффект ТМС представляет собой магниторезистивный эффект, возникающий в магнитных туннельных переходах. МТП – планарная трехслойная наногетероструктура, состоящая из двух слоев ферромагнетиков, разделенных тонкой диэлектрической прослойкой. Если диэлектрическая прослойка достаточно тонкая (обычно несколько нанометров), то электроны могут туннелировать из одного ферромагнетика в другой. Эффект ТМС впервые был открыт в 1975 г. М. Жюльером (Университет Ренна, Франция) в гетероструктурах Fe/GeO/Co при температурах 4.2 К. Этот

эффект является строго квантово-механическим. МТП изготавливаются с применением эпитаксиальных технологий. Направления намагниченности ферромагнитных пленок могут переключаться индивидуально, внешним магнитным полем. При их параллельной ориентации электроны будут туннелировать через слой диэлектрика, в отличие от антипараллельной ориентации намагниченностей. Таким образом, МТП можно переключать между двумя состояниями, с низким и с высоким сопротивлением. Наибольшие величины эффекта, наблюдаемые на сегодняшний день, наблюдаются в случае применения диэлектрических прослоек из оксидов алюминия и магния, эти величины могут достигать нескольких тысяч процентов. В 2009 г эффекты до 600% при комнатной температуре и более 1100% при 4.2 К наблюдались в соединениях CoFeB/MgO/CoFeB.

Считывающие головки современных жестких дисков работают по принципу ТМС. МТП также является основой MRAM. Данный тип памяти позволяет хранить больше данных, получить доступ к этим данным быстрее и использовать меньше энергии, чем современные технологии памяти. В MRAM используется магнетизм, а не электрическая энергия для хранения данных. Это является более выгодным по сравнению с динамической оперативной памятью (DRAM), распространенным типом памяти, который требует непрерывной подачи электроэнергии и потому менее эффективен. В отличие от этого MRAM — энергонезависимая компьютерная память, запоминающие элементы которой представляют собой спиновые вентили. Направление намагниченности одного из двух ФМ контактов фиксировано (пиннинговано), направление намагниченности другого изменяется приложением внешнего поля. Чтение осуществляется путем измерения электрического сопротивления ячейки в зависимости от взаимной ориентации намагниченностей. Конкретная ячейка выбирается путем включения соответствующего транзистора, который переключает ток с линии питания через ячейку на землю. По сравнению с существующими технологиями памяти, MRAM быстрее, чем SRAM и FLASH, имеет более высокую плотность хранения и меньшую потребляемую мощность, чем DRAM.

Эффекты и направления спинтроники

Спин-трансферный торк-эффект (spin transfer torque, STT) — это эффект, при котором ориентацию намагниченности магнитного слоя в ТМС-гетероструктуре или спиновом вентиле можно менять с помощью спин-поляризованного тока. Обычно электрический ток не поляризован по спину. Однако при пропускании тока через толстый магнитный слой можно получить спин-

поляризованный ток. Если затем спин-поляризованный ток направить в другой магнитный слой, то импульс электронов, связанный с их спином, может менять ориентацию намагниченности этого второго слоя. Данный эффект наблюдается только в устройствах нанометрового масштаба и может быть использован для поворота намагниченности активных элементов в магнитной памяти со случайным доступом (STT-RAM). Данный вид памяти имеет преимущества в виде меньшей расходуемой энергии и лучшей масштабируемости по сравнению с обычной MRAM, в которой для поворота намагниченности активных элементов используются магнитные поля. Примером реализованной STT-RAM является ячейка памяти на 32 мегабита, продемонстрированная в совместной работе компании Хитачи и Университета Тохоку (Япония) в 2009 г. Похожим эффектом является спин-орбитальный торк-эффект (spin-orbit torque, SOT) в гетероструктурах на основе материалов с сильным спин-орбитальным взаимодействием (например, тяжелых металлов, топологических изоляторов и т.д.) и ферромагнитных металлов, при котором на направление намагниченности в ФМ влияет магнитное поле, возникающее в результате спин-орбитального взаимодействия.

Основные физические процессы спинтроники можно условно разделить на следующее: 1) Создание поляризации спина посредством магнитной или оптической инжекции; 2) Транспорт спин-поляризованных электронов через сверхпроводниковые или полупроводниковые интерфейсы; 3) Спиновая релаксация в полупроводниках и металлах. В мире интенсивно развивается разработка устройств на основе указанных процессов. В рамках этих разработок проводятся эксперименты по изучению распространения спиновых волн в магнитных слоях, фундаментальных процессов спинового транспорта на большие расстояния, валлейтроники (направление, связанное с изучением междолинного переноса заряда в 2D полупроводниках), оптической спиновой накачки и др. В целом развитие спинтроники направлено на создание и эффективное управление спиновыми токами.

Среди основных направлений в области спинтроники можно условно выделить следующие.

1. Спинтроника на основе металлов. Это направление в основном связано с исследованиями эффектов ГМС и ТМС, а также созданием устройств на их основе, таких, как MRAM. Также изучается спиновая инжекция из ФМ.

2. Полупроводниковая спинтроника. Данное направление рассматривает динамику спиновых и спин-поляризованных токов в немагнитных полупроводниковых материалах, процессы дальнейшей передачи спин-поляризованных токов в магнитные материалы. Сюда же можно отнести изучение процессов токопереноса и торк-эффектов в системах с сильным спин-орбитальным взаимодействием, таких, как топологические изоляторы, и в гибридных системах металл - топологический изолятор. Изучаются спин-зависимые оптические явления, например, эффект Франца-Келдыша в полупроводниковых системах. Отдельным пунктом является изучение магнитных полупроводников, которое также оказывает влияние на технологию MRAM.

3. Спинтроника диэлектрических структур. В данном случае рассматриваются свойства диэлектрических слоев и их влияние на общее поведение гибридных и ТМС-структур. В качестве диэлектриков могут выступать оксиды (“оксидная спинтроника”) или другие материалы. В частности, в настоящей диссертации изучались как оксидные слои (MgO , FeO_x , $NiFe_2O_4$), так и слои фторидов.

Спинтроника топологических изоляторов

Крайне важным направлением в полупроводниковой спинтронике является исследование топологических изоляторов как части гибридной системы ФМ-ТИ. Топологические изоляторы образуют новую квантовую фазу твердого тела, по свойствам отличную от металлов и полупроводников/изоляторов. В то время как электронные состояния в объеме имеют характерную для полупроводников и изоляторов запрещенную зону, поверхностные состояния имеют линейный бесщелевой закон дисперсии, образуя т.н. конус Дирака, подобный существующему в графене, и топологически защищены от рассеяния назад. Однако в отличие от спин-вырожденных состояний в графене, поверхностные состояния ТИ поляризованы по спину. Эти “металлоподобные” поверхностные состояния заселены безмассовыми фермионами Дирака, спин которых жестко связан с импульсом (т.н. spin-momentum locking). При этом направление спина лежит в плоскости поверхности ТИ и направлено под прямым углом к направлению импульса электронов на поверхностных состояниях. Ожидается, что топологические изоляторы создадут новые функциональные возможности во многих областях, связанных со спинтроникой, квантовыми информационными технологиями, высококоррелированными электронными системами, магнитными монополями и квантованной магнитоэлектрической связью. В классическом семействе ТИ на основе Bi_2Se_3 условно верхний (относительно поверхности) конус

Дирака имеет левостороннюю спиральность (направленность спинов). А наблюдаемая киральность спиновой текстуры поверхности указывает на поворот на 180° связанных векторов спина и импульса при движении химического потенциала через точку Дирака. Т.е. выше точки Дирака квазичастица, движущаяся в направлении $+x$, жестко связана с состоянием поляризации спина $-y$, тогда как ниже точки Дирака состояние квазичастицы, движущейся в направлении $+x$, жестко связано с состоянием поляризации спина $+y$. Жесткая связанность состояний спиновой поляризации с конкретными состояниями импульса открывают ряд новых возможностей для электрических манипуляций спином в устройствах спинтроники на основе ТИ. Теоретически было показано [6], что существование т.н. геликоидальной спиновой текстуры, описываемой уравнением Дирака, приводит к общему соотношению между плотностью тока заряда $\mathbf{j}(\mathbf{x})$ и спиновой плотностью $\mathbf{S}(\mathbf{x})$ на поверхности ТИ:

$$\mathbf{j}(\mathbf{x}) = v_f \mathbf{S}(\mathbf{x}) \times \hat{\mathbf{z}} \quad (0.1),$$

где $\hat{\mathbf{z}}$ – единичный вектор нормали к поверхности, v_f – скорость электронов на уровне Ферми. Такое простое соотношение приводит к ряду внутренне согласованных явлений спиновой и зарядовой динамики в ТИ и описывает упомянутый выше эффект spin-momentum locking. Помимо ТИ, существование рашбовских спин-расщепленных состояний в 2DEG также приводит к спиновой поляризации, но менее эффективно, чем жесткая связь спина и импульса в ТИ.

На основе контактов ТИ – ферромагнитный металл или ТИ – ферромагнитный изолятор возможно создание спин-вентильных систем. Неполяризованный ток электронов при протекании через топологические поверхностные состояния приобретает спиновую поляризацию [7]. Направление намагниченности ферромагнитного контакта относительно направления спиновой поляризации определяет поведение протекающего тока в силу эффекта жесткой связанности спина с импульсом в ТИ. При протекании тока между контактами направление спина сонаправлено либо антипараллельно направлению намагниченности контактов, в зависимости от направления протекающего тока, при этом величина тока существенно меняется.

Одной из критических проблем создания устройств на основе бинарных ТИ, таких, как Bi_2Se_3 , является высокая плотность объемных носителей в ТИ (более 10^{19} см^{-3}) и расположение уровня Ферми в объемной зоне проводимости. Высокая плотность объемных носителей создает параллельный канал объемной проводимости, который существенно подавляет вклад топологических поверхностных состояний. Вариантом решения данной проблемы является

создание тонких пленок ТИ, уменьшающих влияние объема, а также инженерия зонной структуры ТИ путем варьирования стехиометрического состава (создания тройных и четверных твердых растворов ТИ на базе Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 за счет введения замещающих атомов сурьмы и висмута), которая позволяет изменить положение уровня Ферми в объемной запрещенной зоне, выведя его выше точки Дирака. Перспективным является применение топологического кристаллического изолятора на базе соединения $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ с варьируемым стехиометрическим составом. Кроме того, осаждение ферромагнитного металла (Fe, NiFe, CoFeB, и т. д.) может вызывать дополнительный изгиб поверхностных зон топологических поверхностных состояний [8].

Актуальность темы и степень ее разработанности

Настоящая диссертационная работа объединяет ряд исследований по нескольким направлениям в области спинтроники, металлической, полупроводниковой и диэлектрической. Работа имеет преимущественно экспериментальный характер. Основной объединяющей идеей работы является синтез и исследование новых комбинаций материалов, обладающих полупроводниковыми и топологическими свойствами, что вносит существенный вклад в научно-технологическое развитие направления, находящегося на стыке физики магнетиков и полупроводников. В частности, в диссертации решена задача, связанная с демонстрацией возможности модификации поверхностного слоя материалов с сильным спин-орбитальным взаимодействием, позволяющей управлять топологическими свойствами материалов этого класса.

В части полупроводниковой спинтроники в работе проведены исследования гибридных систем ферромагнитный металл – топологический изолятор. Взаимное влияние топологических поверхностных состояний ТИ и намагниченности ФМ, нанесенного на поверхность ТИ, является перспективным в области разработки различных спинтронных устройств на основе магниторезистивных систем, спиновых полевых транзисторов (SpinFET) на основе ФМ, и спиновых батарей [9], создающих ЭДС в постоянном магнитном поле. Для создания спинового полевого транзистора необходимо эффективно инжектировать спин-поляризованные носители из ФМ контакта в топологические состояния ТИ и детектировать спиновый ток вторым ФМ контактом с отличным от первого контакта значением коэрцитивной силы. Возможность существенной спиновой инжекции продемонстрирована в магнитных полупроводниках [10], но ее практическая применимость ограничена из-за низкой T_c . Иной подход связан с инжекцией спин-поляризованных носителей из ФМ, например Fe и Co [11]. В качестве примера материала для

формирования полупроводникового канала можно привести узкозонный полупроводник InSb, для которого длина спиновой диффузии L_s составляет около 25 мкм [12]. Также материалом для создания канала в спиновом транзисторе может быть использовано соединение $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Это узкозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны, зависящей от состава [13]. Ее величина уменьшается до 0 эВ при $x \sim 0.25-0.3$ с переходом в графеноподобное состояние. При $x > 0.25-0.3$ вследствие сильного СОВ происходит инверсия объемных зон с формированием фазы топологического кристаллического изолятора (ТКИ). К сожалению, у всех ТИ, в том числе и у $Pb_{1-x}Sn_xTe$, достаточно высокая объемная проводимость. Уменьшение объемной проводимости в данном случае отчасти возможно путем легирования $Pb_{1-x}Sn_xTe$ индием [14]. Другим способом является впервые рассмотренный в Гл. 4 вариант создания гомоэпитаксиальной структуры на базе $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с переменной проводимостью по объему. Материал $Pb_{1-x}Sn_xTe$ перспективен с точки зрения создания спинового транзистора, однако спиновый транспорт в данном материале ранее не исследовался. В настоящей диссертации сделан шаг в данном направлении.

Также в диссертации сделан шаг к получению высококачественного интерфейса ФМ/ТИ, обеспечивающего эффективную инжекцию и экстракцию спин-поляризованных носителей с малой диссипативностью. Получение структурно упорядоченных ФМ пленок на поверхности ТИ также важно в области применения эффекта SOT в системах с переключением намагниченности спин-поляризованным током, протекающим через интерфейс. В рамках диссертационной работы были выращены гетероструктуры $Co_{40}Fe_{40}B_{20}/Bi_2Te_3(111)$, $Co_{55}Fe_{45}/Bi_2Te_3(111)$ и $Co_{40}Fe_{40}B_{20}/Bi_2Se_3(111)$, изучена их кристаллическая структура и магнитные свойства. Как известно [15, 16], поверхностные состояния на поверхности (111) монокристаллов соединений типа V_2VI_3 демонстрируют топологические свойства, а ряд материалов этого типа является ТИ. Другим привлекательным материалом является узкозонный полупроводник $BiTeI$, который представляет существенный интерес из-за большой величины спин-орбитального расщепления типа Рашбы в его объемной и поверхностной электронной структуре. Недавно было продемонстрировано, что легирование $BiTeI$ ванадием индуцирует намагниченность в двумерном электронном газе и нарушает симметрию обращения времени, увеличивая крамерово вырождение расщепленного по Рашбе поверхностного состояния [17]. При этом остается вопрос о степени влияния ферромагнитного слоя на рашбовские состояния. В п. 4 настоящей диссертации была продемонстрирована трансформация $BiTeI$ в ТИ, появляющаяся в результате отжига при температурах 250–350°C. Дополнительно были изучены кристаллическая структура и магнитные свойства наноструктур $CoFe(V)/BiTeI$. Следует отметить, что заряд-спиновая конверсия и

переключение намагниченности в силу эффекта Рашбы изучались в работе [18] в некристаллической системе $\text{CoFeB/Ag/Bi}_2\text{Se}_3$, тогда как в настоящей диссертации основное внимание уделено кристаллическим структурно упорядоченным системам. А именно, впервые получены структурно упорядоченные эпитаксиальные пленки ферромагнитных металлов на поверхности бинарных ван-дер-Ваальсовых ТИ, а также кристаллического ТИ $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$.

В диссертационной работе были проведены исследования и другого важного свойства систем на базе ФМ и ТИ. Нарушение симметрии обращения времени, например, за счет ферромагнетизма, приводит к образованию энергетической щели в дираковском законе дисперсии энергии. Возникновение данной щели является необходимым условием для реализации многих новых квантовых эффектов. Примером такого эффекта является квантовый аномальный эффект Холла (КАЭХ), который проявляется в существовании бездиссипативных киральных краевых состояний в отсутствие внешнего магнитного поля. Другими примерами являются топологический магнитоэлектрический эффект и киральные майорановские моды [19,20,21].

Возможна реализация нескольких подходов для введения магнитного обменного взаимодействия в ТИ. Помимо роста собственных магнитных топологических изоляторов [22] это может быть достигнуто путем легирования ТИ атомами магнитных примесей [23], что позволило реализовать КАЭХ впервые в системе $\text{Cr}_{0.15}(\text{Bi}_{0.1}\text{Sb}_{0.9})_{1.85}\text{Te}_3$ [24]. После экспериментального открытия КАЭХ Чангом, данный эффект также наблюдался в выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии тонких пленках $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$, легированных магнитными элементами, такими как Cr и V (известно более десятка работ, в частности [25,26,27,28,29,30,31,32,33]). Включение атомов марганца в ТИ происходит по-разному, в зависимости от условий эксперимента: это может привести к образованию разбавленных магнитных сплавов $(\text{Mn}_x\text{A}_{1-x})_2\text{B}_3$ (где $\text{A} = \text{Bi}, \text{Sb}$ и $\text{B} = \text{Se}, \text{Te}$) (также известен ряд работ, в частности [34,35,36,37,38,39,40]), либо к образованию упорядоченных периодических семислойных последовательностей в пленках. Последний вариант может происходить при эпитаксиальном росте методом МЛЭ. При этом рост пленки осуществляется из независимых потоков атомов Bi (или Sb), Se (или Te) и Mn, что приводит к образованию самоорганизующихся слоев $\text{MnBi}(\text{Sb})_2\text{Se}(\text{Te})_4$, которые случайным образом располагаются между “пятислойниками” чистого A_2B_3 ($\text{A} = \text{Bi}, \text{Sb}$ и $\text{B} = \text{Se}, \text{Te}$) [41,42]. В частности, для аперидических гетероструктур $\text{MnBi}_2\text{Te}_4\text{-Bi}_2\text{Te}_3$, измерения методом низкотемпературной фотоэлектронной спектроскопии позволили выявить энергетическую щель магнитной природы шириной до 90 мэВ. В [43] также показано, что такая структура может

действовать как «полумагнитный топологический изолятор» с намагниченностью, возникающей только на поверхности MnBi_2Te_4 , но не на противоположной ей поверхности, оканчивающейся последовательностью тройных слоев Bi_2Te_3 . Ранее аналогичная энергетическая щель (~ 100 мэВ) наблюдалась в двумерной гетероструктуре $\text{MnBi}_2\text{Se}_4/\text{Bi}_2\text{Se}_3$, полученной путем совместного осаждения Mn и Se на поверхность Bi_2Se_3 . При этом формировался одиночный “семислойник” MnBi_2Se_4 [44]. Несколько вариантов двумерных гетероструктур, состоящих из ТИ с магнитным блоком сверху, также были предсказаны теоретически [45,46]. Помимо реализации 2D гетероструктуры $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/\text{Bi}_2\text{Te}_3$, также была реализована и более сложная гетероструктура $\text{Mn}_4\text{Bi}_2\text{Te}_7/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ [47]. В отличие от подобного типа гетероструктур, поверхностное осаждение магнитных атомов Fe и Co с целью раскрытия энергетической щели было спорным. Ранее сообщалось об осаждении Fe на Bi_2Se_3 с раскрытием щели в точке Дирака [8]. Однако более поздние эксперименты по осаждению Fe и Co не воспроизвели данный результат, и измерения методом рентгеновского магнитно-циркулярного дихроизма показали отсутствие ферромагнитного упорядочения. Был проведен целый ряд работ, в которых было показано отсутствие раскрытия щели при осаждении ФМ металлов на Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 [48,49,50,51,52,53,54,55]. При этом измерения EXAFS показали, что отжиг наноструктур, содержащих железо, осажденное на поверхность Bi_2Se_3 при температурах до 520 K, может привести к образованию структурной фазы $\alpha\text{-FeSe}$ [56]. Энергетическая щель ~ 100 мэВ в спектре поверхностных состояний наблюдалась в эпитаксиальном слое $(\text{Bi}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Se}_3$. Однако было показано, что эта щель не связана ни с ферромагнитным порядком в объеме или на поверхности, ни с локальным магнитным моментом Mn. С помощью резонансной РФЭС было продемонстрировано, что внутри объемной запрещенной зоны присутствуют резонансные состояния, и было сделано предположение, что щель в точке Дирака вызвана процессами сильного резонансного рассеяния [57]. С другой стороны, измерения фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением слоев $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$, легированных V, не выявили раскрытие щели в точке Дирака при температурах вплоть до 1 K [58]. Наблюдаемое противоречие может быть связано с условиями осаждения, такими, как количество осажденных магнитных атомов, температура осаждения, и послеростовой отжиг. В рамках настоящей диссертационной работы осуществлено получение и экспериментальное наблюдение энергетической щели в спектре Дираковских поверхностных состояний топологического изолятора BiSbTeSe_2 (далее BSTS2) с прецизионно магнитолегированным поверхностным слоем.

С точки зрения приложения в спинтронике интерес представляют мультикомпонентные металлические сплавы и сплавы Гейслера из-за высокой степени спиновой поляризации [59,60] в этих системах. Эти сплавы перспективны для применения в новых запоминающих устройствах, таких, как MRAM на основе магнитно-туннельного перехода [61], позволяющие хранить информацию с высокой плотностью и стабильностью в течение длительного времени. Другим применением данных сплавов могут являться устройства со спиновой инжекцией [62,63]. В части металлической спинтроники в диссертационной работе проведены исследования гибридных наногетероструктур на основе кобальта и железа, и оксидов железа и магния. В частности, материал CoFeB привлекателен для приложений спинтроники из-за его использования в магнитных туннельных переходах CoFeB/MgO/CoFeB с наибольшим известным значением ТМС [64]. Работы по изучению наногетероструктур CoFeB/MgO описаны в Гл. 5. Кроме того, в МТП также применяются сплавы CoFe. Фундаментальный интерес к исследованию поведения намагниченности в тонких ферромагнитных пленках на базе железа и кобальта, таких, как CoFeB, также мотивирован достаточно низким затуханием спиновых волн в этих материалах [65] по сравнению с другими металлическими системами, что важно для разработки интегрированных в монолитные интегральные схемы передающих устройств спинтроники на основе слоев CoFeB. Во-вторых, мотивацией является возможность управления ориентацией намагниченности внешним электрическим полем или же управлением ориентацией намагниченности с помощью деформации слоев, вызванной подложкой [66,67], и изучение чувствительности поверхностной анизотропии в тонких пленках CoFeB к влиянию электрического поля. В-третьих, мотивацией является наличие эффектов близости (таких, как, например, обменное смещение, наведение атипичного магнитного упорядочения, и др.) в системах ферромагнетик-ферромагнетик и ферромагнетик-антиферромагнетик на основе CoFeB [68,69]. Известно, что добавление бора в соединение CoFe уменьшает коэрцитивную силу и ширину линии ферромагнитного резонанса, а также выглаживание поверхности этих пленок [70,71]. В работе [72] упомянуто наличие разупорядочения, связанное с образованием оксида бора на интерфейсе CoFeB/MgO и нарушение симметрии состояния Δ_1 , вызванное присутствием атомов бора, что, в свою очередь, ухудшает диэлектрические свойства оксида [73]. В целом же, влияние бора на физические свойства тонких пленок CoFeB изучено еще не до конца. Большинство исследований последних лет, связанных с CoFeB, посвящено магнитно-туннельным переходам в трехслойной системе CoFeB/MgO/CoFeB, выращенной при комнатной температуре и подвергнутой послеростовому термическому отжигу. Известно, что большое значение туннельного магнитосопротивления в этих структурах, связанное

с т.н. эффектом фильтрации симметрии волновых функций (symmetry filtering effect) [74], наблюдается в пленках MgO с ориентацией поверхности (001), тогда как эпитаксиальные металлические пленки (играющие роль металлических контактов в МТП), как правило, растут с ориентацией поверхности (111). Изменение ориентации с (111) на (001) в системах Me/CoFeB/MgO/CoFeB/Me с МТП обычно достигается путем отжига CoFeB, выращенного при комнатной температуре. Вследствие роста при комнатной температуре кристаллическое качество пленок CoFeB и MgO, полученных таким образом, невысокое. Например, слои MgO являются (001)-текстурированными, а не монокристаллическими [75]. Таким образом, еще одной целью проведенных в диссертации исследований было улучшение кристаллического качества системы CoFeB(001)/MgO(001)/CoFeB(001), в первую очередь прослойки MgO, за счет улучшения кристаллического качества подстилающего слоя CoFeB. Таким образом, для увеличения ТМС необходимо хорошее кристаллическое качество пленок [76]. С этой целью была улучшена технология роста данных пленок методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Эта технология была использована для изготовления пленок CoFeB на подложках MgO(001) и MgO(111)/GaN(0001).

Трехслойные эпитаксиальные магнитные наносистемы представляет интерес с точки зрения изучения эффектов близости в магнитоупорядоченных мультислоях с разной коэрцитивной силой магнитных подслоев. Магнитные эффекты близости, как было описано выше, можно наблюдать не только в многослойных структурах, образованных магнитными металлами, когда разрешен обмен спин-поляризованными электронами, но и в гетероструктурах, образованных одновременно и магнитными металлическими и диэлектрическими слоями. Интерес к таким системам подкрепляется их потенциальным применением в сфере разработки искусственных материалов с магнитными свойствами, подходящими для разработки и изготовления устройств магнитной памяти. Данным системам также уделено внимание в диссертационной работе. Особое внимание уделено окислительно-восстановительной реакции на интерфейсе в подобных системах. Часто бывает так, что внешний слой материала изменяется в процессе его получения. Например, изменение происходит при окислении, когда монодисперсные нанокристаллы оксида железа производятся методом термического разложения, после чего экспонируются на воздухе [77]. При окислении нанокристаллы становятся неоднородными – периферийная область немагнитного ядра FeO структурно трансформируется с образованием оболочки частично окисленной магнитной шпинели Fe₃O₄. Причиной более высокой степени окисления, наблюдаемой в оболочке, является нестабильность кристаллической структуры ядра Fe_xO. Другими подобными примерами являются ядро MnO с оболочкой Fe₃O₄ [78], а также

ферритмагнитная оболочка Mn_3O_4 и антиферромагнитное ядро MnO [79]. Модель роста Mn_3O_4 на MnO обсуждалась в работе [80] для структурно близких примесей Fe_3O_4 в FeO . Хотя большинство исследований системы ядро-оболочка было выполнено на окисленных частицах Me или MeO , в диссертации рассматриваются подобные процессы в эпитаксиальных пленках, а именно, восстановление приповерхностной части эпитаксиальной пленки оксида железа до чистого состояния $2+$ путем нанесения на нее металла.

Во многих случаях окисление/восстановление происходит при эпитаксиальном соединении переходных металлов с монооксидами, например Fe/CoO . Эти системы уже широко изучены в силу интереса к эффектам близости, в данном случае - наличия эффекта обменного смещения на границе раздела ферромагнетик/антиферромагнетик. Модифицированная атомная структура на границе раздела существенно влияет на магнитное поведение этих систем, т.к. окислительно-восстановительные процессы изменяют магнитные свойства компонентов. Например, в случае, осаждения CoO на поверхность железа [81,82] или железа на поверхности CoO (001) или CoO (111) [83], на межфазных границах образуются субмонослойные количества оксида железа. В системах Fe на NiO , обсуждаемых в работе [84], окисленная фаза FeO остается локализованной на границе раздела, в то время как металлический Ni в результате восстановления оксида-подложки смешивается с пленкой Fe , образуя сплав с искаженной ГЦК структурой.

Меньше работ известно относительно систем, объединяющих переходные металлы с высшими оксидами. Модель, описывающая систему, похожую на системы, изученные в диссертации, описана в работе [85], в которой изучалось расположение атомов Co на поверхности Fe_3O_4 (001) при выращивании тонких пленок Co . В работе [86] был обнаружен переходный слой $Fe_{3-x}Ni_xO_4$ для суперчастицы с ядром Ni и оболочкой $\gamma-Fe_2O_3$. Рост Co на $\alpha-Fe_2O_3$ (0001) также изучался в ряде работ (например [87]), направленных на изучение магнитного обменного взаимодействия. В случае осаждения кобальта электронной бомбардировкой мишени в сверхвысоком вакууме при комнатной температуре полученные картины ДБЭ, представленные в этих работах, были нечеткими и не позволили точно определить кристаллическую структуру. Поверхностная рентгеновская дифракция при этом показала, что сформированные островки Co содержат двойниковые дефекты, и имеют как гранецентрированную кубическую (ГЦК) структуру, так и структуру гексагонального плотноупакованного (ГПУ) типа. Прослойка неупорядоченной (частично оксидной) фазы толщиной два-три монослоя наблюдалось на границе раздела $\alpha-Fe_2O_3-Co$. Также было показано, что один атомный слой по обе стороны интерфейса участвовал в

химической реакции: атомы кобальта окисляются, а атомы железа восстанавливаются до металлической формы с нулевой степенью окисления. В настоящей диссертации проведено дальнейшее исследование эффектов окисления/восстановления на интерфейсе, происходящих в ряде гетероэпитаксиальных систем, состоящих из ферромагнитных 3d-металлов (Co, Fe и Ni) и магнитоупорядоченных оксидов Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В частности, продемонстрировано, что при проектировании наногетероструктур на основе подобных систем необходимо учитывать образование монооксида антиферромагнитного металла на границе раздела.

В части спинтроники диэлектрических наногетероструктур в рамках диссертации проведены исследования эпитаксиальных слоев шпинелей NiFe_2O_4 и MgAl_2O_4 на подложках SrTiO_3 . В настоящее время актуальной является задача создания новых методов передачи и обработки информации. Для ее решения, в частности, рассматривается вопрос о привлечении явлений как спинтроники, так и магноники, основанной на использовании не просто спиновых токов, а пакетов спиновых волн. В работе [88] было показано, что в наноразмерных пленках возможно распространение слабозатухающих спиновых волн, поскольку в отличие от толстых магнитных пленок, в наноразмерных пленках для длинноволновых спиновых возбуждений запрещены трехмагنونные процессы слияния и распада. Актуальность проблемы синтеза таких пленок связана с относительно недавним появлением новых технологических и технических возможностей для создания этих пленок и исследования релаксации в них магнитных возбуждений (спиновых волн и ферромагнитного резонанса). В релаксацию спиновых волн значительный вклад начинают давать неоднородности магнитной структуры, связанные с кристаллическим качеством пленок. При успешном решении данной научной проблемы возможно создание наноразмерных приборов на спиновых волнах (высокодобротных перестраиваемых фильтров и линий задержек) СВЧ диапазона, а также радиационно-устойчивых монолитных СВЧ-интегральных схем, применимых в космической отрасли, в области радиолокации специального назначения, и в радиационно-опасных направлениях деятельности.

Создание приборов СВЧ-диапазона с быстроуправляемыми параметрами и параметрами, величины которых зависят от направления микроволнового магнитного поля, невозможно без применения диэлектриков-ферритов. В качестве активных элементов, обладающих необходимыми магнитными свойствами, в подобных приборах могут быть использованы эпитаксиальные моно- и поликристаллические структуры на основе ферритов-гранатов и ферритов-шпинелей. Ферриты-шпинели являются материалами с высокой температурой Кюри (не ниже 300°C) и большой

намагниченностью насыщения. Сочетание указанных свойств с относительно малыми потерями мощности в СВЧ-диапазоне длин волн, является крайне важным для создания работающих в СВЧ-диапазоне приборов в интегральном исполнении. Важнейшим параметром, определяющим частотный диапазон их применения, является намагниченность насыщения. Например, максимальная теоретически предсказанная величина связанного с намагниченностью параметра $4\pi M_S$ для литий-натриевой или литий-медной шпинели – 6.5 кГц при температуре Кюри 427°C [89]. Другим важным параметром, определяющим магнитные потери на сверхвысоких частотах, является ширина линии ферромагнитного резонанса (ФМР). Для качественно подготовленных объемных монокристаллов литиевой, магниевой и никелевой шпинелей ширина линии ФМР может составлять менее 1 Э (до 2.5 Э для магниевой и до 0.5 Э для литиевой). Для толстых (единицы-десятки мкм) пленок литий-цинковых и литий-цинк-титановых шпинелей (полученных методом жидкофазной эпитаксии) она составляет порядка 10-40 Э (уширение линии связано с дефектностью и напряженностью слоев), величина $4\pi M_S$ лежит в диапазоне 3.6-5 кГц [90]. Столь низкие значения величин ширины линии ФМР позволяют рассчитывать на возможность малодиссипативного распространения спиновых волн в обладающих высоким кристаллическим качеством наноструктурах на основе различных шпинелей. Это, в свою очередь, позволяет рассчитывать на возможность практического применения наноструктур на основе этих шпинелей в монолитных интегральных СВЧ-схемах. Исследованию ФМР в шпинелях посвящен целый ряд работ. Например, в работе [91] сообщается о достижении ширины линии до 40 Э в литий-цинковой шпинели, выращенной методом лазерной абляции (PLD). В работе [92] методом CVD получены эпитаксиальные слои литиевой и никелевой шпинелей толщиной лишь несколько десятков-сотен нанометров с ширинами линии ФМР 26 Э для первого, и 90 Э для второго случая. Возможность применения пленок литий-цинковых шпинелей, полученных методом PLD, в качестве элементов монолитных интегральных схем (МИС) обсуждается также в работе [93], при этом ширина линии ФМР достигала 30 – 55 Э. Исследовались шпинели и более сложного состава. Например, в работе [94] была синтезирована шпинель $Mg_{0.9}Mn_{0.1}In_{0.2}Fe_{1.8}O_4$, у которой значение затухания достигало значения $10^{-4} - 10^{-5}$. В работе [95] была синтезирована шпинель $Ni_{0.4}Zn_{0.2}Mn_{0.4}Fe_2O_4$ с рекордно высокими магнитными характеристиками, позволяющими применять данной материал на дальнем краю СВЧ диапазона. В обзоре [96] обсуждаются возможности применения и других многокомпонентных шпинелей в СВЧ- и МИС-приборостроении. Таким образом, работы, посвященные улучшению динамических свойств тонких пленок различных шпинелей, особенно при уменьшении толщины пленок, весьма

актуальны. Известно, что хорошими приборными характеристиками обладают магний-алюминиевые шпинели, величина $4\pi M_S$ которых достигает 3 кГс. Эти шпинели имеют прямоугольную петлю гистерезиса, малое значение коэрцитивного поля, небольшой (3×10^{-4}) тангенс угла диэлектрических потерь. Их недостаток – низкая термостабильность. Также значимы никелевые и никель-алюминиевые шпинели, обладающие широким спектром значений $4\pi M_S$, в диапазоне 0.46 – 3 кГс. Эти шпинели получены как чистыми, так и легированными кобальтом. Однако эти шпинели менее устойчивы к мощным СВЧ-воздействиям, и имеют большие диэлектрические потери.

Применение ферритов-гранатов и ферритов-шпинелей, обладающих малой шириной линии ФМР, позволит перекрыть широкий частотный диапазон в силу возможности использования ферритов-шпинелей в области более высоких частот, чем ферритов-гранатов. В рамках диссертации была проведена работа, связанная с разработкой технологии получения на полупроводниковых подложках пленок феррита-граната $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG). В то время, как технология получения нанопленок YIG на подложках гадолиний-галлиевого граната (GGG) в настоящее время в значительной мере проработана, вопрос получения качественных моно- и поликристаллических пленок YIG на полупроводниковых подложках требовал дополнительных исследований, что и было сделано в рамках диссертационной работы. Перспективными методами синтеза наноразмерных магнитных пленок являются магнетронное распыление и лазерная абляция. Пленки YIG, нанесенные методом магнетронного распыления [97], обладали большим коэффициентом затухания спиновых волн, 7×10^{-3} . Однако в последнее время метод магнетронного распыления был существенно улучшен, что позволило [98] получить наноразмерные пленки YIG на подложках Si с шириной линии ФМР 24 Э. В работе [99] был описан синтез толстых (~ мкм) пленок YIG на подложки GaN методом магнетронного распыления и исследованы свойства спиновых волн, распространяющихся в этих пленках. Затухание спиновых волн достигло величины 3.4×10^{-4} . Метод лазерной абляции или его усовершенствованная версия – лазерная молекулярно-лучевая эпитаксия (ЛМЛЭ, LMBE) позволяет получить пленки YIG хорошего качества [100]. В лучших образцах затухание спиновых волн в пленках YIG на подложках GGG лежало в интервале 2.2×10^{-4} – 2.6×10^{-4} . В работе [101] методом LMBE были получены эпитаксиальные пленки YIG / GGG, обладающие рекордно низким коэффициентом затухания спиновых волн - 3.6×10^{-5} . Данная величина коэффициента затухания соответствует затуханию, наблюдаемому в лучших образцах объемных кристаллов YIG, и подтверждается теоретическим

предположением, что в наноразмерных пленках возможно распространение слабозатухающих спиновых волн.

Не менее важным было решение задачи совершенствования технологии получения тонких пленок ферритов-шпинелей. Известны работы по получению толстых пленок некоторых гранатов и шпинелей методами жидкофазной эпитаксии и лазерной абляции [102], в то время как технология получения наноразмерных пленок шпинелей методом лазерной молекулярно-лучевой эпитаксии была не разработана, и свойства таких пленок не были изучены. В связи с этим, в рамках диссертации были проведены работы по эпитаксиальному росту пленок шпинели NiFe_2O_4 , обладающих малой шириной линии ферромагнитного резонанса, и выполнено исследование их магнитных свойств, с целью дальнейшего применения шпинелей в монолитных интегральных схемах. Процессы затухания спиновых волн в тонких пленках шпинелей также требуют дальнейшего изучения. Известно, что для ферритов, используемых в приборах нерезонансного типа, а также в приборах, работающих в состоянии остаточной намагниченности (например, фазовращатели фазированных антенных решеток), очень важна величина коэрцитивной силы, а также форма петли гистерезиса. Поэтому, в рамках диссертации также были разносторонне исследованы статические магнитные свойства YIG и NiFe_2O_4 , такие, как величина коэрцитивной силы, поля насыщения, величины спинового и орбитального моментов в тонких пленках. Также были исследованы динамические магнитные свойства: ширины линии ферромагнитного резонанса, а также характеристики спиновых волн в этих пленках.

Отдельная часть диссертационной работы в рамках направления диэлектрической спинтроники касается исследования структурных фазовых переходов в эпитаксиальных структурах на основе фторидов. Были исследованы как магнитные, так и немагнитные диэлектрические эпитаксиальные слои фторидов, в том числе в сочетании с ферромагнитными металлами. Мотивацией исследования являлась потенциальная возможность дальнейшего применения сочетания данных материалов в спинтронике в качестве основы для ферромагнитных контактов, обменно-смещенных пар ФМ-АФМ и пар магнетик-парамагнетик, а также оптических люминесцентных материалов. С помощью гетероэпитаксиального нанесения тонких пленок на какую-либо подложку возможно формирование в этих пленках кристаллической структуры, метастабильной в объемных кристаллах. В тонких пленках эта структура может быть стабилизирована в нормальных условиях. Примером осуществленной таким образом гетероэпитаксиальной стабилизации может служить, в частности, псевдоморфный

эпитаксиальный слой HoF_3 , выращенный на поверхности $\text{Si}(111)$ и имеющий тригональную кристаллическую структуру, стабильную в объемных кристаллах лишь при температурах выше 1070°C . Гетероэпитаксиальная стабилизация ромбической структурной модификации фторидов марганца и цинка при комнатной температуре впервые исследована в настоящей диссертационной работе. Также в рамках диссертации были впервые выращены эпитаксиальные пары на основе металлов и фторидов, в частности Co-CaF_2 и Co-MnF_2 . Эти сочетания также представляют интерес с точки зрения применения в микроэлектронике и спинтронике.

Первая работа по эпитаксиальным слоям фторидов на полупроводниках [103], в которой была продемонстрирована возможность выращивания монокристаллических слоев CaF_2 и BaF_2 методом МЛЭ, привлекла внимание ряда исследовательских групп, работающих в США, Японии, Франции, Швейцарии и других странах. С тех пор была проведена обширная работа в области технологии получения слоев фторидов, развиты методы их характеристики, выполнены фундаментальные исследования границы раздела полупроводник-фторид, продемонстрирована возможность получения структур приборного качества и приборов на их основе. Результаты этих исследований представлены в сотнях работ, сделано также несколько обзоров на эту тему [104,105]. Такой интерес к эпитаксиальным слоям фторидов связан как с уникальными свойствами последних, так и с широкими потенциальными возможностями их применения в опто- и микроэлектронике. Фториды металлов второй группы являются широкозонными диэлектриками с шириной запрещенной зоны, меняющейся от 7 эВ для ZnF_2 до 12 эВ для CaF_2 . Они прозрачны в широкой области оптического диапазона: от 0.2 мкм в ультрафиолетовой области до 12 мкм в инфракрасной, что в значительной мере определяет их широкое применение в технике [106]. Фторид марганца в объемных кристаллах представляет собой классический антиферромагнетик с хорошо изученными магнитными свойствами [107]. Распространение спиновых волн и исследование экситонов в MnF_2 описано в ряде работ, например [108]. Показано [109], что наличие экситон-магнонных переходов непосредственно связано с наличием антиферромагнитного упорядочения в рутиловой структуре объемных кристаллов MnF_2 . Фторид марганца интересен также тем, что в объемных кристаллах этого материала наблюдается полиморфизм, то есть возможны структурные переходы 1-го рода при повышенных давлениях и температурах. Рентгенографически установлено [110], что в MnF_2 с исходной структурой рутила при повышении давления до 30 кБар происходит структурный переход в искаженную флюоритовую модификацию. Эта модификация сохраняется при давлении вплоть до 150 кБар. Далее при изотермическом снижении давления от 70 кБар до атмосферного наблюдаются

структурные превращения: искаженный флюорит \rightarrow флюорит \rightarrow ромбическая модификация типа α -PbO₂ (при температурах 300-400°C) либо искаженный флюорит \rightarrow ромбическая модификация (при комнатной температуре). Данная модификация является метастабильной в объемных кристаллах при нормальных условиях. При повторном воздействии давления на тот же образец переходы происходят в обратной последовательности. Появление и существование модификации типа α -PbO₂ при этих условиях, по-видимому, объясняется действием напряжений сдвига, возникающих в образце при снижении нагрузки и при повторном увеличении давления.

Структура ZnF₂ типа рутила аналогична структуре MnF₂. Во фториде цинка также возможны структурные переходы при высоких давлениях и температурах (30-160 кБар, 100-400°C) [111,112], поскольку ZnF₂ находится на границе фазового превращения между фторидами со структурой рутила и структурой флюорита в ряду ZnF₂ – CdF₂. Электронные свойства фторида цинка сильно отличаются от электронных свойств других фторидов металлов второй группы. Эти свойства сходны лишь со свойствами CdF₂. Так, в результате легирования некоторыми трехвалентными примесями, фторид цинка - широкозонный диэлектрик - превращается в полупроводник n-типа с энергией связи мелких доноров порядка 0.07-0.25 эВ [113]. Еще одно привлекательное свойство ZnF₂ заключается в эффективной люминесценции, наблюдаемой в объемных кристаллах и разупорядоченных пленках, легированных редкоземельными элементами. Редкоземельные ионы являются классическим объектом для исследования фотолюминесценции (ФЛ). В частности, в нескольких работах [114] было продемонстрировано, что ионы Eu и Sm могут быть использованы в качестве “люминесцентного зонда” для характеристики кристаллического качества, а также измерения упругих напряжений в слоях CaF₂. В качестве меры внутреннего напряжения использовалась величина сдвига линии ФЛ Sm относительно положения, соответствующего объемному кристаллу CaF₂:Sm. Примесная люминесценция редкоземельных ионов во фториде цинка определяется исключительно переходами внутри возбужденного иона, экситонный и магنونный механизмы передачи энергии, имеющиеся в MnF₂, отсутствуют. В зависимости от состава примеси длина волны излучения может существенно меняться. Например, в кристаллах ZnF₂:Mn²⁺ наблюдалась [115] сильная ФЛ ионов марганца с максимумом на длинах волн 583-593 нм в зависимости от концентрации примеси и температуры. Таким образом, фторид цинка привлекателен с точки зрения изготовления электролюминесцентных приборов. Были исследованы [116] электролюминесцентные свойства пленок ZnF₂, нанесенных на стекло: люминесценция в зависимости от вида трехвалентной примеси (кроме Sc, Y, La, Pm, Yb и Lu) была зафиксирована от УФ до ИК областей. Наиболее

интенсивной наблюдалась электролюминесценция в кристаллах $ZnF_2:Gd$ на длине волны 311.5 нм. В отличие от CdF_2 , в котором единственный эффективный механизм электролюминесценции - ударное возбуждение примесных центров, во фториде цинка имеет место также механизм передачи примесному центру энергии рекомбинации электронно – дырочных пар, который предположительно является преобладающим.

В Японии проводились эксперименты по созданию дисплеев на основе УФ-электролюминесцентных кристаллов $ZnF_2:GdCl_3$. Однако следует отметить, что наносимый на стекло слой является аморфным, в силу чего в данных пленках может накапливаться большое количество дефектов, оказывающих негативное влияние на люминесценцию. Благодаря своей прозрачности, легированные слои фторида цинка применимы для создания волноводов различной конфигурации. Волноводы изготавливаются с помощью молекулярно-лучевой либо жидкофазной эпитаксии. Был сделан ряд попыток [117,118] по выращиванию волноводной системы ZnF_2-MgF_2 , легированной эрбием. Эта система способна проводить излучение в ИК диапазоне. Коэффициент преломления MgF_2 меньше, чем у ZnF_2 , что дает возможность удержания пучка света в слое ZnF_2 . Кроме того, постоянные решеток этих структур весьма близки, что позволяет осуществлять эпитаксиальный рост. Было показано, что введение лазерного луча в этот слой возможно с помощью призмы. Изучение эпитаксиального роста рутиловой структурной модификации MnF_2 и ZnF_2 проводилось в нескольких исследовательских группах в Японии и США. Изучен ряд эпитаксиальных комбинаций фторидов (например, [119]), а также рост на подложке MgO (см. [120]). В гетероструктуре $Al/Fe/MnF_2/ZnF_2/MgO(100)$ был выявлен [121] эффект обменного смещения в эпитаксиальной паре $Fe-MnF_2$. Каких-либо работ по эпитаксиальному выращиванию MnF_2 и ZnF_2 на кремнии ранее не проводилось. Известна одна работа [122], в которой рутиловая модификация ZnF_2 наносилась на поверхность $CaF_2(111)$ с помощью газофазной эпитаксии. Однако тщательного исследования кристаллического качества и свойств данного материала проведено не было.

Цели и задачи диссертационной работы

1. Исследование условий, благоприятствующих раскрытию энергетической щели в спектре дираковских поверхностных состояний в системе ФМ- $BiSbTeSe_2$ с целью возможного возникновения КАЭХ.

Мотивация: Получение новых систем с КАЭХ, в том числе высокотемпературным.

2. Улучшение кристаллического качества интерфейсов систем ФМ-ТИ за счет создания монокристаллических эпитаксиальных слоев ферромагнитных металлов.

Мотивация: уменьшение рассеяния спин-поляризованных токов на интерфейсе при токопереносе в ФМ с целью управления намагниченностью с помощью спин-орбитального торк-эффекта.

3. Создание и исследование структурных, электрических и электронных свойств тонких пленок кристаллического ТИ $Pb_{1-x}Sn_xTe$.

Мотивация: подавление шунтирования проводимости топологических поверхностных состояний объемной проводимостью ТИ.

4. Исследование возможности формирования топологических поверхностных состояний на поверхности $BiTeI(0001)$.

Мотивация: создание новых ТИ.

5. Изучение структуры интерфейса, улучшение кристаллического качества и исследование структурных и магнитных свойств систем на основе ферромагнитных металлов и оксидов железа и магния для будущего применения в МТП и в гетероструктурах с эффектами близости.

Мотивация: получение новых гетероструктур с магнитными эффектами близости, улучшение качества интерфейсов.

6. Улучшение кристаллического качества и исследование структурных и магнитных свойств эпитаксиальных слоев ферритов-шпинелей на диэлектрических подложках на основе системы $NiFe_2O_4/SrTiO_3$ и других шпинелей, создание слоев ферритов-гранатов на полупроводниковых подложках на основе системы $Y_3Fe_5O_{12}-GaN$ с целью будущей интеграции в монокристаллических интегральных схемах (МИС).

Мотивация: создание интегрированных МИС-структур на основе СВЧ-материалов и полупроводников, улучшение электрофизических и спин-транспортных свойств компонент.

7. Изучение метастабильных структурных фаз в эпитаксиальных слоях фторидов и металлов на кремнии на основе MnF_2 , ZnF_2 и Co .

Мотивация: получение и исследование физических свойств новых магнитных и полупроводниковых материалов.

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Впервые выявлено раскрытие энергетической щели в области точки Дирака за счет создания разбавленного поверхностного ферромагнитного слоя при осаждении ферромагнитного металла на поверхность топологического изолятора с сопутствующим его структурным перестроением, и предложена модель, объясняющая данное раскрытие в системе Co-BiSbTeSe₂.
2. Впервые получены и изучены структурно упорядоченные ферромагнитные пленки на поверхности топологических изоляторов.
3. Впервые получены и изучены высококачественные планарные эпитаксиальные слои Pb_{1-x}Sn_xTe на Si(111). При создании гомоэпитаксиальной наноструктуры на основе слоев Pb_{1-x}Sn_xTe с разной степенью проводимости выявлено поверхностное состояние дираковского типа.
4. Впервые обнаружен эффект ГМС в системе ФМ-ТИ на базе кобальт-содержащих ферромагнитных контактов и кристаллического топологического изолятора Pb_{1-x}Sn_xTe.
5. Впервые выявлен структурный фазовый переход при отжиге в вакууме в поверхностном слое полупроводникового монокристалла BiTeI(0001) с рашбовским расщеплением, приводящий к возникновению топологических поверхностных состояний. Полученный результат представляет собой новый способ модификации топологических свойств в электронной структуре слоистых материалов за счет локальных структурных изменений.
6. Впервые получены монокристаллические эпитаксиальные пленки в системах 3d-металл – диэлектрик на основе Co, Fe, Ni, MgO и оксидов железа, пригодной для создания МТП или магнитных систем с эффектом близости, выявлена магнитная анизотропия 4-го порядка. Предложена модель, описывающая структурное перестроение интерфейса за счет восстановления железа при осаждении ферромагнитного металла на оксид железа.
7. Впервые методом лазерной МЛЭ получены тонкие эпитаксиальные пленки инвертированной шпинели NiFe₂O₄ на простых и коммерчески доступных подложках SrTiO₃(001), имеющие ширину линии ФМР и намагниченность насыщения, сравнимую с таковой в объемных кристаллах NiFe₂O₄. Установлена критическая важность влияния термического отжига на ширину линии ФМР, выявлено распространение спиновых волн с невысоким затуханием. Также впервые получены эпитаксиальные мультиферромагнитные

наноструктуры на основе сочетания шпинелей $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, а также системы $\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{CoFeB} - \text{MgO}$.

8. Впервые методом лазерной МЛЭ получены тонкие качественные поликристаллические пленки феррита-граната $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ без примеси паразитных структурных фаз на полупроводниковой подложке GaN и изучены их структурные и магнитные свойства.
9. Впервые показана возможность использования ионов Cr^{3+} в качестве “зондовых” люминесцентных центров в тонких пленках $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{SrTiO}_3(001)$, полученных методом лазерной МЛЭ.
10. Впервые выявлено наличие эффективной эпитаксиальной стабилизации метастабильных структурных фаз фторидов марганца и цинка, а также металлического кобальта при выращивании на кремнии с использованием буферного слоя CaF_2 . Исследованы структурные, магнитные и люминесцентные свойства тонких пленок метастабильной фазы типа $\alpha\text{-PbO}_2$.

Теоретическая и практическая значимость исследований, проведенных в диссертации, определяется важностью исследованных объектов для приложений спинтроники. Полученные в диссертации результаты являются существенным шагом в разработке систем, имеющих как научную значимость, так и практическое применение:

- создание новых материалов на основе топологических изоляторов со встроенным магнитным порядком для наблюдения квантового аномального эффекта Холла
- улучшение транспортных свойств поверхностных состояний топологических изоляторов за счет разработки гетероструктур на базе новых топологических изоляторов, в том числе с топологической защищенностью за счет кристаллической симметрии
- создание новых приборов спинтроники на базе системы ФМ-ТИ
- улучшение характеристик МТП и переходов ФМ-ТИ для наблюдения торк-эффектов, в том числе за счет уменьшения рассеяния носителей заряда на интерфейсах
- создание СВЧ-приборов на основе ферритов-гранатов и шпинелей, в том числе в составе монолитных интегральных схем, имеющих улучшенные динамические магнитные свойства, в том числе низкое затухание спиновых волн

- разработка приборов спинтроники на основе новых ферро- и парамагнитных материалов с измененной кристаллической структурой.

Таким образом, в диссертации внесен вклад в проблему разработки новых объектов металлической, полупроводниковой и диэлектрической спинтроники на базе ТИ и кристаллических магнетиков. Изложены научно обоснованные решения, позволяющие создавать материалы с улучшенными характеристиками. Данными материалами являются системы на базе сочетаний ферромагнитный металл - ТИ, ферромагнитный металл – оксид или фторид (немагнитный или антиферромагнитный). Синтез и изучение новых комбинаций материалов, обладающих полупроводниковыми и топологическими свойствами, вносит существенный вклад в развитие научного направления на стыке физики полупроводников, диэлектриков и магнетиков. Решена задача модификации поверхностного слоя материалов с сильным СОВ, что позволяет управлять их топологическими свойствами. Практическое внедрение предложенных решений, а также новых материалов для приложений спинтроники позволит внести вклад в научно-технологическое развитие страны.

Методология и методы исследования

Диссертационная работа имеет преимущественно экспериментальный характер. В ходе выполнения работы был задействован ряд современных ростовых технологических и измерительных методик.

1. Эпитаксиальные гетероструктуры выращивались методами традиционной и лазерной молекулярно-лучевой эпитаксии. В установке лазерной молекулярно-лучевой эпитаксии (система Surface GmbH) использован эксимерный лазер Lambda Physics COMPEX 201, способный генерировать излучение на длине волны $\lambda=248$ нм с энергией импульса 700 мДж, с частотой следования импульсов 1-10 Гц, плотностью энергии на мишени W до 8 Дж/см². Система работает в диапазоне давлений от сверхвысокого вакуума (1×10^{-9} мБар) до 500 мБар контролируемой атмосферы, имеется возможность калибровать поток с помощью кварцевого толщиномера, регулировать температуру роста до 1000°C, проводить измерения ДБЭ на отражение в процессе роста. Метод лазерной молекулярно-лучевой эпитаксии с использованием импульсного эксимерного лазера позволяет осуществлять послойно контролируемый рост эпитаксиальных слоев материалов, имеющих высокую температуру испарения, таких, например, как сложные

оксиды, сульфиды и керамики. С помощью данной методики также наносились кристаллические металлические контакты через маски.

2. Установка традиционной МЛЭ представляла собой сверхвысоковакуумную камеру, оснащенную ступенчатой системой откачки до остаточных давлений вплоть до 10^{-8} Па, дифрактометром, кварцевым толщиномером, и блоком из шести эффузионных ячеек. Для выращивания металлических пленок и контактов использовались источники типа MDC и EFM с разогревом металлического стержня электронным ударом при приложенном высоком напряжении. Нагреватель образца позволял осуществлять быстрый нагрев до температур вплоть до 1250°C в течение 1-2 минут, что позволяет осуществлять высокотемпературное испарение окисла с подготовленных методом Шираки кремниевых подложек. Вариация скорости роста и прецизионный контроль позволяют получать субмонослойные покрытия при использовании как традиционной, так и лазерной МЛЭ.

3. Для приготовления атомарно-чистых поверхностей топологических изоляторов использовался как метод скола, так и метод химической очистки в растворе HCl-iPA. Предэпитаксиальная подготовка кремниевых подложек осуществлялась с помощью метода Шираки, заключающегося в последовательном химическом нанесении и травлении окисла на поверхность монокристаллического кремния.

4. Анализ картин дифракции быстрых электронов осуществлялся с использованием встроенного дифрактометра. Для исследования кристаллической структуры выращиваемых объектов и определения эпитаксиальных соотношений применялся разработанный метод 3D-картографирования обратного пространства [123] путем компьютерной сборки картин ДБЭ (а также, в некоторых случаях, картин РДА), снятых при азимутальном вращении образца с небольшим (менее градуса) шагом. С помощью специального ПО осуществлялась компьютерная сборка картин в единый трехмерный объект, представляющий собой распределение интенсивности дифрагированного излучения в обратном пространстве. Метод позволяет рассматривать любое сечение или проекцию данного трехмерного объекта, а также накладывать модели обратных решеток для конкретных пространственных групп. Важной особенностью метода являлась возможность получения горизонтальных (т.е. в плоскости роста) проекций обратного пространства. Горизонтальные проекции, характерные для ДМЭ, не доступны в обычной методике ДБЭ.

5. Для исследования особенностей кристаллической структуры также использовались лабораторные и синхротронные рентгено-дифракционные методы высокого разрешения. Исследования проводились как на дифрактометре Bruker D8 Discover, находящемся в центре коллективного пользования ФТИ им. Иоффе, так и на станции рентгеновской дифракции BL3A синхротрона Фотонная Фабрика в г. Цукуба (Япония). Также использовалось оборудование, находящееся на Шуваловской площадке ФТИ им. Иоффе. Картографирование околосферического пространства выполнялось путем $\theta - 2\theta$ сканирования с применением двумерного детектора Pilatus 100K. Для картографирования незеркальной области образец дополнительно поворачивался по осям четырехкружного дифрактометра χ и ϕ . В экспериментах с ромбической фазой MnF_2 также была измерена дифракция нейтронов (спектрометр IN3 ($\lambda=2.36 \text{ \AA}$) Института Лауэ-Ланжевена, Гренобль), позволяющая определять магнитный порядок вещества.

6. Статические магнитные свойства выращенных образцов, такие, как намагниченность, величина и характер магнитной анизотропии, величины коэрцитивной силы и поля насыщения, исследовались несколькими методами. Первый метод – векторная магнитометрия: измерялось поведение намагниченности образцов посредством магнитно-оптического эффекта Керра, в продольной, меридианальной и полярной геометриях относительно приложенного внешнего магнитного поля. В ряде случаев дополнительно проводилось измерение элементарно-зависимых петель магнитного гистерезиса в режиме полного выхода электронов с применением синхротронного излучения. Данные два метода позволяют установить поведение вектора намагниченности исследуемых образцов. Еще один метод - измерение рентгеновского магнитно-циркулярного дихроизма (РМЦД) с использованием синхротронного излучения. Данный метод позволил рассчитать спиновый и орбитальный магнитный моменты железа и кобальта в выращиваемых пленках ферромагнетиков. Для обработки сигналов дихроизма и расчета моментов было создано специализированное ПО. Измерения РМЦД проводились на станциях BL14 синхротрона HiSOR (г. Хиросима, Япония) и BL16A синхротрона Фотонная Фабрика (г. Цукуба, Япония).

Для анализа магнитных свойств также применялись еще два метода, вибрационная магнитометрия (VSM, VM), и SQUID (СКВИД). Измерения намагниченности в этих случаях проводились в диапазоне температур 1.8–250 К с помощью СКВИД-магнитометра Quantum Design MPMS-XL в полях до 1 Тл, приложенных вдоль одной из осей кристалла, а также с помощью системы Quantum Design PPMS-9.

7. Микроволновые свойства гетероструктур на базе ферритов-гранатов и шпинелей изучались с помощью спектроскопии ферромагнитного резонанса (ФМР), а также распространения и затухания спиновых волн. Для измерения спектров ФМР был использован ЭПР-спектрометр, работающий на частоте ~ 9.4 ГГц при различных направлениях внешнего магнитного поля ± 1 Тл в температурном диапазоне 4-300 К. Установка позволяла измерять производную сигнала ФМР с помощью модуляции магнитного поля амплитудой 0.1-10 Э на частотах 100 кГц и 80 Гц.

8. Исследования возбуждения и распространения спиновых волн проводились на микрополосковой ячейке, имеющей возбуждающую и принимающую антенны. Ширина антенн составляла 30 мкм, расстояние между антеннами - 50 мкм. Возбуждающая и принимающая антенны соединены с портами векторного анализатора ZNB-20, который позволял измерять амплитудно-частотную характеристику (S_{21} -параметр) спиновой волны. Переменный ток СВЧ диапазона, протекающий в генерирующей антенне ячейки, модулировался частотой 1 кГц. Измеряемые образцы помещались на антенную структуру. После усиления и детектирования ток, индуцированный спиновыми волнами на приемной антенне, выделялся с помощью синхронного усилителя. Распространение спиновых волн исследовалось при касательной ориентации магнитного поля в геометрии Даймона - Эшбаха [124] при комнатной температуре.

9. Химический состав приповерхностной области образцов изучался в ИФП СО РАН (г. Новосибирск) методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС, XPS) на фотоэлектронном спектрометре SPECS с полусферическим анализатором PHOIBOS 150 MCD 9 и рентгеновским монохроматором FOCUS 500 (линия излучения AlK_{α} , $h\nu = 1486.74$ эВ).

10. Исследования зонной структуры поверхностных состояний топологических изоляторов проводилось с помощью методики фотоэлектронной спектроскопии с угловым и, в отдельных случаях, спиновым разрешением (ФЭСУР или Angle Resolved PhotoEmission Spectroscopy, ARPES) на синхротронной станции BL-1 синхротрона HiSOR (г. Хиросима, Япония), а также на установке, находящейся в ИФП СО РАН. Кроме того, ряд образцов измерялся с помощью лазерной фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ЛФЭСУР) в Университете г. Хиросима. Данная система была организована на базе титан-сапфирового лазера с синхронизацией мод мощностью 3.3 Вт (Tsunami, Spectra Physics) с накачкой зеленым лазером (Millenia eV, Spectra Physics) мощностью 17 Вт. Генератор высших гармоник (HarmoniXX, A. P. E.) позволял получать УФ излучение на длине волны 191-210 нм мощностью 0.1-0.7 мВт. Для измерения угловой

зависимости энергии фотоэлектронов использовался спектрометр с угловым разрешением в двух координатах. Метод ЛФЭСУР является мощным инструментарием для изучения закона дисперсии и особенностей зонной структуры исследуемых материалов, в том числе с учетом влияния поверхностных состояний. Кроме того, использование высокоэнергетического лазерного излучения с внешней фокусировкой позволяет в процессе измерений добиться уникально высокого пространственного разрешения по поверхности образца по сравнению с синхротронным излучением, обычно применяемым в обычных системах ФЭСУР. Эта величина составляет порядка мкм. Высокое пространственное разрешение позволяет также получить результаты с высоким разрешением по энергии и импульсу. Таким образом, система позволяет выявлять и анализировать пространственную неоднородность электронной (зонной) структуры по образцу, что особенно актуально для слоистых образцов, имеющих сильно неоднородную поверхность из-за того, что ее получение осуществлялось методом скола в вакууме. Следует отметить, что методика ФЭСУР, в силу своей незаменимости и результативности, является крайне востребованной мировым научным сообществом: центры коллективного пользования, технопарки и центры синхротронного излучения, располагающие оборудованием для измерений по данной методике, полностью загружены исследованиями.

Для выбора направления сканирования в обратном пространстве перед каждым измерением ФЭСУР образцы ориентировались путем измерения лауэграмм. Также в работе в отдельном случае дополнительно измерялась фотоэлектронная дифракция (ФЭД).

11. Морфология поверхности образцов исследовалась с помощью атомно-силовой микроскопии (микроскоп производства НТ-МДТ) в полуконтактном режиме. В силу чешуйчатой структуры подложек ряда образцов (таких, как, например, топологические изоляторы), вызывающей сильную кривизну измеряемой поверхности, потребовалось создание оригинальной конструкции столика-держателя образцов. В отдельных случаях была также применена сканирующая туннельная микроскопия.

12. Измерения структуры краев поглощения измерялись с помощью рентгеновской спектроскопии поглощения (XAS) с применением синхротронного излучения на станции BL-14 синхротрона HiSOR (г. Хиросима, Япония), а также на станции BEAR синхротрона ELETTRA (г. Триест, Италия). Моделирование спектров XAS и РМЦД осуществлялось с помощью кода SPm4XAS [125].

13. Исследование электрофизических свойств наноструктур на основе топологических изоляторов с нанесенными металлическими контактами с разными величинами коэрцитивных сил, осуществлялось как в геометрии локального расположения контактов, так и в нелокальной геометрии с помощью электрофизических четырехконтактных зондовых методик (в геометрии ван-дер-Пау): измерялись вольт-амперные характеристики, а также полевые зависимости магнитосопротивления в гелиевой среде, при температурах 4.2 К, на переменном токе 10-100 мкА с частотой 0.17-1 кГц с использованием источника Keithley 2450 и измерителя Keithley 2000. Управление магнитным полем в сверхпроводящем соленоиде осуществлялось с ПК с использованием источника тока RIGOL DP832. Электрофизические измерения пленок $\text{ZnF}_2:\text{Sm}$ осуществлялись по простой двухконтактной зондовой методике.

14. Моделирование зонной структуры поверхностных состояний осуществлялось в сотрудничестве с коллегами из Института физики прочности материалов (г. Томск), были выполнены теоретические расчеты функционала плотности (Density Functional Theory) с помощью пакета моделирования VASP (Vienna ab-initio Simulation Package) [126,127] с использованием базисных наборов All-electron Projector Augmented Wave (PAW) [128] с обобщенным градиентным приближением [129] к обменно-корреляционному потенциалу.

15. Люминесцентные свойства образцов, легированных редкоземельными ионами, осуществлялось методом “люминесцентного зонда” с использованием твердотельного лазера с $\lambda=543$ нм с диодной накачкой, а также Ag-лазера с $\lambda=488$ нм. Для наблюдения фотолюминесценции применялась система, состоящая из монохроматора ЛОМО ДФС-24 (разрешение 0.1 нм) и охлаждаемого фотоэлектронного умножителя. Для измерений в режиме разрешения по времени использовалась электронная модуляция ДФС-лазера и многоканальный метод счета фотонов. Эксперименты проводились при температуре жидкого азота или жидкого гелия.

Для более подробного исследования фотолюминесцентных свойств выращенных структур, а также для выявления различных типов примесных центров в легированных слоях MnF_2 и ZnF_2 , применялась методика лазерной спектроскопии – комбинированная регистрация спектров излучения (ФЛ) и возбуждения ФЛ. Эта методика состоит в одновременной регистрации с помощью спектрометра, сопряженного с ПЗС-матрицей, спектра ФЛ при пошаговом изменении длины волны возбуждающего света перестраиваемого лазера. Данные измерения проводились в лаборатории факультета Физики и астрономии университета Кентербери города Крайстчерч,

Новая Зеландия. Возбуждение фотолюминесценции производилось с помощью перестраиваемого лазера на красителях Кумарин-540 (либо Родамин-560), накачиваемого аргоновым лазером. Регистрация спектров ФЛ осуществлялась с помощью спектрометра с фокусным расстоянием 300 мм, сопряженного с CCD-камерой с 1024 каналами регистрации. Спектры нормировались на интенсивность возбуждающего света, контролируемую специальным каналом регистрации. Регистрация спектров ФЛ осуществлялась в диапазоне шириной 30 нм со спектральным разрешением 2-3 Å, что вполне достаточно для наблюдения переходов иона Sm^{3+} . В частности, исследовались переходы ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_J$ ($J=5/2, 7/2, 9/2, 11/2$). В слоях ZnF_2 также исследовались переходы $\text{Sm}^{3+} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2} {}^6\text{H}_J$ ($J=5/2, 7/2$). Все измерения проводились при низких температурах с использованием гелиевого криостата.

Основные положения, выносимые на защиту

- 1) Эпитаксиальное осаждение магнитных атомов Co и Mn на поверхность (0001) топологического изолятора BiSbTeSe_2 в температурном интервале 300-330°C и в количествах около 1 атома на поверхностную элементарную ячейку приводит к замещению атомов пниктогенов в поверхностном слое и образованию двумерной магнитной фазы, приводящей к раскрытию энергетической щели в области точки Дирака. Повышение количества осаждаемого Co приводит к формированию маттагамитоподобной кристаллической фазы $\text{CoTe}_x\text{Se}_{2-x}$, что является следствием упорядоченного встраивания примеси.
- 2) При эпитаксиальном росте на поверхности Si(111) кристаллический топологический изолятор $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ образует структурно упорядоченные слои. В случае использования комбинированного буферного слоя $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$ создана технология формирования гомоэпитаксиальных слоев $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ переменного стехиометрического состава и высокой степени планарности (до $5\text{мкм} \times 5\text{мкм} \times 4\text{нм}$). Изменение стехиометрического параметра x в процессе роста от $x < 0.25-0.3$ в основном объеме до $x > 0.3$ в приповерхностной области позволяет получить гетероструктуры с пониженной объемной проводимостью при низких температурах (менее 30 К) и наличием поверхностного состояния дираковского типа.
- 3) На поверхности топологических изоляторов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(111)$, $\text{Bi}_2\text{Te}_3(0001)$ и соединения $\text{BiTeI}(0001)$ методом молекулярно-лучевой эпитаксии формируются структурно упорядоченные ориентированные ферромагнитные пленки Co, CoFe и CoFeB. В структурно упорядоченных

мультиконтактных наноструктурах $\text{Co} - \text{CoFeB} - \text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ возникает выраженный эффект гигантского магнитосопротивления при расстоянии между контактами более 30 мкм.

4) При отжиге в вакууме при температурах 230-350°C полупроводника $\text{BiTeI}(0001)$ со спиновым расщеплением Рашбы, происходит структурная модификация приповерхностного слоя. Изменение приповерхностного стехиометрического состава и кристаллической структуры приводит к появлению поверхностных топологических состояний.

5) Одностадийный (безотжиговый) эпитаксиальный рост CoFeB на поверхностях (001) и (111) MgO при температуре 500°C приводит к формированию структурно упорядоченных ориентированных пленок. На поверхности $\text{MgO}(001)$ пленки имеют магнитно-кристаллическую анизотропию четвертого порядка в плоскости роста. При эпитаксиальном росте 3d-металлов и CoFeB на оксидах железа происходит химическая реакция восстановления железа на интерфейсе до состояния Fe^{2+} с трансформацией приповерхностного слоя в упорядоченную структуру монооксида MeO ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}$).

6) Условия получения методом лазерной молекулярно-лучевой эпитаксии пленок феррита-граната $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}/\text{GaN}$ и феррошпинели $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SrTiO}_3$. При термическом отжиге зародышевого слоя, нанесенного при температуре не более 200°C, и дальнейшем высокотемпературном нанесении материала формируются поликристаллические слои $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}/\text{GaN}$ без примеси посторонних фаз. Двухстадийный отжиг при температурах около 1000°C в атмосфере кислорода, а затем на воздухе позволяет получить на подложках $\text{SrTiO}_3(001)$ эпитаксиальные пленки NiFe_2O_4 , имеющие структуру инвертированной шпинели и узкую линию ферромагнитного резонанса, и делает эти пленки близкими по магнитным свойствам к объемным кристаллам NiFe_2O_4 . На подложках SrTiO_3 и MgO возможно формирование упорядоченных мультиферромагнитных наноструктур на основе пары $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, и системы $\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{CoFeB} - \text{MgO}$.

7) При эпитаксиальном росте на Si с использованием буферного слоя CaF_2 формируются метастабильные кристаллические модификации MnF_2 и ZnF_2 . При этом формируется ромбическая фаза со структурой типа $\alpha\text{-PbO}_2$, имеющая в случае MnF_2 антиферромагнитную природу. При легировании редкоземельными ионами Sm^{3+} образуются специфические для данной фазы центры люминесценции. На поверхности $\text{CaF}_2(111)$ в трёх первых монослоях стабилизирована

флюоритоподобная модификация MnF_2 . Кобальт на CaF_2/Si кристаллизуется в метастабильной гранецентрированной кубической структуре.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием адекватных современных научных методик, в том числе в различных их сочетаниях (например, РДА, ДМЭ и ДБЭ, или например, ВМ, СКВИД и МОЭК), неоднократной перепроверкой полученных результатов на различных образцах и в различное время. Результаты обсуждались на рабочих и лабораторных семинарах в различных, в т.ч. международных коллективах. По результатам диссертации опубликовано 39 печатных работ в изданиях, индексируемых в WoS, SCOPUS и РИНЦ. Подана заявка на патент. Результаты диссертационной работы докладывались более чем на 50 национальных и международных научных конференциях, в частности за последние 5 лет:

- Кавеев А. К., Терещенко О.Е., Оптимизация буферного диэлектрического слоя для создания малодефектных эпитаксиальных пленок топологического изолятора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ с $x \geq 0.4$, XXVI Международный симпозиум Нанозлектроника и Нанозлектроника, 14-17 марта 2022 г, Нижний Новгород
- Кавеев А. К., Терещенко О.Е., Формирование диэлектрической гетероструктуры-подслоя для получения топологических состояний в теллуриде свинца-олова, Международная конференция Физика, 17-21 октября, 2022 г, Санкт-Петербург (принятый доклад)
- Кавеев А. К., Бондаренко Д.Н., Терещенко О.Е., Зависимость морфологии поверхности эпитаксиальных пленок топологического изолятора PST от ростовой температуры, Международная конференция Физика, 18-22 октября, 2021 г, Санкт-Петербург
- А.К. Кавеев, Д.Н. Бондаренко, О.Е. Терещенко, Структурные свойства тонких пленок кристаллического топологического изолятора $\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Te}$ на кремнии, XXV Международный симпозиум Нанозлектроника и Нанозлектроника, 9-12 марта 2021 г, Нижний Новгород
- О.Е. Терещенко, В.А. Голяшов, А.Э. Климов, А.С. Тарасов, А.К. Кавеев, Д.В. Ищенко, А.Ю. Миронов, С.П. Супрун, Криогенная электроника и спинтроника на основе кристаллического топологического изолятора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, XXV Международный симпозиум Нанозлектроника и Нанозлектроника, 9-12 марта 2021 г, Нижний Новгород

- S.P. Feofilov, A.B. Kulinkin, A.K. Kaveev, A.M. Korovin, N.S. Sokolov, S.M. Suturin, Luminescence of Impurity Ions in Laser Molecular Beam Epitaxy-Grown Oxide Films, ICL-2020, August 10-14, 2020, Changchun, China
- Горбунов Е.А., Голяшов В.А., Кавеев А.К., Терещенко О.Е., Проявление спиновой аккумуляции в эффекте Франца-Келдыша, XXIII Уральская международная конференция по физике полупроводников, 17-22 февраля, Екатеринбург, 2020
- А. К. Кавеев, В. А. Голяшов, О. Е. Терещенко, Д. А. Естюнин, Е. Ф. Schwier, Раскрытие энергетической щели в области точки Дирака при осаждении кобальта на поверхность (0001) топологического изолятора BiSbTeSe_2 , XXIV Международный симпозиум Нанофизика и Наноэлектроника, 10-13 марта 2020 г, Нижний Новгород
- Кавеев А.К., Голяшов В.А., Терещенко О.Е., Естюнин Д.А., Еремеев С.В., Трансформация конуса дирака при нанесении металлического кобальта на топологический изолятор BiSbTeSe_2 , Международная конференция Физическая мезомеханика. Материалы с многоуровневой иерархически организованной структурой и интеллектуальные производственные технологии, 5-9 октября 2020 г, Томск
- Кавеев А. К., Терпицкий А.Н., Терещенко О.Е., Голяшов В.А., Естюнин Д.А., Шикин А.М., Schwier Е.Ф., Изменение дираковского конуса поверхностных топологических состояний при нанесении ферромагнетиков на BiSbTeSe_2 , Международная конференция Физика, 19-23 октября, 2020 г, Санкт-Петербург
- А.К.Кавеев, С.М.Сутурин, В.А.Голяшов, О.Е.Терещенко, К.А.Кох, “Химическая и структурная трансформация топологического изолятора BiSbTeSe_2 при осаждении Co”, XIV Russian conference on semiconductor physics, Novosibirsk, September, 2019
- О.Е. Терещенко, В.А. Голяшов, А.К. Кавеев, А.Э. Климов, А.Н. Акимов, А.С. Тарасов, Д.В. Ищенко, С.П. Супрун, И.О. Ахундов, Спиновая поляризация и спин-зависимый транспорт в кристаллическом топологическом изоляторе PbSnTe . XIV Russian conference on semiconductor physics, Novosibirsk, September, 2019
- B.Krichevstov, S.Gastev, K.Mashkov, A.Kaveev, A.Korovin, L.Lutsev, S.Suturin, I.Lobov, A.Telegin, A.Lomov and N.Sokolov, Magnetization reversal in $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SrTiO}_3$ nanoheterostructures grown by laser molecular beam Epitaxy, VII Euro-Asian symposium “Trends in Magnetism”, Sep. 08-13, 2019, Ekaterinburg, Russia
- V.E. Bursian, A.K. Kaveev, A.M. Korovin, B.B. Krichevstov, L.V. Lutsev, N.S. Sokolov, S.M. Suturin, M. Sawada, NiFe_2O_4 nanometer size epitaxial films with bulk-like dynamic magnetic

properties, 10th International conference on Materials for Advanced Technologies, June 23-28, Singapore, 2019

- A.K.Kaveev, S.M.Suturin, V.A.Golyashov, K.A.Kokh and O.E.Tereshchenko, Structural transformation of the BiSbTeSe₂ topological insulator during laser MBE deposition of Co, International Conference PhysicA, St.-Petersburg, Russia, Oct. 2019
- V.E. Bursian, A.K. Kaveev, A.M. Korovin, B.B. Krichevtsov, L.V. Lutsev, N.S. Sokolov, S.M. Suturin, M. Sawada, Laser MBE growth and studies of NiFe₂O₄ epitaxial films with close-to-bulk dynamic magnetic properties, International Conference PhysicA, St.-Petersburg, Russia, Oct. 2019
- В.А. Голяшов, А.Э. Климов, А.Н. Акимов, А.С. Тарасов, Д.В. Ищенко, С.П. Супрун, А.К. Кавеев, О.Е. Терещенко, Спиновая поляризация и спин-зависимые эффекты в кристаллическом топологическом изоляторе PbSnTe, XXIII International Symposium “Nanophysics and nanoelectronics”, March 11-14, 2019, Nizhnii Novgorod, Russia
- V.A. Golyashov, A.K. Kaveev, A.E. Klimov, A.N. Akimov, A.S. Tarasov, D.V. Ishchenko, C. Tusche, S.V. Eremeev, and O.E. Tereshchenko, PbSnTe (111): Spin Polarized States and Spin-Valve Effect, International conference New trends in topological insulators, Hiroshima, Japan, July 14-19, 2019
- Kaveev, V. Bursian, A. Korovin, L. Lutsev, N. Sokolov and S. Suturin, “Spin wave relaxation in YIG nanofilms on MgO/GaN(0001)”, Proc. Int. Symp. Of Spin Waves-2018, SPb, June 3-8, p124
- A.M. Korovin, A.K. Kaveev, L.V. Lutsev, V.E. Bursian, S.M. Suturin, and N.S. Sokolov, “Spin waves in nanosized YIG films: effect of growth and annealing temperature”, Proc. Int. Symp. Of Spin Waves-2018, SPb, June 3-8, p127
- K. Kaveev, N. S. Sokolov, S. M. Suturin and O. E. Tereshchenko, “Ferromagnetic on topological insulators: crystalline structure of Co₄₀Fe₄₀B₂₀ grown on Bi₂Te₃ and Bi₂Se₃”, 25th Int. Symp. “Nanostructures: Physics and Technology” Saint Petersburg, Russia, June 26–30, 2017, pp230-231
- K. Kaveev, A. G. Banshchikov, V. E. Bursian, S. V. Gastev, B. B. Krichevtsov, Yu. Yu. Petrova, N. S. Sokolov and S. M. Suturin, “Crystalline structure and magnetic properties of Co₄₀Fe₄₀B₂₀ layers grown on MgO at high temperatures”, 24th Int. Symp. “Nanostructures: Physics and Technology”, Saint Petersburg, Russia, June 27–July 1, 2016, pp57-58
- G. Banshchikov, S. V. Gastev, A. K. Kaveev, B. B. Krichevtsov, Yu. Yu. Petrova, S. M. Suturin, V. P. Ulin, M. P. Volkov and N. S. Sokolov, “Characterization of epitaxial Co₄₀Fe₄₀B₂₀ magnetic

thin films grown on GaAs(001)”, 24th Int. Symp. “Nanostructures: Physics and Technology”, Saint Petersburg, Russia, June 27–July 1, 2016, pp262-263

- Kaveev A.K., Zhiltsov N.S., Tereshchenko O.E., Kokh K.A., Schwier E.F, “Observation of the (6×6) surface reconstruction induced by the Co adatoms on Bi₂Te₃ (0001) ”, XVI International conference "21th century:fundamental science and technology”, June 25-26 (2018), North Charleston USA, proc. p. 109

Личный вклад

Во всех выполненных в соавторстве работах автор диссертации выполнил постановку основных задач и внес основной вклад в анализ полученных данных. В частности, диссертанту принадлежит идея описанного в Гл. 1 объяснения раскрытия энергетической щели в области точки Дирака в системе Co-BSTS2 за счет встраивания атомов Co с последующим упорядоченным переходом в эпитаксиальную маттагамитоподобную фазу. Все образцы, измеренные в рамках работы, получены диссертантом лично. Диссертант лично проводил подбор, коррекцию и оптимизацию технологических режимов роста наногетероструктур, в частности, режимов получения тонких пленок NiFe₂O₄ с рекордными магнитными параметрами. Диссертант лично проводил измерения методами ФЭСУР, РМЦД, XAS, ДБЭ, РДА, АСМ. Диссертант лично проводил моделирование картин ДБЭ методом 3D-картографирования, моделирование сигналов РМЦД и расчет магнитных моментов, участвовал в постановке задачи и обсуждении результатов моделирования зонной структуры DFT-методом. Диссертантом сделаны основные выводы по всей диссертационной работе.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

[1a] Kaveev A.K., Suturin S.M., Golyashov V.A., Kokh K.A., Ereemeev S.V., Estyunin D.A., Shikin A.M., Okotrub A.V., Lavrov A.N., Schwier E.F., Tereshchenko O.E. Band gap opening in the BiSbTeSe₂ topological surface state induced by ferromagnetic surface reordering // Phys. Rev. Mater. – 2021 - Vol. 5 - №12 – P. 124204.

[2a] Kaveev A.K., Terpitskiy A.N., Tereshchenko O.E., Golyashov V.A., Estyunin D.A., Shikin A.M., Schwier E.F. Change of the topological surface states induced by ferromagnetic metals deposited on BiSbTeSe₂ // J. Phys.: Conf. Ser. – 2020 - Vol.1697 - №1 – P. 012095

- [3a] Кавеев А.К., Банщиков А.Г., Терпицкий А.Н., Голяшов В.А., Терещенко О.Е., Кох К.А., Естюнин Д.А., Шикин А.М. Раскрытие энергетической щели в области точки Дирака при осаждении кобальта на поверхность (0001) топологического изолятора BiSbTeSe_2 // ФТП – 2020 – Т. 54 - №9 – Стр. 859-886 (Kaveev A.K., Banshchikov A.G., Terpitskiy A.N., Golyashov V.A., Tereshchenko O.E., Kokh K.A., Estyunin D.A., Shikin A.M. Energy-Gap Opening Near the Dirac Point after the Deposition of Cobalt on the (0001) Surface of the Topological Insulator BiSbTeSe_2 // Semiconductors – 2020 - Vol.54 - № 9 – P. 1051-1055)
- [4a] Kaveev A.K., Suturin S.M., Golyashov V.A., Kokh K.A., Tereshchenko O.E. Structural transformation of the BiSbTeSe_2 topological insulator during Co laser MBE deposition // J. Phys.: Conf. Ser. – 2019 - Vol.1400 - №5 –P. 055016.
- [5a] Кавеев А.К., Терещенко О.Е. Оптимизация буферного диэлектрического слоя для создания малодефектных эпитаксиальных пленок топологического изолятора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ с $x \geq 0.4$ // ФТП – 2022 Т. 56 - №7- стр. 642-645.
- [6a] Кавеев А.К., Бондаренко Д.Н., Терещенко О.Е. Структурные свойства тонких пленок кристаллического топологического изолятора $\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Te}$ на $\text{Si}(111)$ // ФТП – 2021 – Т. 55 - №8 - стр. 625-628 (Kaveev A.K., Bondarenko D.N. and Tereshchenko O.E. Structural Characterization of $\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Te}$ Crystalline Topological Insulator Thin Films Grown on $\text{Si}(111)$ // Semiconductors – 2021 – Vol. 55 - №8 – P.682-685)
- [7a] Kaveev A.K., Bondarenko D.N., Tereshchenko O.E. The dependence of surface morphology on the growth temperature of the $\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Te}/\text{Si}(111)$ topological insulator thin films // J. Phys.: Conf. Ser. – 2021 – Vol.2103 - №1 – P.012086.
- [8a] Kaveev A.K., Golyashov V.A., Klimov A.E., Schwier E.F., Suturin S.M., Tarasov A.S., Tereshchenko O.E. Structure and magneto-electric properties of Co-based ferromagnetic films grown on the $\text{Pb}_{0.71}\text{Sn}_{0.29}\text{Te}$ crystalline topological insulator // Mater. Chem. Phys. - 2020 - Vol.240 - P.122134.
- [9a] Тарасов А.С., Голяшов В.А., Ищенко Д.В., Ахундов И.О., Климов А.Э., Эпов В.С., Кавеев А.К., Супрун С.П., Шерстякова В.Н., Терещенко О.Е. Эффект поля и спин-вентильный эффект в кристаллическом топологическом изоляторе PbSnTe // Автометрия – 2020 – Т. 56 - №5 – Стр. 121-126 (Tarasov A.S., Golyashov V.A., Ishchenko D.V., Akhundov I.O., Klimov A.E., Epov V.S., Kaveev A.K., Suprun S.P., Sherstyakova V.N., Tereshchenko O.E. Field Effect and Spin-Valve Effect in the PbSnTe Topological Crystalline Insulator // Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing - 2020 - Vol.56 - №5 – P.553-557)

- [10a] Кавеев А.К., Сутурин С.М., Соколов Н.С., Кох К.А., Терещенко О.Е. Изучение кристаллической структуры эпитаксиальных пленок $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ на топологическом изоляторе Bi_2Te_3 // Письма ЖТФ – 2018 - Т.44 - №5 – Стр. 10-15 (Kaveev A.K., Suturin S.M., Sokolov N.S., Kokh K.A., Tereshchenko O.E. A Study of the Crystal Structure of $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ Epitaxial Films on a Bi_2Te_3 Topological Insulator // Tech. Phys. Lett. - 2018 - Vol.44 - №3 – P.184-186)
- [11a] Kaveev A.K., Sokolov N.S., Suturin S.M., Zhiltsov N.S., Golyashov V.A., Kokh K.A., Prosvirin I.P., Tereshchenko O.E., Sawada M. Crystalline structure and magnetic properties of structurally ordered cobalt-iron alloys grown on Bi-containing topological insulators and systems with giant Rashba splitting // Cryst. Eng. Comm. - 2018 - Vol.20 - №24 – P. 3419-3427.
- [12a] Fiedler S., Ereemeev S.V., Golyashov V.A., Kaveev A.K., Tereshchenko O.E., Kokh K.A., Chulkov E.V., Bentmann H., Reinert F. Topological states induced by local structural modification of the polar $\text{BiTeI}(0001)$ surface // New J. Phys. - 2018 - Vol.20 - №6 – P.063035.
- [13a] Suturin S.M., Kaveev A.K., Korovin A.M., Fedorov V.V., Sawada M., Sokolov N.S. Structural transformations and interfacial iron reduction in heterostructures with epitaxial layers of 3D metals and Ferrimagnetic oxides // J. Appl. Crystallogr. – 2018 - Vol.51 - №4 – P. 1069-1081.
- [14a] Kaveev A.K., Bursian V.E., Krichevstov B.B., Mashkov K.V., Suturin S.M., Volkov M.P., Tabuchi M., Sokolov N.S. Laser MBE-grown CoFeB epitaxial layers on MgO : Surface morphology, crystal structure, and magnetic properties // Phys. Rev. Mater. – 2018 - Vol.2 - №1 – P.014411.
- [15a] Feofilov S.P., Kulinkin A.B., Kaveev A.K., Sokolov N.S., Suturin S.M. Fluorescence spectroscopy of Cr^{3+} ions in MgO nanofilms on Al_2O_3 and GaN substrates // Opt. Mater. – 2018 - Vol.83 – P. 43-46.
- [16a] Kaveev A.K., Sokolov N.S., Suturin S.M., Sawada M., Voskoboynikov S.P. High temperature treatment of epitaxial nickel ferrite thin films: The way to bulk-like magnetic properties // J. Cryst. Growth - 2021 - Vol.573 – P. 126302.
- [17a] Feofilov S.P., Kulinkin A.B., Kaveev A.K., Sokolov N.S., Suturin S.M. Fluorescence of Cr^{3+} ions in MgAl_2O_4 epitaxial nanosize spinel films on SrTiO_3 substrates // Thin Solid Films – 2020 - Vol.693 – P.137732.
- [18a] Bursian V.E., Kaveev A.K., Korovin A.M., Krichevstov B.B., Lutsev L.V., Suturin S.M., Sawada M., Sokolov N.S. Bulk-Like Dynamic Magnetic Properties of Nickel Ferrite Epitaxial Thin Films Grown on $\text{SrTiO}_3(001)$ Substrates // IEEE Magn. Lett. – 2019 - Vol.10 – P.6104505.

- [19a] Krichevtsov B., Gastev S., Mashkov K., Kaveev A., Korovin A., Lutsev L., Suturin S., Lobov I., Telegin A., Lomov A., Sokolov N, Magnetization reversal in $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SrTiO}_3$ nanoheterostructures grown by laser molecular beam epitaxy // *J. Phys.: Conf. Ser.* - 2019 - Vol.1389 - №1 – P.012106.
- [20a] Kaveev A.K., Bursian V.E., Gastev S.V., Krichevtsov B.B., Suturin S.M., Volkov M.P., Sokolov N.S. Laser MBE-grown yttrium iron garnet films on GaN: Characterization of the crystal structure and magnetic properties // *Mater. Res. Expr.* – 2016 - Vol.3 - №7 – P. 076405.
- [21a] Кавеев А.К., Бурсиан В.Э., Гастев С.В., Кричевцов Б.Б., Сутурин С.М., Волков М.П., Соколов Н.С. Выращивание методом лазерной молекулярно-лучевой эпитаксии слоев $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}/\text{GaN}$ и характеристика их структурных и магнитных свойств // *Письма ЖТФ* – 2016 – Т.42 - №23 – Стр. 72-78 (Kaveev A.K., Bursian V.E., Gastev S.V., Krichevtsov B.B., Suturin S.M., Volkov M.P., Sokolov N.S. Growth of $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}/\text{GaN}$ layers by laser molecular-beam epitaxy and characterization of their structural and magnetic properties // *Tech. Phys. Lett.* – 2016 - Vol.42 - №12 – P. 1156-1158)
- [22a] Кричевцов Б.Б., Гастев С.В., Ильющенко Д.С., Кавеев А.К., Соколов Н.С. Магнитные свойства массивов наночастиц кобальта на поверхности $\text{CaF}_2(110)/\text{Si}(001)$ // *ФТТ* – 2009 - Т.51 - №1 – Стр. 109-117 (Krichevtsov B.B., Gastev S.V., Il'yushchenkov D.S., Kaveev A.K., Sokolov N.S. Magnetic properties of arrays of cobalt nanoparticles on the $\text{CaF}_2(110)/\text{Si}(001)$ surface // *Phys. Solid State* – 2009 - Vol. 51 - №1 – P. 118-126).
- [23a] B.B. Krichevtsov, S.M. Suturin, A.M. Korovin, A.K. Kaveev, V.E. Bursian, J.L.F. Cunado, N.S. Sokolov. Diffused magnetic transitions in $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SrTiO}_3(001)$ epitaxial heterostructures // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2022 – Vol. 562 – P. 169754.
- [24a] Pasquali L., Suturin S.M., Kaveev A.K., Ulin V.P., Sokolov N.S., Doyle B.P., Nannarone S. Interface chemistry and epitaxial growth modes of SrF_2 on $\text{Si}(001)$ // *Phys. Rev. B* - 2007 - Vol.75 - №7 – P. 075403.
- [25a] Kyutt R.N., Banshchikov A.G., Kaveev A.K., Sokolov N.S., Lomov A.A., Ohtake Y., Tabuchi M., Takeda Y. Structure and surface morphology of MnF_2 epitaxial layers grown on grooved and ridged $\text{CaF}_2(110)$ surface // *J. Phys. D-Appl. Phys.* – 2007 - Vol.40 - №16 - P. 021.
- [26a] Sokolov N.S., Kaveev A.K., Krupin A.V., Tyaginov S.E., Vexler M.I., Ikeda S., Tsutsui K., Saiki K. High insulating quality CaF_2 pseudomorphic films on $\text{Si}(111)$ // *Appl. Phys. Lett.* – 2007 - Vol.90 - №14 – P. 142909.
- [27a] Кричевцов Б.Б., Кавеев А.К., Баланев А., Соколов Н.С., Camarero J., Miranda R. Магнитные и магнитооптические свойства эпитаксиальных пленок кобальта, выращенных на гофрированной

- поверхности CaF_2/Si // ФТТ – 2007 – Т. 49 - №8 – Стр. 1410-1420 (Krichevstov B.B., Kaveev A.K., Balanev A., Sokolov N.S., Camarero J., Miranda R. Magnetic and magneto-optical properties of epitaxial cobalt films grown on a corrugated CaF_2/Si surface // Phys. Solid State – 2007 - Vol. 49 - №8 – P. 1481-1491)
- [28a] Sokolov N.S., Grekhov I.V., Ikeda S., Kaveev A.K., Krupin A.V., Saiki K., Tsutsui K., Tyaginov S.E., Vexler M.I. Low-leakage MIS structures with 1.5-6 nm CaF_2 insulating layer on Si(111) // Microelectron. Eng. – 2007 - Vol.84 - №(9-10) – P. 2247-2250.
- [29a] Голосовский И.В., Соколов Н.С., Кавеев А.К., Boehm M., Nogues J., Nannarone S. Магнитный порядок в эпитаксиальном слое MnF_2 с орторомбической структурой // Письма ЖЭТФ – 2006 – Т.83 - №4 – Стр. 185-188 (Golosoovsky I.V., Sokolov N.S., Kaveev A.K., Boehm M., Nogues J., Nannarone S. Magnetic order in an MnF_2 epitaxial layer with the orthorhombic structure // JETP Lett. - 2006 - Vol.83 - №4 – P. 152-155)
- [30a] Yakovlev N., Kaveev A., Sokolov N., Krichevstov B., Huan A. Novel magnetic nanostructures: Epitaxial cobalt films in transparent fluoride matrix // Curr. Appl. Phys. – 2006 - Vol.6 - №3 – P. 575-578.
- [31a] Pasquali L., Sutura S.M., Balanev A.S., Kaveev A.K., Sokolov N.S., Doyle B.P., Borgatti F., Giglia A., Mahne N., Pedio M., Nannarone S. Structural and photoemission studies of SrF_2 adsorption on Si(001) // J. Phys. IV – 2006 - Vol.132 – P. 35-39.
- [32a] Pasquali L., Doyle B.P., Borgatti F., Giglia A., Mahne N., Pedio M., Nannarone S., Kaveev A.K., Balanev A.S., Krichevstov B.B., Sutura S.M., Sokolov N.S., Cobalt on calcium fluoride: Initial stages of growth and magnetic properties // Surf. Sci. – 2006 - Vol. 600 - №18 (Sp. Iss. SI) – P. 4170-4175.
- [33a] Kaveev A.K., Anisimov O.V., Banskchikov A.G., Kartenko N.F., Ulin V.P., Sokolov N.S. Epitaxial growth on silicon and characterization of MnF_2 and ZnF_2 layers with metastable orthorhombic structure // J. Appl. Phys. - 2005 - Vol. 98 - №1 – P. 013519.
- [34a] Gastev S.V., Kaveev A.K., Sokolov N.S., Hoffman K.R., Reeves R.J. Laser spectroscopy of epitaxial manganese and zinc fluoride films on silicon // J. Cryst. Growth - 2004 Vol.268 № (3-4 Spec.) – P. 536-542.
- [35a] Hoffman K.R., Gastev S.V., Kaveev A.K., Sokolov N.S., Reeves R.J. Optically probing the crystalline phases of MnF_2 and ZnF_2 utilizing Sm^{3+} defect ions // J. Lumines. – 2004 - Vol. 108 №(1-4) – P. 25-30.

- [36a] Banshchikov A.G., Kartenko N.F., Kaveev A.K., Moisseeva M.M., Sokolov N.S. Growth and structural characterization of ZnF₂ epitaxial layers on Si // 10th Int. Symp. on Nanostructures: Physics and Technology Proc. SPIE (индексировано по WoS) – 2003 - V.5023 - №1 – P. 19-22.
- [37a] Anisimov O.V., Banshchikov A.G., Gastev S.V., Kartenko N.F., Kaveev A.K., Sokolov N.S. MBE-growth and characterization of MeF₂ (Me=Mn,Zn)/Si heterostructures // Proc. 12th Int. Conf. of MBE (индексировано по WoS) 2002 – P. 337-338.
- [38a] Кавеев А.К., Моисеева М.М., Соколов Н.С. Эпитаксиальное выращивание проводящих слоев CdF₂:Er // Письма ЖТФ – 2002 - Т. 28 - №6 – Стр. 75-80 (Kaveev A.K., Moisseeva M.M., Sokolov N.S. Epitaxial growth of conducting CdF₂:Er layers // Tech. Phys. Lett. – 2002 - Vol.28 - №3 – P. 250-252)
- [39a] A.K. Kaveev, R.N. Kyutt, M.M. Moisseeva, L.J. Schowalter, Yu.V.Shusterman, N.S. Sokolov, S.M. Suturin, N.L. Yakovlev, Molecular beam epitaxy and characterization of CdF₂ layers on CaF₂(111) // J. Cryst. Growth – 1999 – Vol. 201 – P. 1105-1108.

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения и списка цитируемой литературы из 277 наименований, и 142 рисунков. Общий объем диссертации – 302 страницы.

Содержание работы

В Главе 1 [1a-4a] описан оригинальный способ раскрытия энергетической щели в области точки Дирака топологического изолятора BiSbTeSe₂ за счет создания разбавленного магнитного приповерхностного слоя путем осаждения ферромагнитного металла Co или Mn. Приведены результаты измерения спектров ФЭСУР, а также структурных и магнитных измерений. Обсуждается связь полученных результатов с результатами моделирования поверхностной зонной структуры. Предложена модель, объясняющая раскрытие энергетической щели.

В Главе 2 [5a-7a] описываются результаты, полученные в процессе экспериментов по эпитаксиальному росту пленок Pb_{1-x}Sn_xTe на подложках Si(111). Описано получение пленок Pb_{1-x}Sn_xTe с высокой степенью планарности и синтез слоя Pb_{1-x}Sn_xTe с переменным

стехиометрическим составом для создания поверхностных топологических состояний при низкой проводимости по объёму.

В Главе 3 [8а-11а] приводятся полученные результаты по эпитаксиальному росту структурно упорядоченных металлических ферромагнитных слоев на поверхности топологических изоляторов. Данные объекты, в отличие от аморфных и поликристаллических пленок, более привлекательны в силу однодоменной структуры и более совершенной границы раздела, что должно приводить к меньшему рассеянию спин-поляризованных носителей заряда. Описаны результаты исследования их кристаллической структуры, эпитаксиальных соотношений и магнитных свойств. Показано, что в зависимости от того, какой топологический изолятор выбран в качестве подложки, ферромагнитный металл может формировать как монокристаллическую структурно упорядоченную пленку, так и поликристаллическую. Продемонстрирован как локальный, так и нелокальный эффект ГМС в мультиконтактных наноструктурах на основе слоев топологического кристаллического изолятора $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ для составов $x=0.31-0.34$ с нанесенными эпитаксиальными магнитными контактами.

Глава 4 [12а] содержит описание локального структурного фазового перехода в поверхностном слое полупроводникового рашбовского монокристалла $BiTeI(0001)$ путем отжига в вакууме. Данный переход приводит к формированию топологических поверхностных состояний. Приведены доказательства существования данного перехода на основе измерений ДБЭ, ФЭСУР, СТМ и моделирования поверхностной зонной структуры. Предложена простая модель перестроения поверхностного слоя $BiTeI(0001)$ в тетрадимитоподобную фазу.

В Главе 5 [13а-15а] продемонстрированы результаты по эпитаксиальному росту структурно упорядоченной системы $CoFeV/MgO$ в противоположность традиционно применяемой в МТП поликристаллической или текстурированной системе. Приведены результаты измерений кристаллической структуры, определены эпитаксиальные соотношения. Описаны результаты измерений магнитных свойств, свидетельствующие о возникновении двухосной магнитной анизотропии в плоскости при росте $CoFeV$ на $MgO(001)$.

Также в Главе 5 приведены результаты исследования процессов эпитаксиального роста многослойных магнитных гетероструктур, состоящих из ферромагнитных 3d-металлов Co , Fe и Ni (в том числе $CoFeV$) и магнитоупорядоченных оксидов Fe_3O_4 и семейства Fe_2O_3 . Продемонстрировано наличие окислительно-восстановительной реакции на интерфейсе металл-

оксид, приводящее к перестроению кристаллической структуры поверхностного слоя оксидов железа. Химическая реакция и связанная с ней структурная трансформация на границе раздела ферромагнитных 3d-металлов и магнитоупорядоченных оксидов железа важны при дальнейшем изучении магнитных эффектов близости в этих системах.

Глава 6 [16а-23а] посвящена изучению процессов эпитаксиального роста и исследованию структурных и магнитных свойств ферритов для приложений спинтроники и дальнейшей интеграции СВЧ- и полупроводниковых приборов на единой полупроводниковой подложке. Показана возможность создания поликристаллических пленок феррита-граната $Y_3Fe_5O_{12}/GaN$, как без прослойки, так и с немагнитной прослойкой MgO . При этом продемонстрировано отсутствие примеси посторонних паразитных структурных фаз. Подробно изучено влияние быстрого термического отжига на кристаллическое качество пленок никелевой феррошпинели $NiFe_2O_4$ на подложках $SrTiO_3$. Показано, что выполненный в определенных условиях отжиг приводит к формированию тонких пленок $NiFe_2O_4$ с магнитными свойствами, близкими к таковым в объёмных кристаллах. В главе приведены результаты комплексного подхода к изучению кристаллической структуры полученных в данных условиях пленок с применением ряда методик, таких, как ДБЭ, рентгенодифракция, РМЦД и рентгеновское поглощение. Показано, что данные пленки имеют структуру полностью инвертированной шпинели. Приведены результаты по измерению магнитной анизотропии и распространению спиновых волн в данных пленках. Отдельное внимание в данной главе уделено росту и изучению кристаллической структуры эпитаксиальных мультиферромагнитных наноструктур на основе $NiFe_2O_4/CoFe_2O_4$, а также системы $NiFe_2O_4 - CoFe - MgO$. Также в главе приведены результаты использования ионов Cr^{3+} в качестве “зондовых” люминесцентных центров в тонких пленках $MgAl_2O_4/SrTiO_3(001)$, полученных методом лазерной МЛЭ.

В Главе 7 [24а-39а] представлены результаты работы по гетероэпитаксиальной стабилизации метастабильных структурных модификаций MnF_2 и ZnF_2 , а также Co на кремнии с использованием буферных слоев CaF_2 . Показано, что на анизотропном гофрированном буферном слое $CaF_2(110)/Si(001)$ эпитаксиально стабилизируется метастабильная при нормальных условиях ромбическая структурная модификация MnF_2 типа $\alpha-PbO_2$. Изучены структурные и люминесцентные (как собственные, так и при легировании самарием) свойства данной фазы, показана ее антиферромагнитная природа. Также исследованы условия стабилизации данной фазы

на других ориентациях поверхности CaF_2 . Помимо этого показана возможность стабилизации трех монослоев флюоритоподобной кубической фазы MnF_2 на поверхности $\text{CaF}_2(111)$.

Также в Главе 7 продемонстрирована возможность эпитаксиальной стабилизации ромбической структурной модификации типа $\alpha\text{-PbO}_2$ в слоях ZnF_2 . При этом выявлена меньшая тенденция к стабилизации данной фазы, чем для случая MnF_2 , показана возможность сосуществования ромбической и рутиловой фазы, а также эпитаксиальный рост чисто рутиловой фазы, характерной для объемных кристаллов MnF_2 и ZnF_2 . Исследованы люминесцентные свойства ромбической фазы ZnF_2 .

Также были изучены эпитаксиальные наноструктуры Co и Ni на гофрированном буферном слое $\text{CaF}_2(110)/\text{Si}(001)$, показана эпитаксиальная стабилизация метастабильной ГЦК фазы Co в данном случае.

Глава 1. Раскрытие энергетической щели в области точки Дирака топологических поверхностных состояний BiSbTeSe_2 , индуцированное ферромагнитным переупорядочением поверхности

Бесщелевое металлоподобное поверхностное состояние ТИ является топологически защищенным за счет наличия симметрии обращения времени [130] либо кристаллической симметрии. Нарушение симметрии обращения времени, например, за счет наличия ферромагнетизма, приводит к образованию энергетической щели в дираковском спектре ТПС. Возникновение данной щели является необходимым условием для реализации квантового аномального эффекта Холла (КАЭХ). Как было упомянуто во Введении, возможна реализация нескольких подходов для организации магнитного обменного взаимодействия в ТИ. Помимо роста собственных магнитных топологических изоляторов, это может быть достигнуто путем легирования ТИ атомами магнитных примесей. Первый способ связан с созданием ограниченного класса соединений, подобных ViMn_2Te_4 , состоящих из упорядоченных семислойников, содержащих ферромагнитный металл, и разделенных ван-дер-ваальсовыми промежутками. Оба эти способа имеют недостатки. Один недостаток связан с ограниченным выбором соединений, другой – с размытием щели в силу разупорядоченного внедрения примеси и, как следствие, невозможности создать упорядоченное обменное взаимодействие, выстраивающее магнитные моменты атомов ортогонально поверхности. Как уже было упомянуто во Введении, третий путь, связанный с непосредственным осаждением ферромагнитных металлов на поверхность ТИ, также не давал результатов, опять-таки в силу разупорядоченности осаждения. Тем не менее, в рамках диссертационной работы показана возможность успешно пойти по третьему пути, и осуществлено получение и экспериментальное наблюдение энергетической щели в спектре Дираковских поверхностных состояний топологического изолятора BiSbTeSe_2 (далее BSTS2) с прецизионно магнитолегированным поверхностным слоем.

1.1. Раскрытие энергетической щели в спектре топологических состояний BiSbTeSe_2 , вызванное осаждением Co

В отличие от бинарных ТИ, таких, как Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 , обладающих значительной объемной проводимостью из-за внутренних дефектов, возникающих в результате непреднамеренного объемного легирования, в BiSbTeSe_2 (далее BSTS2) поверхностная

проводимость выражена в несколько большей степени [131,132]. Монокристаллические подложки BSTS2 были изготовлены из объемных монокристаллов, выращенных модифицированным вертикальным методом Бриджмена из ранее синтезированной смеси Bi, Sb, Te и Se чистотой 5N. Чистые поверхности ТИ были получены отслаиванием верхнего слоя с помощью скотча и с последующим отжигом в вакууме при температуре 330°C в течение 30 мин при давлении 10^{-10} мБар. Атомы Со и Мп осаждались из высоковольтного источника с электронным ударом, в части экспериментов Со был также нанесён методом лазерной молекулярно-лучевой эпитаксии. Оба материала наносились на поверхность (0001) подложек BSTS2 при температурах в диапазоне от комнатной до 330°C. Величины покрытий Со и Мп оценивались с помощью калибровки потоков кварцевым толщиномером, и выражались числом атомов адсорбата на одну поверхностную ромбическую элементарную ячейку BSTS2 размером $4.4 \text{ \AA} \times 4.4 \text{ \AA}$. Величины покрытий варьировались до 3 атомов Со и до 1.36 атомов Мп на элементарную ячейку. Также был проведен ряд дополнительных экспериментов с покрытием Со 135 атомов на элементарную ячейку.

Электронная структура выращенных образцов исследовалась методом лазерной микрофокусной фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением при температуре от 13 до 150 К. Метод ЛФЭСУР является предпочтительным инструментом для изучения дисперсии поверхностной зонной структуры. Для выбора направления в k -пространстве для последующих измерений данным методом, были измерены лауэграммы для каждого образца. Эти лауэграммы использовались для ориентировки образца вдоль кристаллографических направлений высокой симметрии. Для определения точного положения Γ -точки, в области вокруг данной точки проводилось картографирование обратного пространства (k_x , k_y). Состав поверхности образцов изучался методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Измерения намагниченности проводились с помощью СКВИД-магнитометра. Вычитание из температурной зависимости намагниченности $M(T)$ значения, измеренного при $T=250$ К, позволило избавиться от всех внешних вкладов вместе с преобладающим собственным диамагнитным вкладом от кристалла BSTS2, и таким образом выделить особенности намагничивания, возникающие при низких температурах.

Картина дисперсии поверхностных состояний, полученная методом ЛФЭСУР для чистой поверхности BSTS2, демонстрирует наличие состояния с квазилинейным законом дисперсии вблизи уровня Ферми (рисунок. 1.1 (а)). Эта поверхность характеризуется поверхностной структурой (1×1) на картинах дифракции медленных электронов (ДМЭ) (см. вставку на рисунке

1.1 (а)). Состояние с линейным законом дисперсии идентифицировано как топологическое поверхностное состояние (ТПС) с точкой Дирака, присутствующей на уровне Ферми. При таком положении точки Дирака наблюдение любого изменения электронной структуры ТПС вблизи этой точки методом ФЭСУР затруднительно.

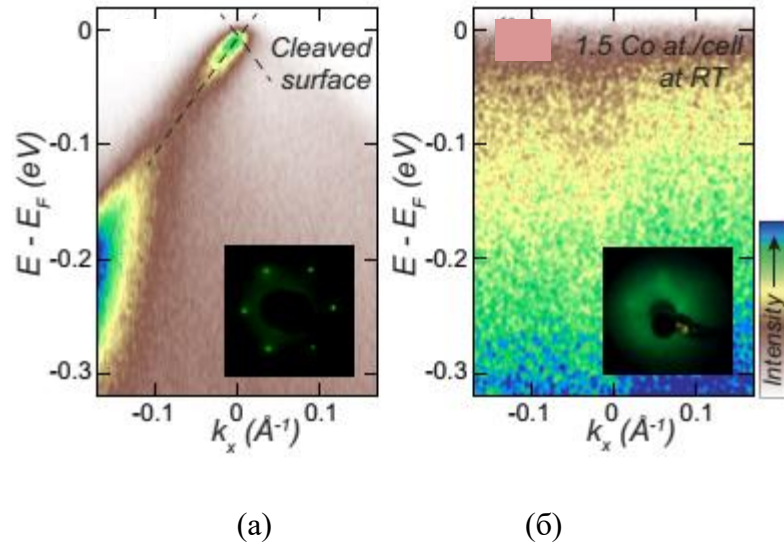


Рис. 1.1. Спектры ЛФЭСУР (измерения при 13 К) чистой поверхности BSTS2 (а) и поверхности, покрытой Co при комнатной температуре в количествах 1.5 ат./эл. ячейку поверхности BSTS2. На вставках приведены соответствующие картины ДМЭ.

Осаждение сверхмалого количества атомов Co (около 0.1–0.2 атома на поверхностную ячейку BSTS2) при комнатной температуре приводит к изгибу зон вниз (электронному легированию), делая точку Дирака доступной (рисунок 1.2 (а)) для наблюдений. На рисунке. 1.2 (б) и (в) показаны увеличенные изображения спектра и его второй производной соответственно. Дальнейшее осаждение Co при комнатной температуре приводит к прогрессирующему разупорядочению поверхности и, при величине покрытия 1.5 атомов Co на ячейку, к полному исчезновению дисперсии зон на картине ЛФЭСУР (рисунок 1.1 (б)) и деградации картины ДМЭ (вставка на рисунке 1.1 (б)).

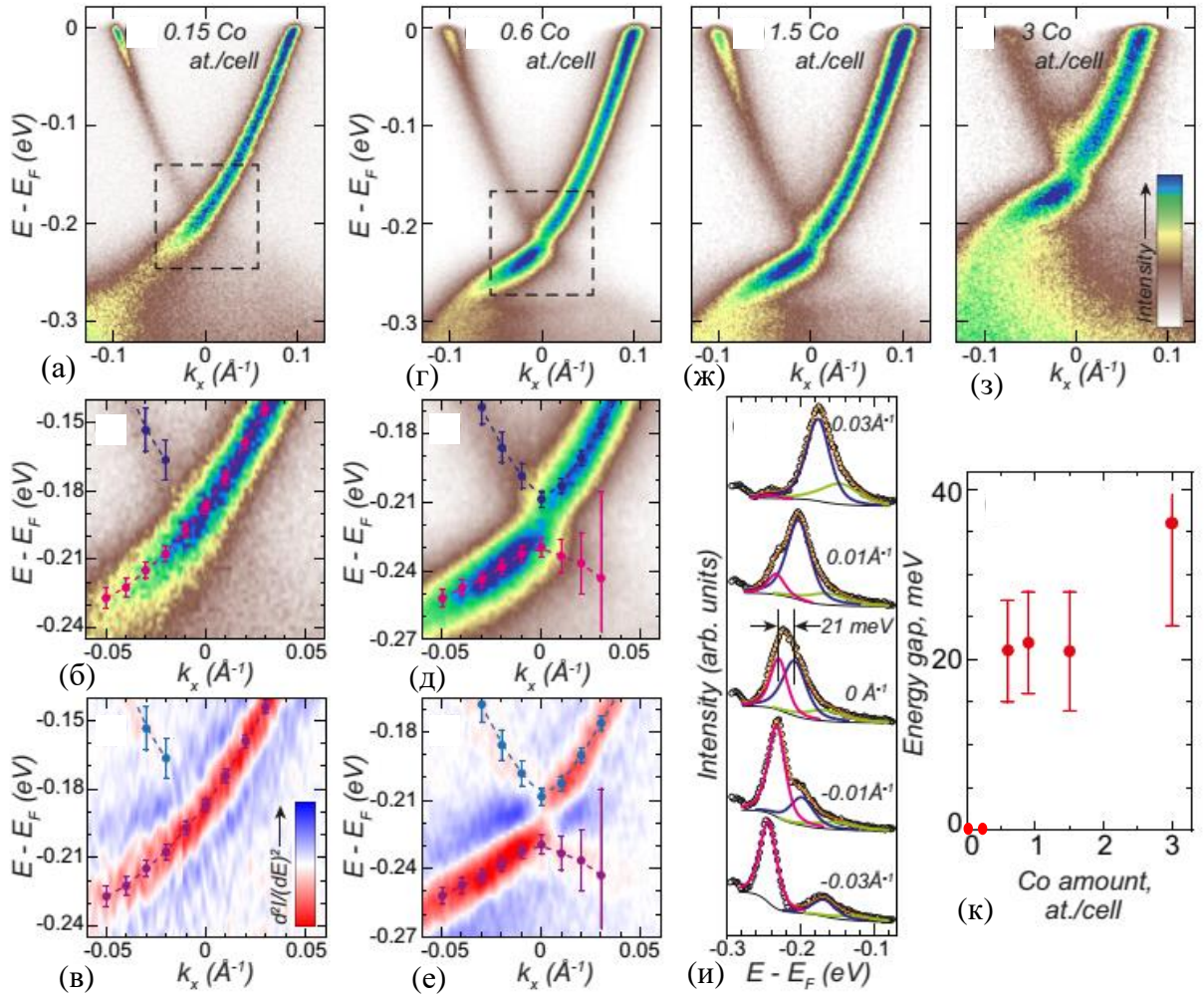


Рис. 1.2. Исследование методом ЛФЭСУР системы Co-BSTS2 вблизи точки Дирака при температуре 13 К. Изменение электронной структуры поверхности BSTS2 в результате осаждения 0.15 (а), 0.6 (г), 1.5 (ж) и 3 (з) атомов Со на поверхностную элементарную ячейку BSTS2 при температуре 300°С. Появление энергетической щели в точке Дирака отчетливо видно на спектрах (г–з). Области спектров ЛФЭСУР топологических поверхностных состояний BSTS2 вблизи точки Дирака для образцов с покрытием 0.15 (б) и 0.6 (д) атомов Со на элементарную ячейку BSTS2 и их вторые производные d^2I/dE^2 (в) и (е) соответственно. (и) - профили распределения интенсивности (EDC) для различных значений k спектра (г) на этом рисунке (0.6 атома Со на элементарную ячейку). Подгонка данных производилась с использованием двух профилей Фойгта для нижнего (красная кривая) и верхнего (синяя кривая) состояний конуса Дирака, и фона Ширли. Третий профиль Фойгта (зеленая кривая) использовался для учета асимметричной нижней части спектральной плотности. Полученные энергетические положения подобранных пиков нанесены

точками и пунктирными линиями на (в) и (е). (к) - зависимость ширины щели от количества осажденного кобальта.

В отличие от низкотемпературных экспериментов, осаждение Со при повышенных температурах в интервале 300–330°С сохраняет упорядочение поверхности при покрытиях вплоть до 3 атомов Со/ячейка, вследствие чего зонная структура хорошо видна на спектрах ФЭСУР (рисунок 1.2(г)–2(з)). При этом, начиная с покрытий 0.6 атомов/ячейка, обнаружено раскрытие энергетической щели в области точки Дирака ТПС. На рисунках 1.2(б) и (д) показаны увеличенные изображения спектра при покрытиях 0.6 атомов/ячейка и его второй производной, соответственно. Ширина энергетической щели для данного покрытия выводится путем построения профилей распределения энергии (Energy Distribution Cuts). Для точного определения ширины щели было выбрано несколько профилей при разных значениях k_{\parallel} (см. рисунок 1.2(и)). Подгонка данных на рисунке 1.2(и) производилась с использованием двух профилей Фойгта для нижнего и верхнего состояний конуса Дирака, с учетом фона типа Ширли. Третий профиль Фойгта был добавлен для учета асимметрии верхнего состояния конуса Дирака. Вычисленные энергетические позиции подогнанных пиков для различных значений k показаны на рисунках 1.2 (д) и (е). Вычисленная в результате подгонки ширина щели в Γ -точке для покрытий 0.6 атомов/ячейка равна 21 ± 6 мэВ.

Зависимость ширины энергетической щели от количества осажденного кобальта показана на рисунке 1.2(к). Установлено, что ширина щели постоянна в пределах погрешности измерения и не зависит от количества осажденного кобальта при низких покрытиях от 0.6 до 1.5 ат./ячейка. Несмотря на уширение пиков EDC и уменьшение отношения сигнал/шум спектров при осаждении Со в количестве 3 ат./ячейка, была проведена приближенная оценка ширины щели и в этом случае, при этом оценочная ширина может достигать 37 мэВ. Эта величина значительно больше таковой при меньших покрытиях. Помимо этого, в данном случае зонная структура смещается в сторону уровня Ферми по сравнению со структурой при меньших покрытиях. Оба эти фактора свидетельствуют о дополнительных изменениях поверхностных состояний при нанесении Со в количествах 3 ат./ячейка. Однако измерения показали, что ширина щели слабо зависит от температуры в диапазоне 13–100 К (рисунок 1.3)). К сожалению, при еще больших покрытиях Со ширину щели измерить затруднительно, ее дальнейшее поведение недоступно для анализа методом ФЭСУР.

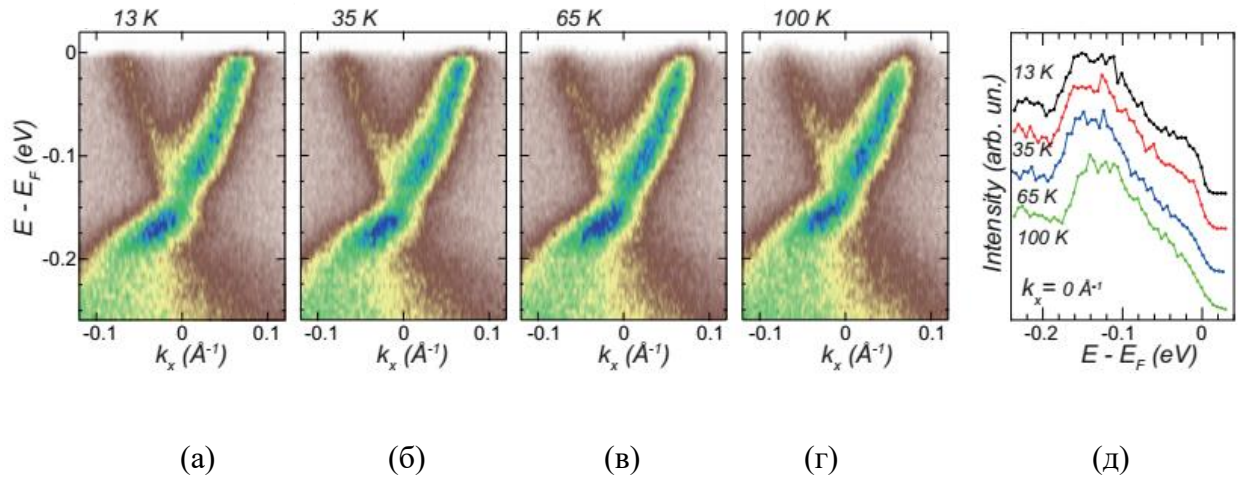


Рис. 1.3. Температурная зависимость ширины щели для системы Co-BSTS2. Спектры ЛФЭСУР поверхности BSTS2 с покрытием около 3 ат./ячейка, нанесенном при 300°C, измерены при температурах 13K (а), 35K (б), 65K (в) and 100K (г). (д) – профили распределения интенсивности для $k = 0$ спектров (а-г).

1.2. Раскрытие энергетической щели в спектре топологических состояний BiSbTeSe_2 , вызванное осаждением Mn

При аналогичных условиях осаждения также был выявлен аналогичный случаю осаждения Co изгиб зон и раскрытие энергетической щели при субмонослойном осаждении Mn. Это осаждение также производилось при повышенных температурах (300-330°C). Для сдвига точки Дирака от ее исходного положения на уровне Ферми до положения 170 мэВ (рисунок 1.4 (а)) производилось предварительное осаждение Mn при комнатной температуре в ультрамалых количествах 0.14 ат./ячейка. На рисунке 1.4 (б-г) представлены результаты измерений ЛФЭСУР при температуре 15 K для покрытия Mn 0.54, 0.95 и 1.36 ат./ячейка, нанесенных при температуре 300°C на поверхность со сдвинутым положением точки Дирака. При предварительном нанесении Mn в количестве 0.14 ат./ячейка сохраняется бесщелевая структура конуса Дирака (рисунок 1.4(а)). При дальнейшем нанесении Mn в количествах 0.54 и 0.95 ат./ячейка электронная структура системы Mn/BSTS2 меняется. Наблюдается уменьшение спектральной плотности в области точки Дирака, что свидетельствует о раскрытии энергетической щели. Спектры в области точки Дирака приведены на рисунке 1.4(д-ж), где также показаны для наглядности их вторые производные (рисунок 1.4(з-к)) d^2I/dE^2 и результаты подгонки кривых EDC при различных значениях k_{\parallel} с использованием профилей Фойгта (рисунок 1.4(л)). Видно, что электронная структура конуса

Дирака не имеет энергетической щели при количествах осажденного марганца 0.14 ат./ячейка (рисунок 1.4(д,з)), а при возрастании количества до 0.54 ат./ячейка (рисунок 1.4(е,и)) и далее до 0.95 ат./ячейка (рисунок (ж,к)) появляется энергетическая щель.

Результаты подгонки кривых EDC для различных значений $k_{||}$ для спектра, приведенного на рисунке 1.4(ж) (для 0.95 ат./ячейка), представлены более детально на рисунке 1.4(л). Экспериментальные профили обозначены точками, на спектральном разложении приведены соответствующие пики Фойгта. Анализ результатов подгонки профиля в Γ -точке (рисунок 1.4(к)) позволил сделать оценку ширины энергетической щели в области точки Дирака как 37 ± 9 мэВ, что более чем в два раза превышает ширину энергетической щели магнитной природы, теоретически рассчитанную для бинарного ТИ Bi_2Te_3 , легированного марганцем [38]. Полученное значение ширины энергетической щели в точке Дирака больше, чем для щели, наблюдаемой в случае осаждения Co (21 мэВ, см. рисунок 1.3(и)). Существование энергетической щели наблюдалось для покрытий Mn, по крайней мере, до 2.3 ат./ячейка (см. рисунок 1.4(а-г), где приведены спектры для различных количеств Mn, не показаны для 2.3 ат./ячейка).

Помимо раскрытия энергетической щели, на кривых EDC при осаждении Mn также наблюдалась дополнительная особенность на уровне Ферми, обозначенная как S1 на рисунке 1.4(л). Эта особенность появляется только при количестве осажденного Mn 0.95 ат./ячейка BSTS2 и исчезает после отжига при температуре 325°C . Данная особенность S1, вероятно, соответствует плотности d-состояний Mn, поскольку подобные особенности ранее были замечены в работе [133] для ТИ, легированных марганцем. Поэтому был проведен анализ влияния ионов Mn на электронную структуру с помощью методики резонансной фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (РезФЭС, ResPES). Суть методики – в применении ФЭСУР с перестройкой длины волны падающего излучения. Были проведены измерения на $3p-3d$ - резонансе Mn (соответствует падающему излучению 47 эВ, см. рисунок 1.4(м)) и вне его (50 эВ и 52 эВ, см. рисунок 1.4(н,о)). С помощью лазерной ФЭСУР были измерены исходные спектры система Mn/BSTS2 при количестве осажденного Mn 0.95 ат./ячейка, чтобы воспроизвести результаты, приведенные на рисунке 1.4(б-г). После этого образцы были немедленно перенесены в измерительную камеру станции ResPES.

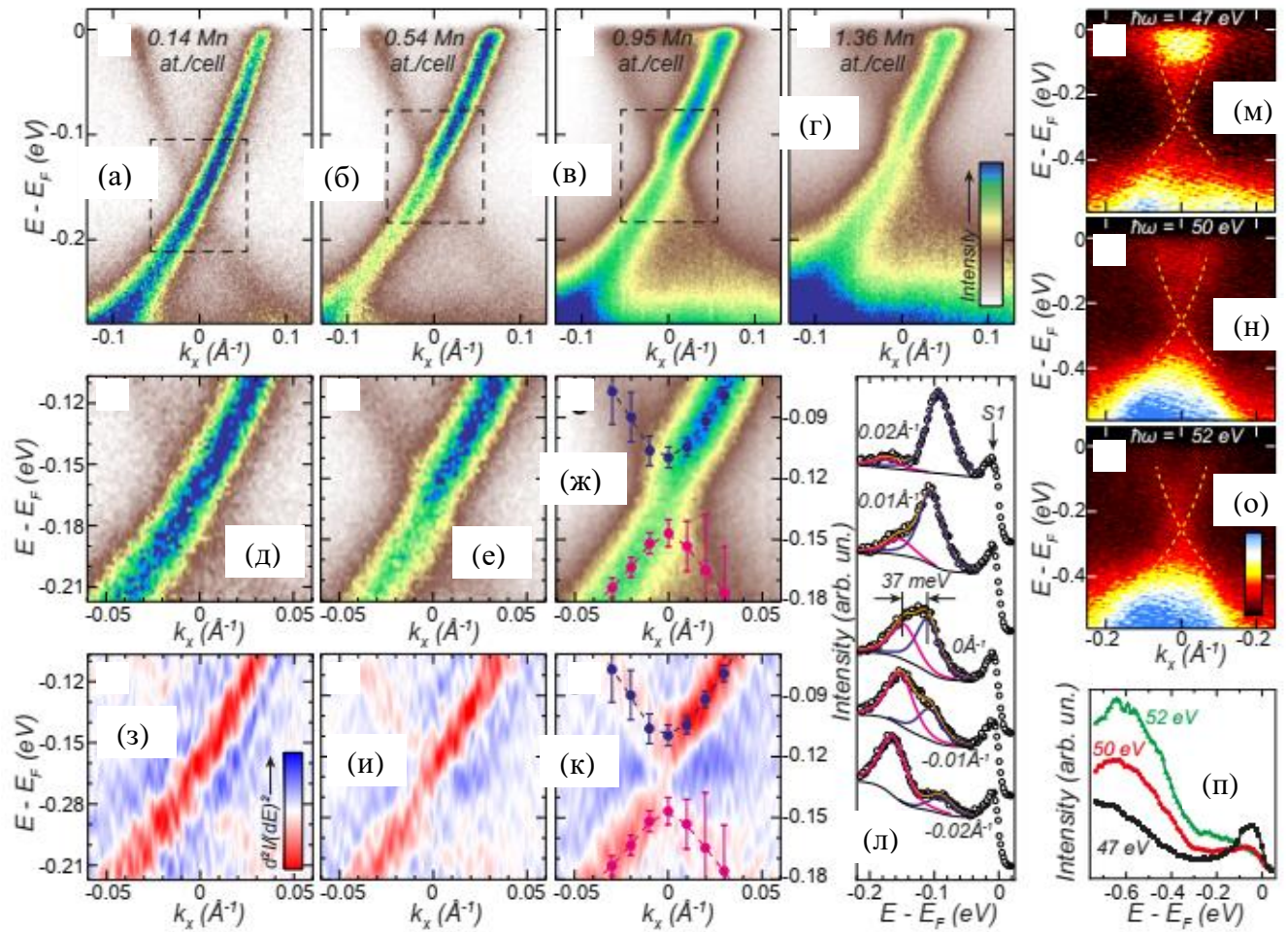


Рис. 1.4. Измерения ЛФЭСУР системы Mn-BSTS2 в области точки Дирака. Спектры поверхности BSTS2 для количеств 0.14 (а), 0.54 (б), 0.95 (в) и 1.63 (г) атомов Mn на поверхностную элементарную ячейку BSTS2, осажденных при температуре 300°C. Области спектров топологического поверхностного состояния вблизи точки Дирака для количеств 0.14 (д), 0.54 (е) и 0.95 (ж) атомов Mn на ячейку, и их вторые производные d^2I/dE^2 . (л) - профили распределения интенсивности (EDC) для различных значений k спектра (в) на этом рисунке (0.95 атома Mn на элементарную ячейку). Полученные энергетические положения подобранных пиков нанесены точками и пунктирными линиями на (ж) и (к). Помимо раскрытия щели, заметна особенность S1 вблизи уровня Ферми. Спектры резонансной фотоэмиссии топологического поверхностного состояния для количества Mn 0.95 ат./ячейка измерены для энергий 47 eV (м), 50 eV (н) and 52 eV (о). Пунктирными линиями выделен Дираковский конус. (п) – профили распределения интенсивности вблизи точки Дирака, вычисленные из спектров (м-о). Интенсивности нормализованы на время накопления.

Можно заметить, что энергетическое положение точки Дирака смещается на 250 мэВ из-за дополнительного изгиба зон, вызванного наличием адсорбата, нанесенного при комнатной температуре. Таким образом, поверхностное топологическое состояние присутствует и может быть проанализировано с помощью методики ResPES. На уровне Ферми замечена еще одна спектральная особенность. Интенсивность этой спектральной особенности уменьшается при перемещении с 47 эВ на 52 эВ. Это наиболее отчетливо видно при непосредственном сравнении кривых EDC в области Г - точки (рисунок 1.4(п)). Таким образом, можно сделать вывод, что данная особенность, наряду с особенностью S1, соответствует плотности состояний Mn. Также видно, что уровень Mn в обоих случаях имеет локализацию вблизи уровня Ферми вдали от точки Дирака (> 100 мэВ). Таким образом, можно предположить, что механизм раскрытия энергетической щели в области точки Дирака, связанный с резонансным рассеянием, в рассматриваемом в диссертации случае не применим, поскольку вне резонанса энергетическая щель сохраняется. Данный механизм основывается на наличии резонансных состояний, индуцированных примесями. Эти состояния локально разрушают точку Дирака, формируя немагнитную энергетическую квази-щель. Наличие данного механизма доказано в указанной выше работе путем непосредственного наблюдения внутрищелевых состояний на 3p- резонансе Mn.

Как и в случае системы Co/BSTS2, закрытия энергетической щели в системе Mn/BSTS2 с повышением температуры не наблюдалось. Спектры на рисунке 1.4 были измерены при температуре 15-20 К, что выше известной температуры наблюдения перехода в ферромагнитное состояние (< 15 К) в магнитно-легированных ТИ, таких как $\text{Bi}_2\text{Se}_3:\text{Mn}$ и $\text{MnBi}_2\text{Se}(\text{Te})_4$. Сохранение энергетической щели в области точки Дирака для ТИ с магнитным легированием/магнитной близостью вплоть до комнатной температуры наблюдались и в других работах [134].

1.3. Исследование кристаллической структуры модифицированного приповерхностного слоя BiSbTeSe_2 при осаждении Co

Чтобы лучше понять, как осажденные атомы Co изменяют поверхностный слой BSTS2, были проведены исследования морфологии поверхности данных образцов методом атомно-силовой микроскопии при различных количествах осажденного Co. Морфология чистой поверхности BSTS2 представлена на рисунке 1.5(a), а морфологии поверхности, возникающие в результате осаждения Co в количествах 1, 2, 3 и 135 атомов Co/ячейка представлены на рисунках

1.5(б), (в) и (г) соответственно. На начальных этапах осаждения на поверхности подложки формируются островки с латеральным размером около 30–40 нм и высотой несколько нм. Далее их размер увеличивается по мере того, как растет количество осажденного Co. При покрытии 135 ат./ячейка формируется система трехмерных удлиненных доменов, ориентированных под углом 120° друг к другу. Изменение морфологии поверхности от гладкой к островковой также подтверждается путем сравнения картин ДБЭ, снятых вдоль азимута [010] и показанных на вставках в рисунок 1.5 (а-г).

По мере увеличения количества осажденного кобальта система тяжей, соответствующая чистой поверхности BSTS2, постепенно сменяется на другую систему тяжей, соответствующую формирующемуся слою, и характеризующуюся несколько большим расстоянием между тяжами. Обе системы тяжей видны одновременно при количестве осажденного Co 3 ат./ячейка. В то время как при гораздо большем количестве 135 ат./ячейка, вдоль тяжей возникают модуляции интенсивности (точечные рефлексы), позволяющие идентифицировать кристаллическую структуру сформированного слоя. Параметры решетки этого слоя (обсуждаются ниже) были рассчитаны путем масштабирования картин ДБЭ относительно картины, соответствующей чистой поверхности BSTS2, для которой параметры решетки известны.

С применением трехмерного картографирования обратного пространства была расшифрована весьма сложная картина ДБЭ (рисунок 1.5 (е)). Этот метод картографирования, как упоминалось, позволяет получить трехмерные карты обратного пространства путем сборки последовательности картин дифракции, снятых при пошаговом вращении образца. Полученные трехмерные карты, состоящие из компьютерной сборки сечений обратного пространства сферой Эвальда, удобно анализировать с помощью выполнения плоских разрезов перпендикулярно выбранным направлениям кристаллографических осей. Анализируя горизонтальную проекцию (если смотреть вдоль нормали к поверхности), можно выделить три набора примитивных прямоугольных решеток. Размер соответствующей элементарной ячейки такой решетки в прямом пространстве можно оценить как $5.86 \text{ \AA} \times 3.66 \text{ \AA}$. Данные три набора повернуты на 120° относительно друг друга вокруг нормали к поверхности, в соответствии с симметрией C_3 поверхности подложки. Профильные разрезы в обратном пространстве при этом можно заполнить прямоугольной сеткой с расстоянием 4.99 \AA вне плоскости. Плоскость H0L демонстрирует систематическое отсутствие рефлексов, для которых выполняется условие типа $H + K = 2n$ (n – целое число), что соответствует наличию плоскости скольжения в решетке.

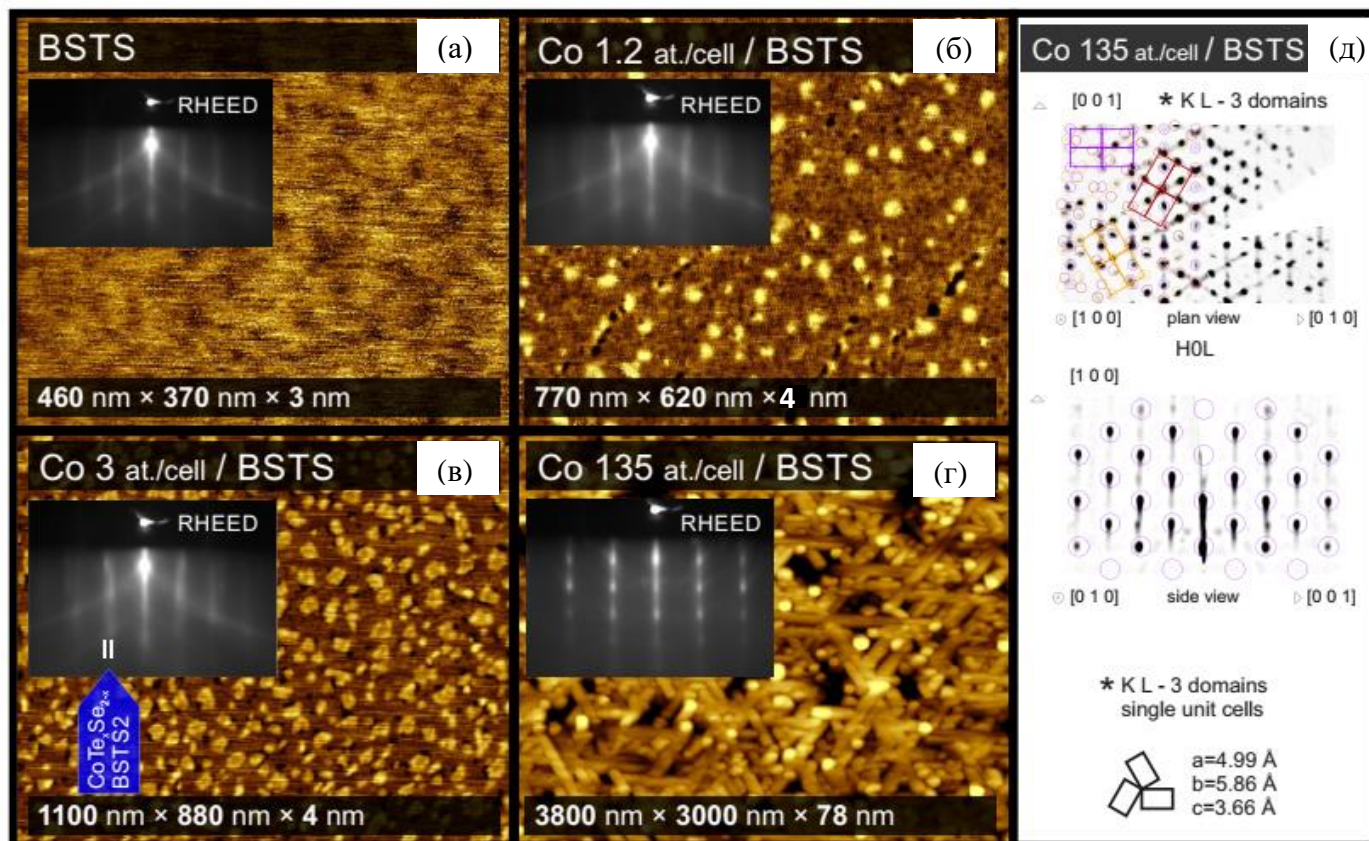


Рис. 1.5. Эволюция морфологии поверхности BSTS2 в процессе осаждения Co. Картина АСМ чистой поверхности BSTS2 (а), и той же поверхности для количеств осажденного кобальта 1.2 (б), 3 (в), and 135 (г) ат./ячейка. На вставках – соответствующие картины ДБЭ в азимуте луча [010]. Горизонтальная ((е), верхняя часть) и профильная ((е), нижняя часть) проекции 3D-сборки картин ДБЭ, с наложенными модельными рефлексами (кружки) маттагамитовой пространственной группы, с учетом трех возможных структурных доменов, развернутых на 120° друг относительно друга.

Зная параметры элементарной ячейки, и получив хорошее совпадение узлов обратной решетки с наблюдаемыми картинками ДБЭ, в том числе с учетом систематического отсутствия ряда узлов, можно определить кристаллическую структуру сформированного слоя с достаточной точностью. Два наиболее близко подходящих по параметрам варианта с пространственной группой № 58 Pmnn представляют собой решетки CoSe_2 (4.896 Å, 5.821 Å, 3.643 Å) и CoTe_2 (5.301 Å, 6.298 Å, 3.882 Å). С учетом того, что постоянные решетки первого варианта несколько меньше, а второго варианта несколько больше наблюдаемых на картинах ДБЭ, можно предположить, что слой, сформированный при осаждении кобальта, имеет структуру типа маттагамита и состав вида

$\text{CoTe}_x\text{Se}_{2-x}$ с промежуточными значениями постоянных решетки. Определены эпитаксиальные соотношения: $[100] \text{CoTe}_x\text{Se}_{2-x} \parallel [001] \text{BSTS2}$; $[001] \text{CoTe}_x\text{Se}_{2-x} \parallel \langle 0\bar{1}0 \rangle \text{BSTS2}$. Данный вывод согласуется с результатами, наблюдаемыми в работе [135], где при осаждении Co на $\text{Bi}_2(\text{Te}$ или $\text{Se})_3$ образуется соединение CoTe_2 (или, соответственно, CoSe_2). Грубая оценка показывает, что покрытия кобальтом в количествах 1.2 ат./ячейка достаточно для формирования слоя маттагамита толщиной 4.6 Å, или для покрытия 20% поверхности островками высотой 23 Å. Последний вариант соответствует представленному на рисунке 1.5(б). Это позволяет предположить, что большая часть осажденных атомов кобальта расходуется на образование островков кристаллической фазы $\text{CoTe}_x\text{Se}_{2-x}$, а меньшая часть атомов кобальта остается “растворенной” в поверхностном слое BSTS2.

Сравнивая данные измерений АСМ, ДБЭ и ФЭСУР, можно заключить, что при осаждении кобальта в количествах 0.6 ат./ячейка или менее на поверхности BSTS2 образуется практически равномерный модифицированный поверхностный слой, благодаря которому и раскрывается энергетическая щель в поверхностной зонной структуре. Одновременно или же сразу после полного растворения Co в квинтислое, происходит зарождение островков маттагамита, покрывающих модифицированную поверхность BSTS2, что приводит к уширению спектров ФЭСУР, но уже не влияет на наличие энергетической щели.

1.4. Расчет электронной структуры топологических изоляторов, легированных кобальтом

Для изучения влияния осажденного Co на электронную структуру топологического изолятора BSTS2, были проведены расчеты поверхностной зонной структуры методом DFT. В отличие от исходных, бинарных топологических изоляторов-прототипов, таких как Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , и Sb_2Te_3 , которые по своей сути являются n- или p-легированными изоляторами, проявляющими металлическую объемную проводимость, BSTS2 является скомпенсированным диэлектриком. Это происходит благодаря подавлению индуцированной дефектами зарядовой плотности при частичном замещении Bi на Sb и Te на Se в подрешетках пниктогена и халькогена, соответственно. Однако, поскольку в пакете для расчетов DFT отсутствует возможность внедрения дефектов и, таким образом, нельзя непосредственно моделировать четверное соединение BSTS2, были рассмотрены варианты с замещающими атомами Co в узлах Bi (Sb) в трех исходных бинарных соединениях. После ряда предположений о структуре субмонослойного покрытия Co, в качестве итогового было сделано предположение о частичном замещении

кобальтом атомов пниктогена в верхнем слое подложки BSTS₂, т.е. во втором слое пятислойника. При более высоких количествах осажденного кобальта данный частично замещенный слой служит естественным предшественником для формирующейся в дальнейшем орторомбической маттагамитаподобной фазы, наблюдаемой методом ДБЭ. По этой причине была выбрана прямоугольная поверхностная ячейка размером $\sqrt{3} \times 2$, содержащая четыре атома в каждом атомном слое. Внутри этой ячейки один из четырех атомов пниктогенов во втором атомном слое был заменен атомом Co (см. рисунки 1.6(а) и (б)). Эта ячейка далее служит базой для формирования маттагамитовой структуры.

Был проведен расчет магнитных моментов Co. Рассчитанные магнитные моменты имеют предпочтительную ориентацию вне плоскости роста. Такая ориентация является энергетически выгодной по сравнению с их ориентацией в плоскости для всех трех рассматриваемых систем. Значения магнитного момента оказались одинаковыми, равными 2.46 μ_B для атомов Co в Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 , а для случая Bi_2Se_3 несколько больше, будучи равным 2.56 μ_B . Результаты моделирования зонной структуры для ячеек $\sqrt{3} \times 2$ соединений Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , и Sb_2Te_3 представлены на рисунке 1.6 (в-д). На данных картинах присутствует энергетическая щель в дираковском поверхностном состоянии. Ширина щели равна 14 и 12 мэВ для Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3 соответственно, при этом для Sb_2Te_3 ширина заметно больше, и равна 43.5 мэВ. Однако снижение концентрации Co в слое Sb для Sb_2Te_3 за счет построения более крупных поверхностных ячеек до $1/6 (\sqrt{3} \times 3)$ и до $1/12 (2\sqrt{3} \times 3)$ приводит к почти линейному уменьшению ширины щели (рисунок 1.6(е)). В целом же средняя ширина щели в исходных бинарных ТИ с умеренным замещением Co находится в хорошем согласовании с экспериментально измеренной шириной 21 ± 6 мэВ в рассматриваемой системе BiSbTeSe_2 с осажденным Co. Подобно бесщелевому состоянию Дирака в ТИ типа Bi_2Te_3 , состояние с щелью, возникающей в случае замещения пниктогенов кобальтом, локализуется в основном в пределах внешнего пятислойника и вблизи первого ван-дер-Ваальсова промежутка (см. рисунок 1.6(ж), пространственное распределение заряда в пятислойнике, красные стрелки соответствуют направлению магнитных моментов Co), где данное состояние перекрывается с орбиталями замещающих атомов Co.

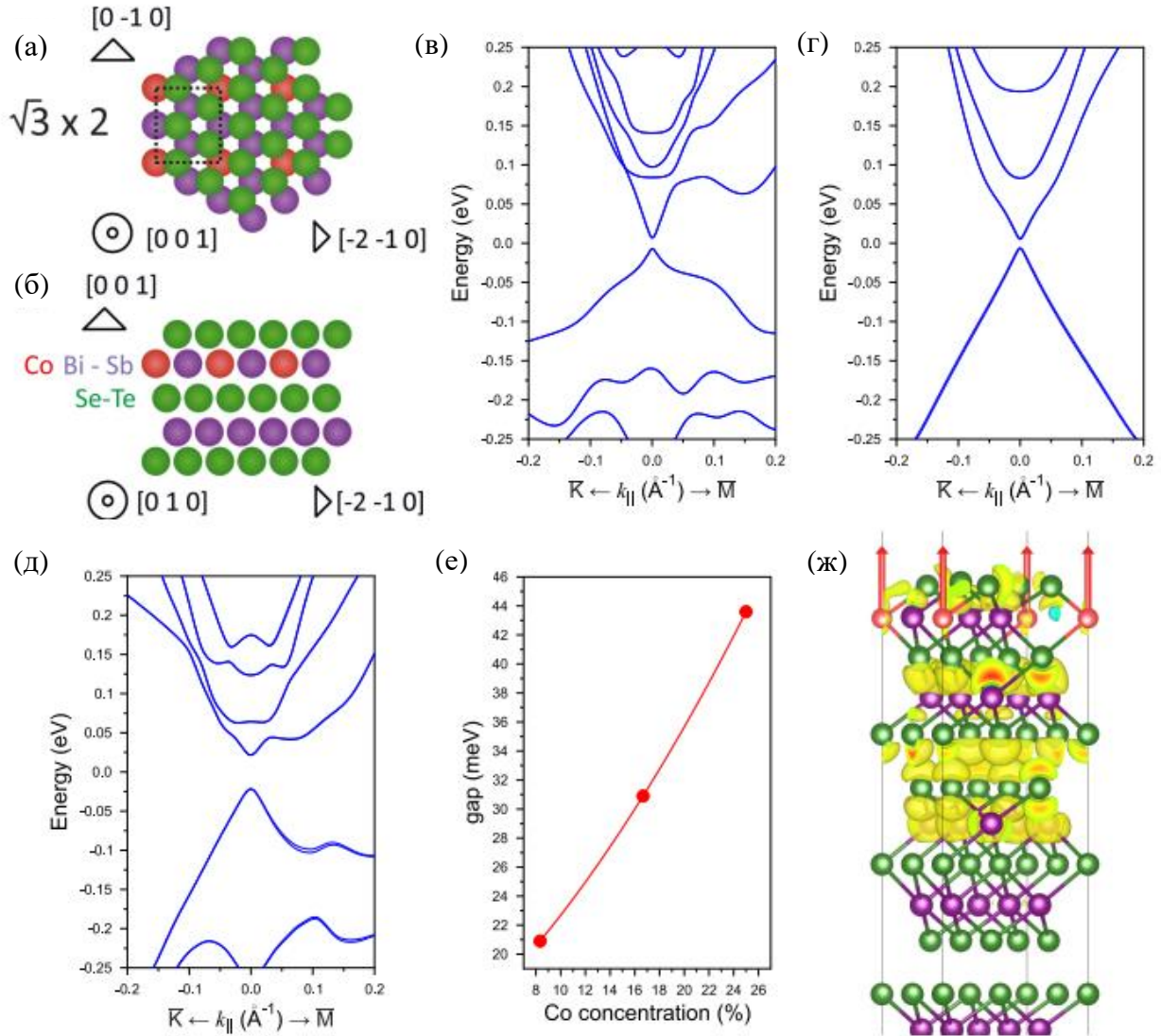


Рис. 1.6. Расчетная электронная структура ТИ, поверхностно-легированных Co. Схема атомной структуры поверхностной ячейки $\sqrt{3} \times 2$ с атомами пниктогенов во втором слое, частично замещенными кобальтом: (а) – вид сверху, (б) – вид сбоку. Спектр электронной структуры поверхности с концентрацией Co 25% в первом пниктогеновом подслое для Bi_2Te_3 (в), Bi_2Se_3 (г), и Sb_2Te_3 (д). (е) – зависимость ширины щели в Sb_2Te_3 , поверхностно-легированном Co, от его концентрации. (ж) – пространственное распределение заряда в ТПС со щелью.

1.5. Измерения намагниченности системы Co-BiSbTeSe₂

Измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости подложек BSTS2 после осаждения кобальта, выполненные для ориентации поля H_c (т.е. в плоскости образца),

выявили нелинейное поведение намагниченности, выраженное в полевой зависимости восприимчивости $\chi = M/H$, которое проявляется при температурах ниже 70–80 К. Чтобы подчеркнуть эту особенность и избавиться как от вклада внешней восприимчивости, так и от собственной диамагнитной составляющей χ_{DM} , которая доминирует в магнитном отклике ($\chi_{DM} \sim (3.3 - 4.8) \times 10^{-7} \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$, т.к. $1 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг} = 1 \text{ ему/г}$), было вычтено значение восприимчивости при $T = 250 \text{ К}$. После чего был построен график зависимости $\chi - \chi_{250\text{К}}$ от температуры и магнитного поля (рисунок 1.7 (а)). Результирующая восприимчивость содержит два вклада: парамагнитный, который слабо зависит от магнитного поля, и ферромагнитный, который проявляется при температурах ниже $T \sim 80\text{--}100 \text{ К}$ и лучше всего виден при слабых магнитных полях. О наличии ферромагнитного вклада свидетельствует полевая зависимость магнитной восприимчивости. Построив зависимость $M(H)$ при температуре, при которой ферромагнитный вклад уже полностью проявляется, в то время как парамагнитный вклад все еще слабый, можно определить и ферромагнитный вклад намагниченности, и поле, в котором происходит насыщение ферромагнитного момента (вставка на рисунке 1.7 (а)).

Как видно, поле насыщения довольно мало, $\sim 500 \text{ Э}$, что является подтверждением формирования дальнего ферромагнитного порядка. Рассчитанный ферромагнитный момент равен $\approx 2 \times 10^{-9} \text{ А}\cdot\text{м}^2$ (что соответствует $2 \times 10^{-6} \text{ ему}$ и примерно $2.4 \mu_B / \text{нм}^2$) при площади кристалла $\approx 0.9 \text{ см}^2$. Данная оценка разумно согласуется с предположенной плотностью магнитных ионов Co в поверхностном слое. Похожие измерения и анализ данных, выполненные для другой ориентации кристалла BSTS2 относительно магнитного поля, $H \parallel c$ (т.е. вне плоскости), выявили наличие несколько меньшего, но, тем не менее, существенного вклада ферромагнитной составляющей намагниченности (см. рисунок 1.7 (б), где также присутствует зависимость восприимчивости от поля) по сравнению с намагниченностью в плоскости. Таким образом, можно сделать вывод, что ось легкого намагничивания “встроенного” суб-слоя Co находится вне плоскости, и существует ненулевая проекция вектора намагниченности на нормаль к поверхности. Наличие компоненты намагниченности в плоскости приводит к сдвигу энергии дисперсии вдоль вектора импульса, перпендикулярного намагниченности в k -пространстве, а наличие внеплоскостной компоненты намагниченности приводит к раскрытию энергетической щели в ТИ. Намагниченность в плоскости в рассматриваемом случае, вероятно, изотропна и демонстрирует почти нулевую остаточную намагниченность по измерениям СКВИД, что объясняет данные, полученные при измерении методом ФЭСУР, демонстрирующие отсутствие какой-либо дисперсии сдвига по k . Напротив, наличие компоненты магнитного момента вне плоскости образца может индуцировать

остаточную намагниченность в Co - содержащем поверхностном слое и, как следствие, появление щели в спектре поверхностных состояний ТИ (рисунок 1.2).

Для подтверждения того, что наблюдаемые необычные ферромагнитные свойства возникают благодаря обогащению кобальтом поверхностного слоя подложки, а не благодаря каким-либо объемным свойствам, тонкий верхний слой, содержащий Co, был удален скотчем. На рисунке 1.7(в) представлены данные измерений магнитной восприимчивости кристалла до и после удаления верхнего слоя, что однозначно демонстрирует, что ферромагнитное состояние принадлежит верхнему слою кристалла.

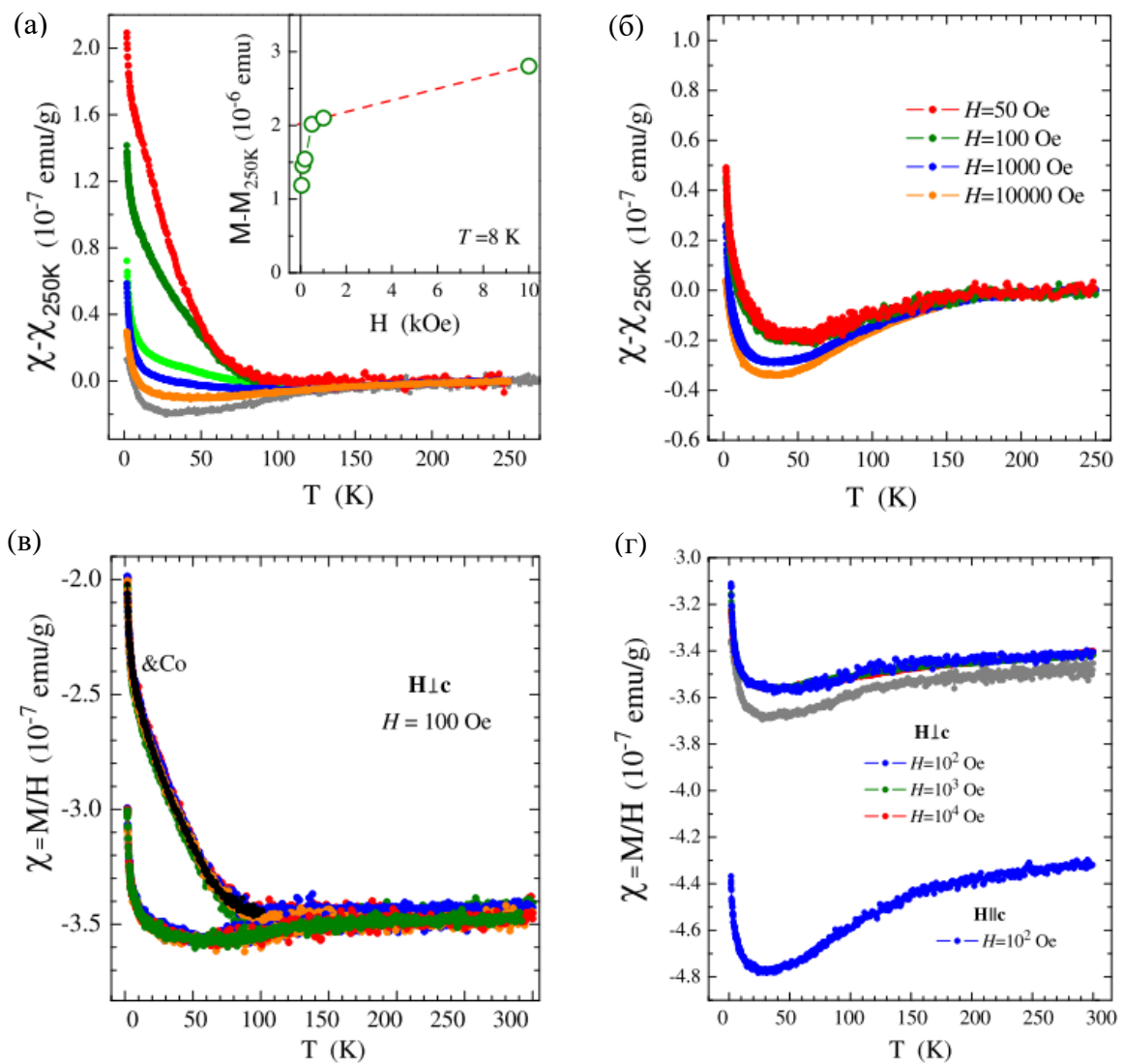


Рис. 1.7. (а) – температурные зависимости магнитной восприимчивости для магнитного поля в плоскости образца ($H \perp c$), $H = 0.05$ (красная), 0.1 (оливковая), 0.5 (зеленая), 1 (синяя) и 10 кЭ

(оранжевая), а также не зависящая от прикладываемого поля зависимость восприимчивости для чистого BSTS2 (серая). На вставке – зависимость $M(H)$, измеренная при 8 К для $H \perp c$. (б) – температурные зависимости магнитной восприимчивости для магнитного поля, перпендикулярного плоскости образца ($H \parallel c$). (в) – магнитная восприимчивость для $H \perp c$, $H=0.1$ кЭ подложки ТИ до и после снятия кобальт-содержащего приповерхностного слоя с помощью скотча, различным цветам соответствуют различные циклы нагрева-охлаждения. Черный цвет соответствует данным, снятым на полгода раньше, с целью проверки стабильности поверхности. (г) – температурная зависимость магнитной восприимчивости для значительного количества осажденного Со (соответствует рисунку 1.5 (г)). Не зависящая от прикладываемого поля зависимость восприимчивости для чистого BSTS2 (серая кривая).

Температурный диапазон наблюдения раскрытия щели, совпадающий с диапазоном температур наблюдения компоненты намагниченности вне плоскости, обнаруженной с помощью СКВИД, намного выше типичной температуры Кюри (около 30 К), измеренной для ТИ, легированных Cr или V (см. [29, 33]). В ряде работ [136,137] было продемонстрировано, что объемные и приповерхностные примеси в ТИ могут приводить к генерации не только локализованных состояний в щели, но также и к возникновению резонансных состояний, образованных примесями. Эти состояния могут гибридизироваться с состоянием Дирака [138]. В случае магнитной примеси с намагниченностью, направленной вне плоскости, независимо от упорядочения магнитных моментов, гибридизация обменно-расщепленных резонансных состояний с состоянием Дирака может приводить к раскрытию энергетической щели смешанной природы. Существенное влияние обменного взаимодействия, вызванного примесными состояниями, на магнитные свойства ТИ $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$, легированного V или Cr, было также установлено в [139]. Таким образом, нельзя исключать, что спин-расщепленные резонансные состояния также могут вносить вклад в раскрытие энергетической щели в рассматриваемой в диссертации системе BSTS2 с поверхностью, легированной Со, вплоть до температуры, при которой сохраняется намагниченность вне плоскости, и, таким образом, энергетическая щель может иметь смешанную (магнитную и немагнитную) природу.

Магнитные свойства кристалла-подложки BSTS2 с большим количеством осажденного Со, в случае, когда структура $\text{CoTe}_x\text{Se}_{2-x}$ типа магтагамита полностью покрывает поверхность (соответствует рисунку 1.5 (г)), также были изучены с помощью СКВИД (рисунок 1.7 (г)). Для данной структурной модификации поведение магнитной восприимчивости аналогично

наблюдаемой для исходного кристалла, не содержащего Co (серая кривая на рисунке 1.7 (г)). Никаких признаков ферромагнитного отклика обнаружено не было. Исчезновение ферромагнитного отклика с увеличением количества осажденного Co согласуется с имеющимися данными о парамагнитном характере соединений CoTe_2 и CoSe_2 [140,141,142], и это исчезновение можно объяснить сегрегацией кобальта в орторомбические парамагнитные соединения смеси $\text{CoTe}_x\text{Se}_{2-x}$ указанных двух соединений, в то время как измеренный ферромагнитный вклад исходит от атомов Co, которые замещают атомы пниктогенов в исходной структуре. Исходя из проведенных расчетов, атомные магнитные моменты Co, равные $0.25 \mu_B$ в исходных соединениях CoTe_2 и CoSe_2 , уменьшаются в неупорядоченном твердом растворе $\text{CoTe}_x\text{Se}_{2-x}$, где усредненный магнитный момент составляет $\sim 0.16 \mu_B$. Вместе с тем, полная энергия парамагнитной фазы на 2.2 мэВ ниже по сравнению с ферромагнитной, и твердый раствор $\text{CoTe}_x\text{Se}_{2-x}$ является парамагнитным “родственником” CoTe_2 и CoSe_2 . Ситуации, когда 2D ферромагнитная фаза становится парамагнитной в объеме, также известны из литературы. Например, это происходит в монослое MnSe_2 . Монослой Se-Mn-Se, будучи сформированным на поверхности SnSe_2 или GaSe , проявляет двумерный ферромагнетизм, в то время как объемный MnSe_2 имеет кубическую структуру пирита или каменной соли, обладающую парамагнитными свойствами [143].

Из измерений ФЭСУР и СКВИД можно заключить, что существует определенный диапазон покрытий кобальтом, $0.6\text{--}1.5$ атома/ячейка, который соответствует частичному замещению атомов пниктогенов на атомы кобальта в самом верхнем квинтислое BSTS2 с образованием в этом квинтислое ферромагнитной фазы. В этом случае концентрация кобальта в слое достигает достаточно большого значения 0.6 атома/ячейка по отношению к висмуту (сурьме), что не может быть достигнуто объемным легированием кристалла. При меньших количествах осажденного кобальта обменное взаимодействие слишком слабо, чтобы вызвать ферромагнитный дальний порядок и раскрытие энергетической щели, в то время как при более высоких количествах кобальта (выше 3 атомов/ячейка) раствор атомов кобальта в приповерхностном слое становится неустойчивым и образуется парамагнитная фаза $\text{CoTe}_x\text{Se}_{2-x}$. Более простой случай химической модификации металлами рассмотрен, например, в работе [144], где проанализировано изменение химического состава верхнего слоя Bi_2Se_3 , изоструктурного к BSTS2, при осаждении различных металлов, в том числе Co, с образованием CoSe_2 в верхнем слое. При этом в рассматриваемом в диссертации случае Bi и Sb должны образовывать другое соединение. По-видимому, Co, образуя ромбическую многодоменную структуру $\text{CoTe}_x\text{Se}_{2-x}$, не нарастает на поверхности BSTS2, а погружается в глубину подложки во время осаждения.

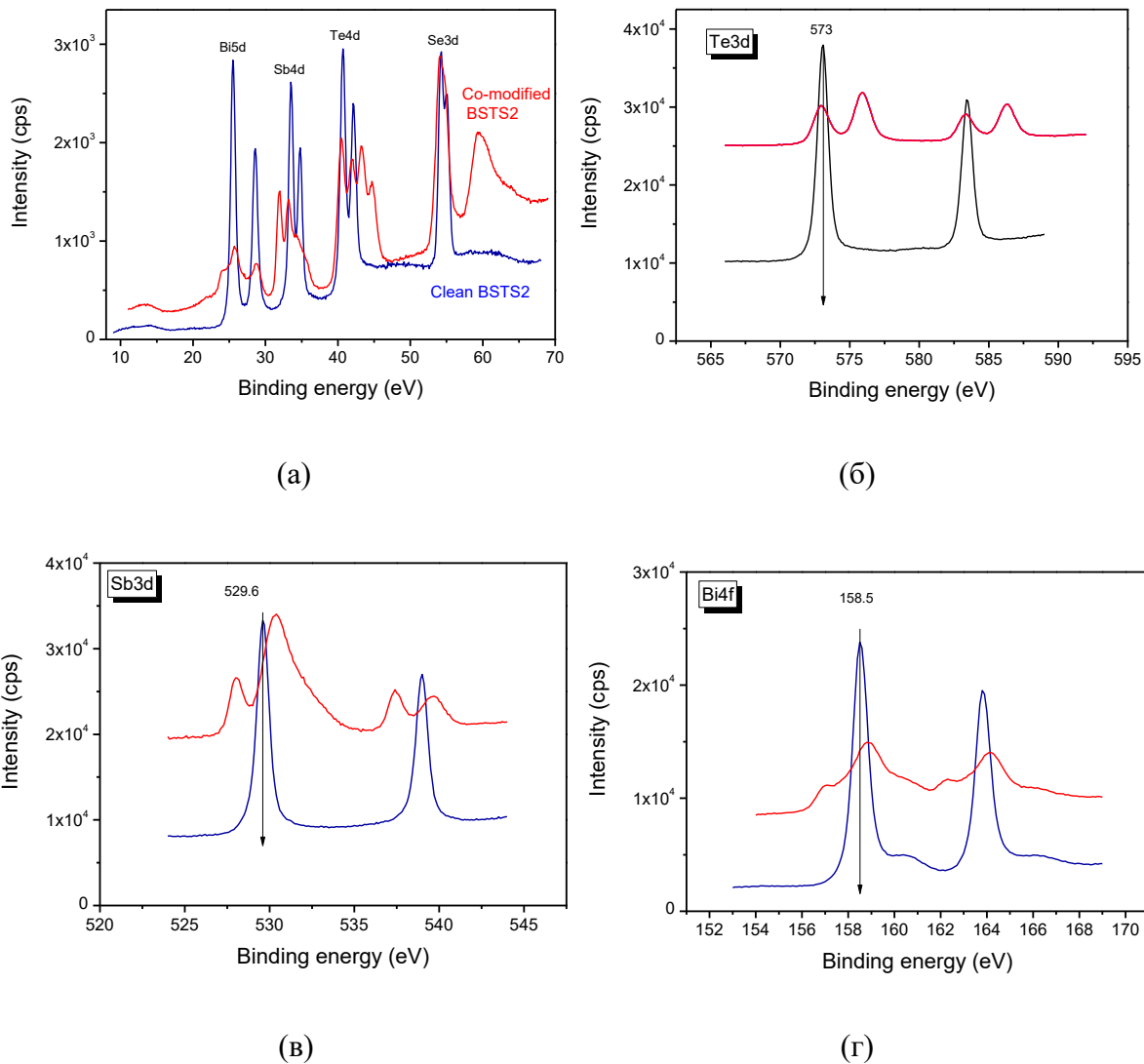


Рис. 1.8. Изменение спектров фотоэлектронной эмиссии BSTS2 при нанесении Co: (а) - в диапазоне энергии 0-70 эВ, (б-г) – более глубокие уровни Te 3d, Sb 3d и Bi 4f. Красным цветом на всех рисунках показаны спектры, соответствующие модифицированному кобальтом слою.

Для дополнительного изучения изменений химических состояний элементов, входящих в состав BSTS2, и для сравнения результатов с результатами анализа картин ДБЭ, были проведены измерения фотоэлектронной эмиссии. На рисунке 1.8 (а) представлен спектр фотоэлектронной эмиссии всех четырех элементов в диапазоне энергий 0–70 эВ для подложки до и после модификации кобальтом. Для каждого элемента четко видны существенные изменения спектра. Наиболее выраженный химический сдвиг наблюдается для Se 3d: ярко выраженный пик при 59.5 эВ появился после осаждения Co. Дублет Te 4d расщеплен и сдвинут в область более высоких энергий (от 40.7 до 43.3 эВ для основного пика). Наоборот, дублет Sb 4d смещен в область более

низких энергий (от 33.5 до 32 эВ для основного пика). Что касается более глубоких уровней (рисунок 1.8 (б-г)), то 3d-дублет Te (573.1 и 583.4 эВ) расщеплен: появляются дополнительные пики на 575.9 и 586.4 эВ. Дублет Bi 4f (158.5 и 163.8 эВ) смещен в сторону более высоких энергий (158.9 и 164.2 эВ). Появляются небольшие дополнительные пики на 157.1 и 162.4 эВ. Кроме того, химический сдвиг наблюдается и для Sb 3d: дублет 529.6 и 539 эВ расщеплен и смещен в сторону более высоких энергий (530.4 и 539.7 эВ). Различное расщепление демонстрируют также дополнительные пики на 528 и 537.4 эВ. Таким образом, появление особенностей спектров фотоэлектронной эмиссии для каждого элемента подложки ТИ при нанесении Со указывают на изменение химического состояния и характера атомного окружения. Это наблюдение является еще одним свидетельством образования нового химического соединения. Этим соединением и является $\text{CoTe}_x\text{Se}_{2-x}$, образование которого было предположено выше исходя из анализа данных ДБЭ.

Также следует отметить, что простые электрические измерения показали хорошую проводимость модифицированного верхнего слоя BSTS2.

1.6. Выводы

Подводя итог, можно сделать вывод, что полученные в данной главе результаты представляют собой новый способ создания магнитно-легированных поверхностей топологических изоляторов с формированием энергетической щели значительной ширины в области точки Дирака. Для конкретного ТИ BSTS2 этого можно добиться точным осаждением субмонослойных количеств магнитных атомов кобальта или марганца при температуре 300 - 330°C. Ключевым фактором является необходимость расположения магнитных атомов на определенных расстояниях друг от друга для создания магнитного порядка, что может привести к развороту магнитных моментов вне плоскости. Последнее является необходимым условием раскрытия энергетической щели, имеющей магнитную природу. Можно предположить в значительной мере изначально упорядоченное встраивание магнитных атомов, поскольку эти атомы являются основанием двумерной ячейки маттагамитовой фазы, впоследствии занимающей всю площадь образца. Полученный результат резко контрастирует с результатами предыдущих работ по осаждению атомов магнитных металлов (Co, Ni, Fe) на поверхность изоструктурных BSTS2 бинарных ТИ Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 , где температура осаждения находилась в диапазоне от 15 К до комнатной, и раскрытия щели не наблюдалось.

Моделирование зонной структуры позволило сделать вывод, что осаждение атомов Co в количествах 0.6 - 3 ат./ячейка при повышенной температуре приводит к замещению атомов пниктогенов в поверхностном слое BSTS2 магнитными примесями. Это, в свою очередь, приводит к формированию двумерной магнитной фазы с ненулевой проекцией намагниченности вне плоскости, устойчивой до ≈ 100 К, что подтверждается измерениями СКВИД. Напротив, осаждение магнитных атомов при комнатной температуре приводит к прогрессирующему разупорядочению поверхности, что подтверждается деградацией картин ДМЭ и спектров ФЭСУР. Наряду с формированием разбавленного магнитного поверхностного слоя с намагниченностью вне плоскости, образуются трехмерные островки, имеющие маттагамитоподобную кристаллическую структуру парамагнитного соединения $\text{CoTe}_x\text{Se}_{2-x}$. Эти островки, при количествах осажденного кобальта 3 ат./ячейка и более, покрывают значительную часть поверхности BSTS2, препятствуя измерениям методом ФЭСУР топологических поверхностных состояний.

Глава 2. Технология получения и свойства тонких пленок топологического изолятора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ на Si(111)

Топологические кристаллические изоляторы (ТКИ) являются одним из подвидов материалов класса трехмерных топологических изоляторов. Узкозонные полупроводники PbSe , PbTe и SnTe , а также твердые растворы на их основе, такие, как $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ и $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$, изначально считались тривиальными изоляторами, так как инверсия зон наблюдалась в четном числе точек L зоны Бриллюэна. Однако было показано [145,146], что симметрия отражения приводит к формированию в данных материалах ТПС. Поверхностные состояния ТКИ защищены симметрией кристалла, а не симметрией обращения времени. Соединение PbTe ($x = 0$) является тривиальным изолятором, однако при значениях $x \approx 0.25-0.35$ происходит фазовый переход в топологическое квантовое состояние, связанный с инверсией энергетических зон в объеме и образованием нетривиальных ПС [147]. ТПС образуются на поверхностях, имеющих зеркальную симметрию: (111), (001) и (110). Для отделения транспорта по ПС от объемного транспорта и, как следствие, возможности применения ТИ в спинтронике, важно, чтобы величина полного удельного сопротивления преимущественно определялась топологически защищенными ПС, нежели, чем объемной проводимостью. Несмотря на большие усилия по созданию ТИ на основе Bi_2Se_3 и его более сложных тройных и четверных сплавов с малой концентрацией объемных носителей, к настоящему времени не удалось увеличить объемное удельное сопротивление данных материалов выше нескольких Ом·см. Тройное соединение $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ открывает новые возможности для изучения проявления в транспортных измерениях топологических свойств поверхностных состояний. Путем внешних воздействий, например, вариации температуры, приложения электрического или магнитного поля, можно внести искажения в кристаллическую структуру и, соответственно, разрушить зеркальную симметрию, и таким образом воздействовать на электронную структуру поверхности. Это, в свою очередь, позволяет рассчитывать на управление переходом между тривиальным и нетривиальным ПС, что делает материал $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ подходящим для создания устройств спинтроники. При этом нужно подчеркнуть, что спиновый транспорт в данном соединении ранее не изучался. Экспериментам по изучению спинового транспорта посвящена часть пунктов Гл. 3 ниже.

Ширина запрещенной зоны твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ зависит от состава и температуры и находится в диапазоне $E_g \approx 0-0.4$ эВ. Отдельный интерес вызывают составы вблизи точки инверсии $x_{inv} \approx 0.25-0.3$, когда сохраняется инверсия краев запрещенной зоны при гелиевых

температурах, а E_g обращается в нуль, т.е. дираковский конус также присутствует и в объеме ТИ, делая его “квазиграфеноподобным”. В области инверсии зон $x > x_{inv}$, $Pb_{1-x}Sn_xTe$ находится в фазе ТКИ. При этом в области $x \approx 0.25-0.3$ можно существенно понизить проводимость $Pb_{1-x}Sn_xTe$ за счет добавления в $Pb_{1-x}Sn_xTe$ индия с концентрацией до нескольких (0.2-2) атомных процентов [148]. Роль индия заключается в создании глубоких примесных центров, захватывающих носители и понижающих проводимость. До настоящего времени эксперименты с ТКИ $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ проводились в области вблизи x_{inv} (как правило, в диапазоне $x = 0.25-0.35$), поскольку экспериментально было выяснено, что подавление индием объемной проводимости значимо проявлялось только в этой области. При отдалении от x_{inv} в сторону существенно больших значений x для образцов как легированных, так и нелегированных индием, имеет место шунтирование проводимости ПС объемом в силу большого количества внутренних дефектов.

В работе [149] с помощью ФЭСУР изучалась электронная структура поверхности (111) $SnTe$. Было выявлено два типа ПС, имеющих форму дираковского конуса с центрами в М - и Г - точках. Для случаев как Te -, так и Pb/Sn -терминаций поверхности $Pb_{0.4}Sn_{0.6}Te$ теоретические расчеты [150] выявили наличие четырех топологически защищенных Дираковских конусов: три конуса в трех М-точках и один конус в Г-точке. Точки Дирака ТПС $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с Pb/Sn - терминацией расположены вблизи потолка валентной зоны, а точки Дирака с Te - терминацией - вблизи дна зоны проводимости. Экспериментальное исследование электронной структуры другой ориентации [151] поверхности $Pb_{1-x}Sn_xTe$, (001), выявило топологический фазовый переход при $x \approx 0.25$ и $T = 30$ К. Было обнаружено, что дираковские конуса находятся вне Г-точки и сдвинуты к точке X. При $x \leq 0.2$ ТПС не наблюдались. Исследование электронной структуры $Pb_{1-x}Sn_xTe$ вблизи точки инверсии x_{inv} представляет существенный интерес, невзирая на ряд имеющихся публикаций, поскольку наличие и положение точки Дирака в данном соединении зависит от целого ряда факторов, таких, как характер реконструкции поверхности или механические напряжения в эпитаксиальных структурах. В связи с этим необходимо исследование электронной структуры поверхности $Pb_{1-x}Sn_xTe$ в каждом специфическом случае.

2.1. Структурные свойства эпитаксиальных пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe/Si(111)$ без использования промежуточного подслоя

Во избежание эффекта шунтирования проводимости поверхностных топологических состояний ТИ объемной проводимостью крайне важно получение качественных тонких пленок

топологических изоляторов. Прежние работы по выращиванию $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ на $\text{Si}(111)$ проводились с использованием промежуточных буферных слоев [152]. В рамках диссертационной работы впервые проведен выбор и оптимизация технологических ростовых параметров тонких пленок $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, (в данных экспериментах $x \approx 0.2-0.4$) выращенных методом МЛЭ на поверхности $\text{Si}(111)$ без использования буферного слоя. Невзирая на то, что целый ряд материалов класса SnTe выращивался на данной поверхности [153], собственно, работ по нанесению $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ на данную поверхность на момент проведения экспериментов не было обнаружено.

Осаждение трехкомпонентного материала $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ в данном случае осуществлялось с использованием единственной эффузионной ячейки. Пленки толщиной до 500 нм были выращены на поверхности $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$ в диапазоне температур 150-400°C. Была исследована морфология поверхности пленок и определены эпитаксиальные соотношения. Показано, что в зависимости от температуры роста морфология поверхности изменяется от небольших островков до узких террас, а затем до гладких островов латерального размера вплоть до 1 мкм, с моноатомными ступенями на их поверхности.

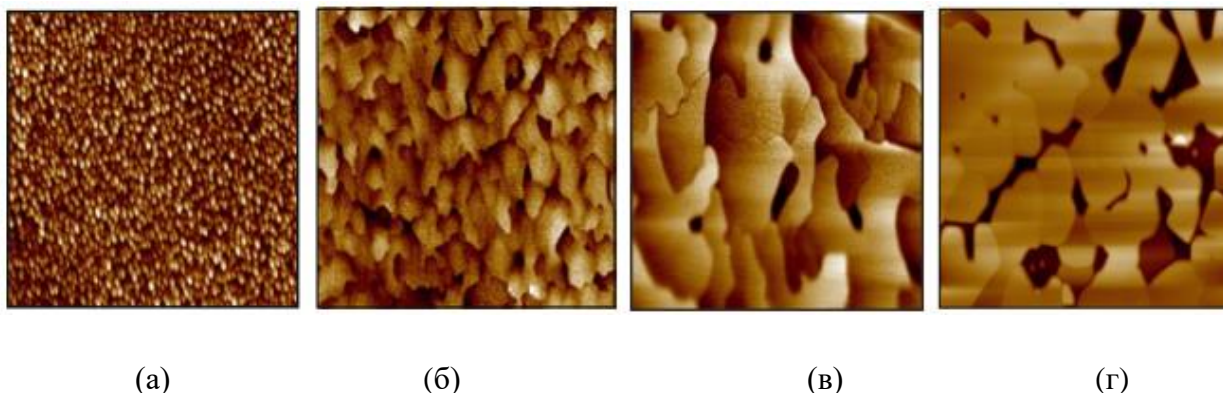


Рис. 2.1. Морфология поверхности слоя $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te} / \text{Si}(111)$ толщиной 300 нм, нанесенного при температурах 150°C (скан $4400 \times 4400 \times 9$ нм (а)), 230°C (скан $5200 \times 5200 \times 15$ нм (б)), 300°C (скан $4300 \times 4300 \times 30$ нм (в)) и 350°C (скан $5800 \times 5800 \times 160$ нм (г)).

При нанесении при низкой температуре (150°C), поверхность представляет собой плотноупакованные небольшие островки с латеральным размером около 100 нм (рисунок 2.1 (а)), аналогично типичным случаям роста металлов на диэлектрических подложках. Этот случай низкотемпературного роста на $\text{Si}(111)$ существенно отличается от случая роста $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ на поверхности $\text{Si}(001)$, описанного в работе [154], где при той же температуре 150°C наблюдается

гладкая поверхность. При более высоких температурах (230°C) измерения методом АСМ продемонстрировали режим роста Странского-Крастанова, т.е. наблюдается образование террас (см. рисунок 2.1, (б)). Средняя высота террас составляет 2.5 нм (т. е. около четырех постоянных решетки $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$), а средний латеральный размер террасы достигает 400-450 нм. При дальнейшем повышении температуры до 300°C террасы становятся крупнее (рисунок 2.1 (в)), с увеличением их среднего латерального размера до 1-1.3 мкм. При этом средняя высота террас возрастает и составляет 10-11 нм. При последующем повышении температуры, свыше 300°C , происходит дальнейшее увеличение латеральных размеров рельефа с переходом от террас к крупным плоским островам, имеющим средний латеральный размер до 2 мкм и более (рисунок 2.1 (г)), что превосходит известные результаты по латеральным размерам островов для эпитаксиальные ван-дер-Ваальсовых пленок ТИ на основе Bi_2Se_3 , см. [155].

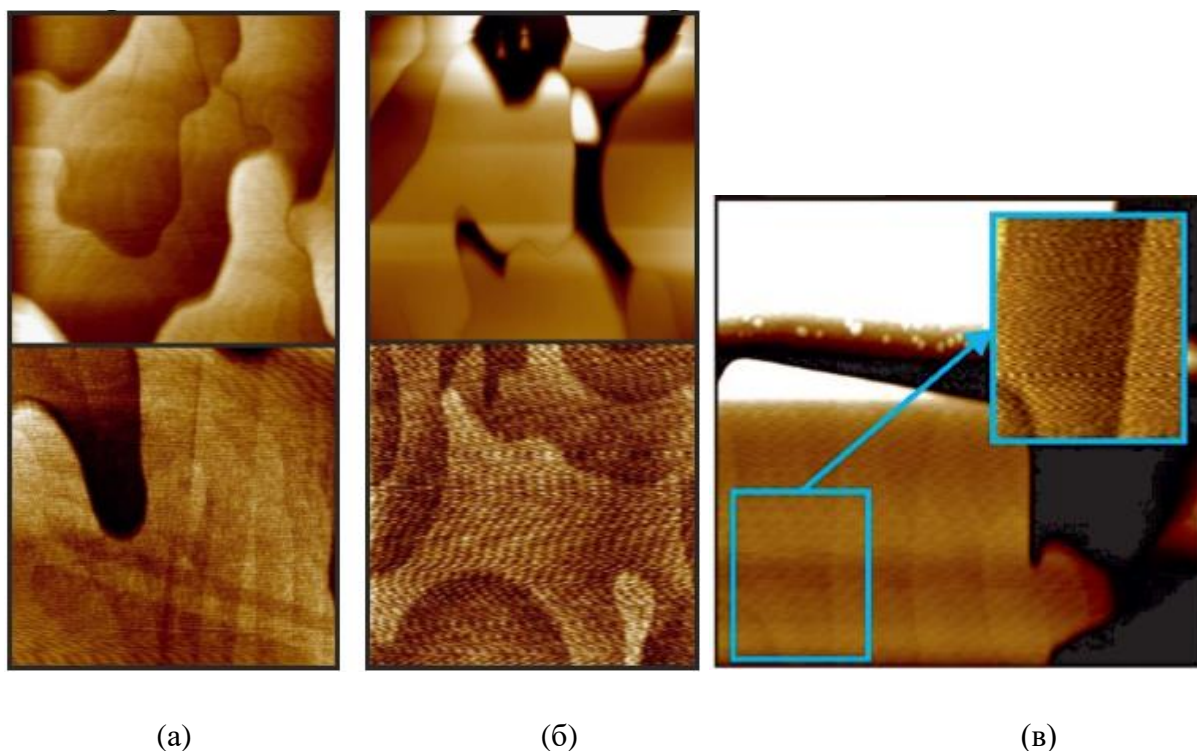


Рис. 2.2. Детальное сравнение морфологии поверхности слоя $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}/\text{Si}(111)$ толщиной 300 нм, нанесенного при температуре 300°C (а) и 350°C (б). На нижних частях рисунков (а) и (б) приведены примеры моноатомных ступеней, различимых на отдельных террасах. Высота террас 10-11 нм. Размеры сканов: $1700 \times 1700 \times 20$ нм и $1000 \times 1000 \times 8$ нм для (а), и $2800 \times 2800 \times 140$ нм и $1200 \times 1200 \times 2$ нм для (б), соответственно. (в) - подробное изображение различимых моноатомных ступеней. Размер скана $1500 \times 1500 \times 40$ нм.

Острова имеют тенденцию к срастанию по мере увеличения количества осаждаемого материала. В этом случае средняя высота острова становится около 10-15 нм (т.е. около 15-20 постоянных решетки $Pb_{1-x}Sn_xTe$). Подробное сравнение морфологии поверхности $Pb_{1-x}Sn_xTe$, выращенного при температурах 300°C и 350°C приведено на рисунке 2.2. На рисунке видно, что поверхность террас и островов атомарно гладкая в обоих случаях. Интересным наблюдением являются четко различимые моноатомные ступени, наблюдаемые на вершинах террас и островов (дополнительно изображение ступеней приведено на рисунке 2.2 (в)). Прямые линии, различимые в нижней части рисунка 2.2 (а), соответствуют выходам дислокаций по плоскостям скольжения $\{100\}$.

Повышение температуры свыше 350°C приводит к существенному реиспарению материала с подложки. В частности, при температуре 375°C на подложке остается не более половины осаждаемого материала, а при температуре 400°C материал практически полностью реиспаряется с поверхности.

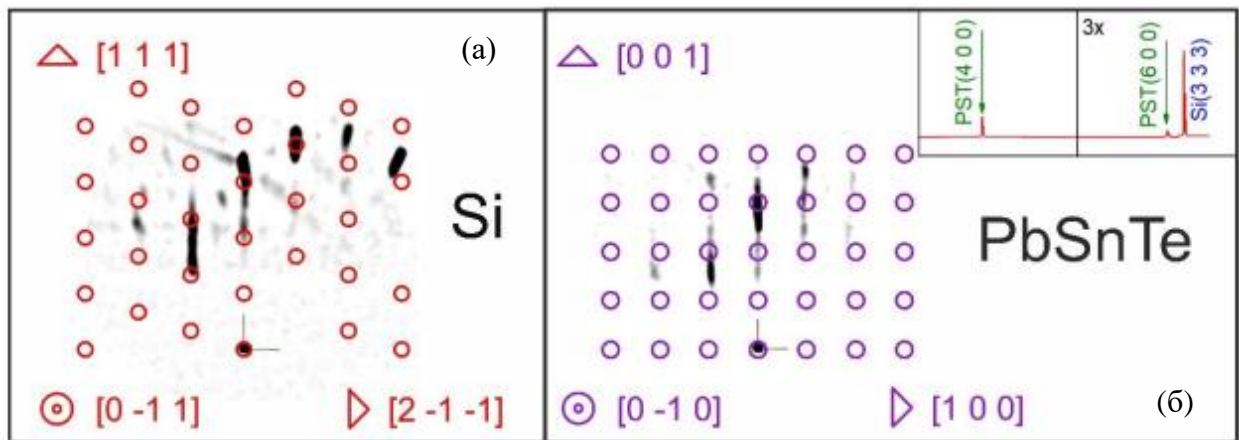


Рис. 2.3. Результат 3D-картографирования обратного пространства с помощью ДБЭ для поверхностей Si(111) и $Pb_{1-x}Sn_xTe(001)$, выращенных в температурном диапазоне 230-350°C.

Наличие тонких тяжей на картинах ДБЭ подтверждает гладкость поверхности островов при высоких температурах. Анализ картин ДБЭ методом 3D-картографирования обратного пространства (рисунок 2.3 (а, б)) и сравнение с результатами измерений РДА (см. вставку на рисунке 2.3 (б)) позволили установить эпитаксиальные соотношения, сохраняющиеся во всем диапазоне ростовых температур: $(001) PST \parallel (111) Si$, $[100] PST \parallel [2\bar{1}\bar{1}] Si$ (рисунок 2.4 (а)).

Кружками на рисунке 2.3 обозначены известные модельные положения рефлексов, соответствующих пространственной группе $Fm\bar{3}m$. Небольшие отклонения положений кружков от реальных положений рефлексов объясняются погрешностями эксперимента, такими как флуктуации напряжения электронного луча, отклонения пространственного позиционирования образца и т. д.

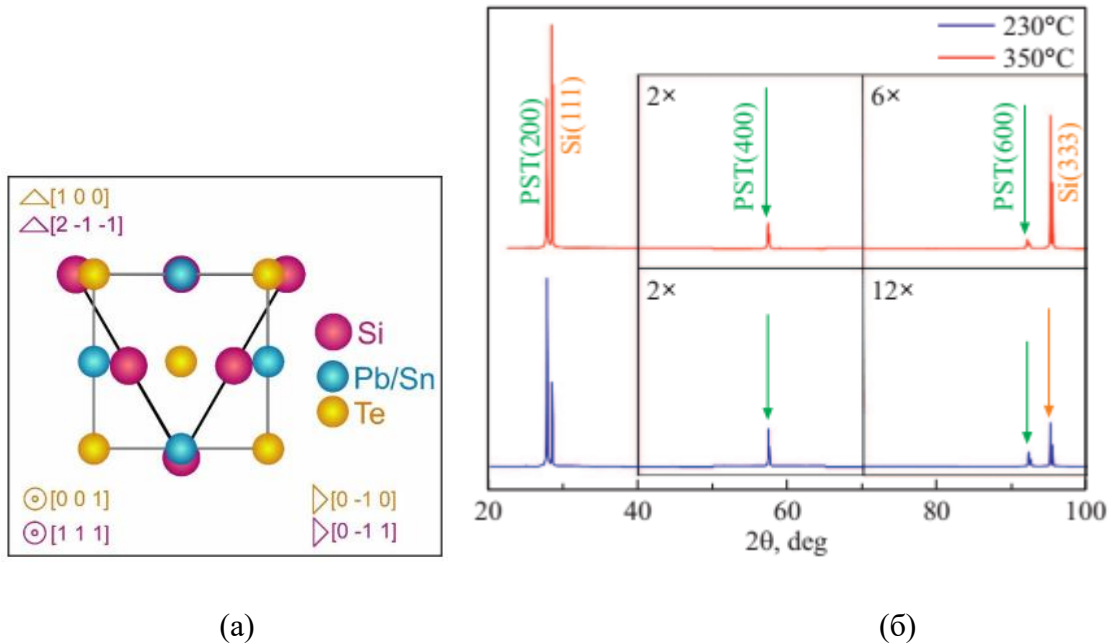


Рис. 2.4. (а) – взаимное расположение кристаллических решеток на интерфейсе $Pb_{1-x}Sn_xTe(001)/Si(111)$. (б) - результаты измерений методом РДА для двух образцов $Pb_{1-x}Sn_xTe(001)/Si(111)$, выращенных при температурах 230 и 350°C. На рисунке показаны рефлексы, соответствующие отражению от плоскости (001).

Относительное рассогласование постоянных решетки по указанным направлениям составляет около 4 %, т.е. по-видимому, достаточно мало, что позволяет обеспечить образование протяженных латеральных объектов на поверхности. Сравнение полученных результатов измерений методом РДА при температурах 230°C и 350°C (приведены на рисунке 2.4 и на вставке в рисунок 2.3 (б)) показало небольшое смещение дифракционных максимумов в направлении меньших углов с ростом температуры, что указывает на увеличение постоянной решетки $Pb_{1-x}Sn_xTe$ в направлении, перпендикулярном плоскости роста. Можно предположить, что это может быть вызвано возможным изменением стехиометрического состава в сторону незначительного

уменьшения относительного количества Sn с повышением температуры, т.к. известно, что в $Pb_{1-x}Sn_xTe$ постоянная решетки увеличивается с уменьшением x .

По аналогии с известным случаем роста $Pb_{1-x}Sn_xTe$ на поверхности Si(001), факт эпитаксиального роста $Pb_{1-x}Sn_xTe$ на поверхности Si (111) можно объяснить влиянием Sn, что способствует лучшей смачиваемости поверхности Si за счет химической пассивности Sn к кремнию, несмотря на существенное несоответствие параметров решеток. Рост $Pb_{1-x}Sn_xTe$ по плоскости (001) параллельно поверхности (111) кремния, вероятно, объясняется более низким значением энергии образования плоскости (001) $Pb_{1-x}Sn_xTe$ и наблюдается на поверхности Si(111) впервые. Случай роста SnTe с небольшой примесью Pb описан в работе [156], однако этот случай далек от рассматриваемого в диссертационной работе случая $Pb_{1-x}Sn_xTe$ /Si(111) поскольку в указанной работе описано легирование незначительным количеством Pb, в то время как в диссертационной работе описывается совсем другой материал, со значительным содержанием Pb, 60-80% относительно общего количества Pb+Sn.

Для того чтобы исследовать степень влияния небольших отклонений значений постоянной решетки на характер эпитаксиальных соотношений, на поверхность Si(111) были нанесены слои $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с использованием промежуточного буферного слоя CaF_2 . Известно, что фторид кальция имеет сходную с кремниевой кристаллическую решетку типа флюорита, и близкую к кремнию величину постоянной решетки (5.46 Å). При выращивании на кремнии фторид кальция наследует ориентацию основных кристаллографических осей. В результате анализа картин ДБЭ были выявлены эпитаксиальные соотношения: (111) $Pb_{1-x}Sn_xTe$ || (111) Si, $[1\bar{2}1]$ $Pb_{1-x}Sn_xTe$ || $[2\bar{1}\bar{1}]$ Si. Характерные картины АСМ и ДБЭ для данного случая приведены на рисунке 2.5. На картине АСМ видны сросшиеся островки, имеющие значительную высоту. При этом на картине ДБЭ видны парные рефлексы, соответствующие двум структурным доменам, развернутым на 180° друг относительно друга. Отсутствие выраженных тяжей и точечные рефлексы также свидетельствуют о трехмерном характере роста пленки. Можно видеть, что данные эпитаксиальные соотношения существенно отличаются от случая непосредственного роста $Pb_{1-x}Sn_xTe$ на поверхности (111) кремния, что следует из существенного различия картин ДБЭ. Т.е. произошел разворот кристаллографических осей, который можно объяснить тем, что постоянная решетки CaF_2 больше таковой у кремния, и рассогласование параметров решеток фторида кальция и $Pb_{1-x}Sn_xTe$ (17%) уже достаточно большое по сравнению со случаем непосредственного роста $Pb_{1-x}Sn_xTe$ на Si(111), чтобы от режима роста Странского-Крастанова (имеющего место в известном случае роста Pb_{1-x}

$x\text{Sn}_x\text{Te}/\text{BaF}_2(111)$, а также в рассматриваемом в данной главе случае) перейти к островковому режиму роста Вольмера-Вебера и изменить ориентацию решетки растущей пленки.

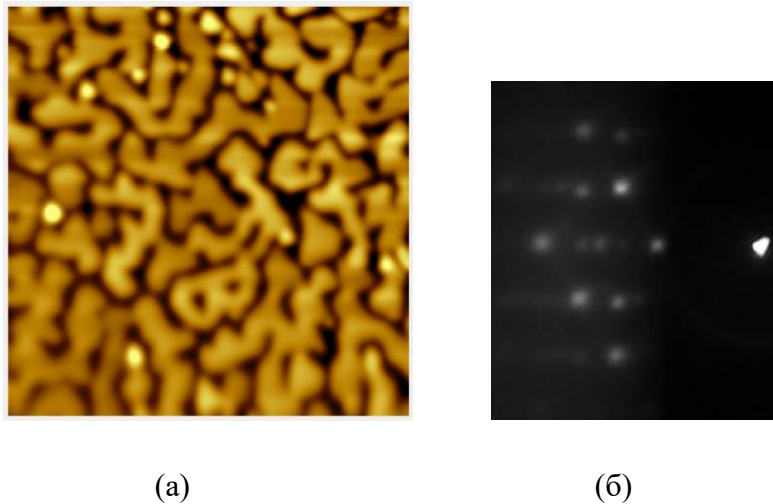


Рис. 2.5. (а) - картина АСМ слоя $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}/\text{CaF}_2(111)/\text{Si}(111)$ толщиной 150 нм, размер скана $4100 \times 4100 \times 90$ нм. (б) - картина ДБЭ данного слоя в азимуте электронного луча $[\bar{1}10]$ (по кремнию).

2.2. Структурные и электрические свойства буферных эпитаксиальных пленок $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}/\text{Si}(111)$ с использованием промежуточного флюоритового подслоя

Для решения задачи получения тонких пленок ТКИ на основе соединения $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ необходимо получить проводящие пленки без сколько-нибудь значительного шунтирования объемной проводимостью, а также имеющие высокую гладкость поверхности. Задача уменьшения шунтирования решается ростом пленок малой толщины, т.е. с преобладанием поверхностной проводимости над объемной, а также путем управления составом (значением стехиометрического параметра x , а также путем легирования индием), что осуществляется более легко, чем в ставших уже классическими ТИ на основе соединений V_2VI_3 . Для решения данной задачи в рамках настоящей диссертации было принято решение отойти от случая роста пленки с постоянным стехиометрическим составом. Была создана и исследована гомоэпитаксиальная наногетероструктура на основе $\text{Pb}_{1-y}\text{Sn}_y\text{Te}/\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, легированная индием, с варьируемым стехиометрическим составом и концентрацией индия. Для этого создавался первый слой $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{In}$, где $x=0.2-0.25$, толщиной 0.5-1 мкм с концентрацией индия 0.2-2%, и второй слой $\text{Pb}_{1-y}\text{Sn}_y\text{Te}:\text{In}$, где $y \geq 0.3-0.4$, толщиной около 10 нм с концентрацией индия 0.1-1.5%, гомоэпитаксиально нанесенный на первый слой. Первый слой является изолирующим -

происходит “вымораживание” носителей заряда при понижении температуры, что будет показано ниже. Его основное предназначение – выполнять роль изолирующей подложки, согласованной по постоянной решетки, для роста последующего (второго) тонкого слоя, который должен обладать свойствами ТИ, т.к. в $Pb_{1-y}Sn_yTe:In$ при $y \geq 0.3$ происходит инверсия объемных зон и появляется поверхностное топологическое состояние. Таким образом, комбинированный слой $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ с переменным стехиометрическим составом должен позволить понизить проводимость в объеме при пониженных (до гелиевых) температурах, при которых осуществляются электрофизические измерения, и сохранить проводящие топологические состояния поверхностного слоя. В п. 2.3 будет показано, что полученный таким образом бинарный слой $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ с различной концентрацией индия и олова обеспечивает существование поверхностных топологических состояний: изменение концентрации индия влияет на объемную проводимость, а олова – на инверсию зон и особенности зонной структуры.

Помимо контроля состава, для создания описанной бинарной наногетероструктуры крайне важно получить высокопланарный малодефектный буферный подслой диэлектрического $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Этот подслой будет определять величину объемной проводимости наногетероструктуры в силу большой своей толщины. Задача получения гладкого малодефектного буферного подслоя сама по себе нетривиальна из-за проблем, возникающих при эпитаксиальном росте $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Для обеспечения качественного формирования второго, гомоэпитаксиального слоя ТИ, необходимо получить первый подслой высокого кристаллического качества и планарности. Для решения этой задачи материал $Pb_{1-x}Sn_xTe$ наносился на поверхность $Si(111)$ с использованием комбинированного флюоритового буферного слоя на основе пары соединений CaF_2 и BaF_2 . Также было проведено несколько экспериментов по нанесению указанного буферного слоя непосредственно на подложки $BaF_2(111)$. Формирование многослойной подложки $BaF_2/CaF_2/Si(111)$ даёт лучшую согласованность постоянной решетки с $Pb_{1-x}Sn_xTe$, чем использование чистого CaF_2 , и, как следствие, лучшую сплошность слоя (при меньшей толщине) и более высокую планарность. Пленки CaF_2 , BaF_2 и $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ осаждались на поверхность $Si(111)$ методом традиционной МЛЭ, каждый материал из собственной эффузионной ячейки. В рамках диссертационной работы проведена оптимизация буферного слоя для дальнейшего гомоэпитаксиального осаждения сверхтонкого слоя $Pb_{1-y}Sn_yTe$ ($y \geq 0.3-0.4$), обладающего (как будет показано в п. 2.3) топологическими поверхностными свойствами. Таким образом, комбинированный буферный слой на поверхности $Si(111)$ состоял из трех подслоев: CaF_2 , BaF_2 и $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$.

Выше было упомянуто, что для эпитаксиального роста пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ на кремнии бинарные буферные слои $BaF_2/CaF_2/Si(111)$ использовались и ранее. Вместе с тем, ростовые параметры этих структур оптимизированы не были. Высота рельефа поверхности полученных в прежних работах буферных слоев была слишком велика из-за недостаточной оптимизации параметров роста и недостаточно высокого кристаллического качества этих слоев. Известно [157], что фторид кальция при нанесении на поверхность кремния (111) методом МЛЭ может образовывать в зависимости от температуры осаждения слои высокого кристаллического качества, но с различной морфологией поверхности. При этом возможно образование островков различной высоты и различных латеральных размеров. Для решения задачи получения максимально гладкой поверхности диэлектрического буферного подслоя $Pb_{1-x}Sn_xTe$ в рамках диссертационной работы варьировались температурные режимы и толщина слоя фторида кальция. Далее на поверхность фторида кальция наносился слой фторида бария, обеспечивающий более плавный переход по постоянной решетки от CaF_2 к $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Не смотря на то, что, как уже было упомянуто, флюоритовые подложки, такие как CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 , используются для эпитаксиального роста соединений $A^{IV}B^{VI}$ в целом, непосредственный рост $Pb_{1-x}Sn_xTe$ на CaF_2 , без использования BaF_2 , приводит к островковому характеру морфологии поверхности (см. рисунок 2.5 (а)), что делает использование только лишь слоя CaF_2 непригодным для решаемой задачи.

На рисунке 2.6 (а-ж) представлен ряд картин атомно-силовой микроскопии гетероструктуры $BaF_2/CaF_2/Si(111)$ различной конфигурации. Был определен ряд ростовых параметров, обеспечивающих сочетание слоев флюорита, имеющих малую толщину (что обеспечивает их низкую дефектность) с их высокой гладкостью. После подбора и оптимизации итоговая выбранная толщина флюоритовых слоев составляла 5-15 нм для CaF_2 и 10-20 нм для BaF_2 . Показано, что снижение температуры роста фторида кальция и фторида бария приводит к уменьшению латеральных размеров островков. Наиболее гладкий рельеф поверхности достигается при низких температурах роста ($250^\circ C$). Это согласуется с результатами работы [158], где была продемонстрирована высокая планарность пленок фторида кальция толщиной единицы нанометров, осажденных при данной температуре. Попытки повысить температуру роста одного из двух подслоев (см. например, рисунок 2.6 (б), (г)) с целью улучшения кристаллического качества приводят к укрупнению островков и закруглению рельефа, что нежелательно для поставленной в данной работе задачи получения максимально планарных слоев. Также иногда наблюдалось образование трещин в пленке из-за разницы коэффициентов температурного расширения. В то же время достаточно гладкий рельеф поверхности получается и при

двухстадийном (низкотемпературном и высокотемпературном) выращивании фторида кальция с последующим низкотемпературным осаждением слоя фторида бария (рисунок 2.6 (е)).

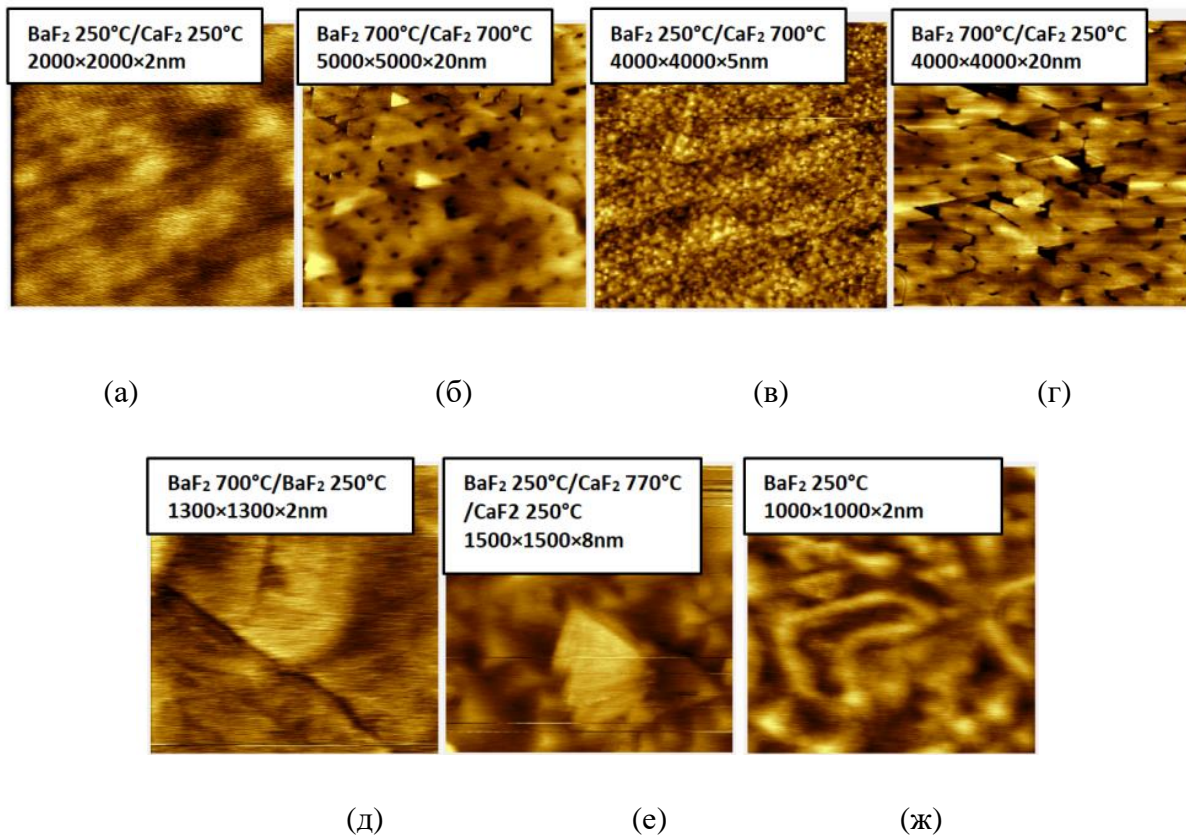


Рис. 2.6. Морфология поверхности буферного слоя BaF_2/CaF_2 , выращенного в различных условиях. (а-г) – толщина BaF_2 и CaF_2 20 и 10 нм, соответственно. Прочие толщины: (д) - 10 и 3 нм, (е) - 15, 7, и 3 нм, (ж) - 20 нм.

В то же время прямое напыление на флюоритовый бислой тонкого слоя $Pb_{1-x}Sn_xTe$ со смещенным в область ТИ стехиометрическим составом не обеспечивает достаточной планарности, сплошности и достаточной кристалличности для формирования топологических состояний с достаточно низким рассеянием носителей. Роль диэлектрического подслоя $Pb_{1-x}Sn_xTe$ заключается, как уже отмечалось выше, не только в уменьшении шунтирующего влияния объемной проводимости, но и в создании максимально планарного интерфейса, что возможно только при последующем гомоэпитаксиальном наращивании $Pb_{1-x}Sn_xTe$ на сформированный подслоем.

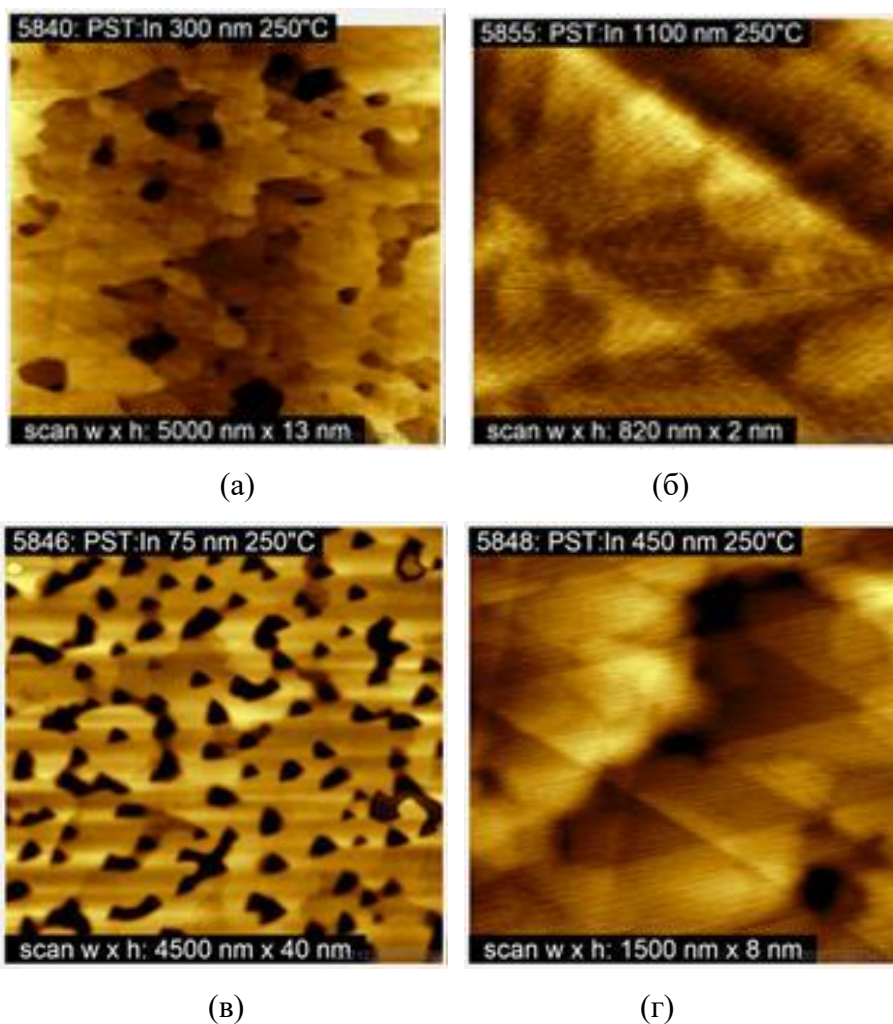


Рис. 2.7. Морфология поверхности третьего буферного подслоя $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ ($x=0.2$) в зависимости от условий роста. (а) – рост на бислое BaF_2 250°C/ CaF_2 770°C/ CaF_2 250°C, толщины подслоев 15, 7 и 3 нм, соответственно. (б) – то же, но более толстый слой $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$. (в) - рост на бислое BaF_2 250°C/ CaF_2 250°C, толщины подслоев 20 и 10 нм, соответственно. (г) - то же, но более толстый слой $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$.

Проведенные эксперименты с флюоритовыми буферными бислоями позволили перейти к экспериментам по собственно нанесению третьего буферного подслоя — диэлектрика $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ с указанными в начале пункта соответствующими концентрациями индия и олова. Этот подслой выращивался при различных температурах, в диапазоне от 250 до 450°C. Было выяснено, что подъем температуры выше 250°C не приводит к повышению гладкости поверхности. Наиболее совершенный буферный слой получается при выращивании всех трех подслоев при одинаковой температуре, 250°C. Эксперименты также показали важность нанесения больших (более 500 нм, вплоть до 1 мкм) толщин этого подслоя для обеспечения его сплошности,

отсутствия глубоких ям в пленке и достижения высокой степени планарности поверхности. На рисунке 2.7 приведены примеры морфологии поверхности третьего буферного подслоя, при его разной толщине. Видно, что с увеличением толщины возрастает планарность поверхности и уменьшается количество дефектов.

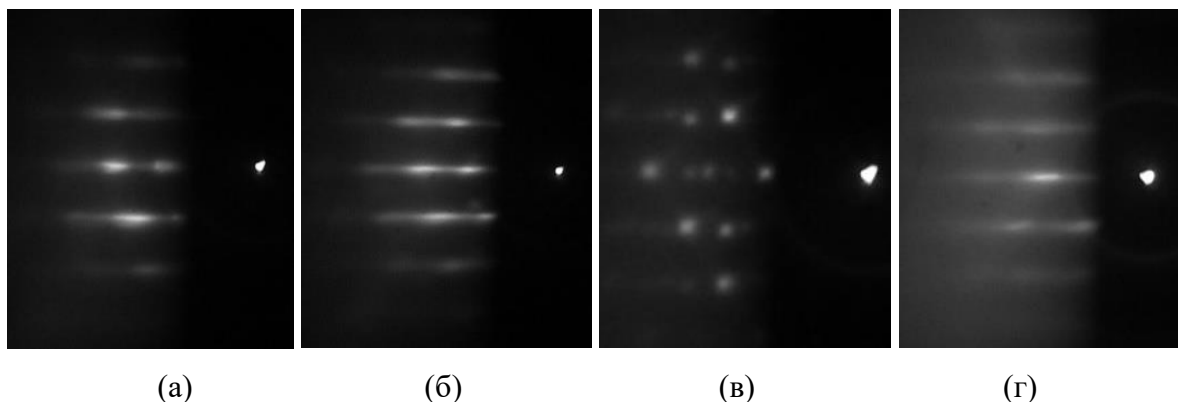


Рис. 2.8. Изменение картины ДБЭ в процессе последовательного нанесения при температуре 250°C: (а) - слоя CaF_2 толщиной 10 нм, (б) – слоя BaF_2 толщиной 15 нм, и слоя $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$ толщиной 1000 нм на начальном (в) и конечном (г) этапах нанесения.

Эволюция поверхности при формировании трехступенчатого буферного слоя изучалась *in situ* с помощью ДБЭ. На рисунке 2.8 представлено изменение картины ДБЭ при последовательном осаждении слоев фторида кальция толщиной 10 нм (а), фторида бария толщиной 15 нм (б) и диэлектрического слоя $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$ толщиной 1000 нм в начальный (в) и конечный (г) моменты роста при температуре 250°C. Можно видеть, что фториды кальция и бария растут планарно, о чем свидетельствует наличие тяжей на картинах ДБЭ. При нанесении $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$ вначале происходит трехмерный (островковый) рост. Двойникование рефлексов указывает на двухдоменный характер роста, типичный для кубической кристаллической решетки с поверхностью роста (111), с разворотом структурных доменов на 180° друг относительно друга. В п. 2.1 выше были упомянуты пробные эксперименты по осаждению тонких пленок $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ на $\text{Si}(111)$ с использованием буферного подслоя фторида кальция без использования фторида бария. Были установлены эпитаксиальные соотношения относительно кремниевой подложки. В случае роста на двухступенчатом флюоритовом подслое $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$ эти соотношения сохраняются. С увеличением толщины наносимого материала $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ точечные рефлексы сменяются тяжами, что свидетельствует о слиянии островков (переход в режим роста Странского-Крастанова) и постепенном формировании гладкой поверхности. Соответствующая этому случаю картина ДБЭ

(рисунок 2.8 (г)) соответствует морфологии поверхности, представленной на рисунке 2.7 (г) (где представлен более тонкий слой), которая действительно демонстрирует гладкую поверхность с характерными выходами дислокаций по плоскостям скольжения под углом 60° , также характерными для поверхности роста (111) кубической кристаллической решетки.

Диэлектрические свойства этого подслоя измерены методом ван-дер-Пау. На рисунке 2.9 (а) представлена температурная зависимость удельного сопротивления данного подслоя состава $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$, 2% In.

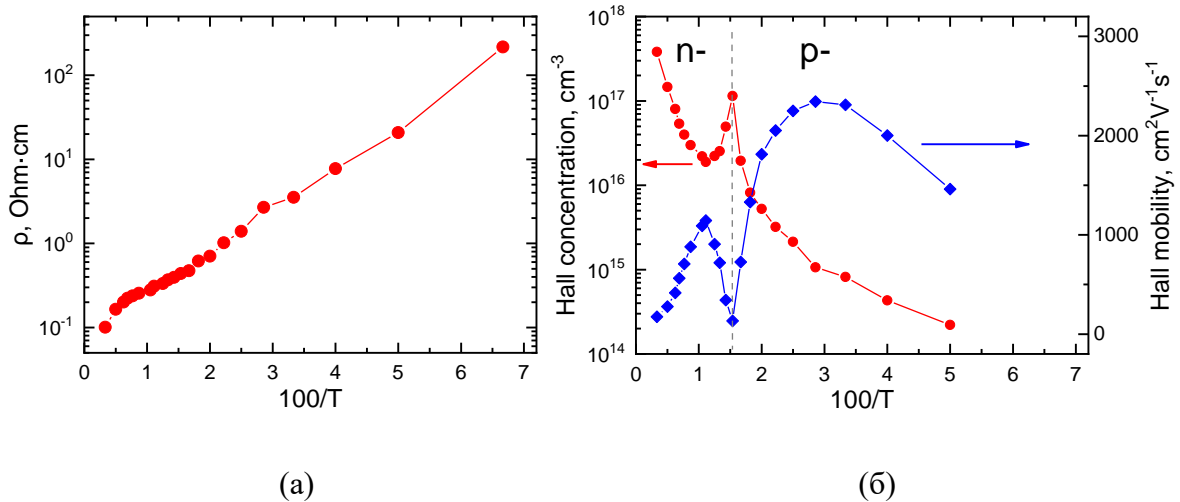


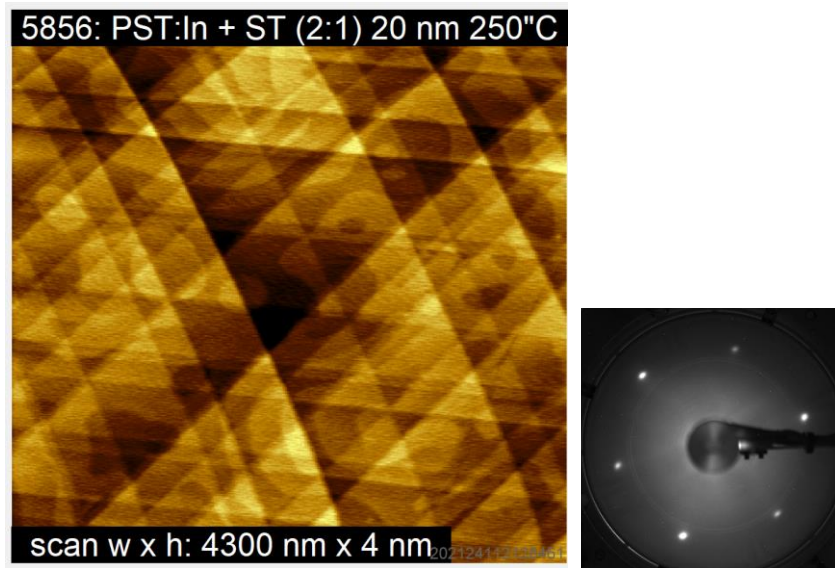
Рис. 2.9. Температурная зависимость удельного сопротивления (а) и холловской концентрации и подвижности (б) для подслоя $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$, 2% In.

Видно, что проводимость подслоя спадает с уменьшением температуры (“вымораживание” носителей). Также показано, что ниже 70 К меняется тип проводимости с электронного на дырочный (рисунок 2.9 (б)), что, например, может быть связано с неоднородностями образца. Подвижность дырок $\mu = 2300 \text{ cm}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ при $\sim 30\text{К}$ достаточно низкая (для сравнения, $\mu_{30\text{К}} \approx 10^5 \text{ cm}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ в проводящих образцах), становясь практически нулевой при гелиевых температурах. Подобное поведение подвижности характерно для всех измеренных образцов сходного стехиометрического состава с низкой проводимостью. Таким образом, измерения проводимости показали уменьшение подвижности при охлаждении и рост удельного сопротивления, что говорит о годности данного слоя в качестве диэлектрического подслоя для дальнейшего гомоэпитаксиального наращивания слоя $\text{Pb}_{1-y}\text{Sn}_y\text{Te}$ со сдвинутой стехиометрией для поиска ТПС.

2.3. Электронные свойства гомоэпитаксиального поверхностного слоя $Pb_{1-y}Sn_yTe$ с повышенным значением $y \geq 0.3-0.4$

В данном пункте описаны свойства гомоэпитаксиально осажденных на буферный подслой $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ ($x \sim 0.2$, $n_{In} \sim 2\%$) тонких (10-20 нм) слоев с составами, соответствующими $x = 0.3-0.5$, т.е. с избытком Sn (далее в этом пункте PST), что, как будет показано, обеспечивает наличие поверхностного топологического состояния для ряда значений x .

На рисунке 2.10 представлена морфология поверхности слоя PST толщиной 20 нм, выращенного гомоэпитаксиально при температуре $250^\circ C$ и соответствующая картина ДМЭ. Из рисунка видно, что данный слой PST имеет очень высокую планарность поверхности (перепад высот в пределах 4 нм на площади более, чем 4×4 мкм), что является следствием гомоэпитаксиального наращивания на столь же гладкий толстый буферный диэлектрический подслой $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Данная величина гладкости является важной для получения ПТС с хорошими транспортными свойствами, и является рекордной по сравнению с предыдущими работами, столь гладкий слой получен впервые.



(a)

(б)

Рис. 2.10. Морфология поверхности слоя PST толщиной 20 нм, выращенного гомоэпитаксиально на подслое толщиной 1 мкм при температуре $250^\circ C$ (а) и соответствующая картина ДМЭ (б).

Электронные свойства гомоэпитаксиального слоя PST были исследованы с помощью методики ФЭСУР. После проведения химической обработки данной пленки с помощью HCl-iPA была проведена серия из 5 отжигов по 320°C в течение 20 минут, каждый из которых сопровождался травлением поверхности пучком ионов Ar^+ в течение 5 минут. Для подтверждения атомарной чистоты поверхности пленки, с помощью методики РФЭС были проведены измерения составов на поверхности пленки до химической обработки, после нее и после каждого отжига. В результате химической обработки и последующих отжигов пленки была получена атомарно чистая поверхность, что подтверждалось данными измерений как РФЭС (рисунок 2.11), так и ДМЭ (пример – рисунок 2.10 (б), картина после травления аргоном идентична таковой непосредственно после нанесения слоя) на каждом этапе. После обработки в HCl-iPA на поверхности исследуемых образцов были идентифицированы хлориды, а также элементный теллур. Видно, что после отжига с поверхностей двух образцов хлориды и элементный теллур были удалены. Для образца со стехиометрией $x = 0.2$ помимо этого были удалены оксиды, тогда как для образца с $x = 0.4$ после однократного отжига на поверхности все еще оставался SnO_x . Для окончательного удаления оксидов с поверхности исследуемых образцов использовать травление ионами аргона. Было замечено, что при каждом последующем отжиге состав пленки изменялся в сторону уменьшения количества олова, что позволило провести исследование зонной структуры в диапазоне значений x от 0.5 до 0.27, т.е. эти значения должны были предположительно соответствовать наличию ТПС.

Результаты измерений ФЭСУР электронной структуры PST представлены на рисунке 2.12. Вблизи E_F были обнаружены два типа состояний валентной зоны. Первое - с квазипараболическим законом дисперсии, соответствующее энергии связи $E_B > 0.2$ эВ, второе - с квазилинейным законом дисперсии, с E_B , лежащими в промежутке от 0 до 0.2 эВ. С учетом того, что при данных стехиометрических составах значение E_g составляет 20-30 мэВ, и при энергии фотонов $h\nu = 21$ эВ срез по k_z проходит далеко от центра объемной зоны Бриллюэна, состояния объемной валентной зоны расположены существенно ниже уровня Ферми, и их максимум соответствует энергии 0.25 эВ. При этом вышележащие состояния – поверхностные. Таким образом, состояние с квазипараболическим законом дисперсии относится к объемным состояниям, а квазилинейное – к поверхностному.

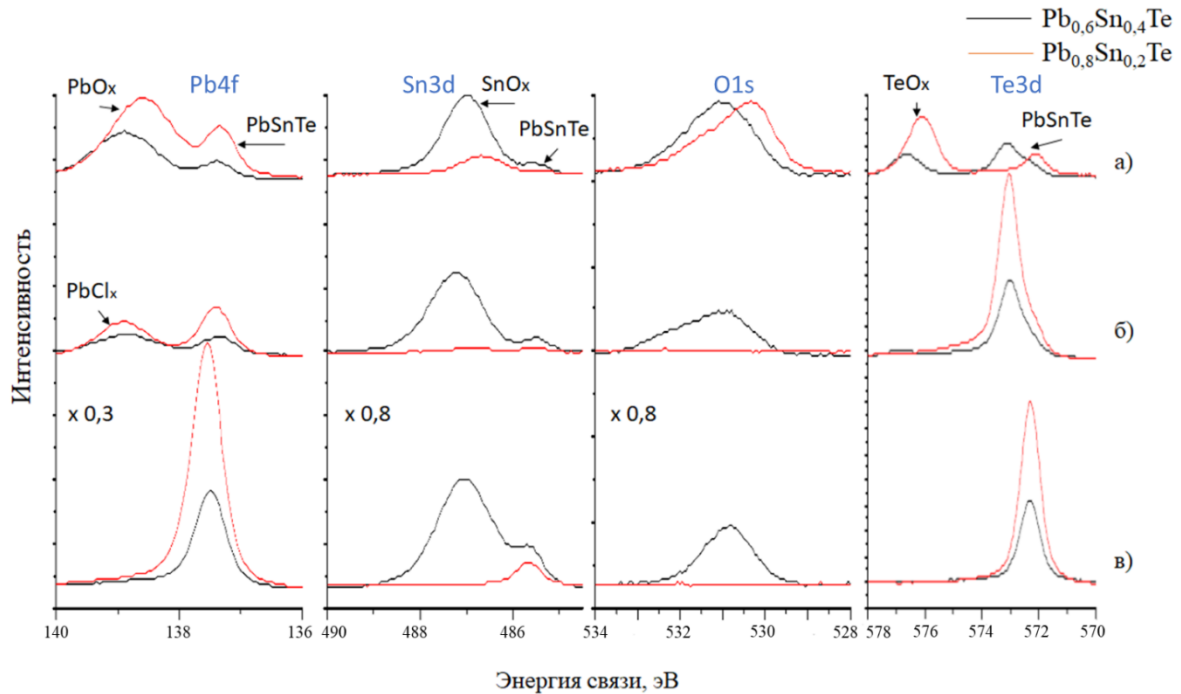


Рис. 2.11. Подготовка поверхности $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Спектры РФЭС линий Pb 4f, Sn 3d, O 1s и Te 3d для слоев $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с составами $x = 0.2$ и $x = 0.4$: (а) - в начальном состоянии, (б) - после химической обработки в HCl-iPA в течение 30 с, (в) - после однократного отжига при температуре $320^\circ C$.

Еще одним доказательством этого служит симметрия среза. Анализ срезов электронной структуры по энергии показывает, что изоэнергетическая поверхность квазилинейного состояния (рисунок 2.13 (а, б - верх)) имеет практически полностью симметричную форму (круглое сечение, т.е. включает в себя симметрию 6-го порядка), тогда как изоэнергетическая поверхность квазипараболического состояния (рисунок 2.13 (б - низ)) во-первых, существенно меняется от среза к срезу, а во вторых имеет вид треугольника, т.е. имеет ось симметрии третьего порядка. Из литературы известно, что поверхность постоянной энергии (срез) объемной валентной зоны PST существенно зависит от k_z , и может существенно изменять форму и симметрию, т.е. иметь как шестой, так и третий порядок симметрии (равносторонний треугольник) при движении по k_z . В случае рассматриваемого квазипараболического состояния наблюдается именно такая ситуация, что свидетельствует о том, что данное состояние валентной зоны является объемным. Также известно, что ПС дираковского типа в ТИ PST имеет шестой порядок симметрии, слабо зависящий от k_z . В рассматриваемом случае как раз наблюдается слабая зависимость от k_z квазилинейного

состояния (наблюдаем почти изотропную форму сечения), что также свидетельствует о том, что данное состояние является поверхностным.

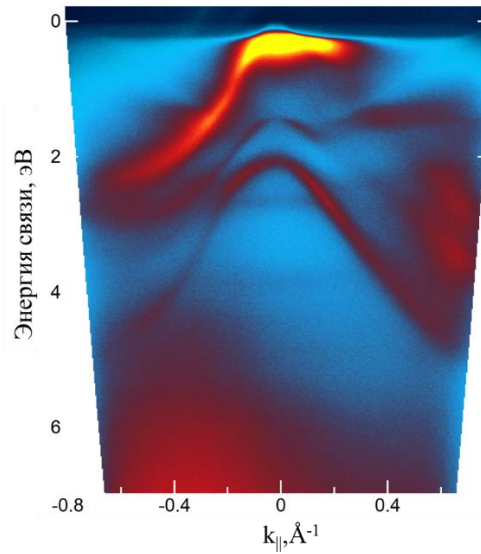


Рис. 2.12. Результаты измерений ФЭСУР поверхностной электронной структуры PST ($x = 0.37$) в Γ -точке зоны Бриллюэна. Видны ПС ($E_B < 0.2$ эВ).

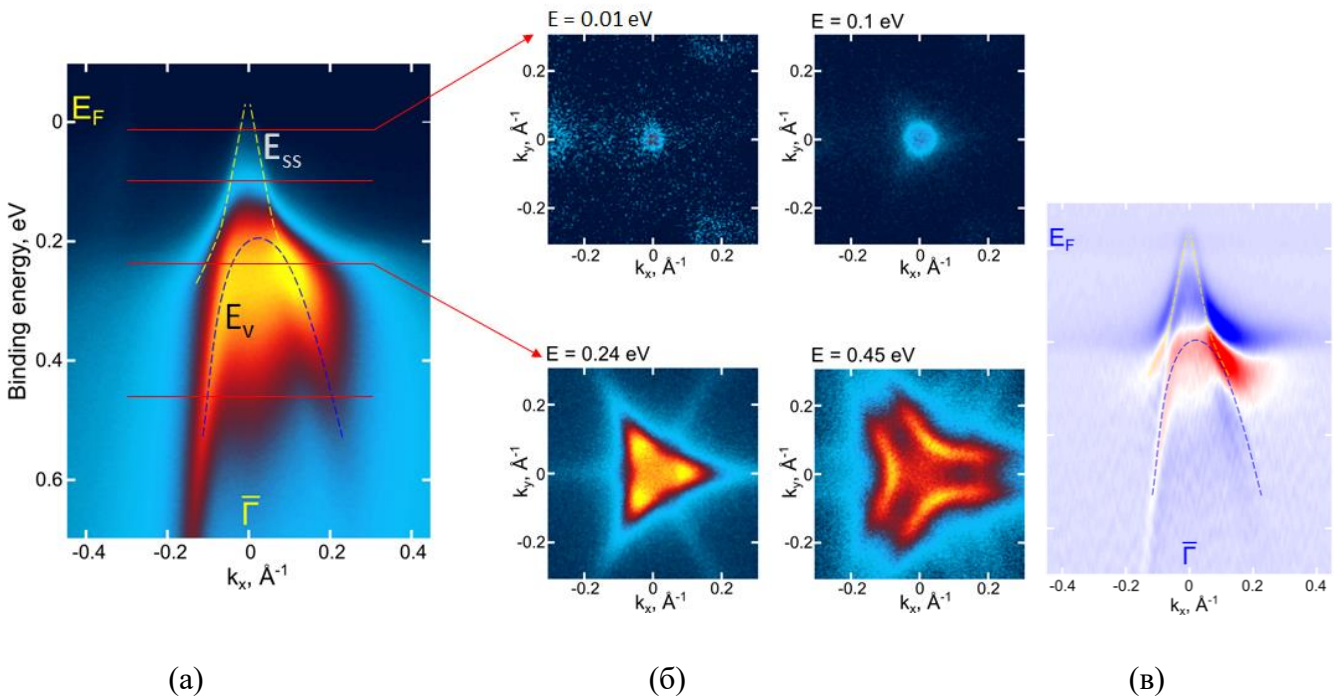


Рис. 2.13. (а) - электронная структура PST ($x = 0.5$) вблизи уровня Ферми, (б) пример изоэнергетических поверхностей для поверхностных состояний ($E_B = 0.01$ и 0.1 эВ), и объемных состояний валентной зоны ($E_B = 0.24$ и 0.45 эВ). (в) - вторая производная d^2I/dE^2 от рисунка (а).

Для наглядности на рисунке 2.13 (в) приведена вторая производная d^2I/dE^2 от картины распределения интенсивности на рисунке 2.13 (а), которая подчеркивает разделение квазипараболического состояния и квазилинейного состояния Дираковского типа.

Поведение точки инверсии зон исследовалось с помощью температурно-зависимых измерений ФЭСУР в диапазоне 77 К – 300 К для различных составов, формируемых, как было упомянуто выше, в результате отжига. Видно, что существование ПС в Γ -точке зоны Бриллюэна вблизи уровня Ферми наблюдалось во всем изученном диапазоне температур и для всех составов (рисунок 2.14 (а)), поскольку значения x находились в диапазоне, соответствующем стехиометрическому ТИ. Также получено, что с уменьшением температуры спектральная плотность ПС незначительно, но смещается ближе к уровню Ферми. В частности (рисунок 2.14, второй ряд), для $x=0.36$ смещение спектральной плотности к уровню Ферми составляет примерно 58.5 мэВ по мере охлаждения образца от 300 до 77 К.

Обнаружено, что ПС присутствуют не только в Γ -точке зоны Бриллюэна, но также и в M -точке. Следует отметить, что в M -точке ПС наиболее выражены при больших составах, в частности, для пленки с составом $x = 0.5$ ПС выявляются во всем диапазоне температур. Также замечено, что их интенсивность растет при уменьшении температуры, при этом наибольшая интенсивность этих поверхностных состояний наблюдается при температуре 77 К (рисунок 2.14 (б)). При сравнении срезов для разных составов при одной и той же составляющей $k_{\parallel} = 0$ (рисунок 2.15 (а)) также было замечено, что интенсивность (спектральная плотность в фиксированной точке) ПС уменьшается по мере уменьшения содержания Sn, что также может свидетельствовать об их топологической природе, т.к. из литературы известно, что в точке $x \leq x_{inv}$ ТПС в соединении $Pb_{1-x}Sn_xTe$ не наблюдаются.

Графики $d^2I/(dE)^2$ электронной структуры в Γ -точке для двух различных температур и составов показывают (рисунок 2.15 (б)), что объемные состояния валентной зоны и ПС отделены друг от друга. При пониженных температурах это разделение становится более существенным, а при уменьшении содержания Sn до $x=0.27$ это разделение уже существенно менее различимо. Также из рисунка отчетливо видно, что ПС обладают квазилинейным законом дисперсии дираковского типа, тогда как объемные состояния валентной зоны имеют квазипараболический закон дисперсии.

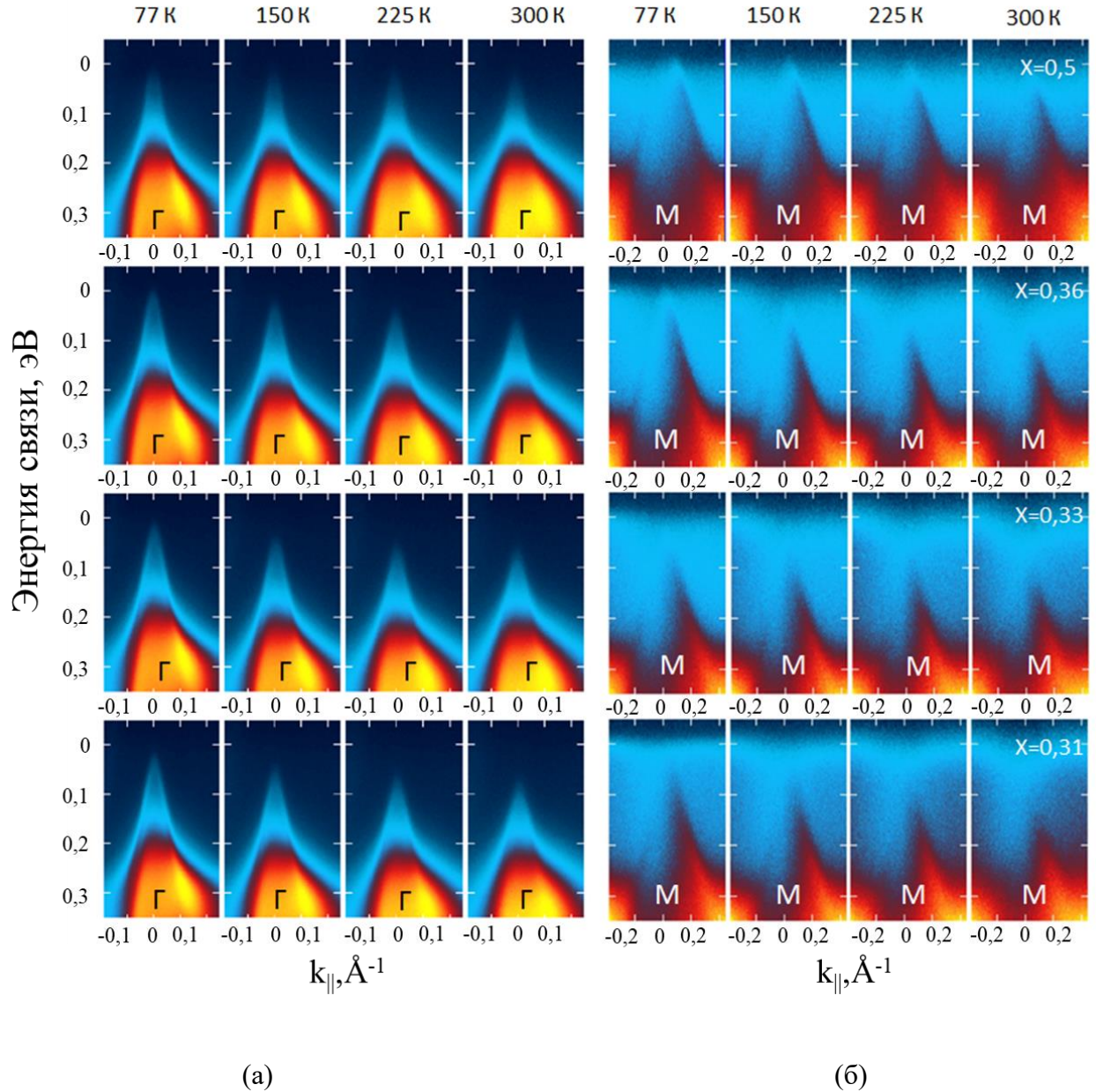


Рис. 2.14. Электронная структура вблизи уровня Ферми для гомоэпитаксиальной наноструктуры на базе $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ в зависимости от состава и температуры (а) для Γ -точки зоны Бриллюэна, (б) для M -точки.

Таким образом, выявлена тенденция к смещению электронной плотности ПС в область точки Дирака с понижением температуры, а также увеличение спектральной плотности (интенсивности) ПС с повышением концентрации Sn, что, наряду с характером закона дисперсии

и поведением изоэнергетических срезов в зависимости от k_z , является еще одним свидетельством инверсии объемных зон и образования топологического ПС дираковского типа.

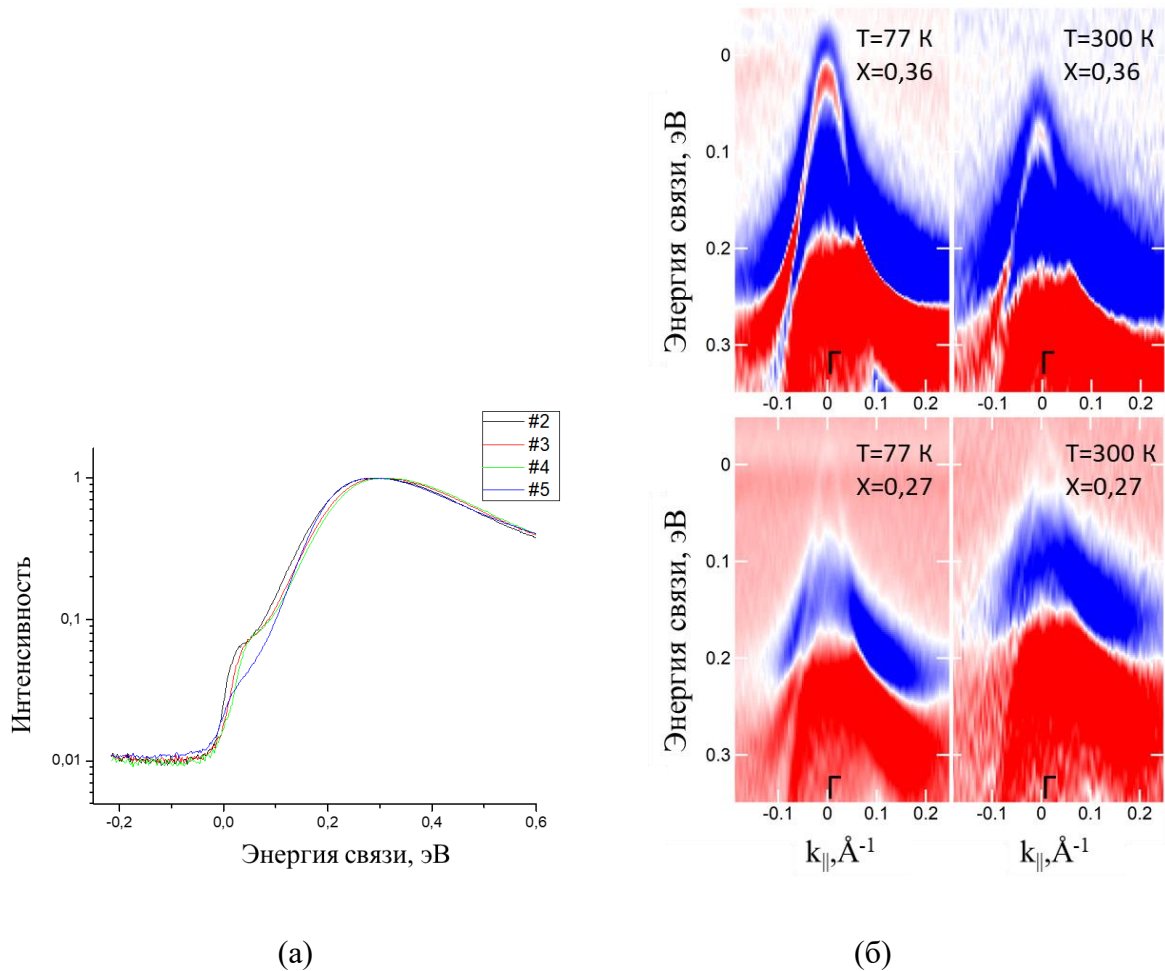


Рис. 2.15. (а) - поведение интенсивности в логарифмическом масштабе энергетических срезов (при $T = 77$ К) вблизи $k_{||} = 0$ в зависимости от номера отжига образца. (б) - производная $d^2I/(dE)^2$ картин электронной структуры слоев PST в зависимости от температуры и состава в двух точках.

2.4. Выводы

Продемонстрирована возможность эпитаксиального выращивания методом МЛЭ упорядоченных пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ на поверхности Si(111) без использования переходного буферного слоя. Пленки обладают достаточно хорошей планарностью и сплошностью, что позволяет в дальнейшем перейти к изучению электрофизических свойств этих пленок. Показано, что в зависимости от температуры роста можно управлять не только характером морфологии

поверхности пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe$, выращенных на Si(111), но и степенью планарности поверхности, что крайне важно для дальнейших транспортных измерений пленок этого топологического изолятора.

Был подобран ряд ростовых режимов и оптимизированы технологические ростовые параметры трехслойной эпитаксиальной гетероструктуры $Pb_{1-x}Sn_xTe:In/BaF_2/CaF_2/Si(111)$. Показана возможность планарного малодефектного роста третьего подслоя - $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ ($x=0.2-0.3$), необходимого для дальнейшего гомоэпитаксиального роста $Pb_{1-y}Sn_yTe$ с повышенным значением параметра $y \geq 0.3-0.4$ с целью получения поверхностных топологических состояний. Продемонстрированы диэлектрические свойства третьего подслоя исходя из поведения температурной зависимости удельного сопротивления.

С помощью измерений ФЭСУР выявлено, что при гомоэпитаксиальном наращивании обогащенного оловом $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ в полученной таким образом “четырёхслойной” структуре с улучшенными объемными диэлектрическими свойствами наблюдаются ПС с линейным законом дисперсии дираковского типа.

Глава 3. Структурные и транспортные свойства гибридных систем металл - топологический изолятор

Исследование интерфейса ферромагнетик - топологический изолятор представляет интерес из-за возможного возникновения эффектов магнитной близости, действующих как фактор, нарушающий симметрию по отношению к инверсии времени топологических поверхностных состояний [159]. Этот эффект проявляется во влиянии ферромагнитного обменного поля на топологические состояния. Обратный эффект также интересен для изучения. Этот эффект проявляется во влиянии спин-поляризованного тока поверхностных состояний топологического изолятора на магнитный порядок в ферромагнетике (упомянутые во Введении торк-эффекты: spin-transfer torque (STT) и spin-orbit torque (SOT)). Идея взаимного управления поверхностными состояниями топологического изолятора и намагниченностью ферромагнетика через спин-орбитальный торк-эффект [160] перспективна с точки зрения создания систем со спиновым управлением [161]. Для создания подобных систем, например, спинового полевого транзистора, необходимо инжектировать спин-поляризованные носители из ферромагнитного контакта в топологические состояния ТИ и детектировать спиновый ток вторым ферромагнитным контактом с отличным от первого контакта значением коэрцитивной силы. В диссертации сделан шаг к получению высококачественного интерфейса ФМ/ТИ, обеспечивающего эффективный малодиссипативный транспорт спин-поляризованных носителей. Т.е. получение структурно упорядоченных ферромагнитных пленок на поверхности ТИ привлекательно с точки зрения возможного уменьшения рассеяния спин-поляризованных носителей на интерфейсе при торк-эффектах. В п. 3.1 - 3.6 описываются результаты, связанные с формированием гибридных эпитаксиальных гетероструктур ФМ-ТИ на основе Co, Ni, Co₅₅Fe₄₅ и Co₄₀Fe₄₀B₂₀, выращенных на подложках ТИ Pb_{0.7}Sn_{0.3}Te(111) (далее – CoFe, CoFeB и PST соответственно) с целью изучения их структурных, электронных и магнитоэлектрических свойств.

3.1. Структурные свойства металлических ферромагнитных эпитаксиальных слоев на поверхности топологического изолятора Pb_{1-x}Sn_xTe

Чистая поверхность (111) подложек PST была подготовлена для нанесения металлов посредством химической обработки в растворе HCl-iPA и последующего отжига в сверхвысоком вакууме при температуре 300°C в течение 30 мин. Толщина слоев наносимого ФМ составляла 10-

30 нм. В качестве парных металлических контактов ФМ с разными величинами коэрцитивных сил использовались сочетания Co-CoFe и Co-CoFeB. Пара Co-CoFe наносилась методом как традиционной, так и лазерной МЛЭ. Пара Co-CoFeB наносилась методом лазерной МЛЭ. В последнем случае нанесение ФМ производилось при температуре 150°C в атмосфере аргона при давлении 2.5×10^{-3} мбар. Для изучения статического отклика намагниченности пленок Co и CoFe были проведены измерения гистерезиса намагниченности методом продольного магнито-оптического эффекта Керра (МОЭК) с использованием лазерного диода с длиной волны 650 нм при комнатной температуре в геометрии с углом падения 45°. Петли гистерезиса снимались при различных азимутальных углах в диапазоне 0–360°. Вольт-амперные характеристики образцов измерялись при температуре $T = 4.2$ К.

Успешная очистка поверхности PST описанным выше физико-химическим методом подтверждается наличием четкого топологического состояния, видимого на спектрах ФЭСУР. На рисунке 3.1 (а) продемонстрирован закон дисперсии чистой поверхности PST (111) после химической обработки и последующего отжига в вакууме. На рисунке отчетливо видна структура валентной зоны в области точки Дирака на уровне Ферми. Осаждение Co приводит к изгибу зон вверх с величиной сдвига около 20 мэВ, вызванным электронным легированием поверхностных состояний после осаждения ~ 1.1 Å Co (рисунок 3.1 (б, в)). При нанесении более толстых покрытий Co (~ 3 Å и более, рисунок 3.1 (г)), как и ожидалось, в дисперсии начинают доминировать металлические электронные состояния Co. Таким образом, наблюдалось стабильное топологическое состояние PST вплоть до нанесения Co в количествах не менее монослоя.

Кристаллическая структура и эпитаксиальные соотношения пленок CoFeB на PST(111) были исследованы методом трехмерного картографирования обратного пространства с помощью ДБЭ. Полученные таким образом карты обратного пространства для слоя CoFeB и подложки PST с наложенными модельными рефлексами показаны на рисунке 3.2. Карты, представляющие собой проекции обратного пространства с осью зоны [111] для PST и CoFeB, показаны в левой части рисунка. Карты, приведенные на центральной части рисунка, являются сечениями обратного пространства в плоскости, параллельной нормали к поверхности.

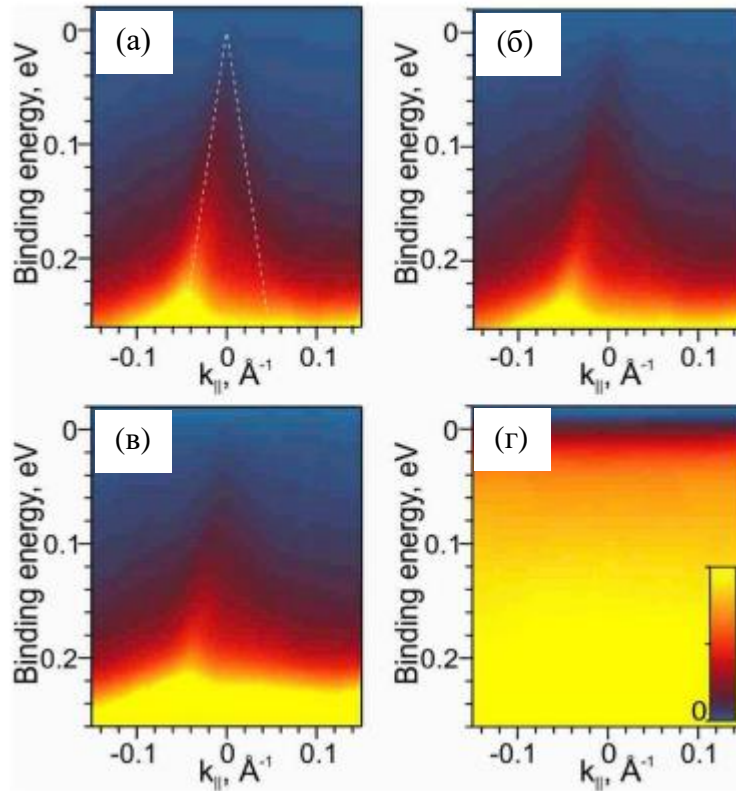


Рис. 3.1. Результаты измерений ФЭСУР (направление Г-М, $h\nu=6.3$ эВ, $T=20$ К) дисперсии поверхности подложек $Pb_{1-x}Sn_xTe$ после химической очистки в $HCl-iPA$ и отжига в вакууме при $300^\circ C$ (а), и последующего осаждения при той же температуре 0.3 (б), 1.1 (в) и 3 Å (г) Co.

На картинах ДБЭ видны точечные рефлексы, которые свидетельствуют о наличии островков на поверхности образцов, что является характерным для случаев роста металлов на поверхности полупроводников. Модельные обратные решетки, наложенные на карты, приведенные на рисунке 3.2 (обозначены кружками), позволяют сделать вывод, что CoFeB растет эпитаксиально с объемно-центрированной кубической (ОЦК) кристаллической структурой с осью $[111]$, ориентированной перпендикулярно поверхности. Следует заметить, что кристаллы PST имеют гранецентрированную кубическую (ГЦК) кристаллическую структуру, описанную в работе [162]. Кристаллографическая ось $[10\bar{1}]$ CoFeB, лежащая в плоскости роста, ориентирована вдоль оси $[01\bar{1}]$ PST, благодаря тому, что характерное соответствующее межатомное расстояние 4.49 Å для PST близко к межплоскостному расстоянию 4.05 Å для CoFeB (см. правую часть рисунка 3.2).

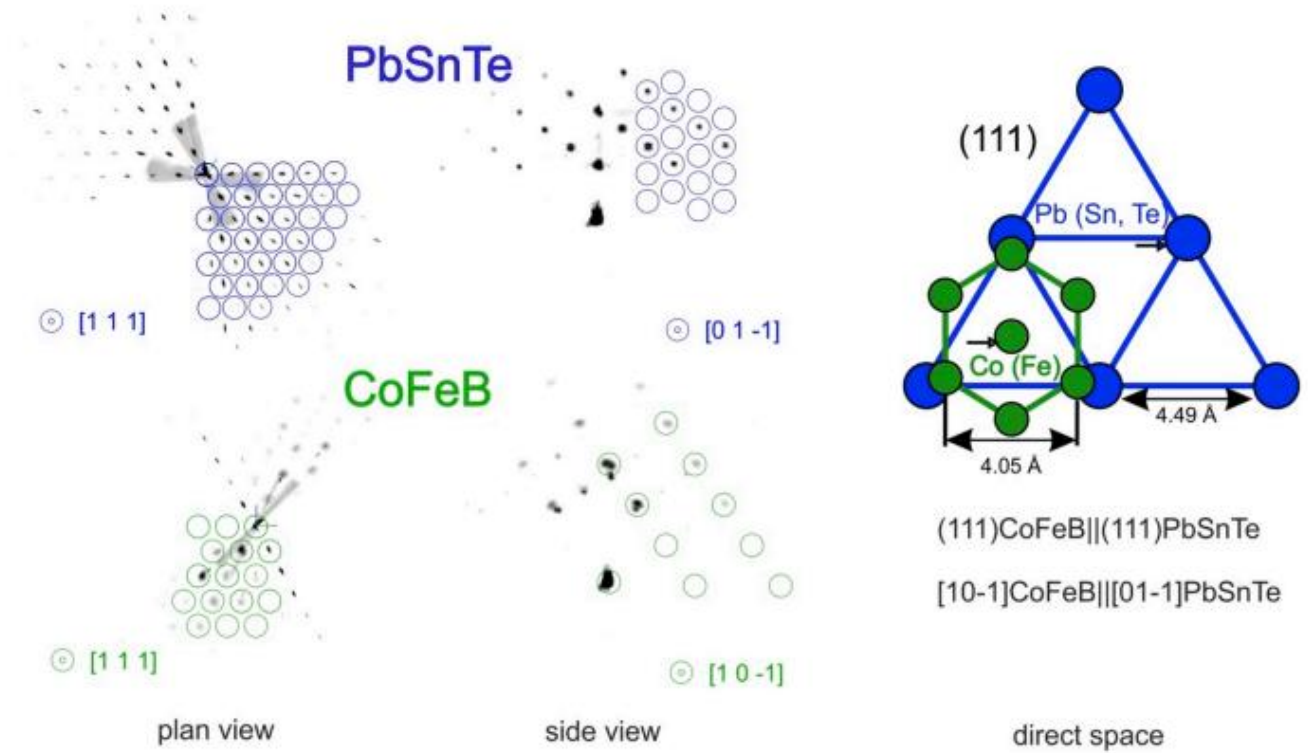


Рис. 3.2. Результат 3D-картографирования обратного пространства с помощью ДБЭ для поверхности $\text{CoFeB}(111)$ и $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(111)$. Кружками обозначены наложенные модельные рефлексы соответствующих кристаллических структур. Справа – схематическое представление эпитаксиальных соотношений на интерфейсе $\text{CoFeB}/\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$.

Пленки Co , Ni и CoFe были выращены при комнатной температуре, и анализа их структуры данным методом не проводилось в силу недостаточно высоких температур для возможной упорядоченной кристаллизации.

3.2. Эффект ГМС в системе $\text{Co} - \text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ($x=0.31-0.34$) – CoFe(B)

В рамках настоящей диссертации были изучены свойства магнитосопротивления в наноструктурах на основе $\text{Me}/\text{ТИ}$ на базе PST , проведены работы по поиску и анализу эффектов перемангничивания. Для изучения спинового транспорта и поиска возможного эффекта гигантского магнитосопротивления (ГМС) были созданы структуры с нанесенной парой ферромагнитных контактов Co и $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ (рисунок 3.3 (а, б)). Контакты были нанесены на поверхность пленок PST через маски. Расстояние между контактами подбиралось различным, в соответствии с геометрией измерений локального эффекта ГМС. Стехиометрический состав в

данных экспериментах изменялся в диапазоне значений x от 0.21 до 0.42, т.е. соединение $Pb_{1-x}Sn_xTe$ являлось как тривиальным изолятором, так и ТКИ с составом, близким к формированию объемного дираковского конуса, а также ТКИ с полной объемной инверсией зон. Часть образцов была дополнительно легирована индием для повышения удельного сопротивления в объеме. Сравнение поведения намагниченности для контактов из разных материалов, CoFeB, CoFe и Co, проведено на рисунке 3.3 (в). Очевидна зависимость гистерезисного типа, при этом угловая зависимость формы петли (на рисунке не показана) имеет изотропный характер, который свидетельствовала о магнитной анизотропии типа «легкая плоскость» для трех рассматриваемых случаев. Значение коэрцитивной силы составляет около 195, 100 и 27 Э для контактов CoFe, Co и CoFeB соответственно, при значении ≈ 0.9 уровня насыщения остаточной намагниченности. Так как коэрцитивные силы этих контактов различны, что позволяет использовать данную пару контактов в качестве спин-инжектора и спин-детектора. Поскольку у одного из контактов величина коэрцитивной силы существенно больше, данный вариант эффекта ГМС можно отнести к спин-вентильному эффекту.

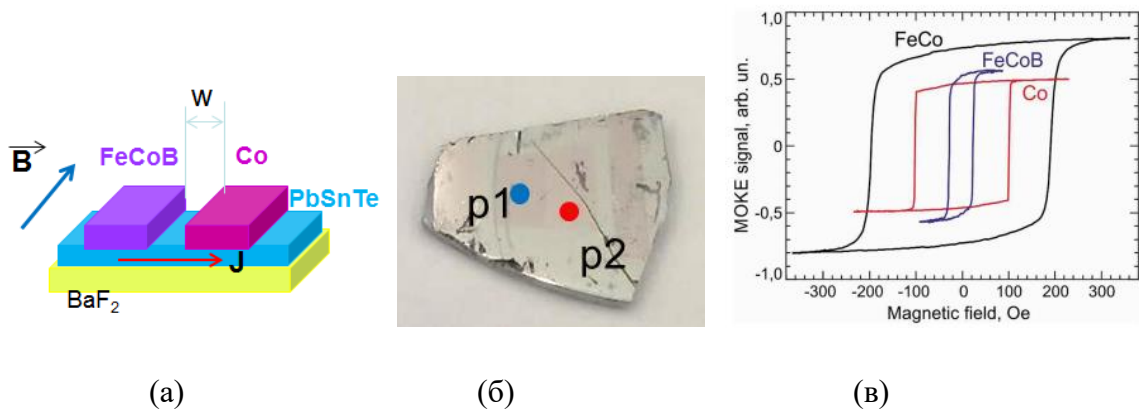


Рис. 3.3. (а) - схематическое изображение образца с парой ферромагнитных контактов, (б) – фотография одного из образцов. Отдельным пунктом работы являлось технологическое обеспечение наличия микронного зазора между контактами. (в) - различие коэрцитивных сил на основе измерений петель гистерезиса МОЭК для контактов Co, CoFeB и CoFe. Все петли изотропны при измерении угловых зависимостей эффекта.

На рисунке 3.4 показаны типичные зависимости электрического сопротивления от температуры для двух образцов $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ с составом $x = 0.34$, отличающихся количеством примеси индия. При понижении температуры начиная от комнатной и ниже, сопротивление

образцов возрастает вплоть до температур порядка 150 – 170 К. Рост сопротивления в данном диапазоне связан с уменьшением концентрации основных носителей заряда в образцах (немаловажную роль здесь играет легирование индием). При дальнейшем понижении температуры наблюдалось существенное снижение сопротивления в силу возрастания подвижности основных носителей, связанного с уменьшением рассеяния на оптических и акустических фононах. При дальнейшем понижении температур до гелиевых сопротивление вновь возрастает, в силу уменьшения подвижности благодаря возрастанию рассеяния на заряженных примесях. Общее сопротивление изученных образцов при гелиевых температурах находилось в диапазоне 300 – 700 Ом, а подвижность носителей $\sim (0.6-1) \times 10^4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Измерение Холловского сопротивления в образцах показало дырочный характер проводимости.

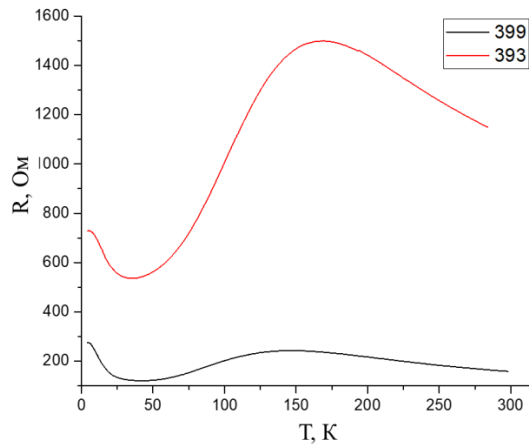


Рис. 3.4. Температурные зависимости сопротивления структур на основе $\text{Pb}_{0.66}\text{Sn}_{0.34}\text{Te}$ от температуры ($n_{\text{In}} = 0.8\%$ для черной кривой, и $n_{\text{In}} = 0.85\%$ для красной).

Зависимости магнитосопротивления в локальной (двухконтактной) геометрии для планарной гетероструктуры $\text{Co-PST-Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{V}_{20}$ для различных ориентаций магнитного поля B в плоскости образца представлены на рисунке 3.5 (а). Толщина контактов составляла 30 нм, расстояние между контактами – 30 мкм. Для всех ориентаций качающегося магнитного поля наблюдался гистерезис магнитосопротивления в области полей, согласующихся по величине с величинами коэрцитивных сил ферромагнитных контактов. Направление 90° соответствует перпендикулярной ориентации поля B относительно направления тока между контактами. В такой геометрии наблюдался классический эффект ГМС. Разница $\Delta R/R_{\text{par}}$ между значениями сопротивлений для параллельных

(R_{par}) и антипараллельных (R_{anti}) ориентаций намагниченности инжекционного и детектирующего контактов составила 0.15-0.25%.

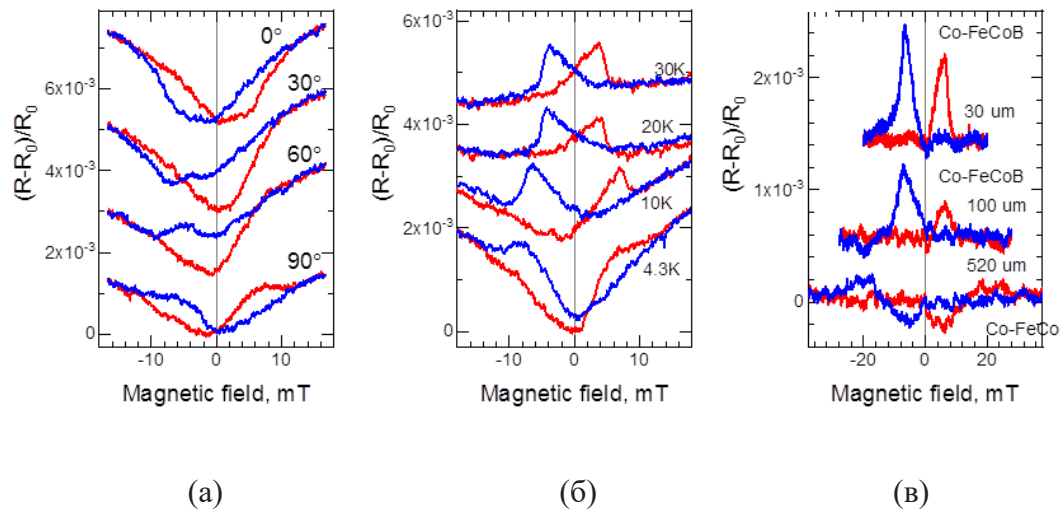


Рис. 3.5. Зависимость сопротивления между ферромагнитными контактами от магнитного поля (а) при вращении B в плоскости образца, (б) от температуры в области 4.3-30 К, (в) от расстояния между контактами.

В общем случае величина эффекта ГМС зависит от соотношения расстояния между контактами и длины спиновой релаксации. Так, например, величина эффекта $\Delta R/R_{\text{par}}$ в квантовых ямах InAs составляет менее 0.029 % при межконтактном расстоянии около 2 μm , см. [163]. В исследованных в диссертации образцах PST отношение $\Delta R/R_{\text{par}}$ достигало указанного выше значения 0.15-0.25 % при межконтактном расстоянии 30 μm , и уменьшалось всего лишь в 2 раза при разнесении контактов на расстояние до 100 μm , что свидетельствует о длине спиновой диффузии, превышающей величину несколько десятков μm . Также было обнаружено (рисунок 3.5 (б)) проявление спин-зависимого транспорта в PST по крайней мере в области температур 4.3-30 К. Зависимость эффекта от расстояния между контактами приведена на рисунке 3.5 (в).

В геометрии “90°”, когда магнитное поле ориентировано вдоль направления тока, знак эффекта меняется на противоположный, тогда как промежуточные направления магнитного поля дают смешанный характер полевых зависимостей магнетосопротивления. В итоге выявлено, что в кристаллическом ТИ PST проявляется эффект ГМС в локальной геометрии на удалении ферромагнитных контактов более 500 μm .

Помимо измерений в локальной геометрии были также проведены измерения образцов в нелокальной геометрии (рисунок 3.6 (а)). Проведение измерений в нелокальной геометрии необходимо для дальнейшей оценки величины спиновой диффузии. В данной геометрии измерения проводились при нанесении дополнительного немагнитного контакта из индия и с использованием только кобальтовых контактов, т.к. при исследовании длины спиновой диффузии достаточно контакта-инжектора спинов, а магнитный контакт спин-детектор не требуется. В результате в нелокальной геометрии при приложении магнитного поля в плоскости образца также был обнаружен эффект ГМС (рисунки 3.6 (б) и 3.7).

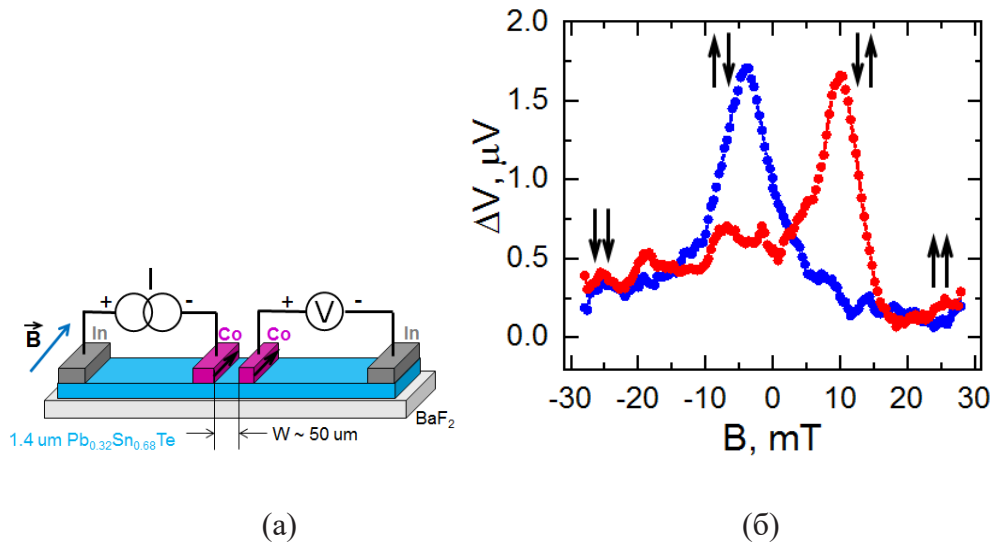


Рис. 3.6. (а) – схема измерений в нелокальной геометрии. (б) – эффект ГМС.

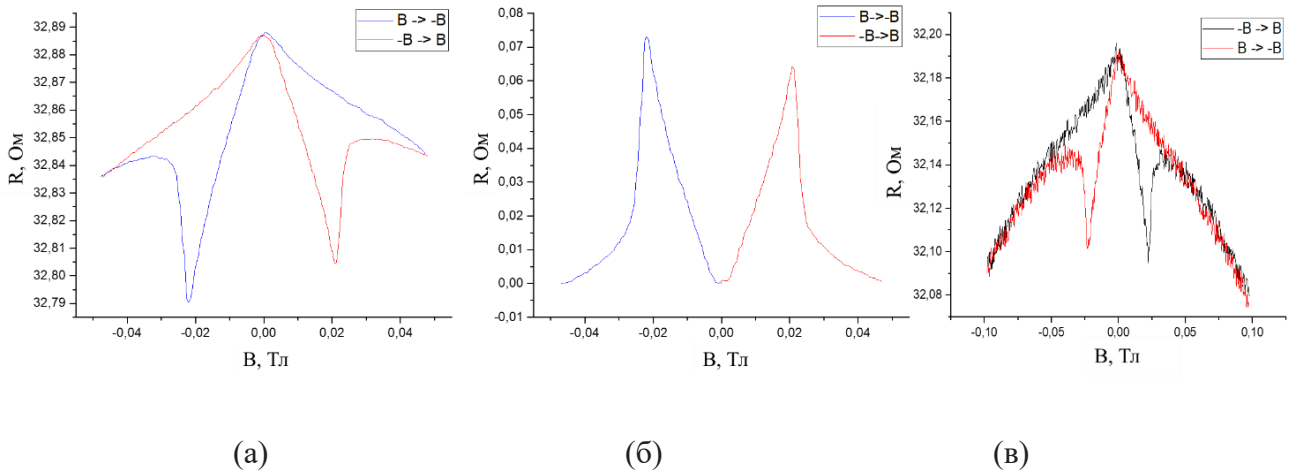


Рис. 3.7. (а) - полевая зависимость магнитосопротивления в нелокальной геометрии для образцов с составом $x = 0.34$ при постоянном токе ($I = 100 \mu\text{A}$), (б) – полевая зависимость аномального

магнитосопротивления (вычтено R_{par}), (в) - полевая зависимость магнитосопротивления в нелокальной геометрии на переменном токе.

На рисунке 3.7 для наглядности представлена полевая зависимость магнитосопротивления до (а) и после (б) вычитания магнитосопротивления при параллельном направлении намагниченностей, а также эффект ГМС на переменном токе (в). В последнем случае сигнал имеет ту же форму, и величина сопротивления структуры та же. Кроме того, были проведены измерения магнитосопротивления на разных парах контактов, и было показано, что величина и форма сигнала имеют вид, аналогичный показанной на рисунках 3.6(б) и 3.7 (а, б), и не зависят от выбора пары, что лишний раз подтверждает возникновение магнитосопротивления именно в полупроводниковом канале. Также были исследованы зависимости магнитосопротивления от направления тока и его величины. Было показано, что магнитосопротивление опять-таки близко к виду, показанному на рисунках 3.6(б) и 3.7 (а, б) и слабо зависит как от направления течения тока, так и от величины, т. е. форма сигнала в целом симметрична, а напряжение, которое измеряется на второй паре контактов, прямо пропорционально величине протекающего тока. В работе [164] асимметрию формы сигнала ГМС в системе Ni/Bi₂Se₃/Ni связывают с наличием спиновой поляризации в канале и таким образом с наличием транспорта по ТС. В наблюдаемом в диссертации случае в целом симметричная форма сигнала позволяет предположить, что спиновый транспорт в заметной части идет по вырожденным по спину объемным зонам PST.

Существенно, что при стехиометрических составах вне диапазона $x = 0.31-0.34$ при отклонении от данного диапазона как влево ($x=0.21 < x_{\text{inv}}$), так и вправо ($x=0.39-0.42$) эффекта ГМС не наблюдалось (см. рисунок 3.8). Эффект ГМС наблюдался в диапазоне составов вблизи x_{inv} , где объемная проводимость снижена, и не наблюдался в области повышенной объемной проводимости, что свидетельствует о снижении длины спиновой диффузии в области, удаленной от точки инверсии. Поскольку расстояние между инжектирующим и детектирующим контактами в образцах в данном случае составляло 30 мкм, наблюдение спин-вентильного эффекта в нелокальной геометрии позволяет оценить длину спиновой диффузии $L_s \sim 10 - 100$ мкм. При этом, для сравнения, ранее наблюдаемое значение L_s в SnTe было относительно низким, около 450 нм [165]. Объяснение столь значительной длины спиновой диффузии не сводится к существованию тока по спин-поляризованным поверхностным состояниям (наличие ПС подтверждается данными

ФЭСУР на рисунке 3.1), которые подмешиваются даже вблизи точки инверсии, поскольку данную точку трудно установить с высокой точностью.

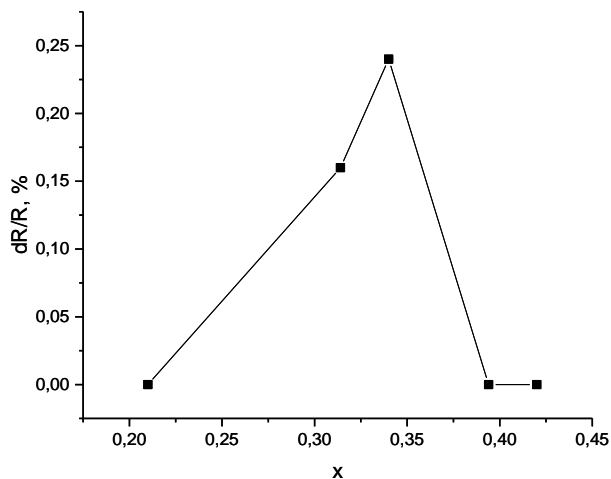


Рис. 3.8. Зависимость величины эффекта ГМС от состава пленок.

Увеличение L_s можно также связать с наличием бесщелевого объемного энергетического спектра в x_{inv} : объемная проводимость данных образцов по объемным зонам также все еще относительно высокая (в силу близости к x_{inv} и, соответственно, к условиям формирования объемного конуса Дирака), невзирая на легирование индием, и вносит существенный вклад в проводимость спин-поляризованных носителей в силу сильного СОВ. Аналогичная ситуация наблюдалась ранее, например, в дираковских полуметаллах, таких, как Cd_3As_2 , где L_s была достаточно велика, $\sim 10-40$ мкм [166]. С учетом рассмотренного выше результата, показывающего, что эффект ГМС наблюдался только для составов, близких к x_{inv} , можно подтвердить, что спиновой транспорт по объемным зонам и эффект ГМС наблюдался для составов, которые имеют практически бесщелевое объемное состояние. Вместе с тем, поскольку в случае смещения стехиометрического состава в сторону SnTe ($x > 0,35$), эффект ГМС не наблюдался, по мере увеличения инверсии зон формируется и увеличивается E_g , и, вероятно, проводимость объемных зон начинает играть всё меньшую и меньшую роль, чем проводимость по дефектам, которая, по-видимому, приводит к большему рассеянию спин-поляризованного тока.

Помимо системы Co-CoFeB-PST, также было проведено измерение магнитосопротивления на базе другой контактной системы, Co-Pb_{0,71}Sn_{0,29}Te-Co₅₅Fe₄₅. В локальной геометрии был продемонстрирован квадратичный характер ВАХ (рисунок 3.9 (а)) при нулевом внешнем поле, и

слабогистерезисный характер магнитосопротивления (рисунок 3.9 (б)) в ненулевом поле, также имеющей квадратичный характер. На рисунке стрелками показаны направления изменения внешнего поля. Подобный, но полностью безгистерезисный характер магнитосопротивления также наблюдался для крайних составов на рисунке 3.7.

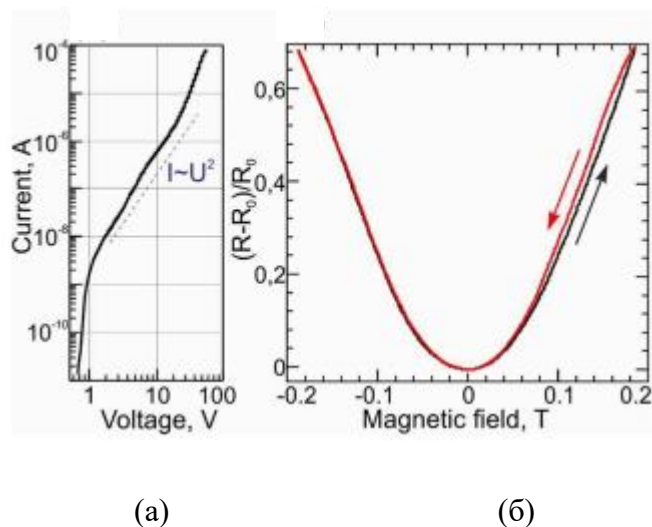


Рис. 3.9. (а) – ВАХ в нулевом магнитном поле для системы $\text{Co-Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te-CoFe}$, (б) – полевая зависимость магнитосопротивления ($U_0 = 70$ В, $R_0 = 2.4 \times 10^5$ Ом. $T = 4.2$ К).

Переход от линейного участка ВАХ к квадратичному может быть связан с постепенным заполнением носителями заряда глубинных ловушек с дискретными энергетическими уровнями. Таким образом, в данной системе также наблюдались признаки эффекта ГМС, однако менее выраженные по совокупности вероятных причин - измененный материал одного из контактов, и качество контактов (нанесение при комнатной температуре, что недостаточно для эффективного структурного упорядочения). Последнее обстоятельство лишний раз подчеркивает важность структурно упорядоченных систем ФМ-ТИ.

3.3. Кристаллическая структура кобальт-содержащих эпитаксиальных металлических покрытий на поверхности топологических изоляторов Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 и соединения BiTeI

В п. 3.1 была показана возможность выращивания структурно упорядоченных металлических пленок на соединении PST. В п 3.3 и 3.4 будут описаны результаты по изучению кристаллической структуры и магнитных свойств других гетероструктур ФМ/ТИ, а именно

$\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}/\text{Bi}_2\text{Te}_3(0001)$, $\text{Co}_{55}\text{Fe}_{45}/\text{Bi}_2\text{Te}_3(0001)$ и $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}/\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$. Также рассмотрена система $\text{CoFe}(\text{B})/\text{BiTeI}(0001)$. Материал BiTeI является узкозонным полупроводником с сильным рашбовским спин-орбитальным расщеплением. В гл. 4 ниже будет показана возможность трансформации приповерхностного слоя BiTeI в ТИ путем структурного перестроения при термическом отжиге.

Эпитаксиальные слои $\text{CoFe}(\text{B})/\text{Bi}_2\text{Te}_3(0001)$ и $\text{CoFeB}/\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ были выращены методами традиционной (нанесение CoFeB) и лазерной (нанесение CoFe) молекулярно-лучевой эпитаксии. Ориентация осей данных одложек выбрана так, что в данном случае ось $[0001]$ перпендикулярна гексагональной двумерной ячейке, и плоскость (0001) совпадает с плоскостью (111) элементарной ромбоэдрической ячейки. Чистую поверхность подложек ТИ получали путем снятия верхнего слоя материала с помощью скотча. Перед нанесением ферромагнетиков поверхность ТИ прогревалась в сверхвысоком вакууме при температуре 200°C в течение 30 минут с целью дегидратации. Слои CoFeB выращивались на поверхности Bi_2Te_3 при температуре 400°C в атмосфере аргона при давлении 2.5×10^{-3} мбар, и в сверхвысоком вакууме. Толщина выращенных ФМ слоев составляла 1–20 нм. Слои CoFeB наносились на подложки Bi_2Se_3 двумя способами. В первом случае рост происходил непосредственно при комнатной температуре. Во втором случае вначале формировался зародышевый слой CoFeB толщиной 3–8 Å при повышенной температуре (400°C), с последующим ростом при комнатной температуре основной пленки толщиной 9–20 нм. Металлические эпитаксиальные слои $\text{CoFe}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ и $\text{CoFe}(\text{B})/\text{BiTeI}$ были выращены в диапазоне температур от комнатной до 250°C . Для изучения статического намагничивания выращенных пленках CoFeB были измерены петли гистерезиса намагниченности с помощью продольного МОЭК. Измерения проводились с помощью лазерного диода с длиной волны 625 нм при комнатной температуре под углом падения 45° . Петли гистерезиса регистрировались при различных азимутальных углах в диапазоне $0\text{--}360^\circ$. Химический состав нанесенных слоев был исследован методом рентгеновской фотоэмиссии (облучение Al K_α , $h\nu = 1486.74$ эВ, 200 Вт). Также были проведены измерения спектров поглощения методом рентгеновской спектроскопии поглощения, и измерений РМЦД.

Кристаллическая структура слоев $\text{CoFe}(\text{B})$ на поверхности ТИ была исследована методом 3D картографирования обратного пространства с помощью ДБЭ. Карты обратного пространства ДБЭ слоя $\text{CoFe}(\text{B})$ и подложки Bi_2Te_3 с наложенными модельными рефлексами представлены на рисунке 3.10. На картах в левой части рисунка представлены горизонтальные проекции обратного

пространства с осью зоны [001] для Bi_2Te_3 и осью зоны [111] для $\text{CoFe}(\text{B})$. На картах в правой части рисунка представлены горизонтальные проекции обратного пространства на плоскость, параллельную нормали к поверхности. Результаты моделирования картин ДБЭ наложены на карты на рисунке 3.10 (кружки), что позволяет сделать вывод, что $\text{CoFe}(\text{B})$ растет эпитаксиально, образуя ОЦК кристаллическую структуру, с ориентацией кристаллографической оси [111] перпендикулярно поверхности. Было показано, что разницы между CoFeB и CoFe с точки зрения их эпитаксиальных соотношений с подложкой Bi_2Te_3 нет, структуры абсолютно идентичны. Постоянная решетки CoFeB $a \approx 2.84 \text{ \AA}$ очень близка к таковой для $\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}$. Ось $[11\bar{2}]$ $\text{CoFe}(\text{B})$, лежащая в плоскости роста, ориентирована вдоль оси $[1\bar{1}0]$ Bi_2Te_3 благодаря тому, что межатомное расстояние в направлении $[110]$ Bi_2Te_3 (4.395 \AA) достаточно близко к межатомному расстоянию 4.019 \AA в направлении $[\bar{1}10]$ $\text{CoFe}(\text{B})$.

Было установлено, что в случае нанесения CoFeB на Bi_2Se_3 непосредственный рост более или менее толстого слоя (хотя бы несколько нанометров) при повышенных температурах невозможен из-за высокой химической активности Se, на поверхности видны следы химической реакции. Тем не менее, пленка CoFeB толщиной 2–3 монослоя демонстрирует набор тяжей на картине ДБЭ (рисунок 3.11 (а, б)), свидетельствующих об упорядочении с двукратным увеличением периода решетки, поскольку на половинных расстояниях между основными тяжями появились промежуточные. Дальнейший рост CoFeB при комнатной температуре позволяет получить поликристаллический слой CoFeB , о чем свидетельствуют характерные поликристаллические кольца на картине ДБЭ (рисунок 3.11 (в)).

Установлено, что при выращивании на BiTeI слои $\text{CoFe}(\text{B})$ также образуют кристаллическую ОЦК структуру. Однако эпитаксиальные соотношения главных кристаллографических осей отличаются от случая роста $\text{CoFe}(\text{B})/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ (см. рисунок 3.10). Плоскость (111) $\text{CoFe}(\text{B})$ параллельна плоскости (0001) BiTeI , и в то же время направление кристаллографической оси $[10\bar{1}]$ (или же, аналогично, $[\bar{1}01]$) $\text{CoFe}(\text{B})$ совпадает с направлением оси $[0\bar{1}0]$ BiTeI . Кроме того, показано, что $\text{CoFe}(\text{B})$ образует пару развернутых друг относительно друга на 180° структурных доменов (см. рисунок 3.12 (б, правая часть)), характерных для роста кубических кристаллических структур с плоскостью роста (111).

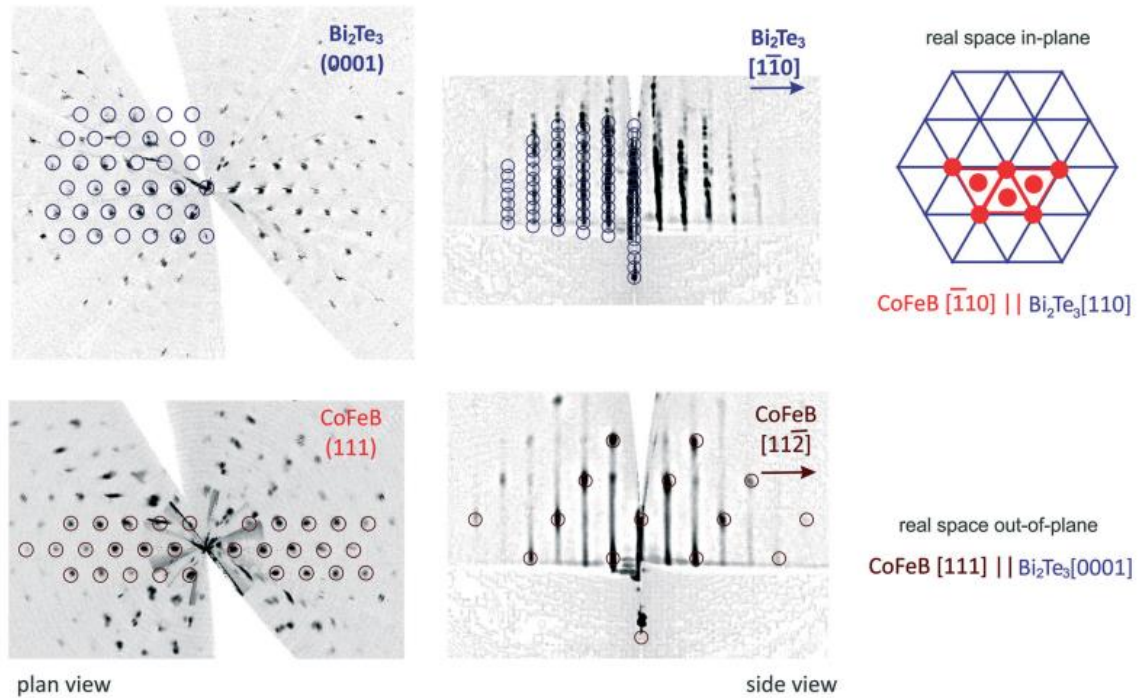


Рис. 3.10. Результат 3D-картографирования обратного пространства с помощью ДБЭ для поверхности $\text{CoFe(B)}(111)$ и подложки $\text{Bi}_2\text{Te}_3(0001)$. Кружками обозначены наложенные модельные рефлексы. Справа – схематическое представление соответствия кристаллических решеток на интерфейсе $\text{CoFe(B)}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$.

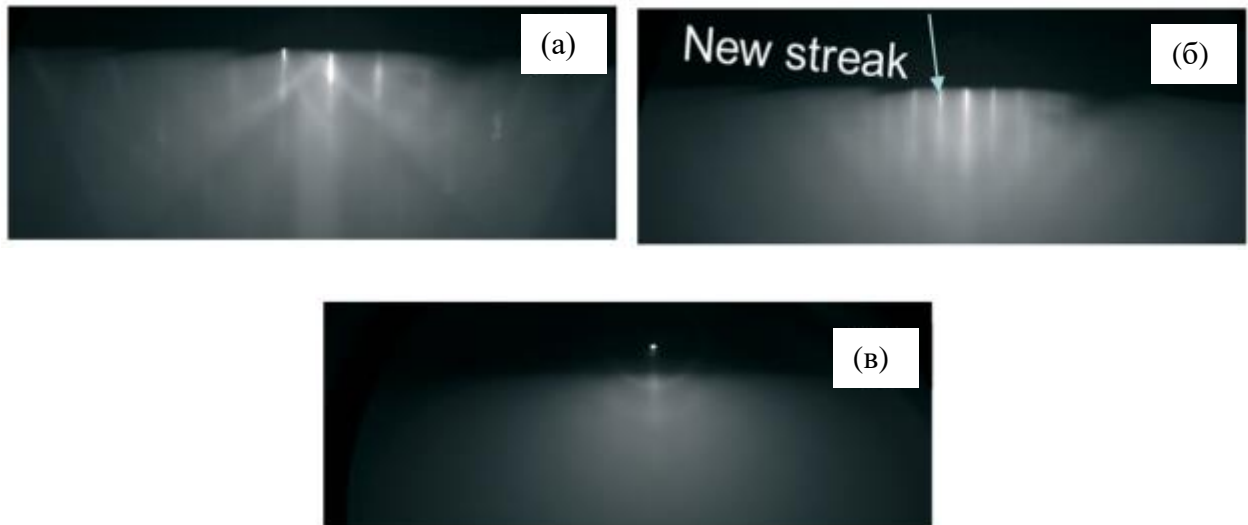


Рис. 3.11. Эволюция картины ДБЭ во время роста $\text{CoFeB}/\text{Bi}_2\text{Se}_3$. (а) - подложка Bi_2Se_3 , (б) слой CoFeB толщиной около 7 \AA , нанесенный при 400°C , (в) слой CoFeB толщиной около 70 \AA , нанесенный при комнатной температуре.

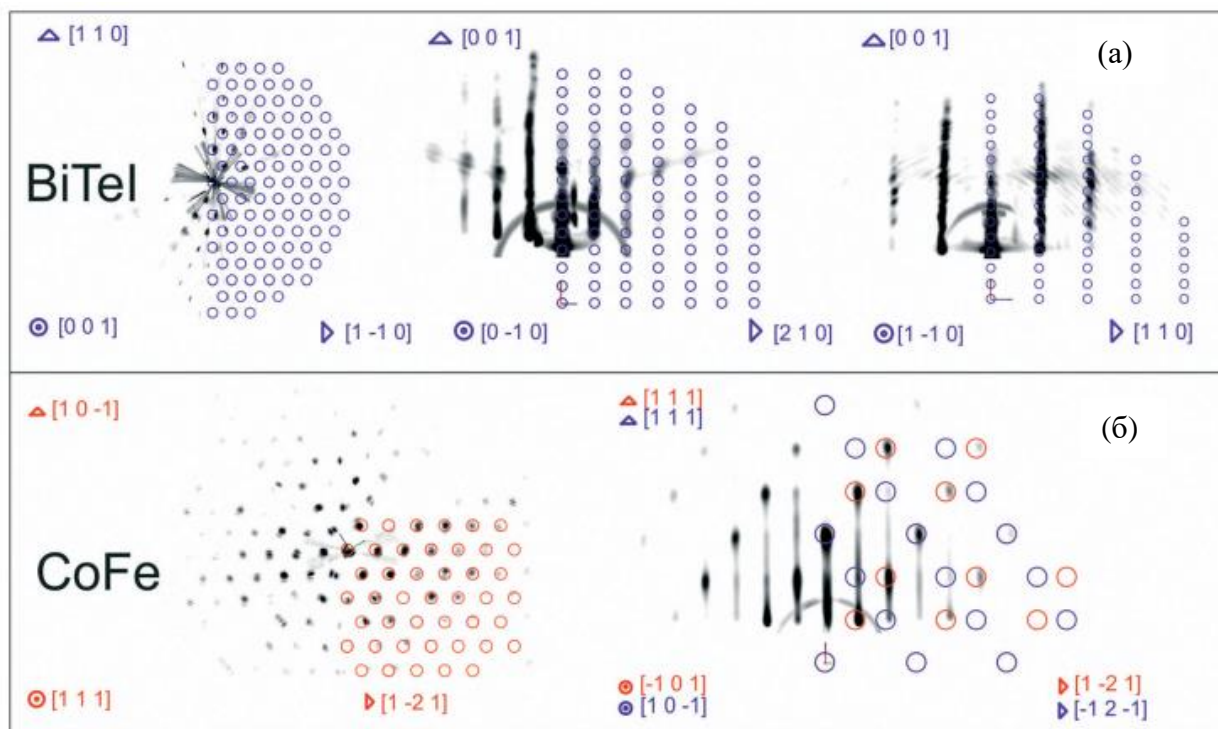


Рис. 3.12. Результат 3D-картографирования обратного пространства с помощью ДБЭ для поверхности CoFe(B)(111) и подложки BiTeI(0001). Кружками обозначены наложенные модельные рефлексы. Правая часть рисунка (б) – два набора кристаллографических направлений, соответствующих наличию двух структурных доменов, развернутых на 180° вокруг оси $[111]$.

В диссертационной работе был проведен отдельный эксперимент по нанесению металлического Co на поверхность подложки Bi_2Te_3 при температуре $200\text{-}300^\circ\text{C}$. При этом был обнаружен интересный эффект упорядочения. По данным ДМЭ и ДБЭ на поверхности ТИ была обнаружена реконструкция поверхности (6×6). На Рис. 3.13 показан результат трехмерного картографирования, кружками отмечены рефлексы, связанные с реконструкцией. На рисунке 3.14 (а,б) для сравнения приведена картина ДМЭ данной реконструкции. Эта картина хорошо согласуется с данными ДБЭ. На рисунке 3.14 (г,д) представлены две исходные картины ДБЭ, измеренные в направлениях осей зон $[110]$ (г) и $[210]$ (д) в плоскости подложки Bi_2Te_3 . Подобный тип реконструкции поверхности ТИ атомами металла наблюдался впервые. Эта реконструкция соответствует количеству материала около $2\text{-}3\ \text{\AA}$, т.е. больше половины постоянной решетки объемного Co, что, в свою очередь, свидетельствует об осаждении достаточного количества материала для полного покрытия поверхности всех узлов решетки Bi_2Te_3 . Поэтому можно предположить, что перестройка происходит за счет изменения геометрии химических связей на

поверхности. На основании известных работ [167,168], в которых также описана реконструкция поверхностей (6×6) Si (111) и Ge(111) адатомами Au и Ag, соответственно, по аналогии было сделано предположение об аналогичном характере наблюдаемой реконструкции, поскольку поверхность (0001) Bi_2Te_3 имеет симметрию третьего порядка, как и поверхность Si (111). В представленной модели реконструкция поверхности представляет собой подслой, имеющий симметрию $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, на который отдельными треугольными островками расположены тримеры следующего слоя, образующие периодичность (6×6) (см. рисунок 3.14 (в)).

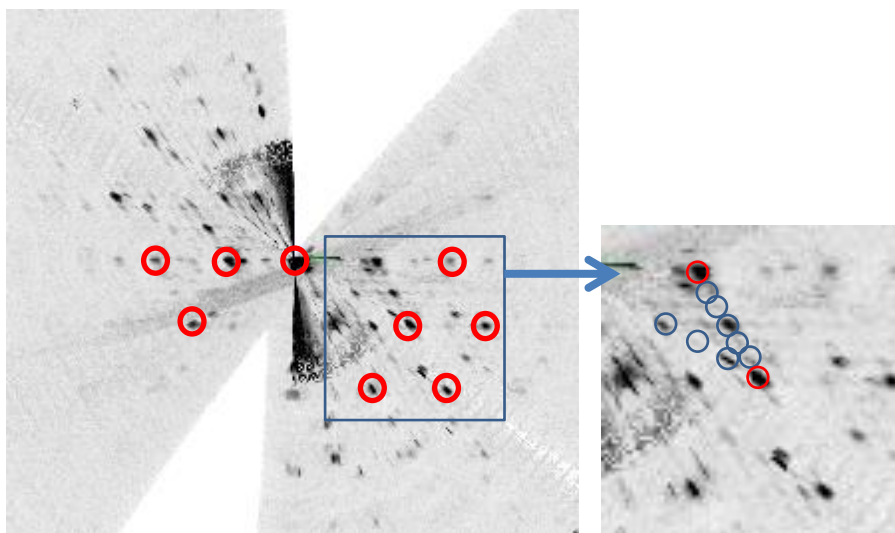
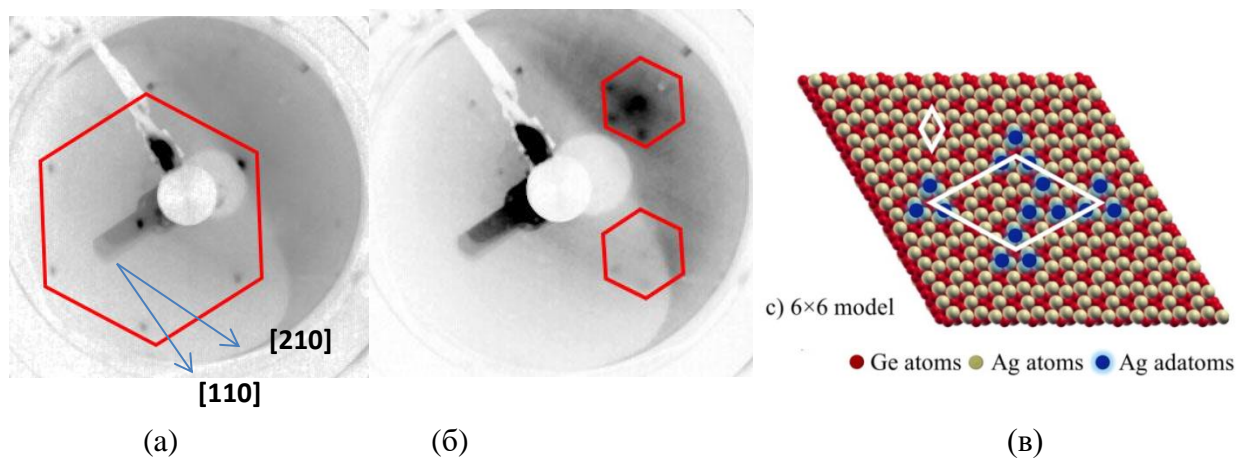


Рис. 3.13. Результат 3D-картографирования, выявивший реконструкцию поверхности $\text{Bi}_2\text{Te}_3(0001)$ - (6×6) Co. Справа – детальное изображение вставки. Красными кружками обозначена исходная поверхность (1×1) подложки. Синими кружками обозначена реконструкция (6×6) .



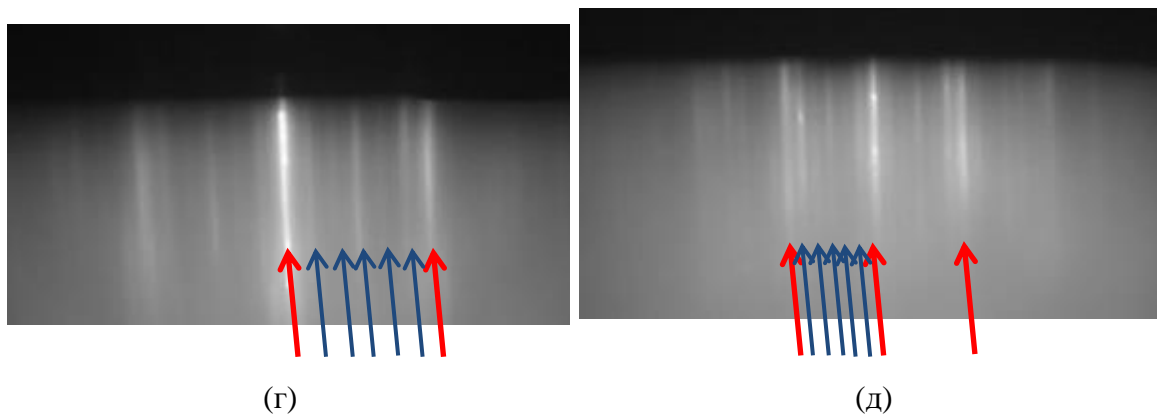


Рис. 3.14. Картины ДМЭ $\text{Bi}_2\text{Te}_3(0001)$ (а) и реконструкции $(6\times 6)\text{-Co}$ (б), при одинаковых энергиях электронов. Шестиугольниками обозначены примитивные ячейки (1×1) на (а) и (6×6) на (б). На (в) – атомная модель поверхности 6×6 . Периодичность (6×6) сформирована $1/6$ монослоя металла, расположенного в узлах двумерной решетки $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$. Маленькие и большие параллелограммы соответствуют элементарным ячейкам $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ и (6×6) , соответственно (см. [167]). (г, д) – картины ДБЭ реконструкции $(6\times 6)\text{-Co}$ вдоль направления $[110]$ (ортогонально стороне шестиугольников на (а, б)) и направления $[210]$ (вдоль стороны шестиугольников), соответственно. Красными стрелками обозначены основные тяжи подложки (соответствуют красным кружкам на рисунке 3.13), синими – соответствующие реконструкции (соответствуют синим кружкам на рисунке 3.13).

3.4. Поведение намагниченности и определение магнитных моментов кобальт-содержащих эпитаксиальных металлических покрытий на поверхности топологических изоляторов Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3

Азимутальные угловые зависимости петель гистерезиса МОЭЖ тонких пленок CoFeB на подложках Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3 показаны на рисунках 3.15 (а) и (б) соответственно. Азимутальный угол ϕ был повернут на 180° относительно направления магнитного поля в плоскости. Зависимые от азимутального угла петли гистерезиса эпитаксиальной пленки $\text{CoFeB}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ демонстрируют сохранение постоянного значения величин коэрцитивной силы и поля насыщения. Форма петель также сохраняется, что свидетельствует об изотропии магнитных свойств, характерной для симметрии подложки 6-го порядка с множеством легких осей намагничивания, лежащих в плоскости пленки. Измерения морфологии поверхности методом АСМ подтверждают изотропный характер пленки (видны сросшиеся островки на рисунке 3.16 (а)).

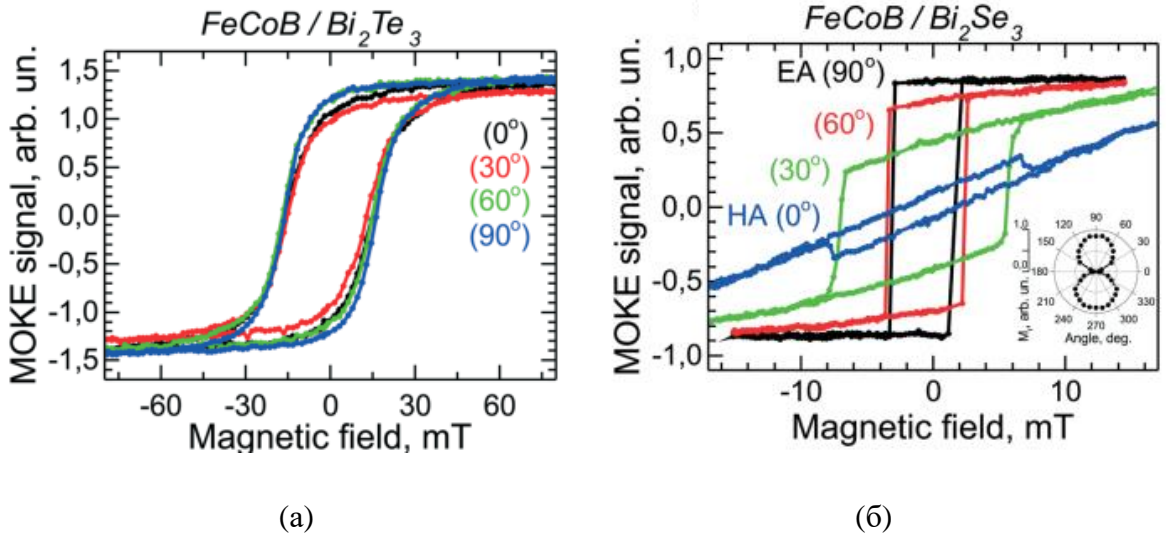


Рис. 3.15. Азимутальные угловые зависимости петель гистерезиса МОЭК для тонких пленок CoFeB на подложках Bi_2Te_3 (а) и Bi_2Se_3 (б). “Квадратность” петель $M_r/M_s = 0.80 \pm 0.05$ для (а) и близка к 1 для (б).

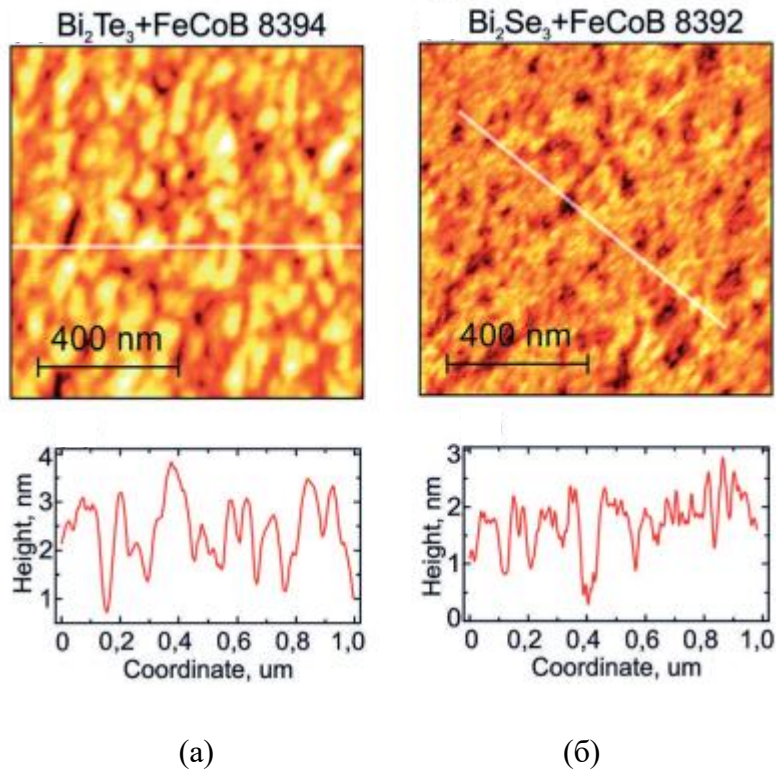


Рис. 3.16. Морфология поверхности (АСМ-измерения) для слоя CoFeB толщиной 10 нм на подложках Bi_2Te_3 (а) и Bi_2Se_3 (б). Нижняя часть рисунков: значение RMS (root mean square), равное 0.15 для (а) и 0.35 для (б).

Зависимость от угла ϕ петель гистерезиса МОЭК CoFeB/Bi₂Se₃ (рисунок (б)) более анизотропна, что, по-видимому, связано с изначальной анизотропией подложки в конкретном случае (например, наличие ступеней, подобно наблюдаемым в гетероструктурах Co/CaF₂/Si(111), см. [169]), и также имеет гистерезисный характер. Морфология поверхности, измеренная методом АСМ (рисунок 3.16), демонстрирует наличие островков в обоих случаях.

Помимо поведения вектора намагниченности, также были измерены магнитные моменты пленок. Для этого были проведены измерения спектров рентгеновского поглощения и сигналов дихроизма на краях рентгеновского поглощения Co 2p и Fe 2p. Измерения проводились с применением рентгеновского излучения с круговой поляризацией в магнитном поле до 0.3 Тл, последовательно прилагаемом в двух противоположных направлениях, сонаправленно с рентгеновским пучком. Измеренные сигналы дихроизма позволили рассчитать спиновые и орбитальные магнитные моменты для Fe и Co в пленке.

CoFeB/Bi ₂ Te ₃		
	Fe	Co
m_s calc. (bulk, see ref. 20)	1.88 ± 0.10 (1.98)	1.22 ± 0.05 (1.55)
m_{orb} calc. (bulk, see ref. 20)	0.17 ± 0.03 (0.06–0.08)	0.20 ± 0.03 (0.15)
$ m_{orb }$ calc.	0.05	0.17
$ m_{orb\perp} $ calc.	0.13	0.05
CoFeB/Bi ₂ Se ₃		
	Fe	Co
m_s calc.	1.19 ± 0.05	1.68 ± 0.05
m_{orb} calc.	0.11 ± 0.05	0.28 ± 0.05
$ m_{orb }$ calc.	0.04	0.13
$ m_{orb\perp} $ calc.	0.10	0.25
CoFeB/BiTeI		
	Fe	Co
m_s calc.	2.12 ± 0.2	1.78 ± 0.2
m_{orb} calc.	0.27 ± 0.1	0.20 ± 0.1
$ m_{orb }$ calc.	0.20	0.19
$ m_{orb\perp} $ calc.	0.19	0.07

Табл. 3.1. Расчетные значения спинового m_s и орбитального m_{orb} моментов (в т.ч. по отдельности для компонент m_{orb} в плоскости и вне плоскости) для Co и Fe в сплаве CoFe(B), по сравнению с их объёмными значениями (различаются в разных работах) для CoFeB/Bi₂Te₃, CoFeB/Bi₂Se₃ и CoFeB/BiTeI.

Магнитные моменты (в проекции как в плоскости, так и вне плоскости) рассчитывались с использованием оригинального программного обеспечения, разработанного в рамках выполнения диссертационной работы. Общий принцип расчета спинового и орбитального магнитных моментов 3d-элементов по правилам сумм описан в [170]. Измерения проводились для двух

разных углов падения θ_1 и θ_2 . Вместо изменения поляризации фотонов в эксперименте изменялся знак приложенного магнитного поля. В проведенных экспериментах предполагалось, что насыщение происходит при всех углах падения, т. е. магнитное поле является достаточно сильным, чтобы повернуть вектор намагниченности вдоль направления луча. Подтверждением этого предположения являются измеренные с помощью РМЦД элементно-специфические петли гистерезиса. В этих измерениях общий выход электронов измерялся как функция приложенного магнитного поля (в диапазоне от -0.3 Тл до 0.3 Тл) при двух различных значениях энергии фотонов - в максимуме пика L_3 и при энергии на 10 эВ ниже энергии в максимуме.

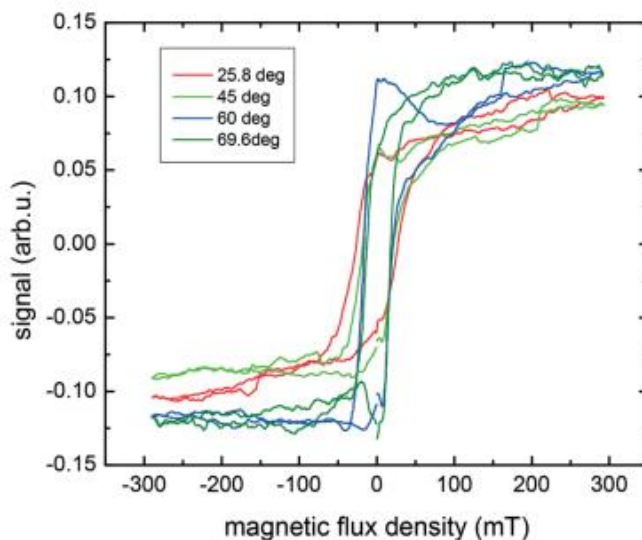


Рис. 3.17. Набор петель гистерезиса, измеренный с помощью рентгеновского поглощения на краю Fe L_3 гетероструктуры CoFeV/Bi₂Te₃ для различных значений угла падения.

На рисунке 3.17 приведён набор петель, измеренных для края Fe L_3 гетероструктуры CoFeV/Bi₂Te₃ при различных углах падения θ . Можно увидеть, что при максимально возможном приложенном поле 0.3 Тл все петли находятся в насыщении. Зависимость коэрцитивной силы и остаточной намагниченности от угла θ демонстрирует уменьшение коэрцитивной силы с увеличением угла. Такое поведение характерно для наличия магнитной анизотропии типа “легкая плоскость”.

Результаты расчетов моментов для слоя CoFeV толщиной 5 нм, выращенного на подложке Bi₂Te₃ при температуре 300°C , представлены в верхней части таблицы 3.1. Результаты измерений спектров поглощения и сигналов дихроизма для гетероструктур CoFeV/Bi₂Te₃ и CoFeV/Bi₂Se₃ приведены на рисунках 3.18 (а,б) и (в,г), соответственно. Формы спектров соответствуют

металлическому (т.е. с нулевой степенью окисления) состоянию Co в этих слоях, см. [171]. Состояние Fe, судя по форме спектра (см. [172]) представляет собой суперпозицию металлического и окисленного Fe (типа Fe_2O_3).

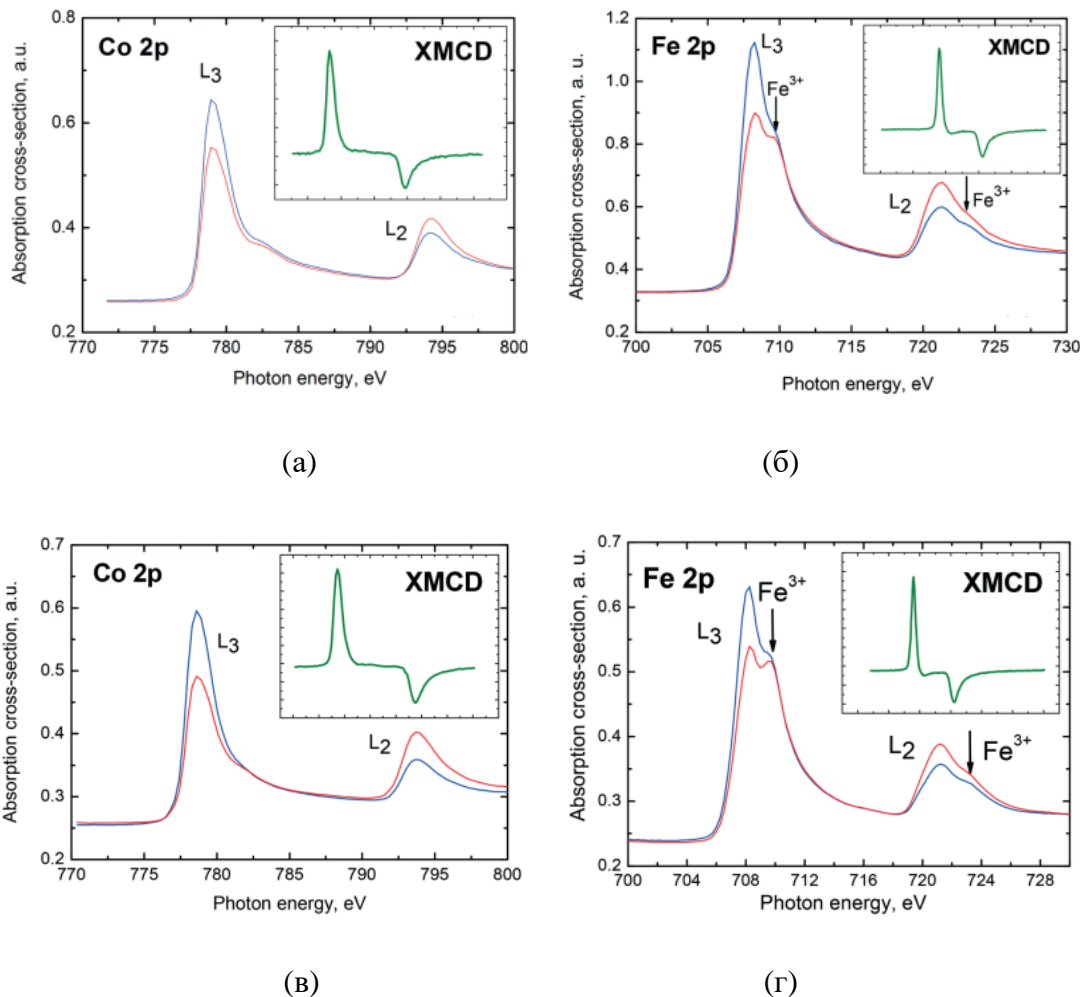


Рис. 3.18. Структура мультиплетов $L_{3,2}$ Co 2p (а) и Fe 2p (б) слоя $\text{CoFeV}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ толщиной 5 нм для противоположных направлений внешнего магнитного поля. (в, г) – аналогичные спектры для слоя $\text{CoFeV}/\text{Bi}_2\text{Se}_3$. На вставках – соответствующие сигналы РМЦД.

Результаты расчетов спинового и орбитального магнитного моментов для CoFeV толщиной 5 нм, выращенного на подложке Bi_2Se_3 при комнатной температуре, приведены в средней части таблицы 3.1. Приведенные в таблице значения m_s в случае гетероструктуры $\text{CoFeV}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ очень близки к таковым для объемного металлического Fe и меньше таковых в случае гетероструктуры $\text{CoFeV}/\text{Bi}_2\text{Se}_3$. Значение m_s для Co в случае $\text{CoFeV}/\text{Bi}_2\text{Se}_3$ близко, но немного больше, чем для металлического состояния, и несколько меньше, чем для металлического состояния в случае

CoFeV/Bi₂Te₃. Значения m_{orb} несколько больше, чем для металлического состояния в обоих случаях. Следует отметить, что уменьшение m_s приводит к увеличению m_{orb} из-за спин-орбитального взаимодействия. Уменьшение m_s для железа в гетероструктуре CoFeV/Bi₂Se₃ по сравнению с CoFeV/Bi₂Te₃ может быть связано с наличием большего количества атомов с нулевой (металлической) степенью окисления во втором случае, что согласуется с приведенными выше данными измерений поглощения, где сателлит, соответствующий степени окисления Fe³⁺, больше в случае CoFeV/Bi₂Se₃, чем в случае CoFeV/Bi₂Te₃. Уменьшение m_s также может быть связано [173] с уменьшением размерности системы (тонкие слои, моноатомные цепочки, и т.д.).

В случае роста CoFe(V) на подложке BiTeI формы спектров поглощения и сигналов дихроизма очень похожи на таковые для CoFeV/Bi₂Te₃, приведенные на рисунке 3.18 (а,б). Значения спинового и орбитального магнитных моментов для CoFeV/BiTeI приведены в нижней части таблицы 3.1. Эти значения больше, чем значения для металлических состояний, особенно для Fe.

В целом по результатам расчета моментов можно сделать вывод о небольших отклонениях спинового и орбитального моментов от известных из литературы соответствующих значений для объемных материалов. Помимо погрешности эксперимента, отклонения могут быть связаны с фактом роста тонких пленок, т.е. с уменьшением размерности системы. Также они могут быть связаны с дополнительным окислением пленок на воздухе. Можно сделать предположение о большей устойчивости пленок CoFeV/Bi₂Te₃ к окислению. Интересно сравнить рассчитанные по отдельности значения компонент орбитального момента в плоскости и вне плоскости (также приведены в таблице 3.1). Во всех случаях перпендикулярная составляющая m_{orb} имеет существенную величину. Также видно, что во всех трех рассмотренных случаях компоненты ведут себя по-разному. Если в случае роста на Bi₂Te₃ и Bi₂Se₃ преобладает ортогональная компонента для железа, то компонента для кобальта ведет себя более разупорядоченно, что в целом будет оказывать влияние на общее поведение намагниченности.

С целью более подробного изучения эволюции химических состояний элементов на поверхности CoFeV/ТИ при воздействии атмосферы были проведены дополнительные измерения методом рентгеновской фотоэмиссии образцов на воздухе до и после травления пучком аргона. На рисунке 3.19 приведены участки спектров фотоэмиссии, соответствующие пикам Co 2p_{3/2}, Fe 2p_{3/2} и V 1s, измеренные для гетероструктур CoFeV/Bi₂Te₃ (верхний ряд) и CoFeV/Bi₂Se₃ (нижний ряд) в состоянии после вынесения на воздух (черные кривые), и после травления аргоновым пучком

(красные кривые, удалено 0.5–1 нм материала). Для структуры $\text{CoFeV}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ пик $\text{Co } 2p$ состоит из нескольких максимумов. Согласно справочным данным [174], максимум, расположенный на 778.3 эВ, соответствует линии $2p_{3/2}$ металлического Co , а максимум на 780.5 эВ относится к CoO . Для образцов, подвергнутых травлению аргоном, положение максимума не смещено по сравнению с измеренным для исходного образца. Однако интенсивность максимума, соответствующего CoO , резко снижается из-за стравливания верхнего оксидного слоя. Широкие максимумы $\text{Fe } 2p_{3/2}$ (рисунок (б)) можно идентифицировать как максимум $\text{Fe } 2p_{3/2}$ для металлического состояния Fe (706.7 эВ), максимум $\text{Fe } 2p_{3/2}$ для FeO_x (710.0 эВ) и Оже-пик для Co (713.0 эВ) (показан стрелкой). Для образца, подвергнутого травлению, интенсивность максимума для FeO_x снижается, но не так сильно, как в случае максимума для Co , что означает более глубокое проникновение FeO_x .

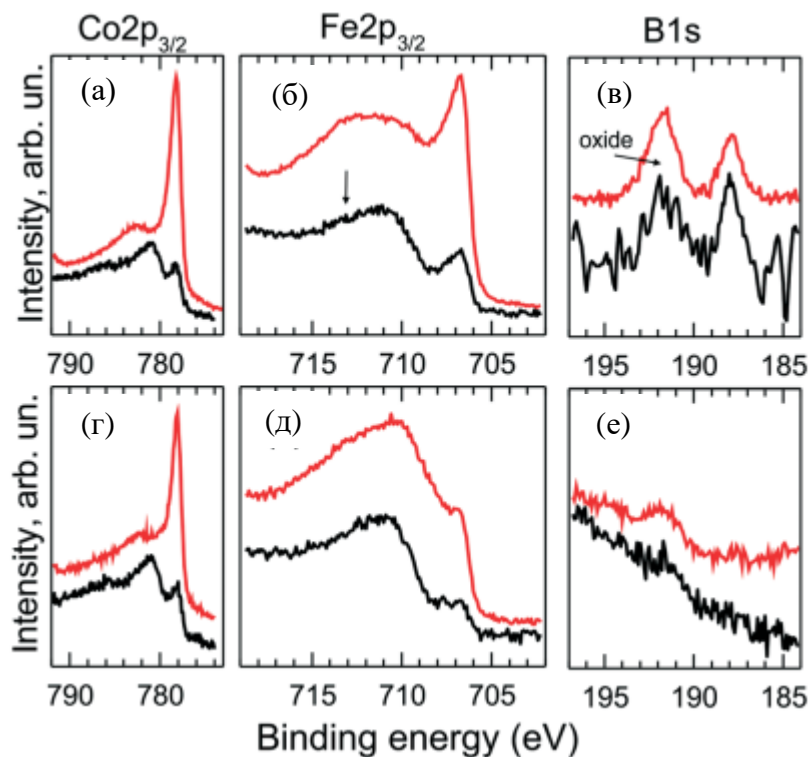


Рис. 3.19. Спектры РФЭС уровней $\text{Co } 2p$ (а, г), $\text{Fe } 2p$ (б, д) и $\text{B } 1s$ (в, е) для гетероструктур $\text{CoFeV}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ (а,б,в) и $\text{CoFeV}/\text{Bi}_2\text{Se}_3$ (г,д,е). Черные кривые соответствуют образцам, выдержанным на воздухе 3 месяца, красные кривые – этим же образцам после травления пучком Ar^+ (удалено примерно 0.5 нм верхнего слоя).

В спектрах бора $1s$ для образца до и после травления можно выделить две составляющие. Поскольку сигнал $\text{B } 1s$ очень слабый, было необходимо увеличить число сканов и время, чтобы

увеличить соотношение сигнал/шум. Более низкий пик энергии связи около 188 эВ относится к металлическому бору, а другой пик, около 193 эВ, можно отнести к окисленному бору. Можно увидеть, что после удаления около 0.5 нм окисленного верхнего слоя, соотношение между металлической и окисленной компонентами практически не изменилось.

Для гетероструктуры CoFeB/Vi₂Se₃ поведение пика Co 2p аналогично наблюдаемому для CoFeB/Vi₂Te₃ (рисунок 3.19 (г)), тогда как Fe и B в основном находятся в окисленных состояниях даже после стравливания 0.5–1.0 нм верхнего слоя. Таким образом, результаты измерений фотоэмиссии показывают явную разницу в химическом состоянии в случаях роста CoFeB на подложках Vi₂Se₃ и Vi₂Te₃. Эпитаксиальная пленка CoFeB, выращенная на подложке Vi₂Te₃, более устойчива к окислению, что согласуется с обсуждавшимся выше предположением на основе результатов измерений РМЦД (величина спинового магнитного момента больше в данном случае, см. таблицу 3.1).

3.5. Выводы

Впервые были выращены и исследованы структурно упорядоченные ферромагнитные пленки на поверхности ТИ в системе Me/ТИ на основе CoFeB/Pb_{1-x}Sn_xTe(111), CoFe(B)/Vi₂Te₃(0001), а также CoFe/ViTeI(0001). При выращивании при температуре 250°C на подложках ViTeI(0001), и в температурном диапазоне 200–400°C на подложках Vi₂Te₃(0001) формируется эпитаксиальная пленка CoFe(B), имеющая ОЦК кристаллическую структуру. Во всех случаях были определены эпитаксиальные соотношения, плоскость (111) CoFe(B) наиболее выгодна в качестве плоскости роста благодаря наличию симметрии 6-го порядка, такой же, как и у подложки, помимо близости параметров решетки. Между CoFeB и CoFe нет разницы с точки зрения их эпитаксиальных соотношений с подложками Vi₂Te₃(0001) и ViTeI(0001). На подложках Vi₂Se₃(0001) были получены поликристаллические пленки CoFeB с помощью предварительно сформированного высокотемпературного зародышевого слоя. Измерения МОЭК показали гистерезисный характер поведения намагниченности в плоскости образцов в обоих случаях. Результаты измерений рентгеновской фотоэлектронной эмиссии и поглощения выявили четкую разницу в химических состояниях в случаях роста CoFeB на подложках Vi₂Se₃ и Vi₂Te₃: будучи выращенным на Vi₂Te₃, CoFeB более устойчив к окислению в атмосфере. Измерения рентгеновского поглощения и РМЦД позволили рассчитать значения спиновых и орбитальных моментов Co и Fe в пленках CoFeB, выращенных на подложках Vi₂Te₃ (или ViTeI) и Vi₂Se₃.

Обнаружено, что наименьшее значение спинового момента Fe по сравнению со значением для объемного металлического Fe достигается в присутствии большего количества окисла, т.е. в случае роста CoFeB/Bi₂Se₃, что соответствует данным рентгеновской фотоэмиссии.

Показано, что ТКИ Pb_{1-x}Sn_xTe (где x лежит в диапазоне 0.31-0.34) проявляет выраженный эффект ГМС в геометрии локального расположения ферромагнитных контактов на расстоянии 30 мкм и более, а также в нелокальной геометрии. Наиболее сильно эффект ГМС проявляется на паре контактов Co-CoFeB. Данный эффект наблюдается в диапазоне температур как минимум до 30 К и в широком диапазоне расстояний между контактами. Большая величина эффекта свидетельствует о существенной спиновой диффузии носителей. При этом транспорт может осуществляться как по поверхностным ТС, так и по объемным зонам при стехиометрических составах вблизи точки инверсии. Также измерения магнитосопротивления на нанесенных при комнатной температуре контактах Co - CoFe выявили гистерезисный характер зависимости в диапазоне квадратичной области ВАХ, что также свидетельствует о признаках эффекта ГМС в этой системе.

Полученные результаты открывают дальнейшие перспективы для изучения и использования систем монокристаллический ферромагнетик - топологический изолятор в области систем с управляемым спин-поляризованным током.

Глава 4. Формирование топологических поверхностных состояний путем локальной структурной модификации поверхности $\text{BiTeI}(0001)$

Использование СОВ в полупроводниках с тяжелыми элементами для электрического управления спином открывает перспективы для приложений спинтроники [175]. При нарушении инверсионной симметрии СОВ снимает вырождение электронных состояний по спину и приводит к возникновению зависимости спиновой поляризации от импульса, описанной в модели Рашбы [176]. Подобная ситуация проявляется в двумерных электронных системах, например, в 2DEG и на интерфейсах или даже в объеме для случая нецентросимметричных кристаллических структур. Снятие вырождения по спину порождает явления переноса, зависящие от спина, такие как спиновый эффект Холла [177] и спиновый гальванический эффект [178]. Сильное СОВ имеет решающее значение для формирования инверсии зон, являющейся ключевым механизмом для создания топологически нетривиальных зонных структур в ТИ, обеспечивающих бездиссипативный спиновый транспорт. Для использования этих эффектов в приложениях спинтроники крайне важно установить способы, позволяющие управлять и рашбовским расщеплением, и топологическими состояниями.

В слоистых полярных полупроводниках BiTeX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) наблюдалось гигантское рашбовское расщепление в объемной и поверхностной зонных структурах (известно более десятка работ на эту тему, например [179]. В единственной свежей работе 2022 года [180] утверждается, что BiTeI является дираковским полуметаллом, но данный результат требует дополнительного подтверждения). Теоретически показано, что величина рашбовского расщепления в этих соединениях существенно зависит от деталей кристаллической структуры, состоящей из трехслойников, таких, как Te-Bi-I , слабо связанных ван-дер-Ваальсовым взаимодействием между соседними атомными слоями [181]. Кроме того, для соединения BiTeI было предсказано существование ТПС, а также рашбовское расщепление, формирующиеся при повышенном давлении [182]. Помимо этого, недавно было показано, что двумерная фаза ТИ в BiTeI может быть реализована в ультратонких пленках, построенных из двух трехслойников, уложенных друг на друга с взаимным разворотом [183]. Для BiTeCl обнаружено существование ТПС даже при атмосферном давлении [184], что, однако, противоречит большинству теоретических и экспериментальных результатов [185]. Это противоречие, вероятно, связано с отклонениями в геометрии кристаллической решетки и стехиометрического состава вблизи поверхности, а также с кристаллическими дефектами, влияющими как на электронную структуру поверхности, так и на

возникновение топологических состояний. В последнее время была предположена возможность формирования топологических состояний, сосуществующих и взаимодействующих с рашбовски расщепленными состояниями [186] в ряде гетероструктур с участием структурных единиц BiTeX . В свете вышеизложенного, полупроводники класса BiTeX представляют собой многообещающие объекты с точки зрения управления топологическими, а также рашбовски расщепленными состояниями, посредством управления локальной атомной геометрией и химическим составом вблизи поверхности. Данная глава диссертации посвящена именно этому вопросу.

4.1. Перестроение кристаллической структуры поверхностного слоя BiTeI при термическом отжиге

Чистая поверхность BiTeI в работе получалась путем скола в вакууме. Для моделирования зонной структуры centrosymmetric пятислойной фазы $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{I}$ (ее происхождение будет обсуждаться ниже), как и в Гл.1, были выполнены расчеты DFT с помощью пакета VASP. На рисунке 4.1 (а) приведена картина сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) поверхности $\text{BiTeI}(0001)$ размером 500×500 нм. Из-за объемных дефектов упаковки и неcentrosymmetric элементарной ячейки BiTeI , на поверхности сосуществует терминация как Te (светлые области), так и I (темные области) [187]. Ступени между террасами имеют высоту 0.7 нм, что соответствует толщине трехслойника Te-Bi-I , см. [188]. Распределение интенсивности на картине ДМЭ данной поверхности демонстрирует симметрию 6-го порядка (см. вставку в Рис. 4.1(а)).

На рисунке 4.1 (б) представлен результат сканирования площади 1×1 мкм того же образца, подвергнутого термическому отжигу при температуре 200°C в течение 15 мин. Поверхность имеет сложную и неоднородную морфологию. На картинах ДМЭ этой поверхности присутствуют более широкие рефлексы с более низким контрастом, чем для сколотой поверхности на рисунке 4.1(а), что указывает на усиление структурного разупорядочения. На рисунке 4.1(в) представлена картина СТМ площадью 1×1 мкм после дополнительного нагрева образца до температуры 230°C в течение 15 мин. Полученная поверхность имеет уже более однородную структуру. Это означает, что, в отличие от случая $\text{BiTeI}(0001)$, см. [187], на карте дифференциальной проводимости dI/dV , представленной на рисунке 4.1 (г), не наблюдалось сосуществования областей с разными типами терминации поверхности. Следует отметить, что, в отличие от рисунка 4.1 (а), контраст между яркими и темными областями на рисунке 4.1 (в) появляется в результате наличия разных высот, а не разных типов терминации поверхности.

Высота ступеней, измеренная для поверхности на рисунке 4.1 (в), составляет 1 нм (см. вставку в рисунке 4.1 (г)). Это указывает на то, что произошло изменение структуры поверхности. Повторный скол в вакууме того же образца вновь приводит к поверхности $\text{BiTeI}(0001)$, показанной на рисунке 4.1 (а). Это подтверждает, что данное изменение структуры при отжиге в вакууме не влияет на объемные структурные свойства.

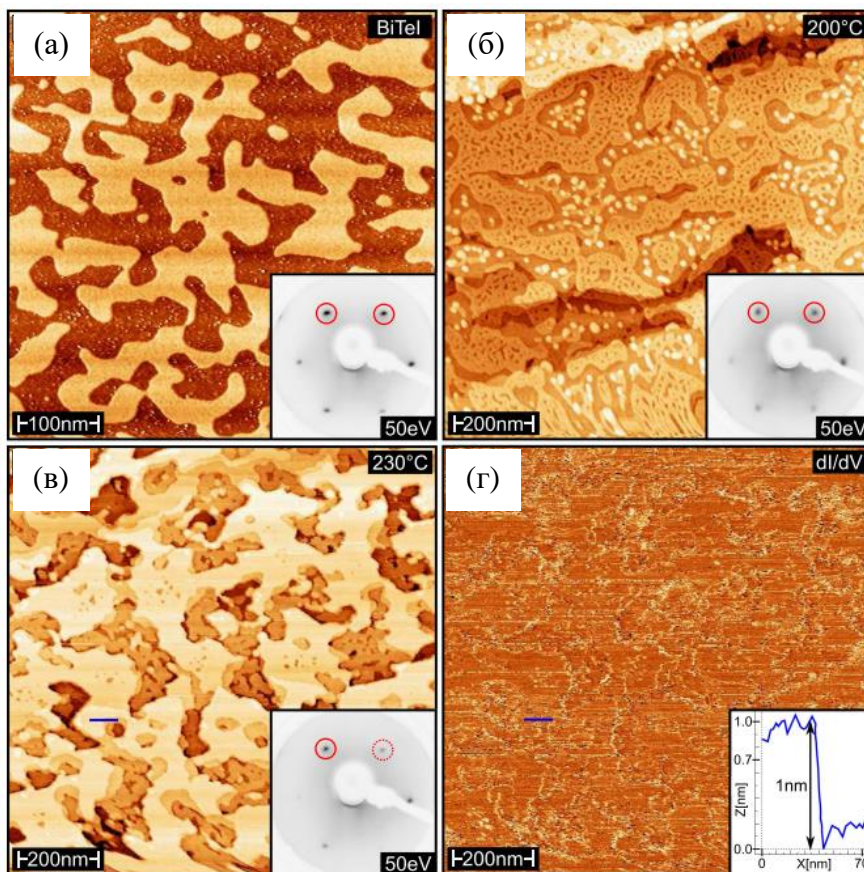


Рис. 4.1. Изменение структуры поверхности $\text{BiTeI}(0001)$ в процессе отжига в вакууме. (а) – картина СТМ после скола при комнатной температуре поверхности $\text{BiTeI}(0001)$, на которой присутствуют участки, терминированные Te (светлые) и I (темные). (б) – неоднородность поверхности после 15 минут отжига при 200°C . (в) – начало структурного перестроения после 15 минут отжига при 230°C . На вставке в (г) – увеличение высоты ступеней от 0.7 нм (для исходной поверхности) до 1 нм. На вставках в (а-в) – картины ДМЭ соответствующих поверхностей. (г) – однородное распределение dI/dV для (в).

Вариантом перестройки приповерхностной области без затрагивания объема могло бы быть образование (за счет полного удаления йода) приповерхностного слоя $\text{Bi}_2\text{Te}_3(0001)$, имеющего слоистую кристаллическую структуру тетрадимита со структурной единицей

(квинтислоем) высотой 1 нм, см. [189], хорошо совпадающей с высотой ступени, измеренной для отожженной поверхности (рисунок 4.1(г), вставка). Однако приведенные ниже данные РФЭС указывают на присутствие йода во вновь образованной поверхностной структуре.

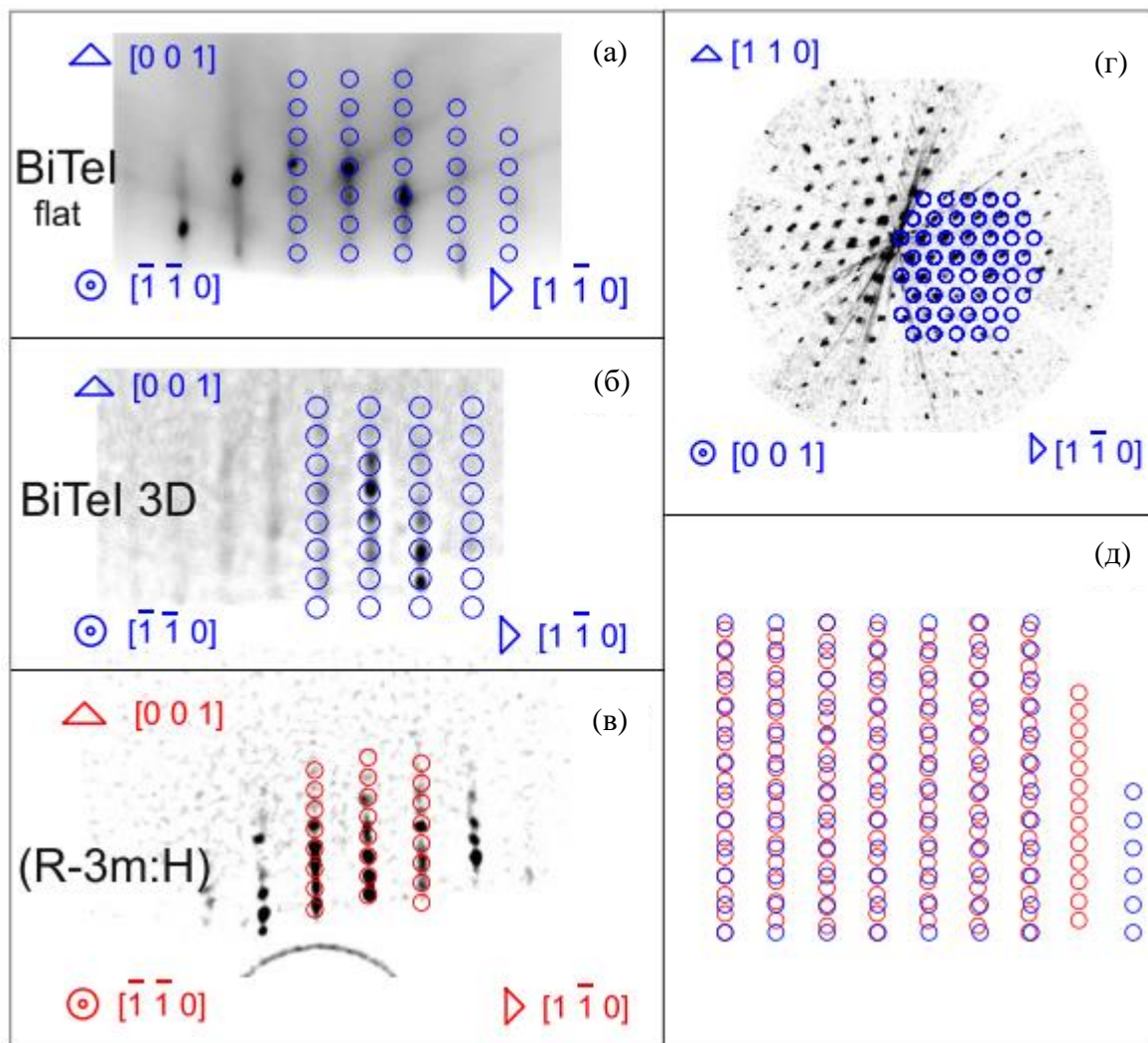


Рис. 4.2. Результаты 3D-картографирования обратного пространства с помощью ДБЭ для $\text{BiTeI}(0001)$. Кружками обозначены наложенные модельные рефлексы. Стрелками обозначены основные кристаллографические направления. (а) – атомно гладкая поверхность $\text{BiTeI}(0001)$ перед отжигом, (б) – заглубление поверхности в начальной стадии отжига, (в) – перестроение структуры в тетрадимитоподобную, с симметрией $(R\bar{3}m:H)$, (г) ДМЭ-подобная горизонтальная проекция, совпадающая для исходной и тетрадимитоподобной структуры, (д) – взаимное наложение двух модельных сеток рефлексов в плоскости $(\bar{1}\bar{1}0)$ исходного кристалла BiTeI (синие кружки) и тетрадимитоподобной структуры (красные кружки). Структурный переход сопровождается уменьшением расстояния между рефлексами по направлению $[100]$ в ~ 1.6 раза.

Для точного анализа характера перестроения BiTeI использовалось 3D картографирование с помощью картин ДБЭ. Результаты измерений ДБЭ BiTeI до (а), во время (б) и после (в) отжига показаны на рисунке 4.2. До отжига поверхность $\text{BiTeI}(0001)$ - атомарно гладкая, что следует из наличия тяжей на рисунке 4.2 (а). Судя по изменению картин ДБЭ на рисунке (а) – (в), структурная модификация при отжиге происходит в несколько этапов. На первом этапе шероховатость поверхности начинает увеличиваться при температурах 250 – 320°C без изменения структуры. Свидетельством возрастания шероховатости является образование точечных рефлексов, наблюдаемых на тяжах на рисунке 4.2 (б). Такие рефлексы характерны для образования небольших островков или ступеней на плоской поверхности, и дифракции на просвет через эти островки. Синие кружки на рисунке 4.2 (а, б) представляют собой модельную картину ДБЭ, соответствующую кристаллической структуре BiTeI .

На втором этапе картина ДБЭ меняется при рассмотрении вдоль направления $[\bar{1}\bar{1}0]$ (рисунок 4.2 (в)). Расстояние между тяжами не изменяется, но изменяется расстояние между дифракционными рефлексами на отдельных тяжах практически в 1.6 раза. Красные кружки на рисунке 4.2 (в) представляют собой результат моделирования кристаллической структуры тетрадимита (структуры, имеющей место для Bi_2Te_3) в предположении ее формирования в приповерхностном слое. Можно видеть, что измеренное расстояние между рефлексами совпадает с модельным для этой структуры, имеющей пространственную группу ($R\bar{3}m:H$). На рисунке 4.2 (г) приведена горизонтальная (ДМЭ-подобная) проекция построенной методом 3D-картографирования карты обратного пространства для структуры BiTeI и тетрадимитоподобной ($R\bar{3}m:H$) структуры. Эта картина также согласуется с картиной ДМЭ, приведенной на вставке в Рис. 1. На рисунке 4.2 (д) изображены две наложенные сетки модельных дифракционных рефлексов из рисунка 4.2 (б) и (в), соответствующие сечениям обратных решеток BiTeI (синие кружки) и тетрадимитоподобной фазы (красные кружки) по плоскости $(\bar{1}\bar{1}0)$. Таким образом, подтверждено формирование тетрадимитоподобной структуры в приповерхностном слое.

4.2. Изменение стехиометрического состава поверхностного слоя BiTeI при термическом отжиге

С целью дальнейшей характеристики наблюдаемого изменения структуры и выяснения, соответствует ли тетрадимитоподобная фаза формированию Bi_2Te_3 , либо же иному соединению

(Bi_2Te_3), были выполнены измерения с помощью методик РФЭС и ФЭСУР. На рисунке 4.3 (а) приведены данные РФЭС для линий основных уровней Te 4d, I 4d и Bi 5d, измеренные для поверхностей, приведенных на рисунке 4.1(а-в). Измерения проводились под углом падения пучка 60° . Черная кривая соответствует поверхности BiTeI до термического отжига в вакууме. Отжиг образца до 200°C (синяя кривая), а затем до 230°C (красная кривая) приводит к уменьшению относительной интенсивности основного уровня I 4d на $\sim 40\%$, при нормализации интенсивности по пику Bi 5d. Соотношение интенсивностей пиков Te и Bi демонстрирует лишь небольшое увеличение для Te. Также имеет место небольшой сдвиг по энергии, ~ 0.1 эВ, основных уровней Te 4d и Bi 5d в сторону более низких энергий связи.

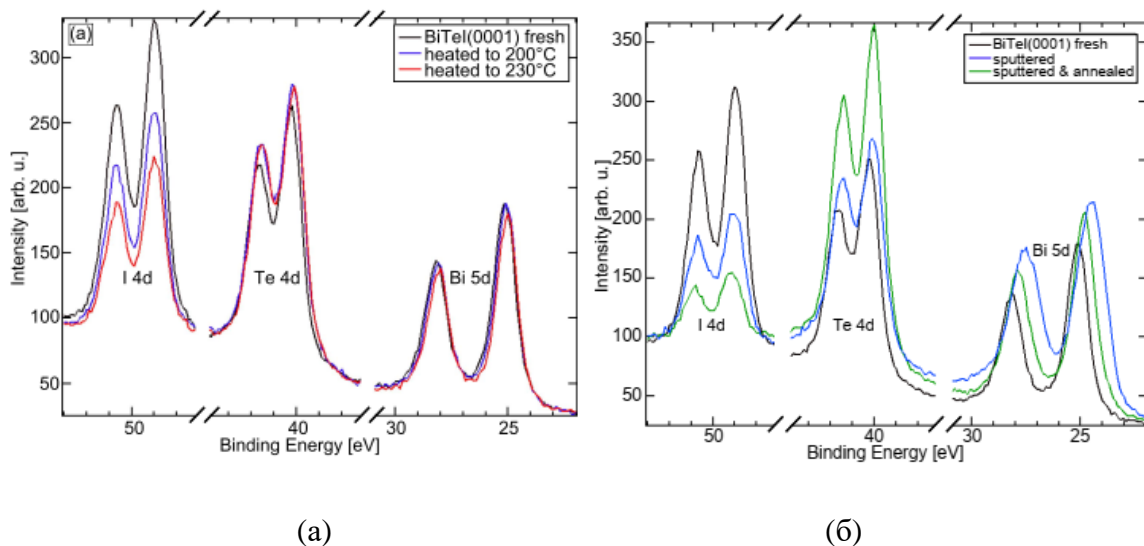


Рис. 4.3. Результаты измерений РФЭС трансформации структуры BiTeI . (а) – поведение основных уровней Te 4d, I 4d и Bi 5d до начала и во время отжига 200 и 230°C , (б) – поведение этих же уровней в процессе травления аргоновым пучком помимо отжига.

Полученные данные свидетельствуют о существенном уменьшении количества йода в стехиометрическом составе образца в пределах экспериментальной глубины зондирования (около 3 нм), что наиболее вероятно - из-за испарения I при отжиге. По сравнению с линиями основного уровня Bi_2Te_3 , обе линии Bi 5d и Te 4d для поверхности, приведенной на рисунке 4.1 (в), соответствуют более высоким энергиям связи, сдвинутым примерно на 0.4 эВ и 0.2 эВ соответственно.

Для изучения различных возможностей модификации структуры, поверхность BiTeI также подвергалась травлению ионами аргона перед отжигом в вакууме. На рисунке 4.3 (б) показаны

спектры остовных уровней, снятые при угле эмиссии 60° , для исходной поверхности $\text{BiTeI}(0001)$ (черная кривая) после распыления аргоном (синяя кривая) и после последующего отжига до 230°C в течение 15 мин (зеленая кривая). Выяснено, что процесс травления является элементарно-специфическим, поскольку интенсивность I_{4d} снижалась примерно на 60% относительно интенсивности I_{5d} в процессе травления. Кроме того, наблюдается энергетический сдвиг для линии I_{5d} примерно 0.6 эВ в сторону меньших энергий связи. После отжига интенсивность I_{4d} еще больше снижается, примерно на 50%. Кроме того, интенсивность $I_{Te\ 4d}$ увеличивается примерно на 30% по отношению к I_{5d} . Таким образом, предварительная обработка поверхности BiTeI путем травления пучком Ar перед отжигом в вакууме приводит к более существенному уменьшению интенсивности основного уровня I_{4d} и к небольшим смещениям линии I_{4d} в область более высокой энергии связи (на 0.1 эВ), а линий $I_{Te\ 4d}$ (I_{5d}) в область более низкой энергии связи по сравнению с просто таковыми для отожженной поверхности, без травления пучком Ar (0.1 и 0.2 мэВ , соответственно).

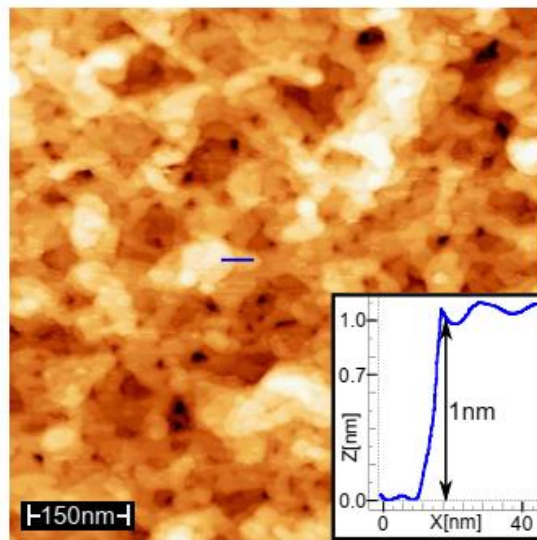


Рис. 4.4. Картина СТМ для образца после травления аргоном и отжига. На вставке – высотный профиль вдоль синего отрезка на основном рисунке, высота ступени 1 нм . Также была подтверждена единообразность терминации поверхности аналогично рисунку 4.1 (в).

Полученные результаты показывают, что приповерхностную стехиометрию и кристаллическую структуру $\text{BiTeI}(0001)$ можно изменить путем отжига, либо ионного травления с последующим отжигом. Высота ступеней между соседними террасами, наблюдаемая с помощью методики СТМ, в обоих случаях составляют 1 нм (рисунки 4.1(в) и 4.4). На рисунке 4.4

представлена картина СТМ поверхности после травления аргоном и отжига. Размеры и положение рефлексов на картине ДМЭ в этом случае также аналогичны таковым для отожженной поверхности без травления. Этот факт подтверждает, что основная структурная единица в приповерхностной области после отжига представляет собой пятислойник, в отличие от $\text{BiTeI}(0001)$ до отжига, имеющего структурную единицу, состоящую из 3 атомных слоев и соответствующую высоту ступени 0.7 нм. Однако величины энергии связи линий основных уровней Te и Bi указывают на то, что чистая фаза Bi_2Te_3 не образуется. Также на это указывает и наличие линий йода на спектрах РФЭС. Таким образом, более правдоподобным вариантом является образование фазы $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{I}$. Расчетная высота пятислойника для $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{I}$ равна 1.033 нм, что хорошо согласуется с экспериментальной высотой ступени ≈ 1 нм.

4.3. Изменение зонной структуры поверхностного слоя BiTeI при термическом отжиге

Изменение кристаллической структуры поверхностного слоя существенно модифицирует поверхностную зонную структуру, как видно из данных ФЭСУР, приведенных на рисунке 4.5 (а-в). Для $\text{BiTeI}(0001)$ на рисунке 4.5 (а) наблюдается электронно-подобная зона вблизи уровня Ферми с существенной величиной рашбовского расщепления спина. Существование этой зоны объяснено в работе [190] и связано с поверхностным состоянием при формировании участков поверхности, терминированных Te. При более высокой энергии связи, около 0.6 эВ, наблюдается другая зона, соответствующая поверхностному состоянию, находящемуся на участках поверхности, терминированных йодом. После отжига при температуре 200°C (рисунок 4.5 (б)) наблюдаемая зонная структура изменяется.

В первую очередь, электронно-подобное состояние с расщеплением Рашбы заменяется параболическим состоянием α , где рашбовское расщепление не обнаруживается. На рисунке 4.5(в) приведены данные измерений ФЭСУР, полученные после дальнейшего отжига при температуре 230°C (соответствует той же поверхности, что и на рисунке 4.1 (в)). Энергетическое положение зоны α принимает вид бесщелевого дираковского состояния. Другим следствием отжига, как видно из рисунка 4.5 (а-в), является выраженное изменение общей структуры валентной зоны вплоть до энергий связи ≈ 3 эВ. В частности, на рисунке 4.5 (в) видно состояние β с энергией связи примерно 1.25 эВ и состояние γ с энергией связи примерно 1.8 эВ. Подобные состояния были ранее обнаружены в экспериментах ФЭСУР, подтверждены расчетами DFT для поверхности $\text{Bi}_2\text{Te}_3(0001)$ [191] и идентифицированы как поверхностные состояния, происходящие от p_z -орбиталей при терминации поверхности слоем Te. Отсюда можно сделать вывод, что состояния β

и γ относятся именно к поверхностной зонной структуре. Вместе с тем, сходство вида этих зон с таковым для случая поверхности $\text{Bi}_2\text{Te}_3(0001)$ вполне согласуется с предполагаемым образованием приповерхностного слоя соединения $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{I}(0001)$, поверхность которого в такой ситуации будет терминирована слоем Te, а слой Bi расположен ниже. Следует отметить, что эти поверхностные состояния наблюдаются также и на образцах, подвергнутых травлению аргоновым пучком перед термическим отжигом. В этом случае состояния имеют ту же энергию связи и тот же закон дисперсии, тогда как электронная структура вблизи уровня Ферми E_F различается для случая отожженных образцов с травлением и без травления (см. рисунок 4.5 (г)).

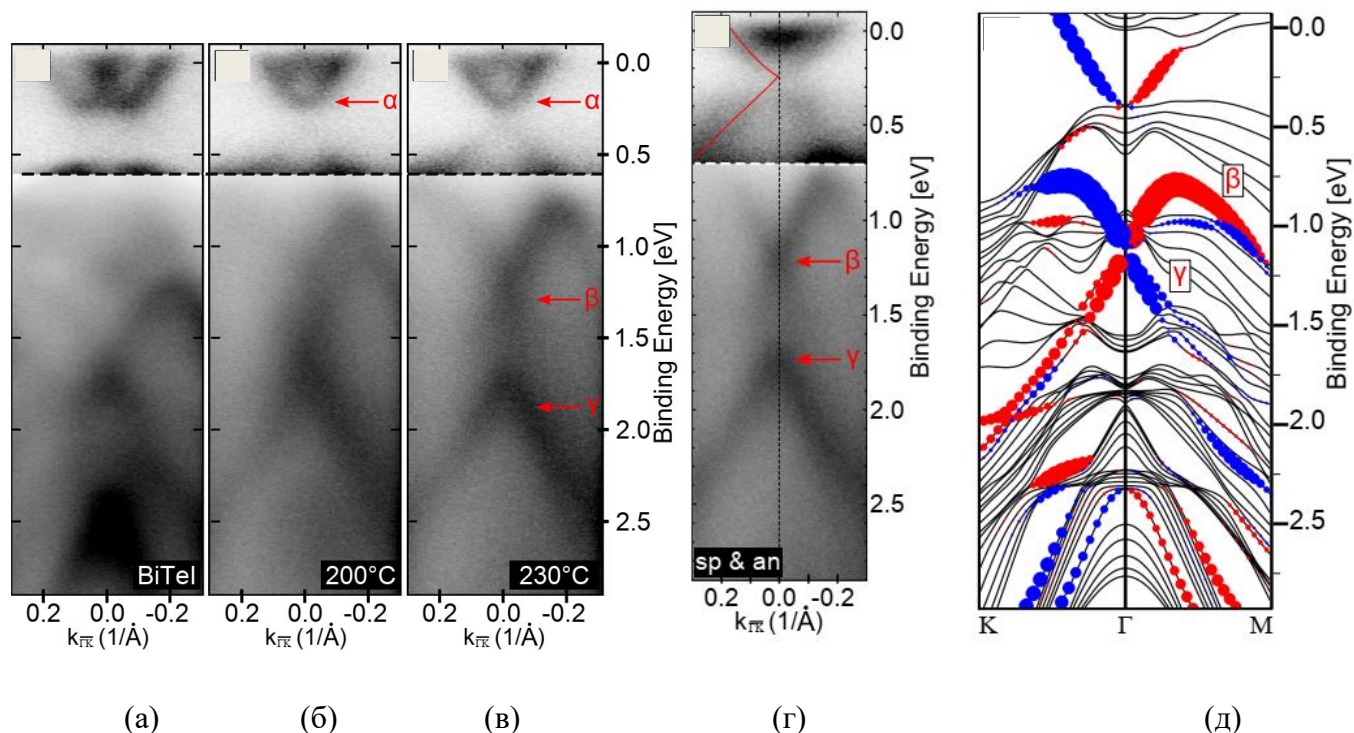


Рис. 4.5. (а-в) - результаты измерений ФЭСУР ($h\nu=21.2$ эВ) для трех описанных в тексте стадий отжига (0, 200 и 230°C). Верхняя часть рисунков показана с большим контрастом относительно нижней. Прослеживается переход от рашбовски расщепленного к дираковскому состоянию. (г) – результат измерений ФЭСУР образца после травления аргоновым пучком и отжига. Видно дираковское состояние α , а также β и γ – более глубокие поверхностные состояния валентной зоны. (д) – результат DFT – моделирования поверхностной зонной структуры $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{I}(0001)$. Красными/синими точками показаны состояния со спином вверх/вниз.

На образцах после травления аргоном и отжига также выявлено наличие дираковского состояния (обозначено красной линией на рисунке 4.5 (г)), но с несколько другим распределением

спектрального веса, чем в отсутствие травления аргоном. Более глубокие поверхностные состояния валентной зоны, обозначенные как β и γ , в целом сравнимы с таковыми для отожженной поверхности без травления (рисунок 4.5 (в)). Результаты измерений ФЭСУР для образцов $\text{BiTeI}(0001)$ после травления аргоном и отжига хорошо согласуются с расчетными данными для соединения $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{I}$, полученными методом DFT, показанными на рисунке 4.5 (д).

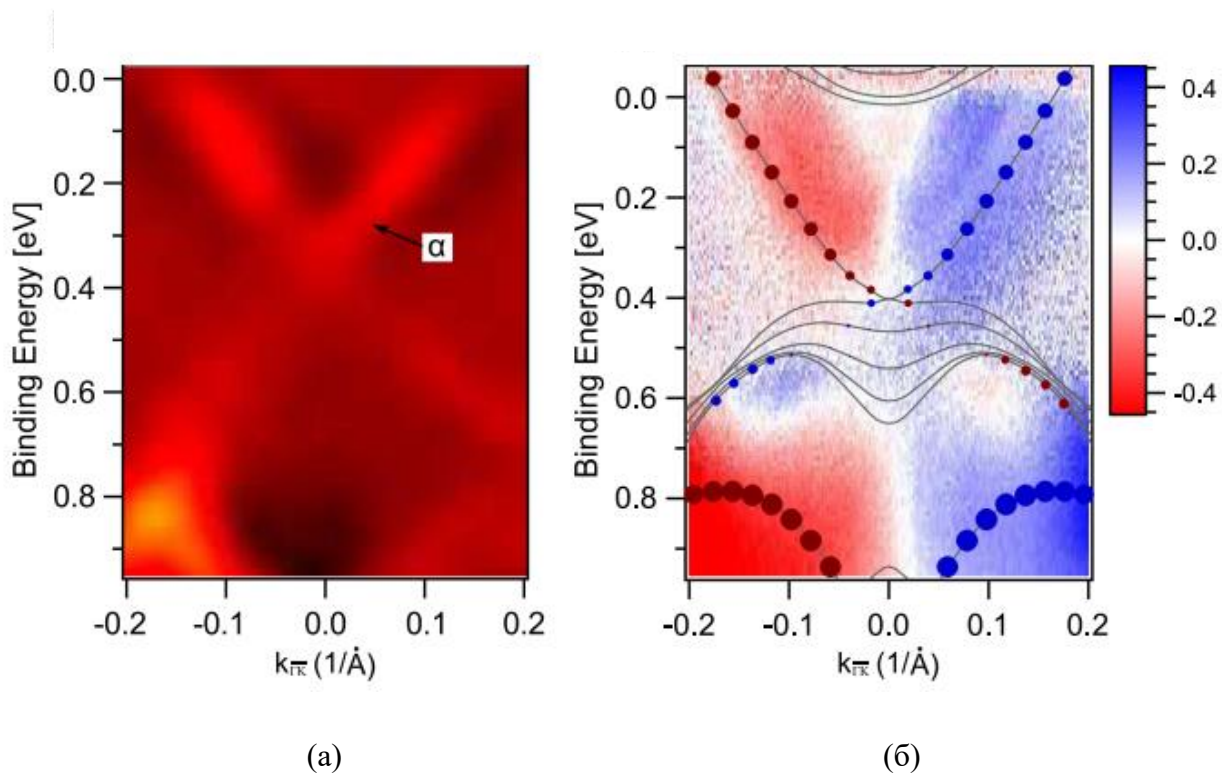


Рис. 4.6. (а) - вторая производная представленного на рисунке 4.5 (в) распределения интенсивности на спектре ФЭСУР отожженного образца, (б) – результат измерений дихроической ФЭСУР ($h\nu=23$ эВ) и наложенная зона структура, полученная в результате DFT-моделирования. Размер кружков пропорционален спектральному весу состояний поверхностного пятислойника. Красный (синий) цвет соответствует положительному (отрицательному) знаку компоненты S_y спина в плоскости.

На рисунке 4.6 проведено более детальное рассмотрение состояния α . Вторая производная, взятая от рисунка 4.5 (в) (аналогично тому, как это было представлено на рисунке 1.2 (в) для системы Co-BSTS2) представлена на рисунке 4.6 (а). Эта картина указывает на бесщелевой характер закона дисперсии с положением точки Дирака на ≈ 0.4 эВ. Представленный вид зонной структуры существенно отличается как от зонной структуры типа Рашбы для

нецентросимметричной кристаллической фазы BiTeI , так и от зонной структуры поверхности монокристалла $\text{Bi}_2\text{Te}_3(0001)$ (см. рисунок 4.7 (в)). На рисунке 4.7 показаны вторые производные, взятые от изображений на рисунках 4.5 (а) и (в). В то время как на рисунке 4.7 (а) между поверхностными состояниями типа Рашбы и верхом валентной зоны отсутствуют какие-либо другие поверхностные состояния, на рисунке 4.7 (б) видно состояние типа Дирака. На рисунке 4.7 (в) для сравнения показана вторая производная характерного спектра ФЭСУР для поверхности $\text{Bi}_2\text{Te}_3(0001)$.

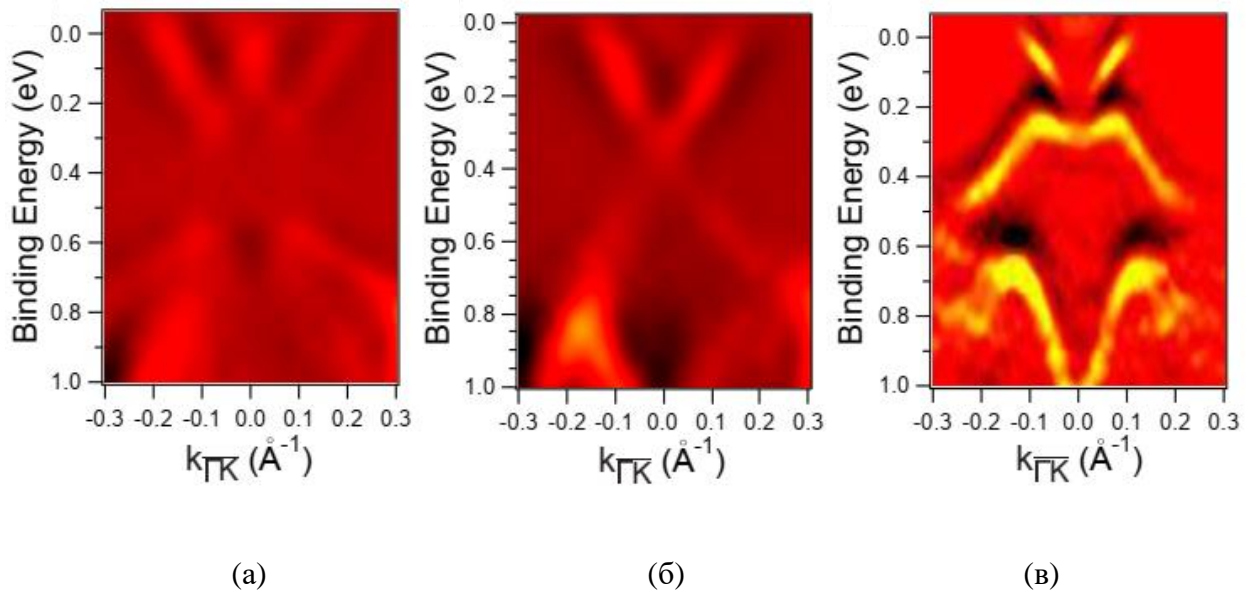


Рис. 4.7. Вторые производные от спектров поверхностной зонной структуры для (а) исходной поверхности образца $\text{BiTeI}(0001)$, отожженного образца (б) и $\text{Bi}_2\text{Te}_3(0001)$ (в). Видно, что все три спектра различаются.

Как известно, отличительной чертой дираковского топологического состояния является инверсия ориентации спина при инверсии знака импульса, и ее изменение при прохождении через точку Дирака (в силу *spin-momentum locking*). Для определения спиновой поляризации состояния α были проведены измерения циркулярного дихроизма с помощью методики ФЭСУР с использованием пучка с переключаемой левой и правой круговой поляризацией. При этом измерялась разница интенсивностей, измеренная при левой и правой круговой поляризации пучка, нормированная на сумму этих интенсивностей. Из [192] известно, что фотоэмиссия поляризованным пучком фотонов позволяет качественно описать спиновую поляризацию поверхностных состояний. Результаты измерений представлены на рисунке 4.6 (б). На рисунке

размер кружочков соответствует спектральному весу состояний в поверхностном пятислойнике. Темно-красный и темно-синий цвета соответствуют знаку компоненты S_y спина в плоскости (соответственно, положительному и отрицательному). Из данных, приведенных на рисунке, можно увидеть, что зона α проявляет ярко выраженный циркулярный дихроизм с переключением знака (красный/синий) для противоположных направлений импульса (отрицательный/положительный) в верхней части конуса Дирака. Для нижней части дираковского конуса было обнаружено обратное поведение, т.е. вдоль отрицательных/положительных волновых векторов мы наблюдаем менее выраженный дихроизм (переключение знака синий/красный) при энергии связи примерно 0.55 эВ. Подобное изменение знака дихроизма при переходе между верхним и нижним конусами Дирака может быть связано со спин-орбитальным расщеплением этих двух ветвей, см. [193]. В целом наличие ярко выраженного циркулярного дихроизма является типичным результатом фотоэмиссии с топологических поверхностных состояний, согласно [194], поскольку свидетельствует об изменении знака компоненты S_y спина. Полученные результаты дихроических измерений ФЭСУР согласуются с рассчитанной спин-разрешенной электронной структурой поверхности $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{I}(0001)$, которая представлена на рисунке 4.6 (б). Поверхностные состояния β и γ также хорошо воспроизводятся в расчете (см. рисунок 4.5 (д)).

В проведенном выше рассмотрении обсуждалось структурное изменение, вызванное испарением йода с йод-терминированной поверхности. Во-первых, был удален слой йода с поверхности кристалла, которая, таким образом, стала полностью Bi -терминированной. Во-вторых, были поменяны местами первый слой Bi и второй слой Te . Эту замену можно рассматривать как простейший поверхностный фазовый переход, так как он приводит к образованию поверхностного пятислойника $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{I}$: $\dots\text{Te}-\text{Bi}-\text{I}-\text{Te}-\text{Bi}-\text{I}-\text{Te}-\text{Bi} \rightarrow \dots\text{Te}-\text{Bi}-\text{I}-\text{Te}-\text{Bi}-\text{I}-\text{Bi}-\text{Te}$. Сравнение полной энергии релаксированных исходной и конечной структур (при DFT-моделировании) показало, что такой переход дает выигрыш в энергии 280 мэВ. Следовательно, можно предположить, что индуцированное отжигом изменение стехиометрии может быть движущей силой структурных изменений, хотя сам процесс безусловно, сложнее, чем в этом упрощенном примере. Например, в структурные изменения должны вовлекаться атомные слои на глубину нескольких (не менее 5–6) нанометров, с тем, чтобы обеспечить возникновение топологического поверхностного состояния Дирака.

4.4. Выводы

Показано, что в поверхностном слое кристалла рашбовского полупроводника $\text{BiTeI}(0001)$ с сильным спин-орбитальным взаимодействием может быть индуцирован локальный структурный фазовый переход путем отжига в вакууме. Вызванная отжигом модификация стехиометрии и кристаллической структуры в приповерхностной области сопровождается переходом от нецентросимметричного BiTeI к структуре, подобной тетрадимиту. Расчеты в рамках теории функционала плотности, в сочетании с результатами измерений РФЭС, позволяют сделать вывод о формировании структуры типа $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{I}$, в которой появление модифицированной приповерхностной структуры наиболее вероятно.

Изменение кристаллической структуры существенно изменяет поверхностную электронную зонную структуру и модифицирует ее топологию. В частности, это изменение приводит к возникновению топологических поверхностных состояний. Этот результат в целом указывает на возможность модификации топологических свойств и спинового расщепления типа Рашбы в электронной структуре слоистых материалов путем локальных структурных модификаций, а именно, управления последовательностью укладки атомов и атомных слоев, и может быть в дальнейшем применен и к другим системам с сильным СОВ. Полученные результаты позволяют рассчитывать на наблюдение спин-зависимых транспортных эффектов в новых материалах на основе ТИ.

Глава 5. Рост, структурные и магнитные свойства гибридных эпитаксиальных систем на основе 3d-металлов и оксидов железа

Большинство исследований последних лет, связанных с CoFeB, посвящено МТП в трехслойной системе CoFeB/MgO/CoFeB, выращенной при комнатной температуре и подвергнутой постростовому термическому отжигу. Известно, что для усиления туннельного магнитосопротивления необходимо хорошее кристаллическое качество пленок, в частности диэлектрической прослойки. Также известно, что большое значение ТМС в этих структурах, связанное с эффектом фильтрации симметрии волновых функций (symmetry filtering effect), наблюдается в пленках MgO с ориентацией поверхности (001), тогда как эпитаксиальные металлические пленки (играющие роль металлических контактов в МТП), как правило, растут с ориентацией поверхности (111). Изменение ориентации с (111) на (001) в системах Me/CoFeB/MgO/CoFeB/Me с МТП обычно достигается путем отжига CoFeB, выращенного при комнатной температуре. Вследствие роста при комнатной температуре кристаллическое качество пленок CoFeB и MgO, полученных таким образом, обычно невысокое, слои MgO являются (001)-текстурированными, а не монокристаллическим. Для получения монокристаллического диэлектрического слоя необходимо структурное упорядочение всей МТП-структуры. Данная глава посвящена улучшению качества и изучению свойств интерфейсов металл-оксид. Влияние интерфейсов на поведение магнитных систем крайне важно также с точки зрения изучения эффектов близости в магнитных гетероструктурах. В качестве оксидов использовались оксид магния и ряд оксидов железа.

5.1. Структурное упорядочение в оксидной системе CoFeB/MgO

5.1.1. Кристаллическая структура систем CoFeB/MgO(001) и CoFeB/MgO(111)/GaN(0001)

Для нанесения пленок CoFeB использовались подложки MgO(001) и GaN(0001), на которых методом ЛМЛЭ были выращены серии гетероструктур CoFeB/MgO(001) и CoFeB/MgO(111)/GaN(0001). Для дегидратации и выглаживания поверхности подложки MgO(001) отжигались при температуре 650°C в течение 30 мин в атмосфере кислорода или аргона при давлении 1.5×10^{-3} мБар. Для дальнейшего улучшения качества поверхности MgO на поверхность подложек наносился буферный слой этого же материала толщиной 5–15 нм при

температуре 500°C. В отличие от большинства работ, где пленки MgO выращивались методом магнетронного распыления с использованием мишени из чистого Mg в атмосфере кислорода, в диссертации показана возможность выращивания слоев MgO из стехиометрической оксидной мишени в атмосфере Ar. Учитывая, что рост CoFeB возможен только в нейтральной атмосфере аргона, использование аргона вместо кислорода для роста MgO дает технологическое преимущество при использовании лазерной МЛЭ, т.к. снимает необходимость смены рабочего газа в камере.

Подложки GaN(0001) перед нанесением MgO отжигались при температуре 300°C. MgO был выбран в силу возможности получения монокристаллических пленок этого материала при росте на GaN (см. [195]). Установлены температура роста 300-400°C и давление кислорода или аргона $(1-3) \times 10^{-3}$ мБар, обеспечивающие достаточную для дальнейших экспериментов планарность рельефа. Измерения ДБЭ слоя MgO/GaN(001), выращенного при данных условиях, позволили определить эпитаксиальные соотношения между пленкой и подложкой: MgO (111) || GaN (0001), MgO [1 $\bar{1}$ 0] || GaN [11 $\bar{2}$ 0] и подтвердить основную ориентацию поверхности (111) MgO.

Рост CoFeB проводился в атмосфере аргона при давлении 2.5×10^{-3} мБар. Большинство образцов было выращено при температуре ниже 500°C, чтобы уменьшить нежелательную диффузию бора в область интерфейсов, которая наблюдалась в прежних работах во время термического отжига CoFeB при данной температуре. Присутствие бора в образцах было подтверждено измерениями оже-электронной спектроскопии, концентрация бора в пленках составила около 5–10 ат. %, т.е. несколько меньше 20 ат. % как за счет кинетических эффектов при абляции (часть атомов бора из мишени не долетает до подложки), так и за счет миграции бора на интерфейсы и последующего вылета. В прежних работах слои CoFeB изготавливались по двухэтапной технологии: сначала выращивали аморфную пленку при комнатной температуре, затем ее кристаллизовали путем высокотемпературного отжига. В этом случае в области интерфейса пленка CoFeB приобретала текстуру, состоящую из зерен, имеющих ориентацию оси [001] перпендикулярно поверхности пленки. Области пленки, удаленные от интерфейсов, состояли из зерен с произвольной кристаллографической ориентацией, см. [196].

Морфология исходной поверхности подложки GaN имеет вид ступеней и террас. При этом характер морфологии не изменялся при осаждении буферного слоя MgO при температуре 350°C. Ориентация поверхности буферного слоя при этом (111), как уже было сказано выше. Общий

перепад рельефа на данной картине - около 6 нм на площади 3.5×3.5 мкм, что достаточно мало, и является подходящим для дальнейшего нанесения тонких слоев CoFeB. Для того чтобы получить поверхность с аналогичной морфологией на подложке MgO(001) (рисунок 5.1 (а)), последнюю необходимо сначала отжечь при температуре 800°C , затем нанести дополнительный слой MgO при температуре $400\text{-}500^\circ\text{C}$. Морфология поверхности MgO/GaN(0001) приведена на рисунке 5.1 (б).

Существенное увеличение гладкости поверхности MgO подтверждается эволюцией картин ДБЭ: от трехмерных рефлексов перед нанесением (рисунок 5.1 (в)) до тяжей (рисунок 5.1 (г)) после нанесения дополнительного слоя.

Морфология поверхности слоев CoFeB, выращенных на подложке MgO(001)/MgO(001) и на подложке MgO(111)/GaN(0001) при температуре 500°C , показана на рисунках 5.1 (д) и 5.1 (е), соответственно. В обоих случаях на поверхности присутствуют плотные массивы островков CoFeB.

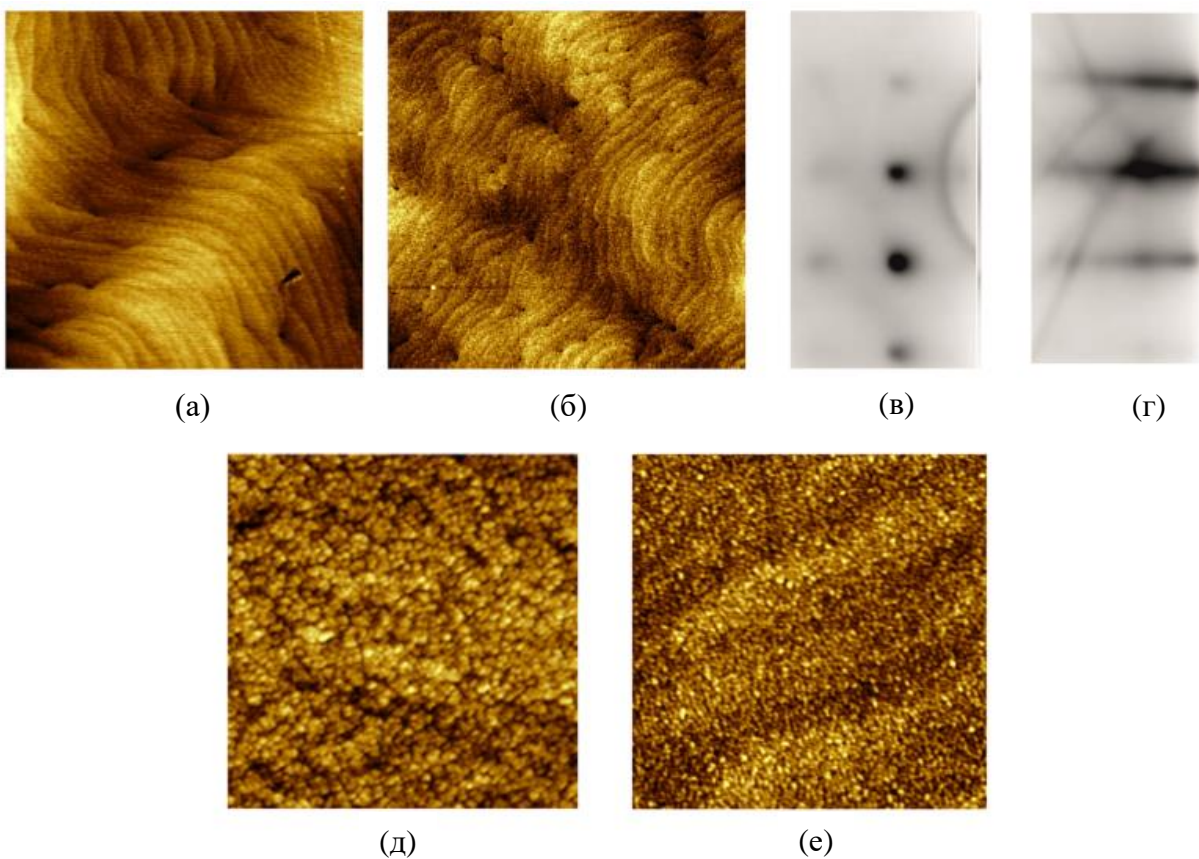


Рис. 5.1. Морфология поверхности буферного слоя MgO: (а) - нанесенного при 150°C на подложку MgO(001) (скан $3600 \times 3600 \times 10$ нм), (б) – нанесенного при 350°C на подложку GaN(0001) (скан

3500 × 3500 × 6 нм). (в, г) – картины ДБЭ поверхности MgO(001) (ось зоны [100]) перед и после доращивания MgO, соответственно. Морфология поверхности (сканы 660 × 660 × 4 nm) слоя CoFeB(001) толщиной 10 нм, нанесенного (а) на MgO(001)/MgO(001) и (б) на MgO(111)/GaN(0001) при 500°C.

Кристаллическая структура слоев CoFeB изучалась с помощью метода 3D картографирования обратного пространства с использованием ДБЭ, а также с помощью рентгеновской дифрактометрии. Было проведено сравнение двух случаев роста – на поверхности (001) и на поверхности (111) MgO. Для первого случая картины ДБЭ подложки MgO и слоя CoFeB показаны на рисунке 5.2. Картины в левой части представляют собой поперечные сечения обратной решетки с осью зоны $[1\bar{1}0]$ для MgO и осью [010] для CoFeB. На картинах видны точечные рефлексы, соответствующие прохождению электронным пучком на просвет островков на поверхности. Также на этих картинах видны слабые тяжи при малых значениях q_z (компонента импульса электрона, лежащая вне плоскости образца), что согласуется с умеренной величиной шероховатости поверхности, наблюдаемой с помощью АСМ. Картины в средней части рисунка представляют собой планарные проекции обратной решетки MgO и CoFeB с линией проекции, параллельной нормали к поверхности. Наложение модели обратной решетки на картины ДБЭ (кружки на рисунке 5.2) позволяет сделать вывод, что CoFeB в описываемом случае растет эпитаксиально, образуя ОЦК кристаллическую структуру, ориентированную осью [001] перпендикулярно поверхности образца.

Моделирование также позволило оценить величину постоянной решетки $a_{\text{CoFeB}} \approx 2.87 \text{ \AA}$, что совпадает со значением, полученным из анализа профилей распределения интенсивности картин РДА. Оба значения очень близки к значению $a = 2.842 \text{ \AA}$, известному для сплава $\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}$, см. [197]. Кристаллографическая ось [010] CoFeB, лежащая в плоскости роста, ориентирована вдоль оси MgO [110] (см. схематическое изображение эпитаксиальных соотношений в правой части рисунка 5.2), что можно объяснить тем, что постоянная решетки MgO примерно в $\sqrt{2}$ раза больше, чем у CoFeB. Таким образом, выявлены следующие эпитаксиальные соотношения: $\text{CoFeB [001]} \parallel \text{MgO [001]}$, $\text{CoFeB [010]} \parallel \text{MgO [110]}$.

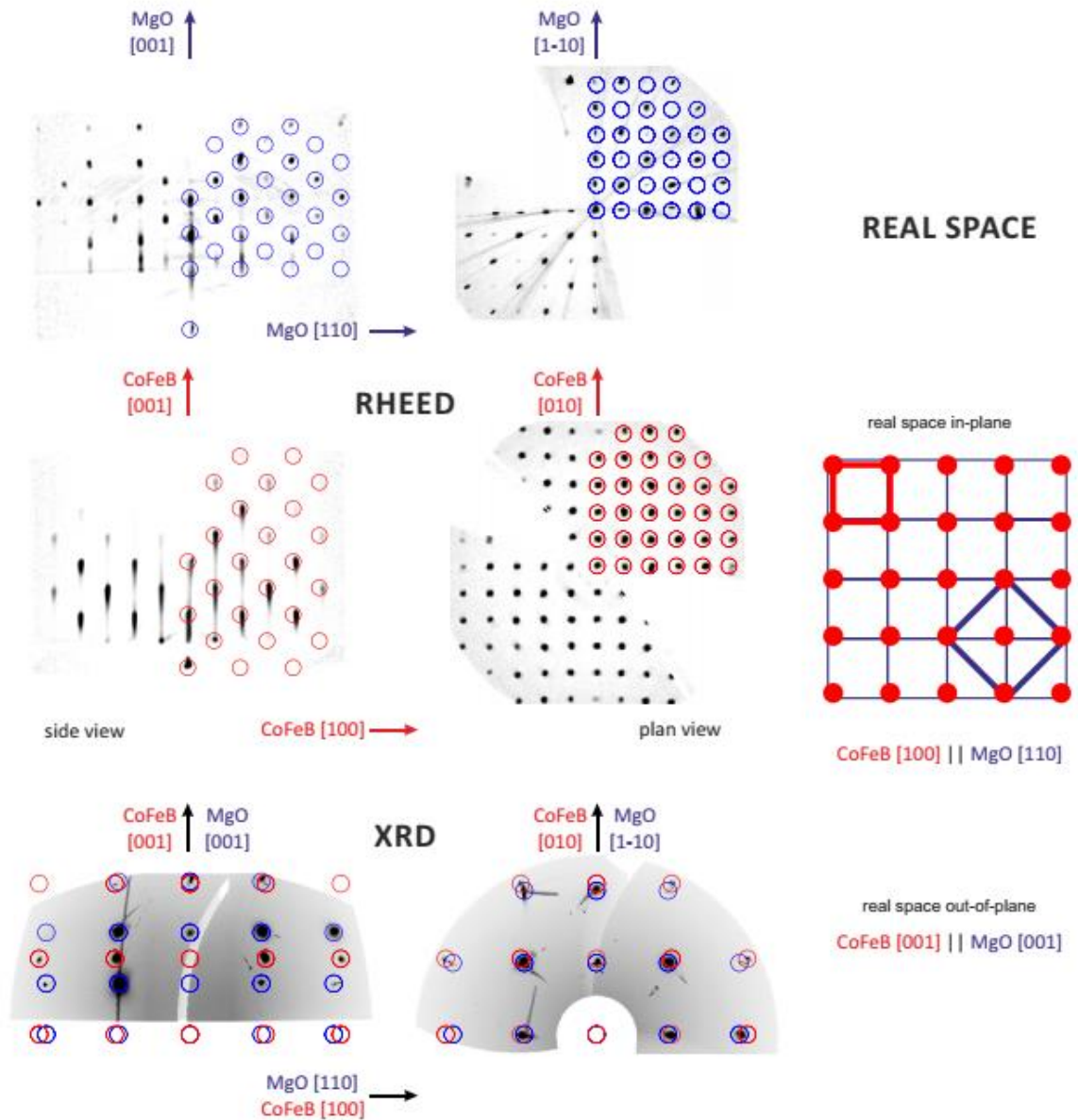


Рис. 5.2. Результаты 3D-картографирования обратного пространства с помощью ДБЭ (верхняя и средняя часть рисунка) и РДА (нижняя часть рисунка) для слоя CoFeB(001) и подложки MgO(001). Кружками обозначены наложенные модельные рефлексы. Справа – пояснение эпитаксиальных соотношений на интерфейсе CoFeB(001)/MgO(001).

В отличие от поверхностно-чувствительной методики ДБЭ, рентгеновская дифрактометрия позволяет изучать кристаллическую структуру пленок в их объеме. На картинах РДА можно одновременно наблюдать рефлексы от каждой компоненты гетероструктуры, включая подложку. Это удобно для точного определения эпитаксиальных соотношений и постоянных решетки.

Кроме того, метод РДА чувствителен к любому изменению параметров решетки, вызванному постростовой модификацией кристаллической структуры, например, в результате отжига. Эпитаксиальные соотношения в системе CoFeB/MgO(001), вычисленные ранее с помощью ДБЭ, были подтверждены методом РДА. В нижней части рисунка 5.2 показаны проекции картин РДА в обратном пространстве, построенные в направлениях перпендикулярно и параллельно поверхности образца, соответственно. Направления кристаллографических осей проекций те же, что и на обсуждаемых выше картинах ДБЭ. При сравнении картин ДБЭ и РДА необходимо учитывать то, что эти картины сняты в различных масштабах (картины РДА увеличены в три раза), и тот факт, что профильные проекции картин ДБЭ представляют собой поперечные сечения в обратном пространстве, в то время как профильные проекции картин РДА являются проекциями обратной решетки как целого, а не сечениями.

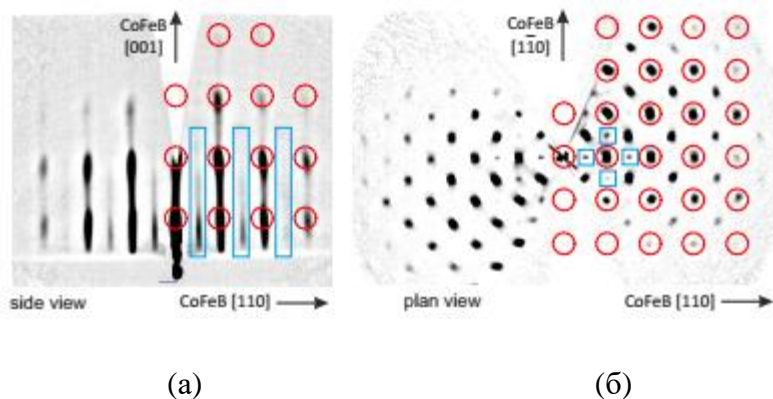


Рис. 5.3. Сверхструктура $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ R45 на поверхности CoFeB/MgO(001), выявленная в результате 3D-картографирования обратного пространства с помощью ДБЭ: (а) – профильное сечение ортогонально направлению $[1\bar{1}0]$ CoFeB (а), и горизонтальная проекция вдоль направления $[001]$ CoFeB (б). Красными кружками обозначены модельные рефлексы, синими прямоугольниками – сверхструктура.

На картинах ДБЭ, полученных во время роста CoFeB на MgO(001), также была выявлена сверхструктура типа $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45$, возникающая в случае оптимальных условий роста, в частности, при исходно очень гладкой поверхности подложки. Эта сверхструктура, отмеченная синими прямоугольниками на картинах ДБЭ (рисунок 5.3), представляет собой семейство тяжей, расположенных на половинных порядках между основными тяжями на картине пространственного сечения обратной решетки, перпендикулярного оси $[1\bar{1}0]$ CoFeB (рисунок 5.3

(а)), а также представляет собой слабые точечные рефлексы в центрах квадратов на проекции обратной решетки вдоль нормали CoFeV [001] (рисунок 5.3 (б)). Учитывая, что CoFeV имеет ОЦК кристаллическую структуру, образованную чередующимися плоскостями атомов металла (чередование Co и Fe , см. [198]) в направлении [001], можно предположить, что такая сверхструктура может быть сформирована наполовину заполненной верхней металлической плоскостью. Это объяснение кажется довольно простым и понятным, но другие модели (связанные, например, с химическим упорядочением Co и Fe и др.) также не исключены.

Было выявлено, что при использовании высокотемпературного (безотжигового) роста на поверхности CoFeV также можно вырастить верхний эпитаксиальный слой MgO , требуемый в гетероструктурах $\text{MgO}/\text{CoFeV}/\text{MgO}$ с МТП. При этом подтверждена его структурная упорядоченность и показано, что, хотя верхний подслой MgO не находится в прямом контакте с нижним подслоем MgO , оба имеют одинаковую кристаллографическую ориентацию. Это открывает возможность создания не только кристаллических МТП, но и сверхрешеток $[\text{MgO}/\text{CoFeV}] \times N$ высокого кристаллического качества, которые могут иметь необычные магнитные свойства (например [199,200]).

Помимо подложек $\text{MgO}(001)$, в диссертационной работе также использовались подслои $\text{MgO}(111)/\text{GaN}(0001)$ для последующего нанесения CoFeV . Ориентация (001) подложки широко используется в приборах на МТП. Вместе с тем до сих пор было мало информации о слоях CoFeV , выращенных на подложках другой ориентации. Кроме того, интерес представляют магнитные гетероструктуры, полученные на подложке GaN с точки зрения интегрирования различных (полупроводниковых, магнитных и т.д.) материалов на единой полупроводниковой подложке. Для слоя CoFeV , эпитаксиально выращенного на $\text{MgO}/\text{GaN}(0001)$, наблюдались неожиданные эпитаксиальные соотношения. Было подтверждено, что буферный слой MgO на GaN имеет хорошо известные эпитаксиальные соотношения с подложкой: $\text{MgO}(111) \parallel \text{GaN}(0001)$, $\text{MgO}[1\bar{1}0] \parallel \text{GaN}[11\bar{2}0]$, что согласуется с результатами [201]. При этом, как видно из рисунка 5.4, картины ДБЭ слоя CoFeV , нанесенного на сформированную таким образом подложку, имеют достаточно сложный вид как в профильной, так и в горизонтальной проекциях. Сравнение модельных обратных решеток (обозначено кружками на рисунке) позволило объяснить наблюдаемую картину ДБЭ для решетки CoFeV с ориентацией оси [110] перпендикулярно поверхности роста. Из-за симметрии C_{3v} поверхности подслоя $\text{MgO}(111)$, существует три равновероятных структурных домена CoFeV , повернутые на 120° по отношению друг к другу вокруг нормали к поверхности. Сравнивая горизонтальные проекции обратных решеток MgO и

CoFeB, представленные на рисунке 5.4, для этих доменов можно вывести следующие эпитаксиальные соотношения в плоскости роста: CoFeB [001] || MgO $\langle \bar{1}10 \rangle$. Эта довольно необычная ориентация кристаллической решетки слоя MgO, вероятно, связана с разумным согласованием между периодичностью атомов в MgO вдоль направления [110] ($a_{\text{MgO}}/\sqrt{2} = 4.212 \text{ \AA} / \sqrt{2} = 2.98 \text{ \AA}$) и периодичностью атомов в CoFeB в направлении [100] ($a = 2.87 \text{ \AA}$). В перпендикулярном направлении три ряда атомов в CoFeB примерно соответствуют двум рядам атомов в MgO (см. схему в правой части рисунка 5.4). Таким образом, в системе CoFeB/MgO(111) наблюдался трехдоменный рост с нетривиальными эпитаксиальными соотношениями: CoFeB [110] || MgO [111], CoFeB [001] || MgO $\langle \bar{1}10 \rangle$.

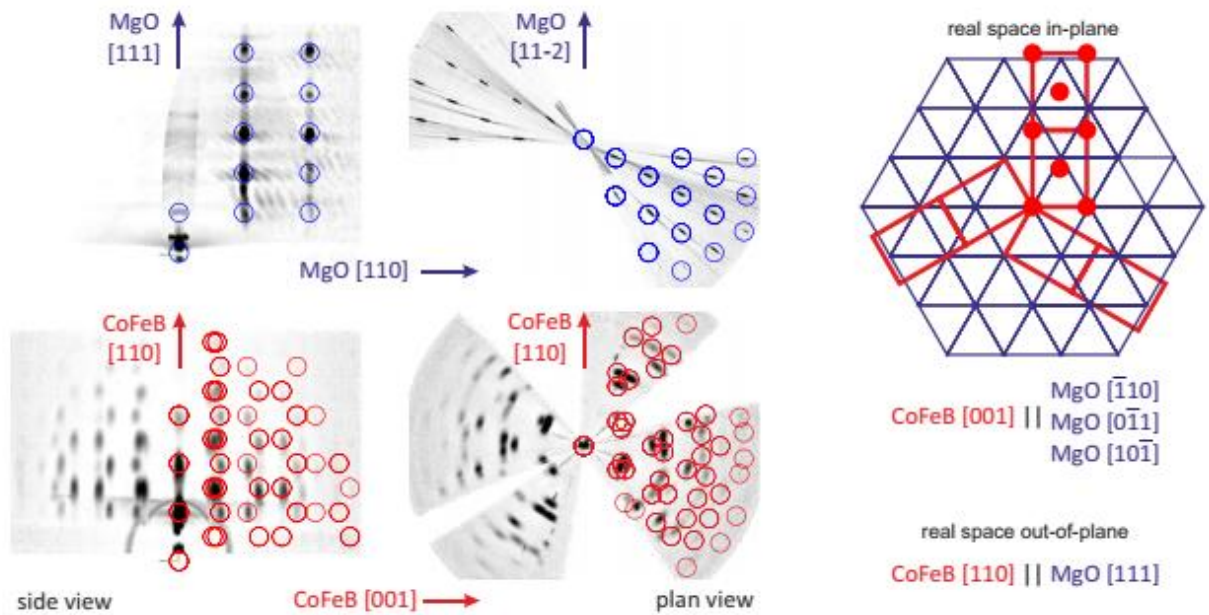


Рис. 5.4. Результаты 3D-картографирования обратного пространства с помощью ДБЭ для буферного слоя MgO(111)/GaN(0001) (верхняя часть рисунка) и слоя CoFeB(110)/MgO(111) (нижняя часть рисунка). Кружками обозначены наложенные модельные рефлексы. Справа – пояснение эпитаксиальных соотношений на интерфейсе CoFeB(110)/MgO(001).

5.1.2. Магнитные свойства системы CoFeB/MgO(001)

Магнитные свойства гетероструктур CoFeB/MgO(001) изучались при комнатной температуре путем измерения кривых намагничивания методом вибрационной магнитометрии. Также были проведены измерения ФМР и МОЭК. Экспериментальные данные, представленные

ниже, относятся к типичному образцу CoFeB/MgO(001) с толщиной ферромагнитного слоя 20 нм, выращенному при температуре 400°C. Другие образцы с той же толщиной пленки, полученной при сходных условиях роста, показали схожие результаты.

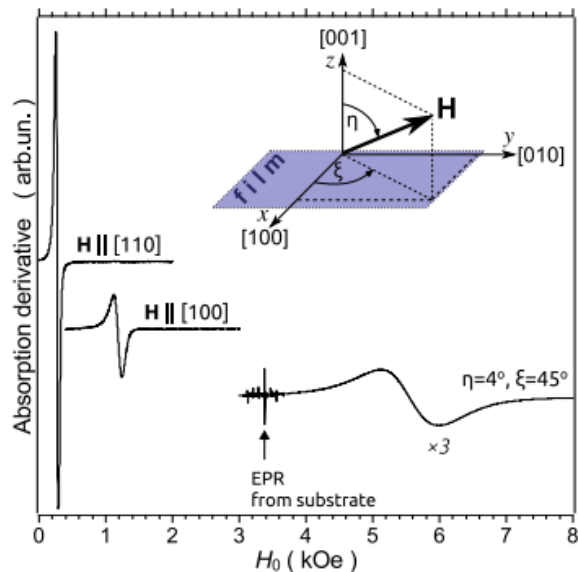


Рис. 5.5. Спектры ФМР ($\nu_0 = 9.33$ ГГц) для трех ориентаций сканирующего магнитного поля: $\mathbf{H} \parallel [110]$, $\mathbf{H} \parallel [100]$ и \mathbf{H} близкого к $[001]$ (последний спектр $\times 3$). На вставке – пояснение геометрии эксперимента, η – полярный, ξ – азимутальный углы в координатной системе кристаллической решетки CoFeB.

Спектры ФМР и их угловые зависимости были измерены на фиксированной частоте $\nu_0 = 9.33$ ГГц, при этом осуществлялось сканирование по амплитуде H_0 магнитного поля \mathbf{H} , приложенного в выбранном направлении. В силу того, что использовалась дифференциальная методика регистрации спектров, а также из-за малой (~ 1 Э) модуляции H_0 , измерялись спектры производной поглощения dA/dH_0 в зависимости от H_0 . Из рисунка 5.5 видно, что и резонансное поле H_{res} , и ширина линии ΔH существенно зависят от ориентации магнитного поля относительно кристаллографических осей CoFeB. Наиболее узкая линия ($\Delta H = 35$ Э) наблюдается, когда \mathbf{H} лежит в плоскости пленки, параллельной направлению $[110]$. Сопоставимые значения \mathbf{H} наблюдались и в других известных случаях роста CoFeB, см. [202, 203].

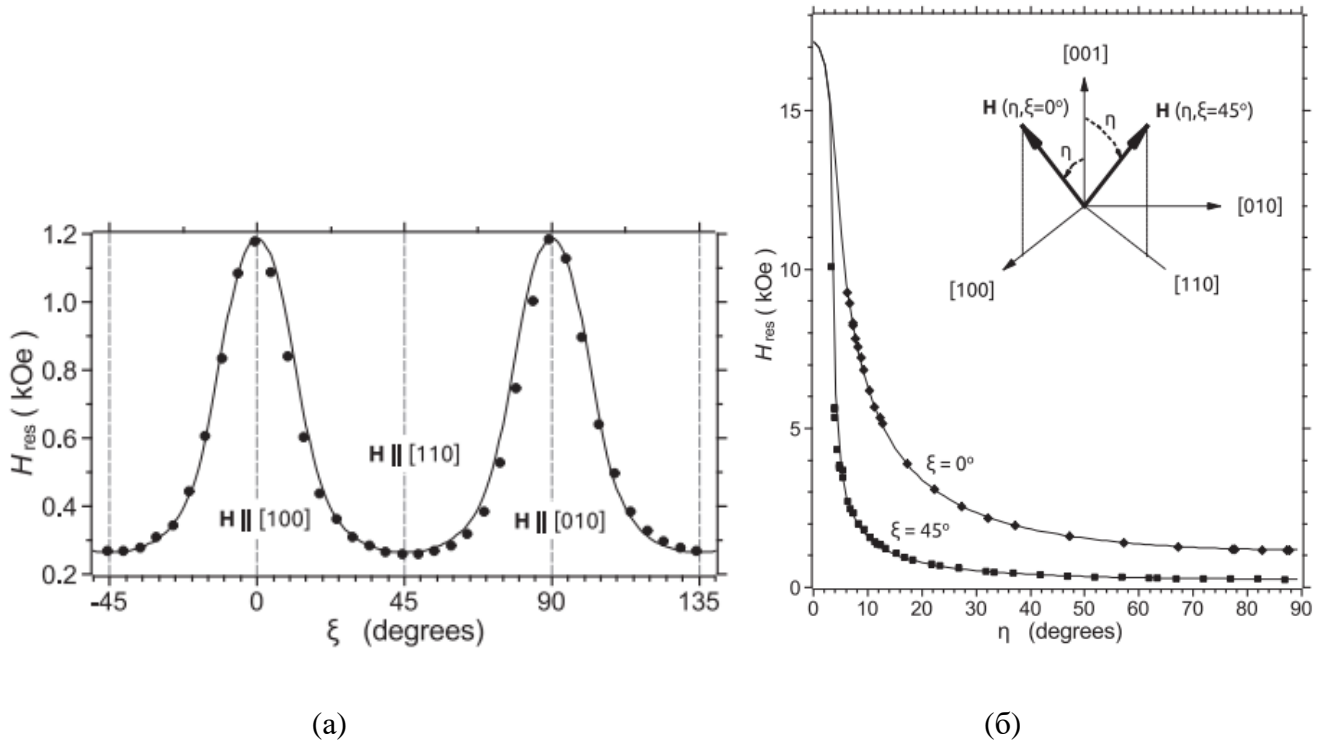


Рис. 5.6. (а) - угловая зависимость $H_{\text{res}}(\xi)$ ФМР в плоскости пленки ($\eta = 90^\circ$), точкам соответствуют экспериментальные данные. (б) - угловая зависимость $H_{\text{res}}(\eta)$ вне плоскости пленки: ромбам соответствует $\xi = 0^\circ$, т.е. поворот поля \mathbf{H} от $[001]$ до $[100]$ в плоскости (010) ; квадратам соответствует $\xi = 45^\circ$, т.е. поворот поля от $[001]$ до $[110]$ в плоскости (110) , экспериментальные данные. Сплошные кривые – результат моделирования. На вставке – пояснение схемы эксперимента.

Угловые зависимости резонансных полей $H_{\text{res}}(\eta, \xi)$ измерялись (рисунок 5.6) в трех плоскостях, в которых один из углов изменялся, а другой оставался постоянным (см. вставку в рисунок 5.6 (б)). Угловая зависимость в одной из плоскостей (рисунок 5.6 (а)) отчетливо проявляет симметрию 4-го порядка, или, другими словами, двухосную магнитную анизотропию без какой-либо примеси одноосной магнитной анизотропии в плоскости. Это является принципиальным отличием от случая пленок CoFeB , полученных ранее в работе [203] с применением термического отжига, при котором наблюдалась одноосная магнитная анизотропия в плоскости.

Способ подгонки и интерполяции экспериментальных угловых зависимостей ФМР путем минимизации плотности энергии намагничивания описан в рамках стандартного

феноменологического подхода, где магнитная часть плотности энергии намагничивания принимается в виде формулы (в системе СГС)

$$\varepsilon = -\vec{H} \cdot \vec{M} + \frac{4\pi M_z^2}{2} + \frac{K_{c1}}{M_s^4} (M_x^2 M_y^2 + M_y^2 M_z^2 + M_z^2 M_x^2) - \frac{K_{u1} M_z^2}{M_s^2} \quad (5.1),$$

где четыре члена представляют собой, соответственно: зеемановскую энергию; энергию размагничивания, связанную с форм-фактором образца; энергию, связанную с кубической анизотропией в связи с кубической кристаллической структурой CoFeB (и NiFe₂O₄ в Гл. 6); и энергию одноосной анизотропии в направлении нормали к плоскости пленки. Последний член может возникать из-за магнитной анизотропии поверхности или границы раздела, что, в свою очередь, связано с рассогласованием постоянных решетки слоя и подложки, или же в силу перекрытия орбиталей O-p_z и d_z²-орбиталями переходных металлов. Будучи зависимой от **H** и вектора намагниченности **M**, величина ε зависит от трех параметров: намагниченности насыщения M_s , константы кубической анизотропии K_{c1} , и константы одноосной анизотропии K_{u1} . в процедуре расчета велся поиск равновесных значений углов θ и ϕ путем минимизации $\varepsilon(\theta, \phi)$. Из этих данных можно вычислить значения магнитных параметров системы $4\pi M_{\text{eff}}$ и k_{c1} , где $4\pi M_{\text{eff}} = 4\pi M_s - 2K_{u1}/M_s$ и $k_{c1} = K_{c1}/M_s$. Сплошные линии, аппроксимирующие экспериментальную зависимость на рисунке 5.6, были построены исходя из расчетов с численной минимизацией при каждом значении H_0 и численном нахождении корня. Поскольку ограничения спектрометра не позволяли проводить измерения выше 10 кЭ, в эксперименте не удалось получить H_{001} , что оставляло всего два уравнения на три параметра. Однако если взять $g = 2.1$ в качестве разумного предположения (см. [204]), то два других параметра могут быть рассчитаны в рамках описываемого подхода: $4\pi M_{\text{eff}} = 13.5$ кГс, $k_{c1} = 0.24$ кГс. Из рисунка 5.6 видно, что при этих значениях параметров расчетные угловые зависимости ФМР хорошо согласуются с экспериментом.

Кривые намагничивания, измеренные с помощью методики вибрационной магнитометрии с магнитным полем **H** || [110] в плоскости пленки, имеют форму квадратных петель гистерезиса (рисунок 5.7 (а)) с резким скачком намагниченности, происходящим при $H_c \approx \pm 50$ Э. Такое поведение характерно для переключения намагниченности, связанного с зарождением доменов с противоположно направленной намагниченностью и последующим движением доменных стенок. При этом существенно меняется форма петли гистерезиса, особенно при вращении **H** в плоскости пленки в направлении от легкой оси [110]. Аналогично поведению ФМР, кривые качественно

повторяются с периодичностью 90° , интересным фактом является появление антисимметричных «плеч» (рисунок 5.7 (б), красная кривая) в направлениях \mathbf{H} , близких к $[100]$ и $[010]$.

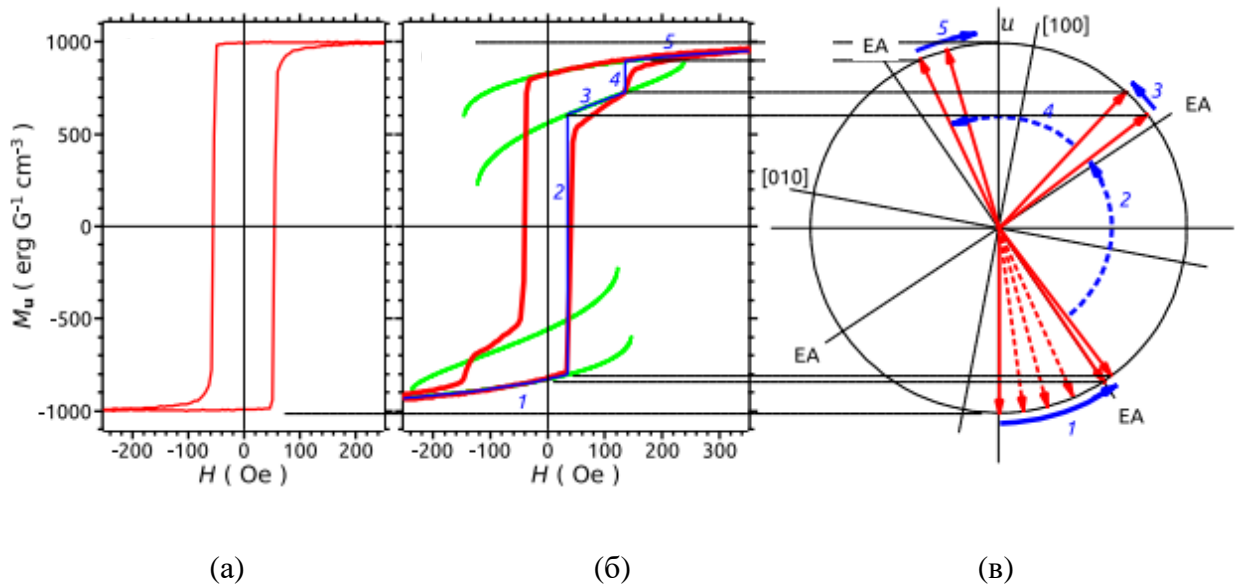


Рис. 5.7. Кривые намагничивания для \mathbf{H} в плоскости пленки. (а): $\zeta = 45^\circ$, $\mathbf{H} \parallel [110]$ (легкая ось); (б): $\zeta \approx 11^\circ$. Зелеными кривыми обозначены зависимости $M_u(H)$, т.е. проекции \mathbf{M} на \mathbf{H} . Синяя кривая на (б) – схематическое приближение прыжков \mathbf{M} . (в) – схема, поясняющее вращение \mathbf{M} .

Из уравнения для магнитной энергии следует, что возникновение таких «плеч» может быть связано с двухступенчатым переворотом намагниченности. За увеличением магнитного поля от большого отрицательного значения $H \sim -300$ Э до положительного значения $H \sim 40$ Э, следует вращение намагниченности (участок кривой 1 на рисунках 5.7 (б) и (в)). На первом шаге скачок намагниченности при $H \sim 40$ Э соответствует переходу в метастабильное состояние (участок кривой 2 на рисунках 5.7 (б) и (в)), который при этом значении поля имеет почти ту же энергию, что и стабильное состояние. Скачок, наиболее вероятно, происходит через зарождение доменной стенки и ее движение. После прыжка ориентация намагниченности почти перпендикулярна таковой непосредственно перед прыжком (участок кривой 3 на рисунках 5.7 (б) и (в)). При значении $H \sim 120$ Э происходит второй скачок, что соответствует переходу в устойчивое состояние (участок кривой 4). После второго скачка увеличение магнитного поля приводит к вращению намагниченности к направлению магнитного поля. На противоположной ветви петли гистерезиса скачки происходят при $H \sim -40$ Э и $H \sim -120$ Э, соответственно. Теоретически

рассчитанные кривые на рисунке 5.7 (б) были получены для параметров $4\pi M_s = 12.6$ кГс, $k_{c1} = 0.24$ кГс, где значение k_{c1} было рассчитано из угловой зависимости ФМР (см. выше), а значение M_s взято из измеренной намагниченности насыщения, измеренной в полярном МОЭК (рисунок 5.8, обсуждается ниже). После чего было рассчитано значение константы кубической магнитной анизотропии: $K_{c1} = k_{c1}/M_s = 2.4 \times 10^5$ эрг \cdot см $^{-3}$, что близко к наблюдаемому, например, в эпитаксиальных наноструктурах $Fe_xCo_{1-x}(001)/ZnSe/GaAs$, см. [205]. Разница между значениями $4\pi M_s$ и $4\pi M_{eff}$ соответствует наличию одноосной анизотропии $2K_{u1}/M_s = 4\pi M_s - 4\pi M_{eff} \approx -0.9$ кГс, что связано с наличием границы раздела и/или поверхности пленки. С другой стороны, эта разница относительно невелика (7%), отличается от образца к образцу и может быть результатом возможных ошибок в оценках объема пленки. Следует отметить, что аналогичное поведение петель гистерезиса ранее наблюдались и интерпретировались [206] в похожих объектах $Fe/MgO(001)$.

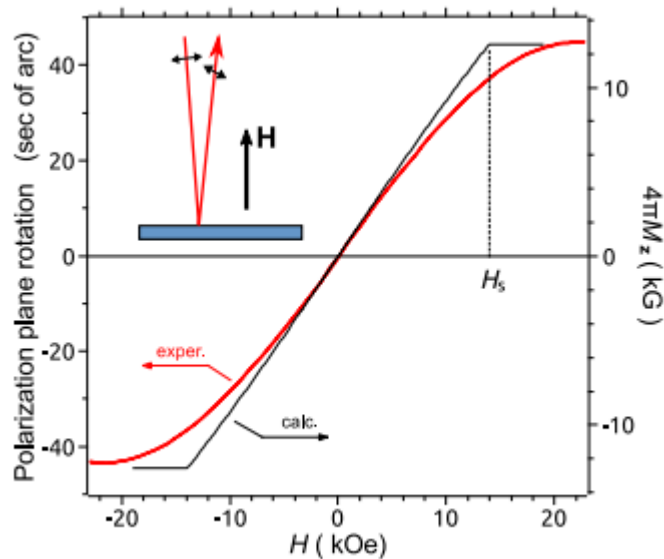


Рис. 5.8. Вращение плоскости поляризации полярного МОЭК ([001] перпендикулярно плоскости образца). Красная кривая – экспериментальные данные, черная кривая – расчетная (исходя из полученных параметров $4\pi M_s = 12.6$ кГс, $k_{c1} = 0.24$ кГс).

Зависимость полярного МОЭК ($\lambda = 530$ нм), с вычетом линейного по H вклада эффекта Фарадея, связанного с подложкой, – обратимая, без признаков гистерезиса (рисунок 5.8, красная кривая). Это указывает на то, что в отсутствие магнитного поля намагниченность M лежит в плоскости пленки, и магнитное поле, направленное вне плоскости, индуцирует поворот намагниченности также вне плоскости. Кривые намагничивания, измеренные с помощью

полярного МОЭК, аналогичны по форме кривым, полученным в слоях CoFeB с помощью методики ВМ (см. например, [207]). Насыщение намагниченности в тонких пленках должно происходить при $H_s = 4\pi M_s - H_a$, где H_a — поле анизотропии, которое может вызывать плоскостную ($H_a < 0$) или внеплоскостную ($H_a > 0$) ориентацию намагниченности в дополнение к полю размагничивания $4\pi M_s$, которое, в свою очередь, стимулирует ориентацию \mathbf{M} в плоскости за счет форм-фактора. В идеале зависимость должна иметь вид ломаной линии (рисунок 5.8, черная кривая) с резким изломом в H_s . На деле же зависимость существенно сглажена, что может быть вызвано небольшим отклонением приложенного поля от нормали к плоскости пленки или неоднородностью в образце.

Наличие двухосной магнитной анизотропии в плоскости также подтверждается магнитооптическими петлями гистерезиса, измеренными с помощью меридианального МОЭК. Форма петли гистерезиса в этом случае сильно зависит от ориентации магнитного поля относительно кристаллографических осей. Для ориентации магнитного поля вдоль оси [110], т.е. оси легкого намагничивания, петли гистерезиса (рисунок 5.9 (а), черная кривая) имеют квадратную форму и антисимметричны в координатах (H, χ) , где χ — угол, характеризующий эллиптичность отраженного света. Видно, что зависимость $\chi(H)$ имеет вид константы, за исключением точек $H = \pm H_c$, где имеются скачки намагниченности и $\chi(H)$ изменяется существенно. Для других азимутальных направлений магнитного поля (красная и синяя кривые), везде, кроме точек $H = \pm H_c$, зависимость $\chi(H)$ имеет наклоны, связанные с вращением намагниченности. Форма этих наклонов зависит от угла ψ между магнитным полем и осью легкого намагничивания, и имеет периодичность 90° .

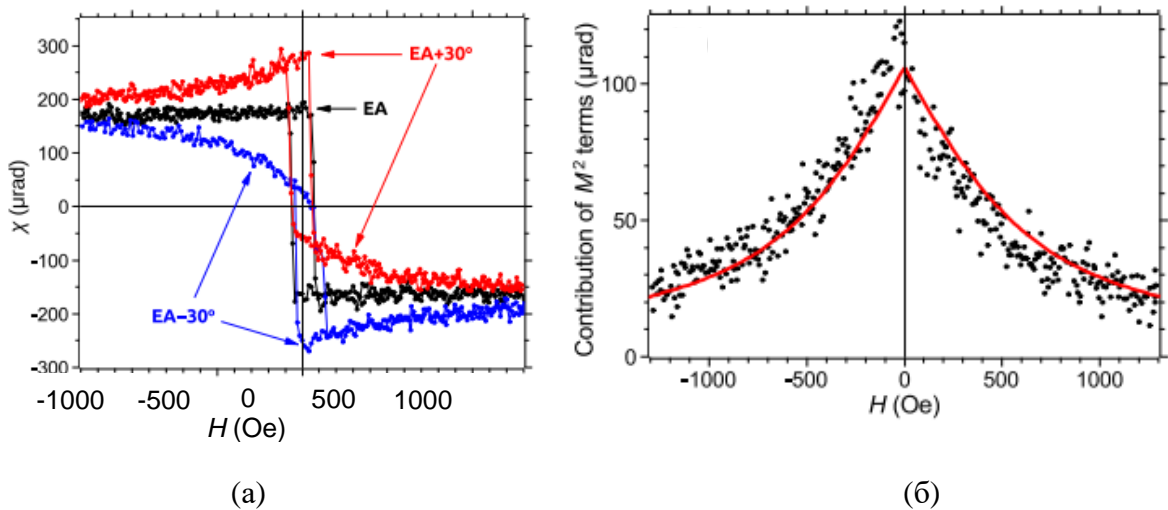


Рис. 5.9. (а) - полевая зависимость угла χ , характеризующего эллиптичность света, отраженного от поверхности CoFeB в геометрии меридианального МОЭК для ориентации магнитного поля вдоль легкой оси (EA), и при углах $\psi = 30^\circ$ т.е. для EA + 30°, и $\psi = -30^\circ$, т.е. для EA-30°. (б) – Полуразность петель гистерезиса $\Delta\chi(H)$ (точки) и их усредненное значение (сплошная линия).

Аналогичное поведение кривых меридианального МОЭК наблюдалось ранее (см. [208]) в гетероструктурах Fe/Cr/GaAs(001) и объяснялось проявлением квадратичных по намагниченности слагаемых, пропорциональных произведению $M_u M_v$ (см. [209]), где M_u — проекция \mathbf{M} на направление \mathbf{H} , M_v – перпендикуляр к ней в плоскости пленки (см. вставку в рисунок 5.6 (б)). На оптических частотах члены тензора диэлектрической проницаемости - квадратичные по компонентам намагниченности, что приводит к изменению оптической индикатрисы магнитного слоя, которая зависит от ориентации намагниченности в плоскости, и влияет на форму МОЭК. Вклад квадратичных по намагниченности членов $\Delta\chi(H)$ можно связать с произведением $M_u(H)M_v(H)$ согласно [209]:

$$\Delta\chi(H) = \left| \frac{\chi(H,+\psi) - \chi(H,-\psi)}{2} \right| \propto |M_u(H)M_v(H)| \quad (5.1).$$

Его можно получить экспериментально [207], вычислив разность зависимостей магнитного поля меридианального МОЭК для двух ориентаций магнитного поля, под углами $+\psi$ и $-\psi$ относительно оси легкого намагничивания (точки на рисунке 5.9 (б)).

5.2. Структурное упорядочение в системах 3d-металл / оксид железа

Часто бывает так, что внешний слой материала изменяется в процессе его получения, например, в результате окислительно-восстановительных реакций. Во многих случаях окисление/восстановление происходит при эпитаксиальном соединении переходных металлов с монооксидами, например Fe/CoO, когда на межфазных границах образуются субмонослойные количества оксида железа, как было описано во Введении. Эти системы уже широко изучены благодаря интересу к эффекту обменного смещения, возникающему из-за магнитных эффектов близости на границе раздела ферромагнетик/антиферромагнетик. Модифицированная атомная структура на границе раздела существенно влияет на магнитное поведение этих систем, т.к. окислительно-восстановительные процессы изменяют магнитные свойства компонентов. Модель, описывающая систему, похожую на одну из описываемых ниже систем (а именно, CoFeB/Fe₃O₄),

описана в работе [85]. В этой модели изучалось расположение атомов Co на поверхности Fe_3O_4 (001) при выращивании тонких пленок Co.

В данном пункте проведено систематическое исследование эффектов окисления/восстановления на интерфейсе, происходящих в ряде гетероэпитаксиальных систем, состоящих из ферромагнитных 3d-металлов (Co, Fe и Ni) и магнитоупорядоченных оксидов Fe_3O_4 , и семейства Fe_2O_3 . В частности, продемонстрировано, что при проектировании наногетероструктур на основе подобных систем необходимо учитывать образование монооксида антиферромагнитного металла на границе раздела.

5.2.1. Структурные исследования эпитаксиальной границы раздела системы $\text{CoFeV}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (001)

Пленки Fe_3O_4 были выращены на подложках MgO при температуре 400°C методом лазерной МЛЭ из стехиометрической мишени Fe_2O_3 при давлении азота 0.1 мбар. Более традиционный способ выращивания Fe_2O_3 в атмосфере кислорода на подложках MgO (001), см. [210], приводит к росту фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, изоструктурной Fe_3O_4 . Возможная роль азота в смещении стехиометрия Fe:O от 2:3 до 3:4 может быть связана с дефицитом кислорода, возникающим в результате химической реакции между ионами кислорода и азота в плазменной факеле, генерируемом взаимодействием лазерного импульса с мишенью. Слои CoFeV толщиной 1–20 нм были выращены при температурах $400\text{--}500^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона при давлении 2.5×10^{-3} мбар. Слои оксидов железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (111), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (0001) и Fe_3O_4 (111) выращивались на подложке GaN (0001) при режимах роста, описанных в [211]. Кобальт и никель наносились как в кислороде, так и в аргоне, а также в сверхвысоком вакууме.

Результаты трехмерного картографирования картин ДБЭ, снятых в процессе структурных изменений, происходивших во время осаждения CoFeV на поверхность Fe_3O_4 (001), представлены на рисунке 5.10 в виде трех взаимно ортогональных видов в обратном пространстве: горизонтальной проекции вдоль нормали к поверхности Fe_3O_4 [001], и двух профильных сечений, перпендикулярных направлениям Fe_3O_4 [010] и Fe_3O_4 [110]. Следует помнить, что горизонтальная проекция строится путем проецирования всего измеренного объема обратной решетки, в то время как профильные сечения представляют собой поперечные сечения в обратном пространстве. В процессе нанесения CoFeV было выявлено формирование переходного слоя на интерфейсе

CoFeV/Fe₃O₄. Картины обратного пространства, представленные на рисунке 5.10, показывают три отчетливо различающиеся стадии роста: исходная поверхность Fe₃O₄, стадия «переходного слоя», наблюдаемая при нанесении примерно 0.7 нм CoFeV (будет детально обсуждаться ниже), и стадия «объемного CoFeV», наблюдаемая после осаждения около 1 нм CoFeV.

При выращивании Fe₃O₄ на поверхности MgO(001), первый наследует ориентацию кристаллической решетки подложки. Направления основных кристаллографических осей Fe₃O₄ совпадают с таковыми для MgO: Fe₃O₄ (001) || MgO (001), Fe₃O₄ [100] || MgO [100]. Как видно из рисунка 5.10 (а), дифракционные рефлексы (001) Fe₃O₄ выстраиваются вдоль сетки тех тяжей (*HKL*), для которых выполняется условие $H + K = 2n$. Как уже ранее наблюдалось для поверхности Fe₃O₄/MgO (001), см. [212], в рассматриваемом случае также наблюдается реконструкция поверхности (обозначена на вставке в рисунок 5.10 (а)), вызывающая появление слабых рефлексов на тяжах (*HKL*), для которых значение суммы $H + K$ нечетное. Модуляция интенсивности вдоль тяжей на профильных проекциях выражена слабо, что говорит о достаточной гладкости поверхности.

При нанесении CoFeV на начальных этапах реконструкция поверхности исчезает вместе с половиной тяжей Fe₃O₄ (001) (рисунок 5.10 (б)). Несмотря на то, что на профильных проекциях рефлексы достаточно вытянуты, максимумы интенсивности этих рефлексов хорошо соответствуют обратной решетке каменной соли монооксидов CoO или FeO (пространственная группа Fm3m), ориентированной осью [001] перпендикулярно поверхности роста, и осью [100] параллельно направлению [100] Fe₃O₄. В пределах точности ДБЭ можно утверждать, что прореагировавший слой MeO является псевдоморфным нижележащему слою Fe₃O₄, так как положения тяжей совпадают для обоих слоев. Таким образом, в результате химической реакции на интерфейсе образуется переходный слой MeO. Этот слой, вероятно, слегка деформирован за счет растяжения, так как постоянные решетки как CoO (4.2615 Å), так и FeO (4.33 Å) несколько больше, чем половина постоянной решетки Fe₃O₄ ($8.39 \text{ \AA} / 2 = 4.2 \text{ \AA}$). В данном случае MeO обозначает смешанный оксид Fe_xCo_{1-x}O.

Дальнейшее нанесение CoFeV поверх монооксида переходного слоя приводит к дальнейшему преобразованию кристаллической структуры. Картины ДБЭ, полученные на этом этапе, соответствуют ОЦК кристаллической структуре, характерной для CoFeV (рисунок 5.10 (в)). Были определены следующие эпитаксиальные соотношения: CoFeV (001) || MeO (001), CoFeV [110] || MeO [010]. Следует отметить, что при повышении температуры роста CoFeV примерно до

500°C наблюдается более сложная картина ДБЭ, поскольку в этом случае, по-видимому, образуется гораздо более толстый слой оксида металла из-за усиления миграции атомов через интерфейс.

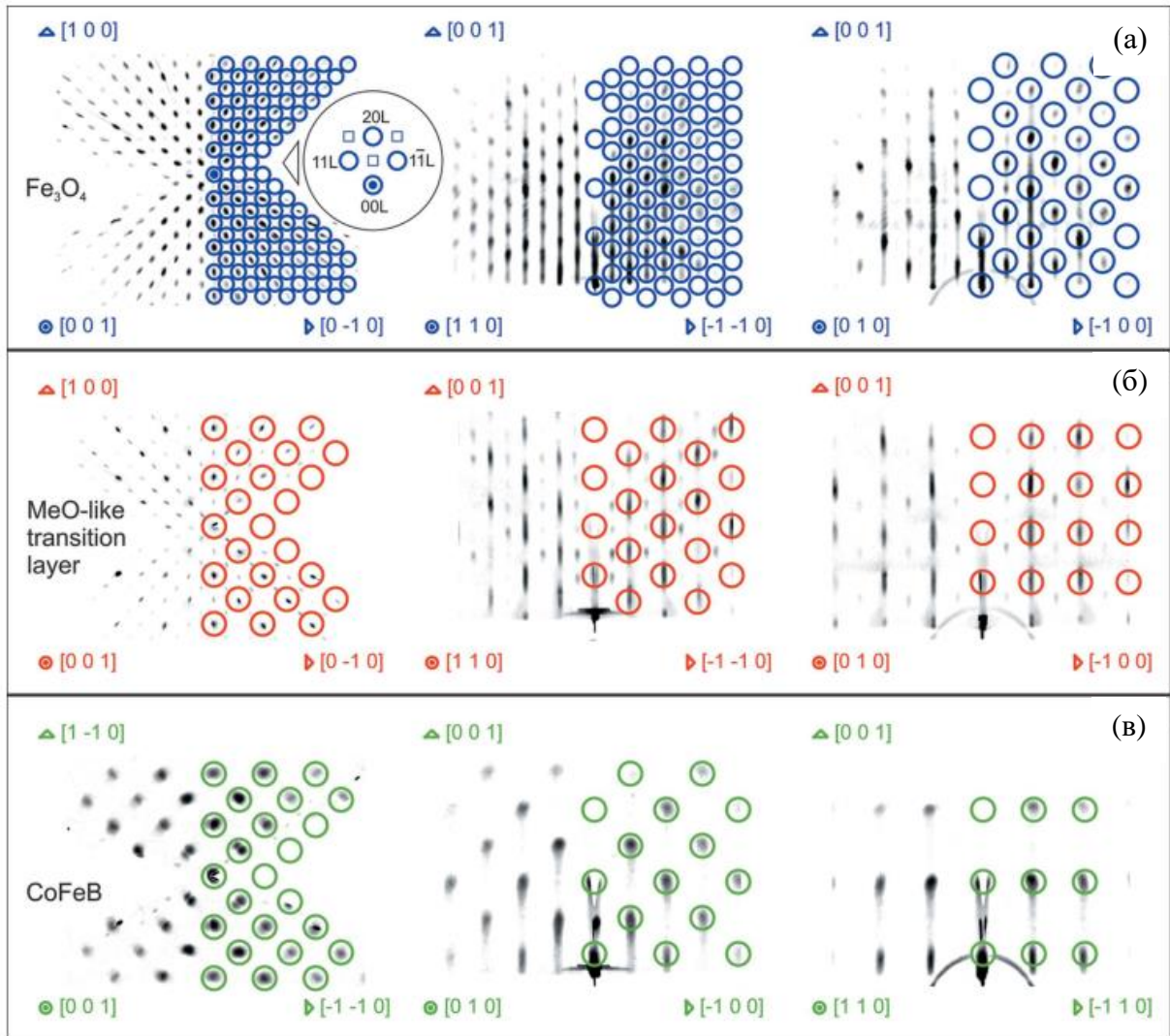


Рис. 5.10. Результаты 3D-картографирования обратного пространства с помощью ДБЭ: (а) – исходная поверхность пленки Fe_3O_4 толщиной 9 нм на MgO , (б) – переходный слой с кристаллической структурой MeO толщиной 0.7 нм, (в) - объемный слой CoFeB толщиной более 1 нм. Кружками обозначены модельные рефлексы. Кристаллографические направления указаны стрелками.

В то время как методика ДБЭ незаменима для мониторинга изменений поверхностной кристаллической структуры непосредственно во время роста материалов, данная методика не может выявить, вызывает ли нанесение верхнего слоя гетероструктур модификацию нижележащего слоя. Для исследования многослойной структуры в ее объеме, было дополнительно проведено трехмерное картографирование картин РДА. Картографирование было проведено для гетероструктуры CoFeV (а точнее MeO) 0.7 нм/Fe₃O₄ 9–10 нм/MgO(001), выращенной при температуре 500°C. Толщина покрытия менее 1 нм CoFeV была выбрана намеренно, чтобы гарантировать, что не начнется зарождение островков чистого металла, и будет исследован только переходный слой MeO. На полученной картине РДА (рисунок 5.11) показаны фрагменты горизонтальных сечений обратной решетки с осью зоны MgO [1 $\bar{1}$ 0]. Для пояснения характера атомного упорядочения в плоскости и вне плоскости, на картине показаны стержень 00L, содержащий зеркальные рефлексы MgO, Fe₃O₄ и MeO (верхняя часть сечения), стержень Fe₃O₄ 11L, содержащий только незеркальные рефлексы Fe₃O₄ (средняя часть сечения), и стержень Fe₃O₄ 22L, содержащий незеркальные рефлексы MgO, Fe₃O₄ и MeO (нижняя часть сечения).

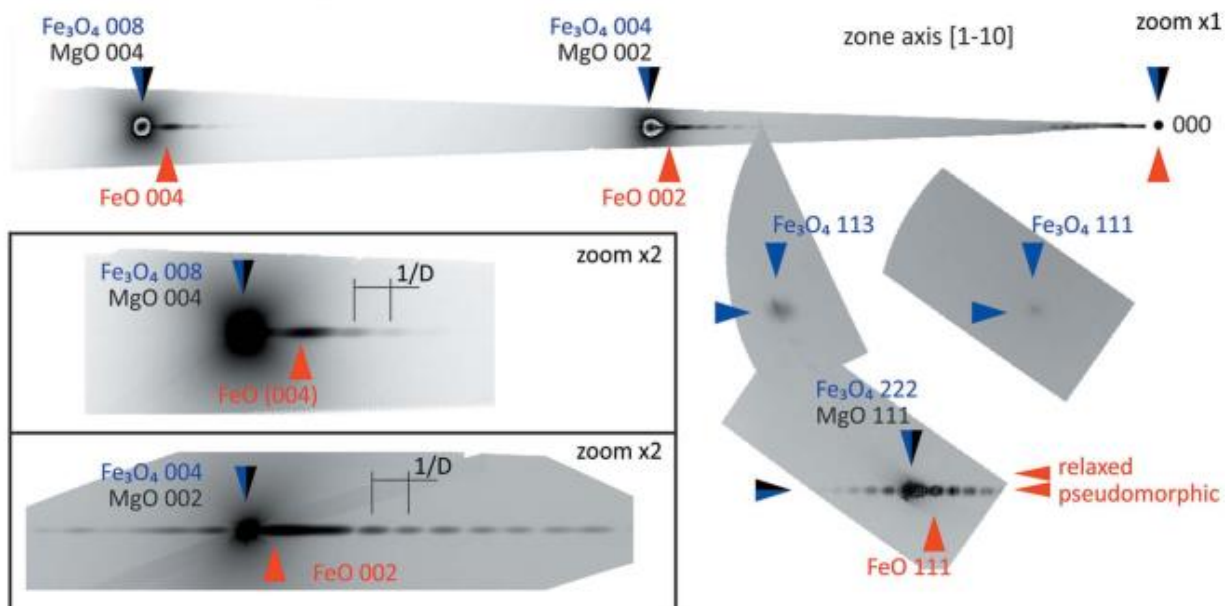


Рис. 5.11. Результаты 3D-картографирования обратного пространства с помощью РДА (ось зоны [1 $\bar{1}$ 0]) для наноструктуры CoFeV 0.7 нм/Fe₃O₄ 9 нм/ MgO(001). Обозначены рефлексы подложки MgO(001), слоя Fe₃O₄(001), и переходного слоя со структурой MeO (Me = Fe, Co). Слой MeO испытывает напряжения растяжения, т.к. является псевдоморфным к MgO. Оценка толщины данного слоя ~10 nm из периода осцилляций Лауэ на стержне усечения кристалла (CTR). На вставке слева – увеличенные в два раза области вокруг рефлексов MgO(002) и MgO(004).

Выраженные рефлексы подложки MgO 002 и MgO 004 перекрываются с предполагаемыми рефлексами Fe₃O₄ (см. вставка в рисунок 5.11), что затрудняет идентификацию последних. Видно, что через рефлексы MgO проходят яркие стержни усечения кристалла (Crystal Truncation Rods, CTRs, имеющие тот же физический смысл, что и тяжи в ДБЭ) с видимыми осцилляциями Лауэ. Максимумы интенсивности CTR сосредоточены в части рефлексов MgO 004 и 008 с малыми значениями q (т.е. близкими к их центрам). Это позволяет индексировать эти CTR как относящиеся к MeO 002 и MeO 004, соответственно. Несмотря на то, что оценить точное соотношение Co:Fe по положению максимума интенсивности достаточно трудно, можно отметить, что этот максимум ближе к FeO ($a = 4.33 \text{ \AA}$), чем к CoO ($a = 4.26 \text{ \AA}$).

Магнетит Fe₃O₄ можно легко отличить от оксидов MgO и MeO, исходя из интенсивности незеркальных рефлексов Fe₃O₄ 113 и 111, присутствующих на рисунке 5.11. Для Fe₃O₄ рефлекс 113 должен быть достаточно сильным – примерно в два раза больше рефлекс 222 и сопоставимой интенсивности с рефлексом 004. Однако на представленных картинах рефлекс 113 чрезвычайно слаб и не демонстрирует ни CTR, ни осцилляций Лауэ. Из этого можно заключить, что яркие рефлексы с осцилляциями Лауэ, наблюдаемые на стержнях Fe₃O₄ 00L и Fe₃O₄ 22L, имеют очень низкий вклад собственно от магнетита. Это утверждение также подтверждается наблюдаемыми положениями рефлексов 111 и 113 Fe₃O₄, которые соответствуют недеформированному Fe₃O₄. В то же время яркие стержни 00L и 22L имеют значительно сдвинутые положения максимумов интенсивности, и больше соответствуют межплоскостному расстоянию MeO (001).

Следует отметить, что осцилляции Лауэ лучше всего видны вокруг рефлекса MeO 002 (вставка в рисунок 5.11). Эти осцилляции имеют период 0.1 nm^{-1} , что приблизительно соответствует оценочной толщине подслоя Fe₃O₄ (9–10 нм). Это означает, что значительное количество Fe₃O₄ претерпело структурную трансформацию при осаждении CoFeB. Удвоенная периодичность решетки Fe₃O₄ по сравнению с MeO при этом утрачивается. Довольно неожиданно, что столь малое количество CoFeB (0.7 нм, с учетом некоторой погрешности в толщине пленки из-за калибровки скорости роста) может инициировать структурную трансформацию в достаточно толстом (9–10 нм) слое Fe₃O₄. Причиной этого как раз и может быть нарушение удвоенной периодичности постоянной решетки монооксида железа при сдвиге стехиометрии во время перехода от Fe₃O₄ к Co_xFe_{1-x}O. Этот сдвиг происходит в результате образования дефектов, вызванных диффузией излишних атомов металла в решетку.

В итоге, с помощью трехмерного картографирования картин РДА показано, что стержни, находящиеся на половинных расстояниях, характерные для Fe_3O_4 , при нанесении CoFeV почти полностью исчезают не только на поверхности (как показано на картинах ДБЭ), но и затрагивают объём пленки.

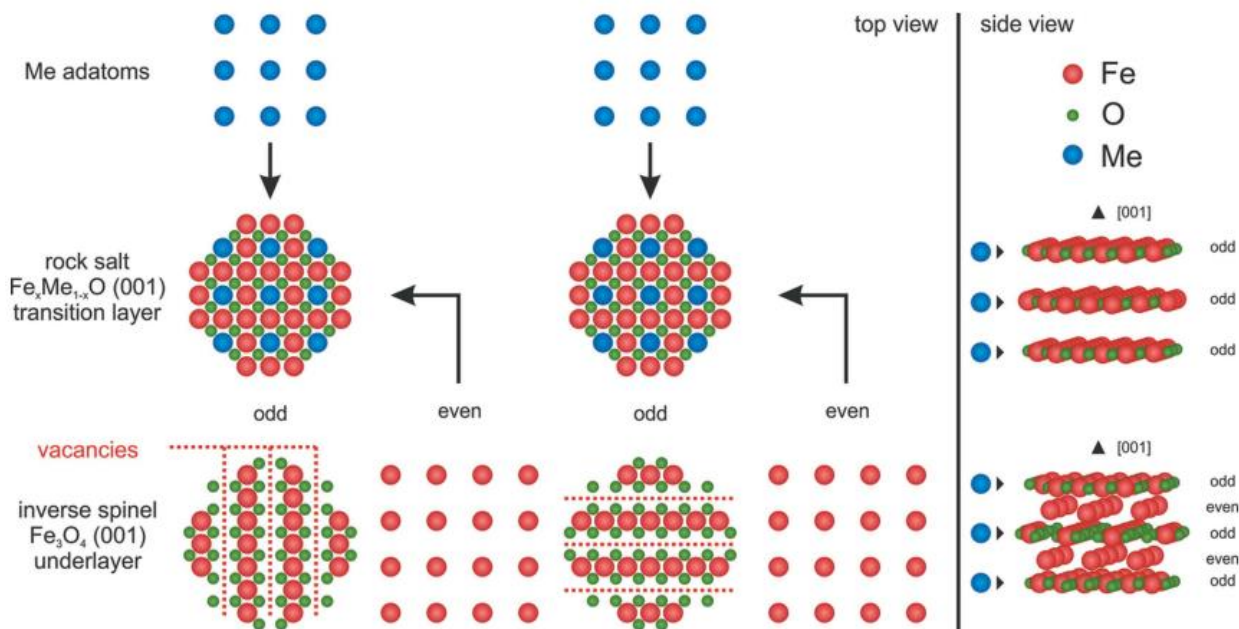


Рис. 5.12. Сравнение кристаллических структур каменной соли MeO ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}$) и обратной шпинели Fe_3O_4 . При заполнении катионных вакансий Fe_3O_4 (001) атомами Me , структура обратной шпинели переходит в структуру каменной соли.

Простая модель, объясняющая трансформацию Fe_3O_4 в MeO на начальном этапе роста, показана схематически на рисунке 5.12. Основная идея заключается в том, что осаждаемые атомы Me , присутствующие в смешанной валентности (как $2+$, так и $3+$ для атомов железа решетки магнетита) окисляются избытком кислорода. Окисление может происходить двумя различными путями: (1) - атомы металла могут проникнуть в решетку Fe_3O_4 и встретиться с атомами кислорода внутри или же (2) - атомы кислорода могут выйти из решетки Fe_3O_4 и встретиться с атомами Me на поверхности. Первый сценарий более вероятен, так как решетка Fe_3O_4 менее плотная по сравнению с решеткой MeO . Трансформация решетки повлечет за собой реконструкцию подрешетки железа без нарушения подрешетки кислорода. Осаждаемые атомы металла должны заполнить вакансии, существующие в каждом втором слое Fe_3O_4 (001) (обозначенном как «нечетный» на рисунке 5.12). Кроме того, атомы железа из «четного» слоя

Fe_3O_4 (001) мигрируют на оставшиеся вакансии в «нечетных» слоях. Расстояние между слоями кислорода будет незначительно увеличиться, с 2.096 до 2.50 Å. Такого рода трансформации могут распространяться далее внутрь слоя Fe_3O_4 . Количество атомарных слоев Fe_3O_4 , трансформируемых в MeO, может зависеть от температуры. Проведенные эксперименты показали, что соответствующая глубина составляет порядка нескольких нанометров при температуре 400°C. После прекращения диффузии Me внутрь решетки Fe_3O_4 верхний слой решетки становится полностью металлическим, принимая ОЦК структуру CoFeB. Дальнейшее осаждение приводит к росту объемного CoFeB (001).

Экспериментально показано, что все три материала CoFeB, MgO и Fe_3O_4 возможно комбинировать в многослойной структуре с очевидными эпитаксиальными соотношениями: ось [001] всех трех материалов всегда перпендикулярна поверхности, а в плоскости роста эпитаксиальные соотношения постоянны во всем наборе. В частности, было показано, что верхний слой MgO, нанесенный поверх гетероструктуры $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}$ (001), полностью соориентирован с нижележащей подложкой MgO. Слой CoFeB, выращенный поверх гетероструктуры MgO/ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}$ (001) имеет такие же эпитаксиальные соотношения, как указано в п. 5.1 для слоев CoFeB, выращенных непосредственно на MgO(001): CoFeB (001) || MgO (001), CoFeB [100] || MgO [110]. Очевидно, что таким образом на основе комбинации этих материалов можно выращивать многослойные структуры, подобные сверхрешеткам. Возможность выращивания многослойных структур с четкими границами раздела подтверждается измерениями морфологии поверхности. Типичная морфология поверхности гетероструктуры CoFeB/MgO/ Fe_3O_4 (001) с покрытием CoFeB толщиной 15 нм показана на рисунке 5.13 (а). Величина шероховатости поверхности составляет менее 2 нм в пределах области 1 мкм², покрытие CoFeB представляет собой равномерную пленку, а не конгломерат отдельных островков.

Следует отметить, что в случае использования буферного слоя MgO между слоями Fe_3O_4 и CoFeB, монооксидный переходный слой при осаждении металла не образуется. Это связано с тем, что MgO является низшей формой оксида (Mg^{2+}), а сродство Mg к кислороду сильнее, чем у железа. Поэтому буфер MgO можно эффективно использовать для предотвращения модификации компонентов CoFeB и оксида железа в многослойных магнитных гетероструктурах.

Полученные результаты для CoFeB не имеют явной зависимости от наличия бора в сплаве и, вероятно, также могут быть распространены на сплавы CoFe, не содержащие бора. Влияние

бора на физические свойства тонких пленок CoFeB до конца не изучены. Технологическая причина изучения CoFeB заключается в том, что по сравнению со сплавом CoFe, примесь бора влияет на магнитные свойства материала, а именно позволяет увеличить поле насыщения, уменьшить коэрцитивную силу и ширину линии ФМР, а также приводит к большему выглаживанию интерфейсов [70, 71].

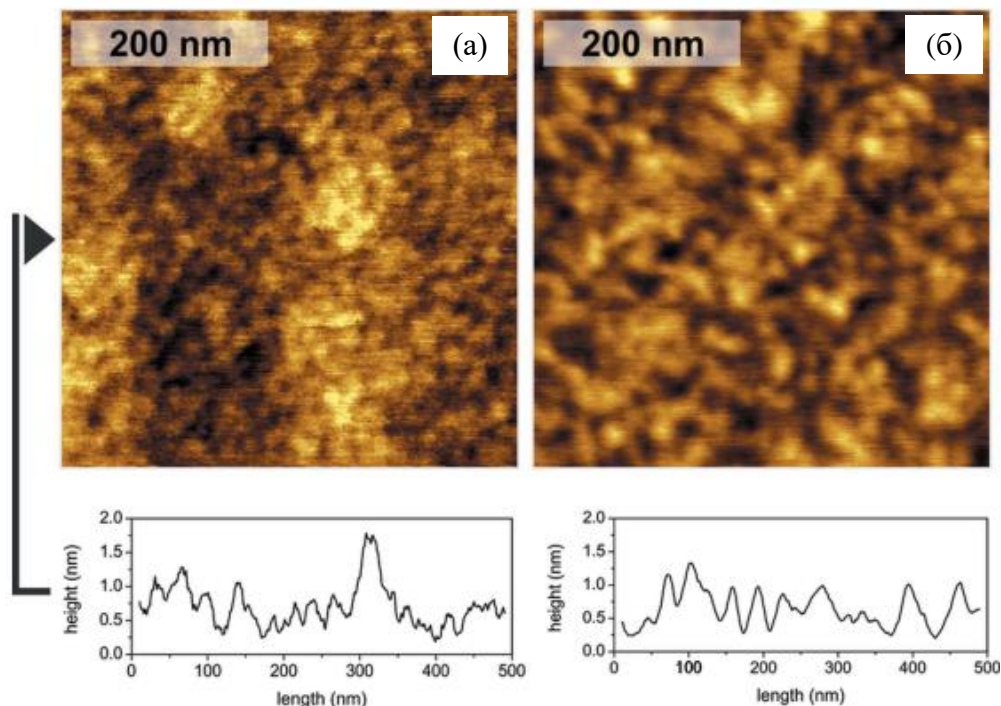


Рис. 5.13. Морфология поверхности наноструктур CoFeB(001) 15 нм /MgO 10 нм/Fe₃O₄ 9 нм/MgO (001) (а), и Ni 5 нм/ γ -Fe₂O₃ (111) 40 нм/GaN (0001) (б). Нижняя часть рисунков – высотные профили.

5.2.2. Структурные исследования эпитаксиальной границы раздела систем на основе металлического Co и Ni на семействе оксидов железа

Чтобы получить более полное представление об эффектах окисления/восстановления, происходящих при эпитаксиальном соединении ферромагнитных 3d-металлов с магнитоупорядоченными оксидами железа, в рамках диссертации, помимо системы CoFeB/Fe₃O₄, также было изучено осаждение Co и Ni на поверхности γ -Fe₂O₃ (111), Fe₃O₄ (111) и α -Fe₂O₃ (0001). Помимо различных величин магнитных моментов и сродства к кислороду (обе эти величины увеличиваются от Ni к Fe), известно, что ферромагнитные металлы Ni, Co и Fe имеют различную

кристаллическую структуру в объемных материалах. При атмосферном давлении решетка Ni имеет ГЦК структуру вплоть до температуры плавления 1728 К, решетка Co имеет ГПУ структуру ниже 698 К и ГЦК структуру выше, а решетка Fe – ОЦК структуру ниже 1185 К и ГЦК структуру выше. Известно, что Fe_3O_4 (111), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (111) и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (0001) состоят из чередующихся гексагональных плоскостей Fe и O с атомами железа только в октаэдрической координации ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) или же как в октаэдрической, так и в тетраэдрической координациях (Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ кристаллизуется в той же кристаллической решетке инвертированной шпинели ($a = 8.330 \text{ \AA}$), что и магнетит Fe_3O_4 и может рассматриваться как полностью окисленный магнетит. При этом в отличие от Fe_3O_4 , октаэдрические узлы в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ заполнены лишь частично, и все атомы железа находятся в состоянии Fe^{3+} . С учетом случайного распределения вакансий Fe в решетке $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{GaN}$, маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеет пространственную группу $\text{Fd}\bar{3}m$, также, как и Fe_3O_4 , что затрудняет использование дифракционных методов для того, чтобы отличить магнетит от маггемита. Типичная карта распределения интенсивности ДБЭ, полученная для слоя Fe_3O_4 (111) или $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (111), показана на рисунке 5.14 (а).

Было установлено, что нанесение Co и Ni на поверхность Fe_3O_4 методом лазерной МЛЭ в атмосфере кислорода приводит к стабильному росту толстых оксидов Co_3O_4 или NiO. Поэтому с целью изучения взаимодействия металлов с поверхностью оксидов нанесение проводилось в нейтральной атмосфере аргона или же в сверхвысоком вакууме, с целью максимально подавить окисление. Показано, что даже в бескислородных условиях на границе раздела формируется тонкий слой MeO, аналогично случаю $\text{CoFeB}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ обсуждавшемуся в п. 5.2.1 выше. Температура роста Co и Ni находилась в диапазоне 100–400°C. При осаждении Co на поверхность оксида железа в интервале температур 100–400°C, картина ДБЭ от оксида железа исчезает после нанесения эквивалентного покрытия (экспозиции) примерно 0.5 нм Co, уступая место картине, характерной для кристаллической решетки каменной соли MeO, что напоминает случай, описанный в п. 5.2.2. На рисунке 5.14 (а) и (б) показано, как это происходит при температуре 400°C в случае, когда основной поверхностью является Fe_3O_4 (или $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, не отличимый от Fe_3O_4 по картинам ДБЭ). Каждый второй ряд рефлексов (отмечен красными крестиками на рисунке 5.14 (а)) исчезает. Индексация рефлексов полученной итоговой картины ДБЭ (рисунок 5.14 (б)) позволяет сделать вывод, что ось [111] слоя MeO ориентирована перпендикулярно поверхности, а направление $[\bar{1}\bar{1}0]$ в плоскости роста сонаправлено этому же направлению в слое Fe_3O_4 или $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

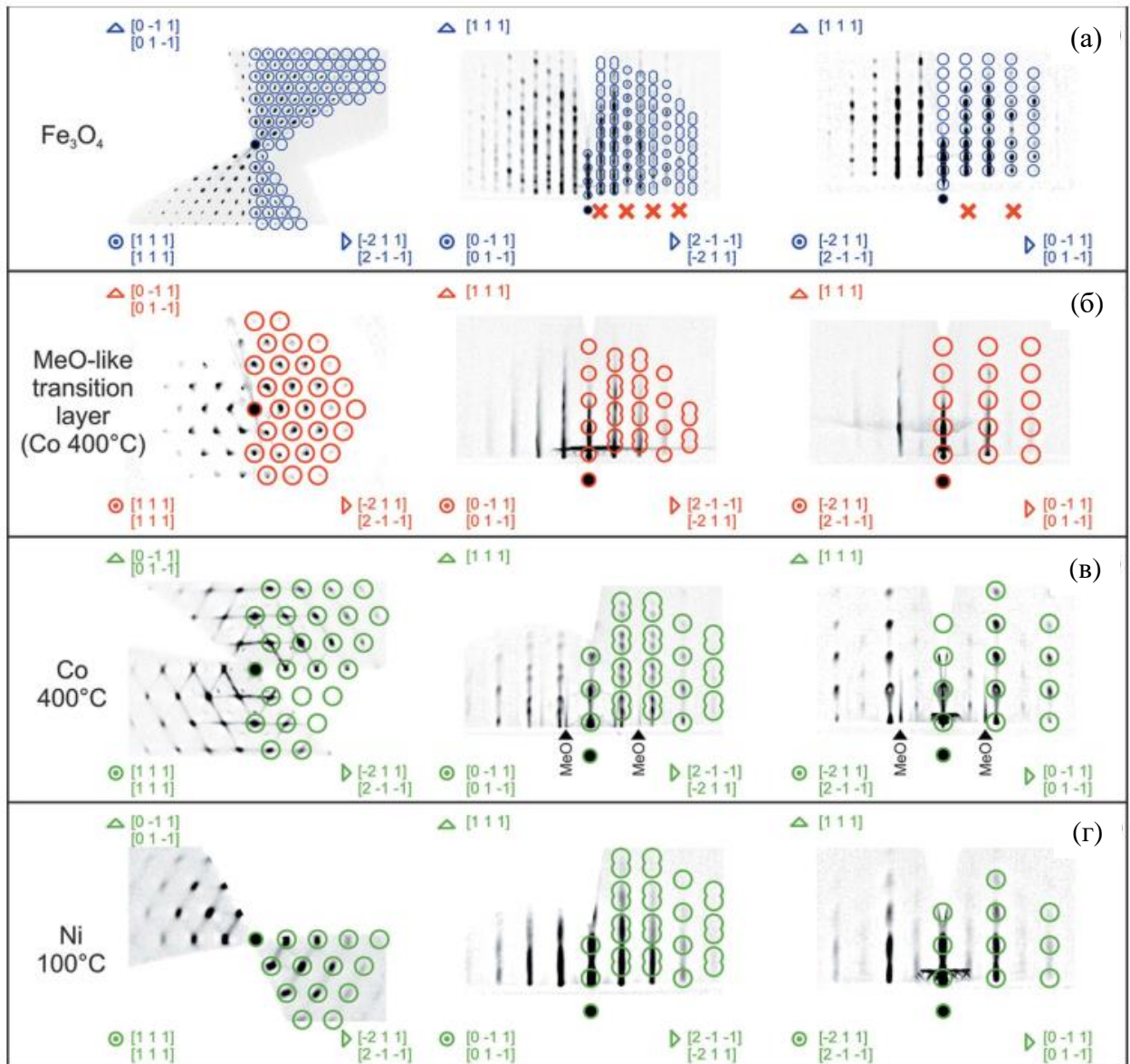


Рис. 5.14. Результаты 3D-картографирования обратного пространства с помощью ДБЭ: (а) - слой $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ толщиной 40 нм (или не отличимый по ДБЭ слой $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), (б) – переходный слой с кристаллической структурой MeO толщиной 0.5 нм при нанесении Co на $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, (в) - объемный слой Co толщиной 10 нм, (г) - объемный слой Ni толщиной 10 нм. Кружками обозначены модельные рефлексы. Кристаллографические направления указаны стрелками.

Рефлексы MeO значительно вытянуты, что указывает на то, что поверхность образцов на этой стадии роста достаточно гладкая. В силу достаточно небольшой разницы в постоянных решетки FeO и CoO, нельзя отличить, соответствуют ли наблюдаемые тяжи оксиду FeO, CoO или их смеси. Последняя является результатом проникновения Co в слой оксида железа. В случае,

когда покрытие Co превышает 1 нм, кристаллическая структура меняется на ГЦК структуру, характерную для металлического кобальта, ориентированную осью Co $[111]$ вдоль нормали $[111]$ к поверхности $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Определены эпитаксиальные соотношения в плоскости роста: Co $[1\bar{1}0] \parallel [\bar{1}10] \text{Fe}_3\text{O}_4$ ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Поскольку исходная поверхность GaN (0001) имеет симметрию C_6 , слои $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(111)$ растут с образованием двух возможных вариантов ориентации в плоскости (вращение на 180° вокруг нормали к поверхности), также как и слои Co . Модель, представленная на рисунке 5.14 (в), демонстрирует две двойниковые решетки Co , развернутые на 180° друг относительно друга, т.е. два структурных домена. При этом на дифракционной картине видны точечные рефлексы, свидетельствующие о шероховатой поверхности, что не удивительно, поскольку металлы часто образуют трехмерные островки при эпитаксиальном росте на поверхности изоляторов, так как имеет место разница поверхностной энергии подложки и наносимого слоя. Еще одной интересной особенностью роста Co является появление ГЦК структуры при относительно низкой температуре роста (ниже 425°C) и отсутствие дефектов упаковки перпендикулярно трем направлениям $\langle 111 \rangle$. Это является отличием от аналогичного случая роста островков Co на диэлектрике $\text{CaF}_2(111)$, (см. [213]), где за счет многократного двойникового картины ДБЭ были существенно сложнее.

Аналогичная ситуация наблюдается при нанесении никеля на ту же поверхность оксида железа. На начальном этапе роста картины ДБЭ соответствуют кристаллической структуре монооксида MeO . Тяжи на картинах ДБЭ свидетельствуют о гладкости поверхности. Латеральное расстояние между рефлексами характерно для FeO или NiO (аналогично рисунку 5.14 (б)). По мере дальнейшего осаждения материала двумерный характер роста сменяется трехмерным, и исходная картина ДБЭ меняется на картину, соответствующую ГЦК кристаллической структуре Ni (111), что показано на рисунке 5.14 (г). Подобно кобальту, никель формирует два структурных домена, развернутых на 180° друг относительно друга. Чтобы дать представление о роли температуры роста при формировании металлического слоя, на рисунке 5.14 (в, г) показаны карты обратной решетки слоя Co , выращенного при температуре 400°C , и слоя Ni , выращенного при температуре 100°C , соответственно. Узлы обратной решетки образца при температуре 100°C выглядят менее четкими (т.е. островки - меньшего размера) и более вытянутыми (т.е. более гладкая поверхность). Типичная картина морфологии поверхности толстого (5 нм) покрытия Ni при этой температуре на поверхности $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ показана выше, на рисунке 5.13 (б).

Аналогичное поведение наблюдается при выращивании кобальта и никеля на поверхности $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (0001). Гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеет тригональную пространственную группу $R\bar{3}c:H$ с постоянными решетки $a = 5.0355 \text{ \AA}$ и $c = 13.7471 \text{ \AA}$. Все атомы железа в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ находятся в состоянии Fe^{3+} , и все они располагаются в октаэдрических узлах. Картины ДБЭ поверхности $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)/\text{GaN}(0001)$ описаны в [211]. При малых покрытиях слой монооксида MeO ориентирован с осью $[111]$ перпендикулярно поверхности роста, а направление $[1\bar{1}0]$ в плоскости параллельно направлению $[1\bar{1}0]$ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При больших покрытиях металлические пленки имеют следующие эпитаксиальное соотношение в плоскости роста: $\text{Co } [1\bar{1}0] \parallel \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 [110]$.

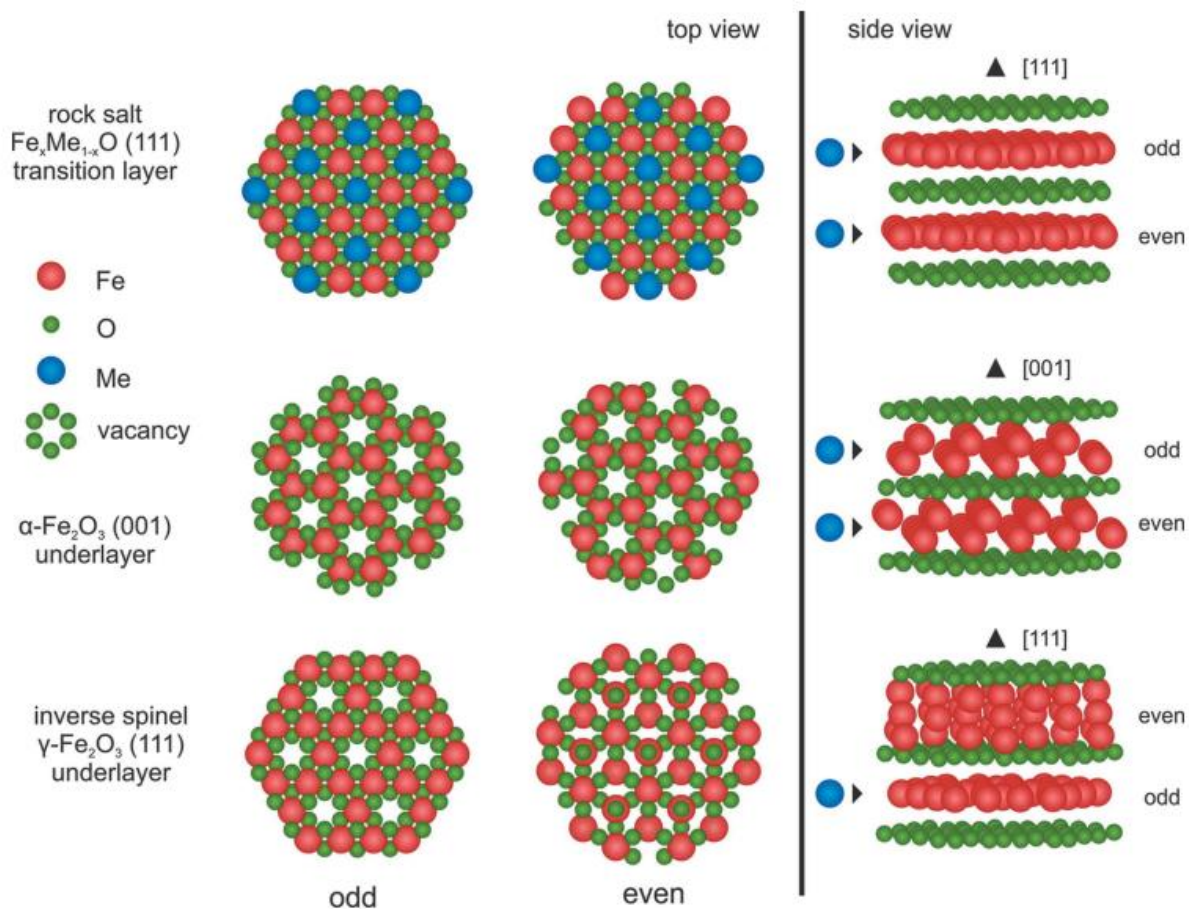


Рис. 5.15. Кристаллическая структура слоев $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (111), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и MeO (111). При заполнении катионных вакансий в оксидных слоях $\text{Fe}_2\text{O}_3(111)$ атомами Me кристаллическая структура преобразуется в структуру каменной соли MeO .

Модель структурного перестроения верхнего слоя оксида железа аналогична случаю $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$, рассмотренному в предыдущем пункте, т. е. может быть сведена к заполнению

катионных вакансий атомами металла и миграцией атомов железа. Как показано на рисунке 5.15, структура атомного слоя решеток инверсной шпинели $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (как и Fe_3O_4) имеет октаэдрические катионные вакансии в каждом втором слое (111) (обозначенном как «нечетный» на рисунке 5.15). Эти вакансии потенциально могут быть заполнены атомами металла, мигрирующими с поверхности. Чтобы разместить эти мигрирующие катионы, исходная кристаллическая структура, как и в случае $\text{CoFeV}/\text{Fe}_3\text{O}_4$, трансформируется в более плотную кристаллическую структуру каменной соли MeO . Четные слои Fe могут быть слегка разупорядочены, но без изменения плотности слоя. ГЦК подрешетка кислорода практически не изменяется при данной трансформации, лишь с небольшими искажениями. Решетка гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеет катионные вакансии в каждом атомном слое (0001). Превращение решетки в таковую для MeO потребует перестроения кислородной решетки из ГПУ в ГЦК (плотность слоев неизменна) и заполнения вакансий в слоях железа прибывающими катионами Me . Как только диффузия Me в слой оксида железа прекращается, верхний слой становится полностью металлическим и происходит рост чистого металла с эпитаксиальными соотношениями, описанными ранее. Следует отметить, что постоянные решетки оксидов металлов в состоянии $2+$ в исследованных системах очень близки друг к другу: 4.26 Å для CoO , 4.33 Å для FeO и 4.18 Å для NiO .

5.2.3. Связь структурной трансформации и химического состояния 3d-металлов при осаждении на оксиды железа

В рамках диссертации методом рентгеновской спектроскопии поглощения были проведены исследования интерфейса между 3d-металлами и оксидами железа. Изучалась связь структурной трансформации и химического состояния 3d-металлов с обеих сторон от границы раздела для рассмотренных выше систем $\text{CoFeV}/\text{Fe}_3\text{O}_4$, а также Co и Ni на разных типах оксида Fe_2O_3 . Форма линий спектров поглощения на краю $L_{2,3}$ Co , Fe и Ni весьма чувствительна к степени окисления конкретного металла. В то время как в чистых 3d-металлах обе линии L_2 и L_3 не имеют выраженных особенностей, спектры положительных ионов $2+$ или $3+$ обычно имеют более сложную форму, которую можно эффективно использовать в качестве “отпечатка пальца” (fingerprint), характеризующего конкретную степень окисления элемента, см. [214].

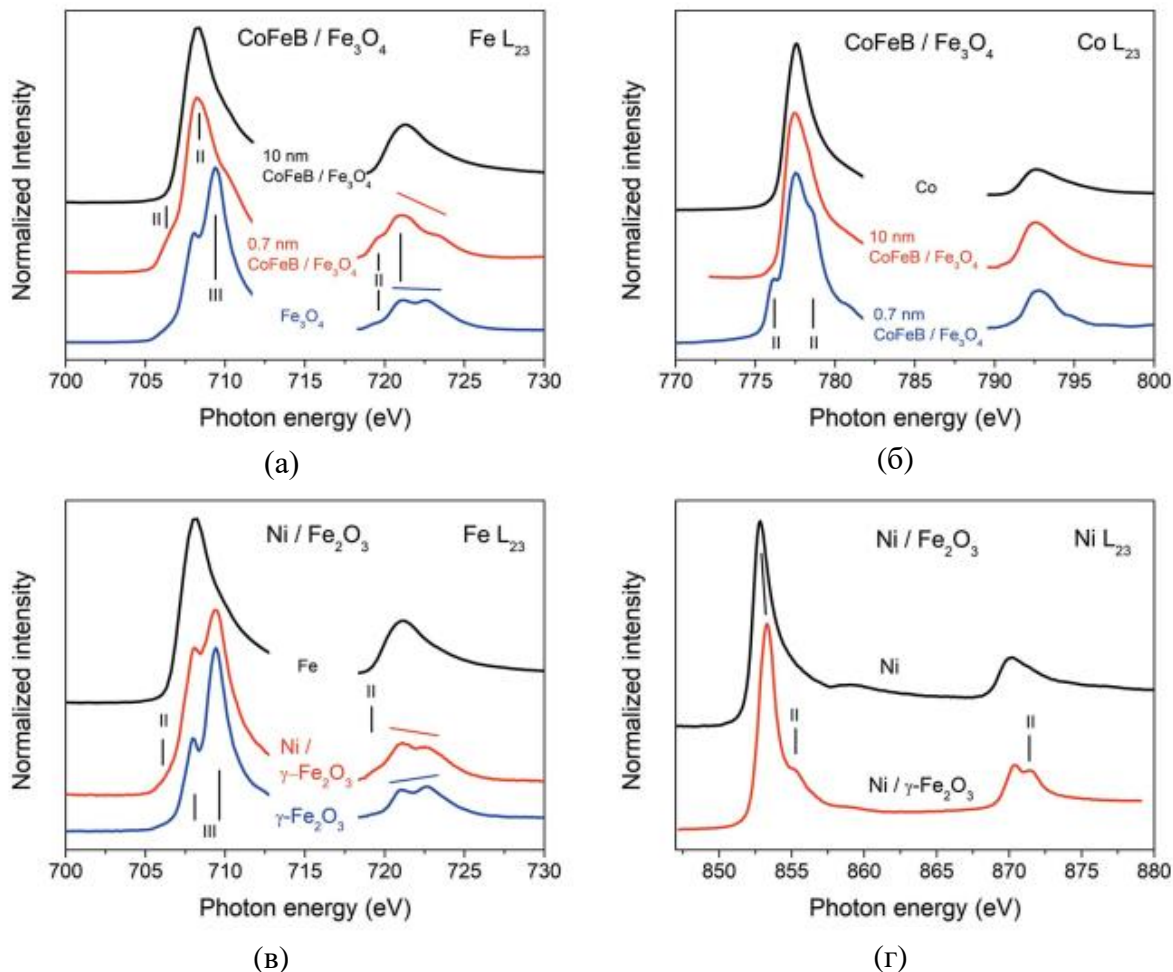


Рис. 5.16. Спектры рентгеновского поглощения на краю $L_{2,3}$ Fe, Co и Ni для наноструктур CoFeB 0.7–10 nm / Fe_3O_4 (а, б), Ni 4 nm/ γ - Fe_2O_3 (в, г). Для сравнения (черные графики на (б-г)) также приведены эталонные спектры металлических Co, Ni и Fe. Римскими цифрами II и III отмечены соответствующие особенности спектров, характерные для наличия катионов Me^{2+} and Me^{3+} .

На рисунке 5.16 (а, б) представлены спектры поглощения для системы CoFeB/ Fe_3O_4 , описанной в п. 5.2.1, результаты исследований кристаллической структуры которой позволили предположить образование чистого MeO в приповерхностной области. На рисунке 5.16 (а) показана серия из трех спектров поглощения Fe, полученных для исходной поверхности Fe_3O_4 , для тонкого покрытия CoFeB толщиной 0.7 нм и для толстого слоя CoFeB толщиной 10 нм. Видно, что спектры существенно изменяются по мере роста материала. В линии L_3 железа для исходной поверхности Fe_3O_4 преобладает основной пик на 709.5 эВ. Явно выраженный спутник на 708 эВ и плечо на 706 эВ являются фингерпринтами ионов Fe^{2+} , которые присутствуют наряду с ионами Fe^{3+} в Fe_3O_4 . Форма линии L_2 железа, имеющей три максимума, также типична для

магнетита. В момент осаждения CoFeV форма спектра резко меняется, становясь похожей на форму спектров ионов железа Fe^{2+} в FeO, основным фингерпринтом которого является существенное подавление пика на 709.5 эВ. Кроме того, выраженное расщепление пика L_2 является доказательством того, что железо находится не в чисто металлической форме (т.е. отсутствует форма Fe с нулевой степенью окисления). При нанесении более толстых покрытий CoFeV область интерфейса становится недоступной в режиме полного выхода электронов (Total Electron Yield), а форма спектра поглощения практически соответствует таковой для чистого металла. Крайне незначительные следы окисления (вероятно, кислородом из атмосферы) можно различить на высокоэнергетическом плече пика железа L_3 . Спектры поглощения Co, показанные на рисунке 5.16 (б), демонстрирует аналогичную эволюцию. Спектры тонкого (0.7 нм) слоя MeO показывают наличие сильно окисленного Co с сателлитами, присутствующими слева и справа от основного пика на 777.5 эВ. Форма этих сателлитов напоминает форму для CoO, о которой сообщалось в известных работах [215]. Это подтверждает, что осажденные атомы кобальта окисляются до состояния $2+$ и, соответственно, встраиваются в решетку оксида железа. Спектры для более толстых (10 нм) покрытий кобальта имеют форму, соответствующую почти чистому металлу с очень небольшими следами окисления. Спектр чистого металлического Co также приведен на рисунке 5.16 (б) для сравнения.

Образцы с никелевым покрытием толщиной около 3–4 нм, выращенные при температуре 100 °C на γ -Fe₂O₃ (111), содержат как прореагировавший слой, так и металлический Ni сверху. Сравнение спектров поглощения Fe $L_{2,3}$ чистой поверхности γ -Fe₂O₃ (111) и той же поверхности с тонким слоем Ni сверху (рисунок 5.16 (в)) позволяет сделать вывод, что при осаждении никеля железо восстанавливается. Приведенный спектр соответствует суперпозиции двух спектров, для Fe^{2+} и Fe^{3+} . Низкоэнергетический сателлит пика L_3 , расположенный на 708 эВ, становится заметно выше и смещается в сторону основного пика. Интенсивность расположенного на 721 эВ низкоэнергетического сателлита пика L_2 также растет. Кроме того, на 706 и 719.2 эВ появляются два плеча. Все вышеперечисленные признаки свидетельствуют о переходе от состояния Fe^{3+} в γ -Fe₂O₃ в состояние Fe^{2+} , которое имеет место в монооксиде FeO, см. [216]. Эффект восстановления железа также виден из формы пика L_2 . Сателлит на 721 эВ становится выше, а сателлит на 722.6 эВ становится ниже. Спектры поглощения, измеренные на краю $L_{2,3}$ никеля (рисунок 5.16 (г)), показывают, что никель окисляется до состояния $2+$, о чем свидетельствует появление высокоэнергетических сателлитов на 855.2 эВ вблизи пика L_3 и на 871.5 эВ вблизи пика L_2 , см. [217]. Хотя наблюдаемое окисление в равной степени может происходить за счет кислорода из

атмосферы, это окисление также может быть вызвано и проникновением никеля в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с последующим окислением. Наблюдаемое восстановление железа подтверждает предположение о структурной трансформации из $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в FeO. Аналогичный эффект восстановления Fe и окисления Ni также наблюдался на спектрах поглощения образцов Ni/Fe₃O₄ (рисунок 5.17).

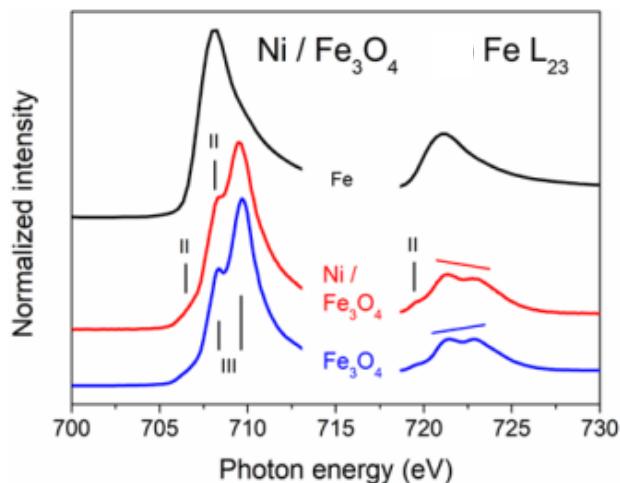


Рис. 5.17. Спектр рентгеновского поглощения на краю L_{2,3} Fe для наноструктуры Ni 4 нм / Fe₃O₄. Для сравнения также приведен эталонные спектры металлического Fe. Римскими цифрами II и III отмечены соответствующие особенности спектров, характерные для наличия катионов Me²⁺ and Me³⁺.

Механизмы, ответственные за структурную трансформацию на интерфейсе Me/Fe_xO_y, происходящую во время эпитаксиального роста, очень похожи во всех обсуждаемых системах. Движущей силой химической реакции в описанных случаях является тенденция к восстановлению металла, создаваемая осаждением избытка металла на поверхность. После осаждения 3d-металла структура $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ трансформируется в структуру Fe₃O₄ в условиях, способствующих восстановлению. Аналогичным образом в этих условиях Fe₃O₄ трансформируется в FeO-подобную структуру. Возможность включения металла в решетку оксида зависит от сродства металла к кислороду, которая связана с энергией образования наиболее стабильного оксида ($\text{Au} \ll \text{Ni} \approx \text{Co} < \text{Fe} \ll \text{Mg}$). Атомы с низкой энергией образования, такие, как Au (<50 кДж · моль⁻¹) не обладают способностью к описываемому встраиванию в оксидные решетки, и не образуют твердых растворов с оксидом железа. Атомы с высокой энергией образования, такие, как Mg (600–650 кДж · моль⁻¹) могут встраиваться при комнатной температуре. Этим можно объяснить,

например, почему рост 3d-металлов на MgO не приводит к образованию переходного слоя монооксида на границе раздела.

Следует отметить, что рост Co и Ni на поверхностях γ -Fe₂O₃(111), Fe₃O₄(111) и α -Fe₂O₃(001) приводит к полностью совпадающим эпитаксиальным соотношениям между переходным слоем MeO и верхним слоем Me: все три главные кристаллографические оси MeO и Me совпадают. Это контрастирует со случаем роста CoFeB на Fe₃O₄, где согласование решеток CoFeB/MeO достигается за счет поворота на 45° вокруг направления [001]. Это не удивительно, поскольку постоянная ОЦК решетки CoFeB в 5/4 раза меньше, чем постоянная ГЦК решетки Co или Ni.

5.3. Выводы

Проведенное изучение системы CoFeB/MgO показало, что эпитаксиальные пленки CoFeB можно вырастить на поверхностях MgO (001) и (111) методом лазерной МЛЭ в одностадийном (безотжиговом) режиме, при повышенной температуре роста. Кристаллическая структура и магнитные параметры пленок, изготовленных по этой технологии, значительно отличаются от выращенных в прежних работах обычным двухстадийным (рост при комнатной температуре с последующим отжигом с целью кристаллизации) методом. В отличие от поликристаллических или текстурированных пленок с ОЦК структурой, полученных двухстадийным способом, пленки, полученные в диссертации, являются монокристаллическими (эпитаксиальными) и имеют ОЦК структуру, что подтверждается результатами измерений РДА и ДБЭ. При выращивании на поверхности MgO(001) двойникования CoFeB не наблюдалось, были выявлены эпитаксиальные соотношения типа “куб на кубе” с разворотом 45° в силу различия постоянных решетки. На поверхности CoFeB(001) наблюдалась сверхструктура $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45$. В системе CoFeB/MgO(111), полученной на подложках GaN(0001), наблюдался трехдоменный рост с нетривиальными эпитаксиальными соотношениями.

Различия в кристаллических свойствах пленок, полученных одно- и двухстадийными методами проявляются и в различии их магнитных свойств. Выращенные наноструктуры CoFeB/MgO(001), демонстрируют двухосную магнитную анизотропию в плоскости, без какого-либо примешивания одноосной анизотропии, которая обычно наблюдалась в пленках, полученных двухстадийным методом в прежних работах. В зависимости от ориентации магнитного поля в

плоскости пленки процесс перемагничивания в плоскости сопровождается поворотом намагниченности с двумя необратимыми скачками. Скачки намагниченности происходят посредством зарождения и движения доменных стенок, и соответствуют переходу в метастабильное или стабильное состояние, соответствующие двум легким осям. Моделирование угловых зависимостей ФМР позволило определить магнитные параметры $4\pi M_{\text{eff}}$ и k_{cl} для системы CoFeB/MgO(001).

Были исследованы процессы эпитаксиального роста многослойных структур, состоящих из ферромагнитных 3d-металлов Co, Fe и Ni (включая сплав CoFeB) и магнитоупорядоченных оксидов железа Fe_3O_4 и разных типов Fe_2O_3 . Выявлена окислительно-восстановительная реакция на интерфейсе, происходящая при осаждении 3d-металлов на поверхность этих оксидов. Эта реакция происходит в результате избытка атомов 3d-металла на начальной стадии осаждения. В этих условиях ионы Fe^{3+} в слое оксида железа имеют тенденцию к восстановлению до состояния Fe^{2+} , вызывая трансформацию кристаллической структуры вблизи поверхности оксида. Трансформация сопровождается формированием кристаллической структуры каменной соли MeO (где Me соответствует атомам железа из оксида, а также атомам осаждаемого 3d-металла), которая легко распознается дифракционными методами. Наблюдаемые эффекты окисления не возникают, когда 3d-металлы наносятся на более стабильную поверхность MgO. Следовательно, последний можно использовать в качестве буферного слоя для эффективного разделения магнитных компонентов внутри многослойных гетероструктур, без трансформации интерфейса. Изученная химическая реакция и сопутствующие структурные трансформации на границе раздела ферромагнитных 3d-металлов и магнитоупорядоченных оксидов железа важны для понимания магнитных эффектов близости в этих системах. Полученные знания важны в области исследований, связанных с созданием многослойных ферромагнитных гетероструктур для различных приложений спинтроники, а подходы, предложенные в диссертации, позволяют рассчитывать на создание МТП с улучшенным кристаллическим качеством.

Глава 6. Структурные и магнитные свойства эпитаксиальных пленок ферритов

Наноструктуры на основе ферритов являются привлекательными с точки зрения их возможного применения в области спинтроники. Использование СВЧ монолитных интегральных схем (МИС) на полупроводниковых подложках крайне привлекательно в космической отрасли, в зонах повышенной радиации, таких, как АЭС, в спутниковых навигационных системах, где требуется применение радиационно-стойких МИС. В этом случае применяются такие магнитные материалы, как, например, железо-иттриевый гранат $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG). Металлы для подобных целей не применимы по причине большого (иногда на два порядка превосходящего таковое в ферритах) затухания спиновых волн. Помимо этого, в многослойных трехмерных интегральных схемах требуется применение не только проводящих, но также и изолирующих слоев. Главная технологическая проблема получения магнитных пленок на полупроводниковых подложках - значительное рассогласование постоянных решетки полупроводников и магнитных материалов. В частности, ферриты-гранаты имеют постоянную решетки около 12 Å (например, $a_{YIG}=12.276$ Å), при этом у GaN, (гексагональная кристаллическая структура) величина постоянных решетки $a = 3.189$ Å, $c = 5.285$ Å. Известна единственная работа [101] по росту YIG/GaN с помощью магнетронного распыления. Из литературы известно, что YIG, будучи выращенным на подложках с существенно отличными постоянными решетки, формирует поликристаллические пленки. В качестве примеа, в работе [218] был исследован рост YIG на плавленом кварце, а в работе [99] – рост YIG на подложках кремния и MgO(001).

6.1. Структурные свойства системы YIG/GaN

В рамках диссертационной работы методом лазерной МЛЭ была выращена серия структур YIG/GaN, YIG/MgO и YIG/MgO/GaN. По сравнению с упомянутым выше магнетронным распылением, данная технология существенно более прецизионна и позволяет растить сверхтонкие пленки ферритов. Были проведены эксперименты по подбору и оптимизации режимов роста слоев YIG на подложках GaN как непосредственно, так и с использованием диэлектрической буферной прослойки. Эта прослойка необходима для предотвращения диффузии YIG в слой полупроводника и изменения его свойств. Исходя из этого, необходимо было подобрать и оптимизировать скорость роста, температуру роста и отжига наносимой пленки для получения YIG, давление кислорода при росте и отжиге, обеспечивающие создание

кристаллической пленки. Кроме того, параметры было необходимо подобрать так, чтобы исключить химическую реакцию выращиваемых пленок YIG и диэлектрической прослойки с подложкой GaN, а также сегрегацию галлия на интерфейсе диэлектрической прослойки и GaN, приводящую к химической реакции и критически ухудшающую качество интерфейса.

Выявлено, что при выращивании YIG непосредственно на GaN, без использования диэлектрической прослойки, возможно получение поликристаллической пленки YIG с высоким качеством поликристаллов и без примеси иных структурных фаз, что подтверждается результатами измерений электронной и рентгеновской дифрактометрии. При этом оказалось, что наилучшее качество поликристаллической плёнки достигается путём отжига затравочного слоя, нанесенного при низкой температуре. В этом случае аморфный затравочный слой трансформируется в поликристаллический, на котором далее возможен рост YIG при более высоких температурах, с дальнейшим формированием поликристаллического слоя. При этом возможно постадийное нанесение нескольких низкотемпературных слоев, на каждой стадии сопровождающееся отжигом. Высокотемпературный отжиг аморфного затравочного слоя, с его трансформацией в поликристаллический, позволяет свести к минимуму возможность формирования зародышей паразитных фаз Y_2O_3 и Fe_2O_3 , а также ортоферрита $YFeO_3$. Известно об успешных попытках выращивания поликристаллических слоев YIG на подложках MgO, Si и SiO_2 . Однако в этих случаях наблюдалась паразитная фаза $YFeO_3$. В настоящей диссертации наилучшие результаты достигнуты при отжиге в диапазоне температур 800-1000°C аморфного слоя толщиной 25 нм, выращенного при температуре 200-250°C. Также выявлено, что вероятность образования зародышей посторонних фаз критически зависит от толщины затравочного слоя. Помимо указанной температуры роста 200-250°C, также проверялась более высокая температура роста - 300°C и выше. Также выращивались пленки с разной толщиной затравочного слоя – меньше и больше указанной выше 25 нм. Процесс отжига проводился не только в атмосфере кислорода, но также и в атмосфере аргона. На всех θ - 2θ сканах, соответствующих этим случаям, присутствуют дополнительные интерференционные максимумы, соответствующие паразитным структурным фазам. Этих максимумов нет в случае указанного оптимального набора параметров. Об образовании поликристаллической фазы YIG без примеси паразитных фаз свидетельствует картина РДА, представленная на рисунке 6.1, а картина ДБЭ на этом же рисунке демонстрирует тонкие поликристаллические кольца, указывающие на качество поликристаллов. На картине РДА, полученной в режиме θ - 2θ сканирования, можно видеть несколько дифракционных максимумов,

положения которых хорошо соотносятся с табличными значениями угловых положений для YIG, взятыми из базы данных ICDD.

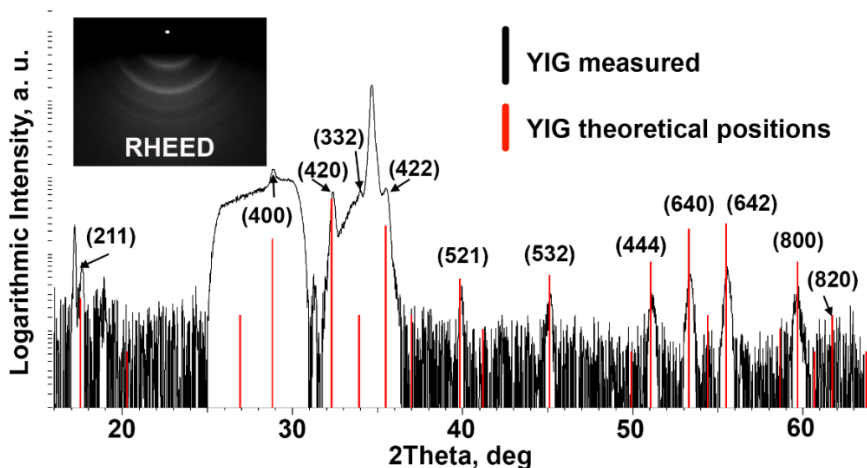


Рис. 6.1. Рентгеновский θ - 2θ скан слоя YIG на подложке GaN. Черным цветом показана экспериментальная кривая, красным цветом - расчетные положения максимумов YIG. На вставке - картина ДБЭ данной пленки. Характерные дифракционные кольца свидетельствует о формировании поликристаллической фазы YIG в слое.

Среднюю величину поликристаллов можно оценить исходя из формулы Шерера:

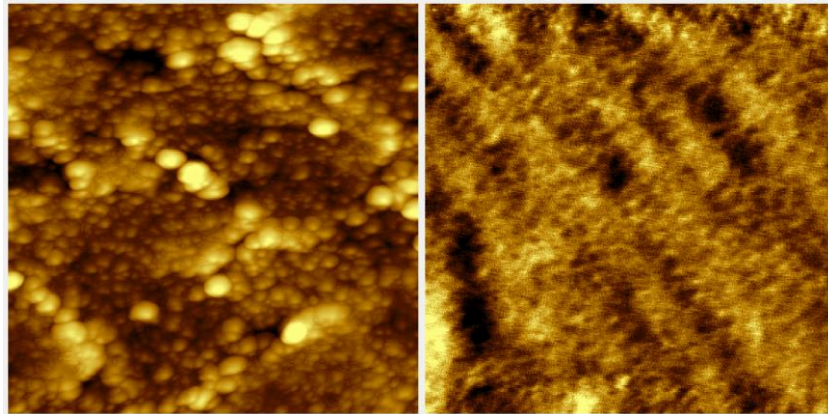
$$d = \frac{K_{hkl}\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (6.1),$$

где λ – длина волны излучения (1.54 Å для $\text{CuK}\alpha$), d – средний размер кристаллита, K_{hkl} – постоянная Шерера (параметр, описывающий форму частиц, равный примерно 0.9 для сферы), β – ширина дифракционного максимума на полувысоте, в радианах, θ – угол Брэгга. В рассматриваемом случае $d \approx 20$ нм.

Морфология поверхности данных структур имеет островковый характер (см. рисунок 6.2 (а)). Средний размер островка равен 20-30 нм, что очень близко к величине, полученной по формуле Шерера.

Для выращивания пленок YIG с использованием диэлектрической прослойки в качестве подложек были выбраны гетероструктуры $\text{MgO}(111)/\text{GaN}(0001)$, описанные в гл. 5 для нанесения CoFeV . Общий перепад рельефа на таких подложках - до 4 нм на площади 2×2 мкм, что достаточно мало, и является подходящим для дальнейшего нанесения тонких слоев YIG.

Результат нанесения пленки YIG на данную подложку представлен на рисунке 6.2 (б). Рельеф имеет более гладкий характер, чем в случае роста YIG без буферной прослойки. Вероятно, происходит существенное уменьшение размера островков.



(a)

(б)

Рис. 6.2. Островковый характер морфологии поверхности слоя YIG/GaN(0001) (а) и существенно более гладкий характер поверхности слоя YIG/MgO/GaN(0001) (б). Размер скана $1500 \times 1500 \times 40$ нм в первом и $1000 \times 1000 \times 4$ нм во втором случае. Толщина пленки 100 нм в обоих случаях.

6.2. Магнитные свойства системы YIG/GaN

На рисунке 6.3 представлены результаты измерений полярного (а) и меридианального (б) МОЭК (длина волны 532 и 405 нм, соответственно), а также вибрационной магнитометрии (в). Наблюдается выраженный полярный МОЭК, а также гистерезисный характер поведения меридианального МОЭК. Таким образом, можно сделать вывод о наличии в исследуемом слое анизотропии типа “легкая плоскость” с вектором намагниченности образца в плоскости. Наличие подобной анизотропии объясняется как небольшой толщиной слоя YIG, так и магнитной анизотропией формы отдельных островков, имеющих небольшую высоту относительно их латеральных размеров (см. рисунок 6.2).

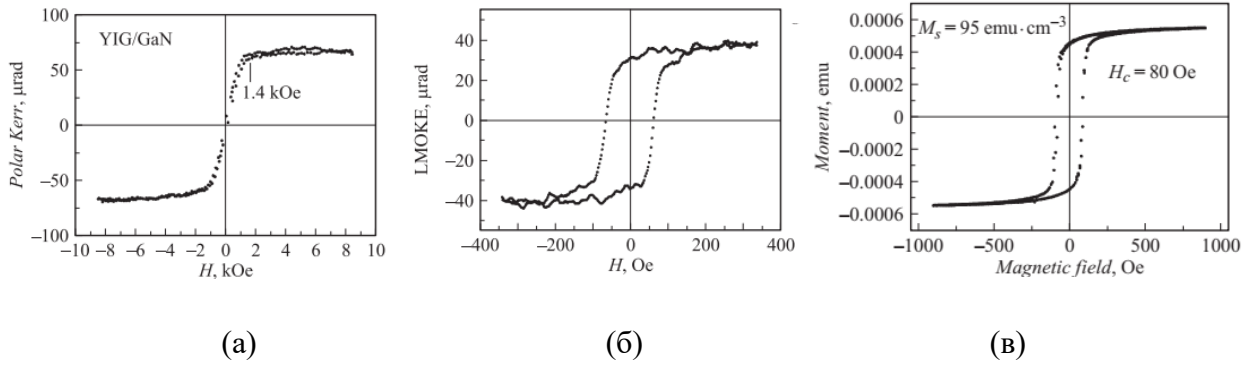


Рис. 6.3. Результаты измерений пленок YIG/GaN в полярном (а) и меридианальном (б) МОЭК. (в) – кривая намагниченности образца, измеренная с помощью ВМ.

Исходя из величины поля насыщения полярного МОЭК, было вычислено эффективное поле анизотропии $H_{\text{eff}} \approx 1.4$ кЭ. При измерении угловой зависимости меридианального МОЭК легких осей намагничивания не обнаружено, что не удивительно при поликристаллическом характере роста YIG. Величина коэрцитивной силы составляет примерно 80 Э, что превышает характерную величину для монокристаллических пленок YIG на подложках галлий-гадолиниевого граната (GGG) ~ 1 Э, см. [219]. Увеличение коэрцитивной силы связано с поликристаллическим характером роста пленки. Исходя из измерений вибрационной магнитометрии (рисунок 6.3 (в)), была вычислена величина намагниченности насыщения $4\pi M_s = 1200 \pm 120$ Гс.

Помимо статических, были измерены также динамические магнитные свойства выращенных образцов. Измерения ФМР при возбуждении СВЧ волной резонатора ЭПР-спектрометра проводились при ориентации внешнего магнитного поля в плоскости пленки, а также по нормали к ее поверхности. Относительно большая ширина резонансного пика, ≈ 200 Э, по сравнению с единицами Эрстед для монокристаллических пленок YIG, объясняется поликристаллическим характером пленки. Определение значений резонансных полей при приложении внешнего магнитного поля в плоскости образца (H_{in}), и перпендикулярно плоскости образца (H_{out}), при известной частоте СВЧ поля позволяет [220] вычислить по формулам

$$\begin{cases} F_{\parallel} = \gamma [H_{in}(H_{in} + (4\pi M_s - H_a))]^{1/2} \\ F_{\perp} = \gamma [H_{out} - (4\pi M_s - H_a)] \end{cases} \quad (6.2)$$

соответствующие этим резонансам величины гиромагнитного отношения γ и эффективного поля анизотропии магнитного слоя $4\pi M_S - H_a = H_{\text{eff}}$. Ширина линии ФМР $\Delta H_{in(out)}$ определяется разностью магнитных полей, соответствующих экстремальным значениям его производной. В формулах (6.2) $4\pi M_S$ – магнитный параметр, соответствующий полю рассеяния, M_S – намагниченность насыщения, H_a – поле анизотропии, возникающее в силу деформации слоя YIG. В проведенных экспериментах $H_{in} = 2693.3$ Э, $H_{out} = 4772.9$ Э и $F_{\perp} = F_{\parallel} = 9.41$ ГГц. Отсюда вычислены $\gamma = 2.82 \pm 0.01$ МГц/Э, и $H_{\text{eff}} = 4\pi M_{\text{eff}} = 1.43 \pm 0.02$ кГц, что находится в соответствии со значением, полученным из измерений полярного МОЭК (см. рисунок 6.3 (а)). Вычисленная величина γ очень близка к величине 2.80, полученной в [221] для поликристаллической пленки YIG. При этом величина $4\pi M_S = 1.2$ кГц, найденная из измерений вибрационной магнитометрии, меньше известной для объемных кристаллов YIG величины 1750 Гс, но достаточно близка к величине, известной для монокристаллических плёнок. Исходя из найденных значений H_{eff} и $4\pi M_S$, вычислено $H_a \approx -200 \pm 140$ Гс, что значительно меньше значения, известного для монокристаллических пленок YIG/GGG(111). Данное расхождение можно объяснить остаточной деформацией слоя YIG после охлаждения пленки до комнатной температуры по окончании роста. Деформация вызвана разницей значений коэффициентов термического расширения для YIG и GaN ($1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ и $3.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, соответственно).

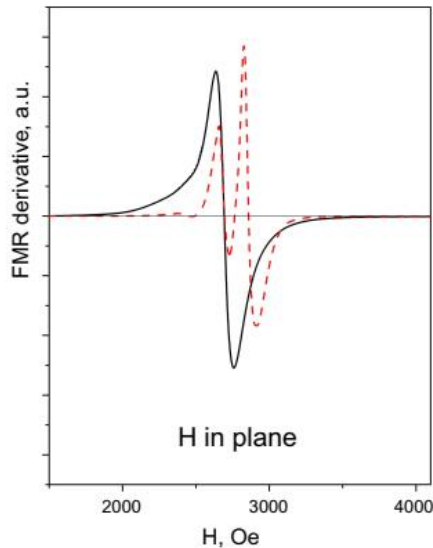


Рис. 6.4. Характерный спектр ФМР (направление магнитного поля - в плоскости образца) для образцов YIG, содержащих единственную структурную фазу (черная кривая), и дополнительные фазы простых оксидов (красная кривая).

На рисунке 6.4 представлено сравнение спектров ФМР для образцов, приготовленных в различных условиях. Черным цветом показан образец, приготовленный по оптимизированной методике отжига, описанной выше. Для сравнения (красная кривая) приведен спектр образца, подготовленного не оптимизированным способом (большая толщина затравочного слоя, меньшая температура роста). Из рисунка видно, что в слое, соответствующем неоптимизированному образцу, возбуждаются различные резонансы, причем только один из них (левый) соответствует возбуждению спиновой волны в материале YIG. Наличие в спектре ФМР других линий, по-видимому, свидетельствует о присутствии в образцах слоев окислов железа в различных кристаллических модификациях, возникающих при разложении $Y_3Fe_5O_{12}$ при отжиге в атмосфере аргона. Таким образом, сравнение спектров ФМР также позволяет сделать вывод о необходимости оптимальной процедуры подготовки пленок YIG. Сравнение спектров ФМР для различных образцов YIG/MgO/GaN (т.е. с использованием диэлектрической прослойки MgO), созданных в различных технологических условиях при нормальном и касательном направлении внешнего магнитного поля показало, что для одной части образцов линии ФМР достаточно выражены, тогда как для второй части эти линии практически отсутствуют. Это связано с различием технологических параметров роста для разных образцов. Также, как и в случае непосредственного роста YIG/GaN, ФМР более выражен (а значит, и качество образцов лучше) при достаточно высоких температурах отжига выращенного слоя.

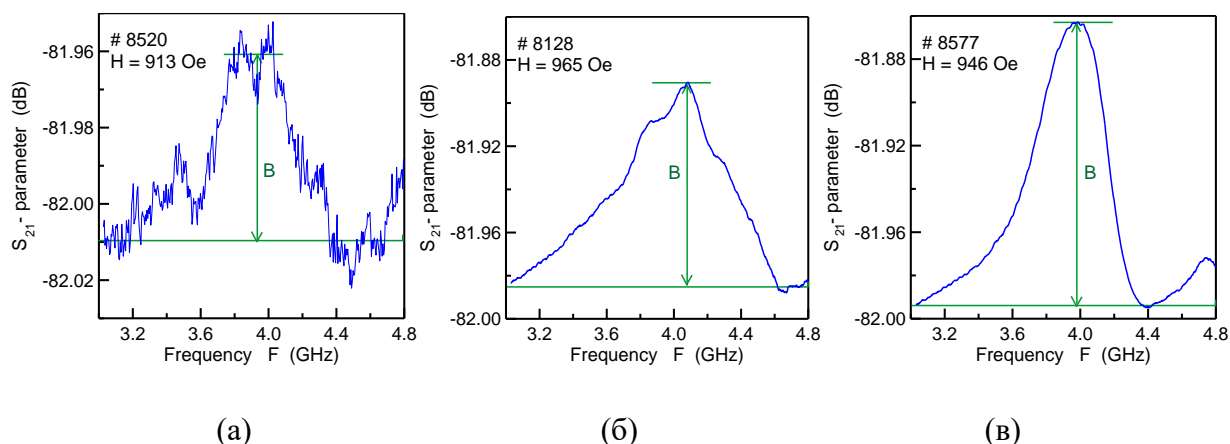


Рис. 6.5. АЧХ (S_{21} -параметр) поверхностных спиновых волн в пленках YIG в структурах: (а) - YIG (60 nm)/MgO(001) в магнитном поле $H = 913$ Э, (б) - YIG (200 nm)/GaN(001) в магнитном поле $H = 965$ Э, (в) - YIG (60 nm)/MgO/GaN(001) в магнитном поле $H = 946$ Э.

Помимо измерений ФМР, в гетероструктурах YIG/GaN исследовалось распространение спиновых волн. На рисунке 6.5 приведены АЧХ (измеренный S_{21} -параметр) поверхностных спиновых волн в пленке YIG в структурах трех типов: YIG/MgO(001), YIG/GaN(001) и YIG/MgO(001)/GaN(001), соответственно (в магнитном поле $H = 913 - 965$ Э). Рост осуществлялся при температуре 250°C в кислороде при давлении 0.02-0.1 мБар, с постростовым отжигом в камере и на воздухе при температуре 800°C . Значения M_{eff} , S_{21} -параметра и коэффициента затухания δ спиновых волн, рассчитанного по величине S_{21} -параметра, на частоте $F = 3.9$ ГГц, ($\delta = \Delta\omega/\omega$, ($\omega = 2\pi F$)), для основных типов выращенных пленок приведены в Таблице 6.1.

Тип образца	$4\pi M - H_a$ (Э)	S_{21} (dB)	δ
YIG/MgO(001)	1178	0.05	$\sim 2 \times 10^{-3}$
YIG/GaN(0001)	1189	0.10	$\sim 3 \times 10^{-3}$
YIG/MgO/GaN(0001)	1145	0.13	$\sim 8 \times 10^{-4}$

Табл. 6.1. Значения эффективной намагниченности, S_{21} -параметра и коэффициента затухания спиновых волн для основных типов выращенных пленок.

Наименьшее затухание продемонстрировано для случая YIG/MgO/GaN(0001), что можно связать с наилучшим кристаллическим качеством и гладкостью пленок, получаемых таким образом. Полученные значения δ сравнимы с известными данными для пленок YIG/GaN, выращенных методом магнетронного распыления в работе [99], где получено $\delta \sim 3.4 \times 10^{-4}$. Данные в целом позволяют сделать вывод о наличии признаков спиновых волн в пленках YIG, выращенных на полупроводниковых подложках GaN как с использованием, так и без использования диэлектрической прослойки.

6.3. Шпинель NiFe_2O_4 в оксидной спинтронике: процессы роста, структура и магнитные свойства эпитаксиальных слоев

Феррит никеля (NiFe_2O_4 , NFO) — известный диэлектрический материал с решеткой типа шпинели. Привлекательные свойства этого материала, востребованные в радиочастотных и

микроволновых приложениях, побудили его интенсивные исследования, начатые в середине 20-го века и продолжающиеся до сих пор. Имея температуру Кюри выше 300°C и высокую намагниченность насыщения, NFO имеет важное преимущество перед другими подобными ферритами. Относительно малые потери мощности в СВЧ-диапазоне делают феррит никеля подходящим материалом для изготовления интегральных СВЧ-устройств [222]. Принимая во внимание, что ферриты-шпинели могут использоваться на более высоких частотах по сравнению с ферритами-гранатами, устройства на основе любого из этих материалов (оба имеют узкую линию ФМР в объемных кристаллах) могут использоваться в широком диапазоне частот [223]. Кроме того, устройства на основе шпинелей находят применение в монолитных радиационно-стойких интегральных схемах [224]. Для использования в новых спинтронных и магнонных устройствах, пленки NFO должны иметь толщину в нанометровом диапазоне. Однако столь тонкие пленки обычно обладают худшими магнитными свойствами по сравнению с объемными кристаллами. Тем не менее, исследования сверхтонких (толщиной 2-10 нм) пленок, привлекательных для спиновой фильтрации, проводились более, чем в десятке работ (например [225,226]). Отличные магноно-транспортные свойства пленок NFO толщиной 40 и 450 нм, выращенных на подложках MgGa_2O_4 , были продемонстрированы, например, в работе [227].

Высокая потребность в тонких эпитаксиальных пленках ферритов в микроволновых технологиях [228,229], а в последнее время и в приложениях спинтроники [230] объясняет существенные усилия ряда научных групп, направленные на выращивание эпитаксиальных пленок NFO с помощью ряда методов: жидкофазной эпитаксии, магнетронного и радиочастотного распыления, химического осаждения из газовой фазы, импульсной лазерной абляции с использованием различных подложек. Однако выводы, сделанные из различных исследований, довольно противоречивы относительно того, какие технологические режимы приводят к наивысшему структурному качеству и лучшим магнитным свойствам пленок NFO. В некоторых исследованиях [227,228] подчеркивается важность использования подложки со структурой шпинели с высоким согласованием постоянных решетки, чтобы избежать ухудшения структурного качества из-за образования антифазных доменных границ. Формирование этих границ в слоях NFO, выращенных методом лазерной абляции с использованием ряда различных подложек, изучалось с помощью электронной микроскопии [231]. В то же время некоторые авторы предполагали, что хорошее согласование решеток и структурное сходство между пленкой и подложкой могут быть не столь важны [232] по сравнению с ростовыми режимами и ролью постростового отжига.

В рамках диссертации проведена дальнейшая оптимизация режимов эпитаксиального роста пленок NFO на подложках SrTiO₃ (STO) с помощью лазерной МЛЭ. Оптимизация в широком диапазоне условий роста и толщин пленок проведена на основе исследований кристаллической структуры и магнитных свойств выращенных пленок. Принимая во внимание потенциальную важность феррита никеля для применения в микроволновых устройствах, также было проведено исследование распространения спиновых волн в выращенных пленках NFO. Обсуждается критическая важность влияния разработанной методики двустадийного отжига на магнитные свойства пленок NFO.

6.3.1. Оптимизация процессов формирования наноразмерных слоев NFO

Слои NFO были выращены на подложках STO (001) и (110) с использованием лазерной МЛЭ. Были проведены эксперименты по подбору и совершенствованию технологических режимов получения качественных пленок NFO. Параметры роста были оптимизированы для получения пленок с особыми кристаллографическими и магнитными свойствами - узкой линией ФМР, полной катионной инверсией и низким затуханием спиновых волн. Во время оптимизации был опробован широкий диапазон параметров роста. Было выращено значительное количество образцов NFO/STO(001) толщиной от 10 до 250 нм при различных температурных режимах и при различном составе и давлении газа (кислорода или аргона) в камере. Подложки STO нагревались от температуры 400°C до 1000°C за 1 час в атмосфере кислорода. После этого осуществлялся рост пленки. Далее пленки в течении 15-20 минут охлаждались до 850°C, и выдерживались 1 час при данной температуре в атмосфере кислорода (P=0.001 мБар), после чего охлаждались до комнатной температуры в течение нескольких часов. Однако на этом технологический процесс не завершался. Было выяснено, что для получения тонких пленок NFO наилучшего качества необходим дополнительный отжиг на воздухе. Этот отжиг обеспечивался в муфельной печи при температуре 1100°C в течение трех часов, при скорости нагрева 1000°C/час. Необходимость дополнительного отжига на воздухе вызвана необходимостью заполнения кислородных вакансий, образующихся в процессе роста пленки и, по-видимому, не полностью заполняемых кислородом в процессе отжига в ростовой камере. Также было экспериментально выявлено, что важным параметром является не только температура роста, но и скорость нагрева и охлаждения. Выполненный таким образом комплексный отжиг образцов, по-видимому, приближает эти образцы к корректному стехиометрическому составу, характерному для объемных кристаллов.

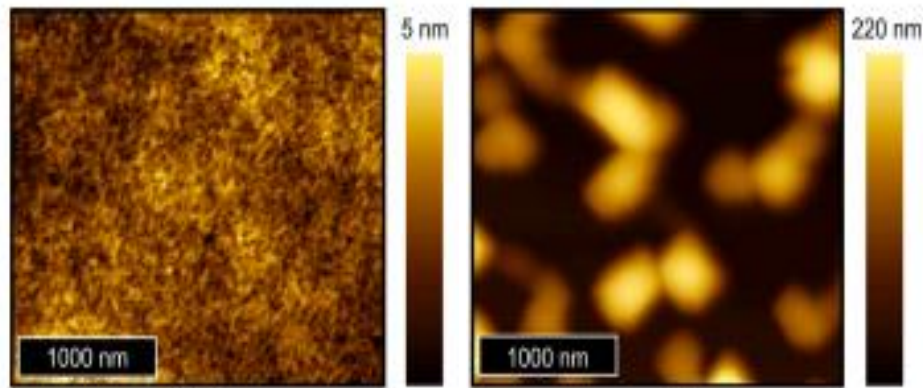
Из большого количества различных комбинаций параметров роста, которые были протестированы, будут упомянуты те, которые приводят к получению пленок NFO с наиболее подходящими магнитными свойствами: 1) пленки NFO, выращенные в атмосфере кислорода (0.05 мБар) при $T=1000^{\circ}\text{C}$; 2) пленки NFO, выращенные в атмосфере аргона и отожженные до 1100°C на воздухе в течение 3-6 часов; 3) пленки NFO, выращенные в атмосфере кислорода ($850-1000^{\circ}\text{C}$, 5 Па) с последующим отжигом при 1100°C на воздухе в течение 3-6 часов (процедура “двойного отжига”). Показано, что наилучшие результаты с точки зрения наилучшего кристаллического качества и наименьшей ширины линий ФМР демонстрируют образцы, выращенные в атмосфере кислорода ($850-1000^{\circ}\text{C}$, 0.05 мБар) с последующим отжигом при 1100°C на воздухе в течение 3-6 часов. Полученные таким образом образцы демонстрировали наиболее узкую линию ФМР, эти эксперименты будут описаны ниже в п. 6.3.5.

Помимо роста пленок NFO на подложках STO, также для сравнения были проведены эксперименты по выращиванию методом ЛМЛЭ пленок NFO на подложках MgO. Удвоенные постоянные решеток этих материалов равны 7.81 и 8.43 Å, соответственно. Рассогласования постоянных решетки с NFO (8.34 Å) составляют -8.6×10^{-3} Å и 0.053 Å, соответственно. Эти рассогласования имеют противоположный знак, что позволяет получать пленки NFO с напряжениями как растяжения, так и сжатия.

Измерения с помощью методики АСМ показали, что пленки NFO/STO(001), выращенные в атмосфере кислорода, имеют гладкую поверхность со средней шероховатостью от пика до впадины около 1-4 нм. Типичная морфология поверхности образцов толщиной 250 нм, отожженных только в камере, показана на рисунке 6.6 (а). Замечено, что высокотемпературный постростовой отжиг на воздухе образцов, выращенных в кислороде (“двойной отжиг”), приводит к значительному увеличению размеров островков (рисунок 6.6 (б)).

В отличие от морфологии поверхности кристаллическая структура и эпитаксиальные соотношения пленки и подложки в исследуемой системе NFO/STO существенно не зависят от температуры роста и толщины пленки, за исключением экзотического случая роста при повышенной температуре в атмосфере аргона. На рисунке 6.7 представлена морфология поверхности пленок толщиной 110 нм (а) и 4 нм (б), выращенных таким образом на подложке STO(001) при температуре 1000°C в атмосфере аргона. Из рисунка видно, что пленка состоит из объектов двух типов: маленьких однородных островков при больших покрытиях, и крупных неоднородных разрастаний при небольших покрытиях. Кристаллическая структура данной

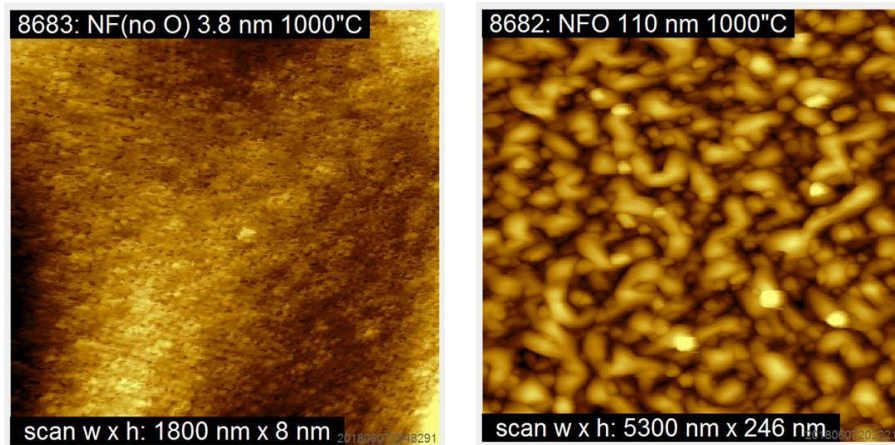
системы существенно отлична от других случаев (что показывает важность корректного подбора ростовых режимов многокомпонентных соединений методом ЛМЛЭ) и будет описана в следующем пункте.



(a)

(б)

Рис. 6.6. Морфология поверхности пленок NFO/STO(001), выращенных при температуре 1000°C: (а) - рост при давлении 0.05 мБар в O₂, с отжигом в камере, (б) - рост при давлении 0.05 мБар в O₂ с последующим отжигом в камере, а затем на воздухе при температуре 1100°C. Наблюдается существенное укрупнение островков.



(a)

(б)

Рис. 6.7. Морфология поверхности пленок толщиной 110 нм (а) и 4 нм (б), выращенных на подложке STO(001) при температуре 1000°C в атмосфере аргона (P=0.005 мБар).

Для сравнения была выращена серия образцов STO/MgO(001), и также было показано, что подъём температуры роста приводит к укрупнению островков на поверхности (рисунок 6.8). На

рисунке 6.8 (а) представлена морфология поверхности пленки NFO, выращенной при температуре 800°C. Видно, что поверхность весьма гладкая и можно различать атомные ступени и террасы. При повышении ростовой температуры до 1000°C происходит укрупнение образующих пленку островков (рисунок 6.8 (б)).

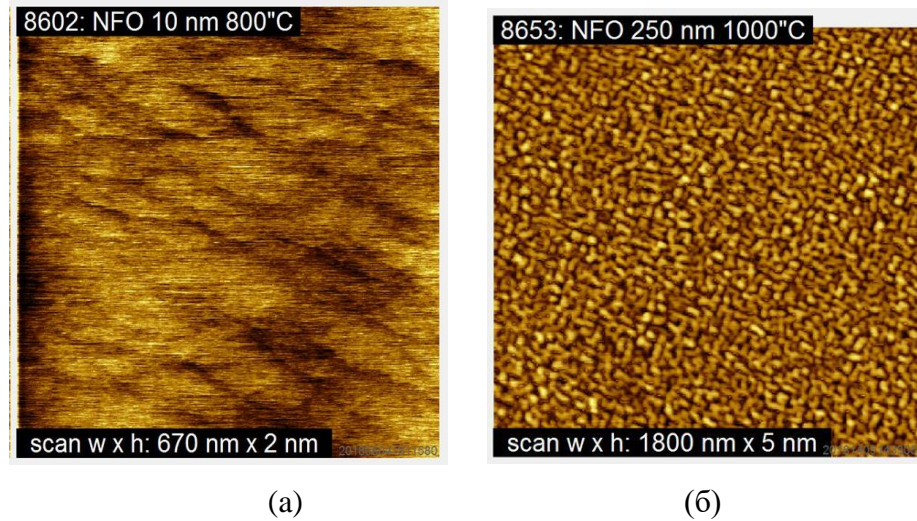


Рис. 6.8. (а) - морфология поверхности пленки NFO толщиной 10 нм, выращенной на подложке MgO(001) при температуре 800°C в атмосфере кислорода. (б) – пленка NFO толщиной 200 нм, выращенная при температуре 1000°C в атмосфере кислорода, P=0.01 мБар в обоих случаях.

6.3.2. Результаты анализа кристаллической структуры NFO/STO дифракционными методами

При анализе кристаллической структуры тонких пленок NFO/STO, полученных методом ЛМЛЭ, было необходимо ответить на два вопроса: 1) действительно ли образуется кристаллическая структура типа шпинели, и если да, то какие эпитаксиальные соотношения пленки и подложки; 2) Какой тип шпинели в пленке? В NFO, как во всякой шпинели, атомы металла занимают октаэдрические и тетраэдрические положения. В общем случае возможны три реализации кристаллической решетки шпинели: нормальная ($AB_2O_4 = A^{2+}_{Td} [B^{3+} B^{3+}]_{Oh} O_4$), инвертированная или обратная ($AB_2O_4 = B^{3+}_{Td} [A^{2+} B^{3+}]_{Oh} O_4$), и промежуточная ($(D_{1-\delta} T_\delta) [D_\delta T_{2-\delta}] O_4$ где D-октаэдрическая (O_h), T-тетрагональная (T_d) позиции ионов). В нормальной форме катионы 2+ находятся в тетрагональной координации кислорода, тогда как катионы 3+ имеют октаэдрическую координацию. В инвертированной форме половина катионов 3+ имеет

тетрагональную координацию, тогда как вторая половина катионов 3+ и все катионы 2+ находятся в октаэдрической координации. Промежуточная форма характеризуется степенью инверсии параметра δ . Также известно, что некоторые шпинели, такие как $MgAl_2O_4$, могут кристаллизоваться как в нормальной, так и в инвертированной форме. Магнитные свойства шпинелей, очевидно, зависят от того, какой вариант шпинели кристаллизуется во время роста.

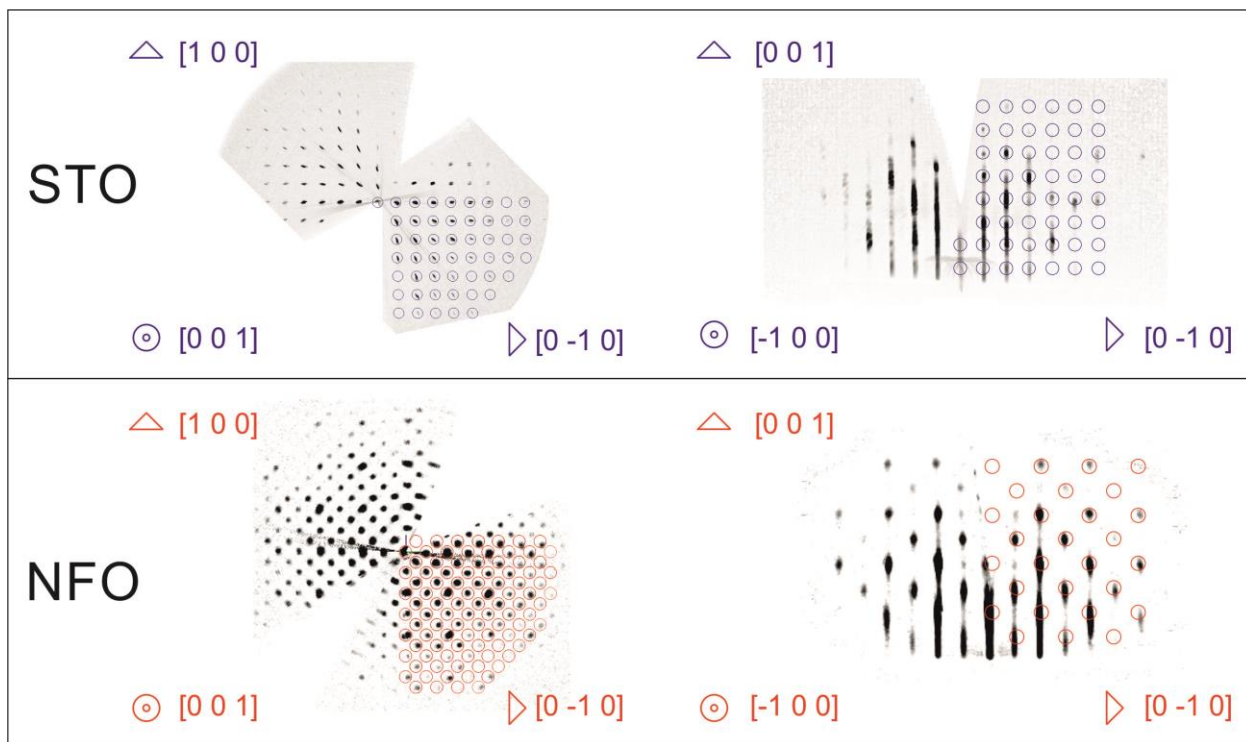


Рис. 6.9. Результат 3D-картографирования обратного пространства с помощью ДБЭ для гетероструктуры NFO/STO(001), выращенной при температуре 600-1000°C и отожженной в камере (O_2 , 5 Па), а затем на воздухе при 1100°C (“двойной отжиг”). Кружками обозначены модельные рефлексы. Сходные картины демонстрируют и пленки без “двойного отжига”.

Кристаллическая структура пленок NFO/STO была исследована методом картографирования обратного пространства с помощью ДБЭ, а также с помощью рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения. При нанесении пленок NFO на подложки STO(001) формируется картина ДБЭ, характерная для шпинели. Картины ДБЭ, соответствующие данной структуре (см. рисунок 6.9), отчетливо сформированы при покрытиях 5 нм, и в основном остаются неизменными в течение всего процесса роста. Эпитаксиальные соотношения между подложкой и пленкой имеют простейший совпадающий по всем осям вид “куб на кубе”: $(001)_{NFO} \parallel (001)_{STO}$; $[100]_{NFO} \parallel [100]_{STO}$. Интересным фактом является реконструкция

поверхности, наблюдаемая при температуре роста выше 850°C и приводящая к исчезновению тех дифракционных рефлексов (HKL), для которых выполняется правило $H + K = 2n$. Эта реконструкция аналогична реконструкции, наблюдаемой на поверхности $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ (описана в гл. 5), и связана со специфическим характером поверхности (001), для которой один атом Fe на элементарную ячейку ($\sqrt{2}\times\sqrt{2}$) $R45^{\circ}$ находится в тетрагональной координации.

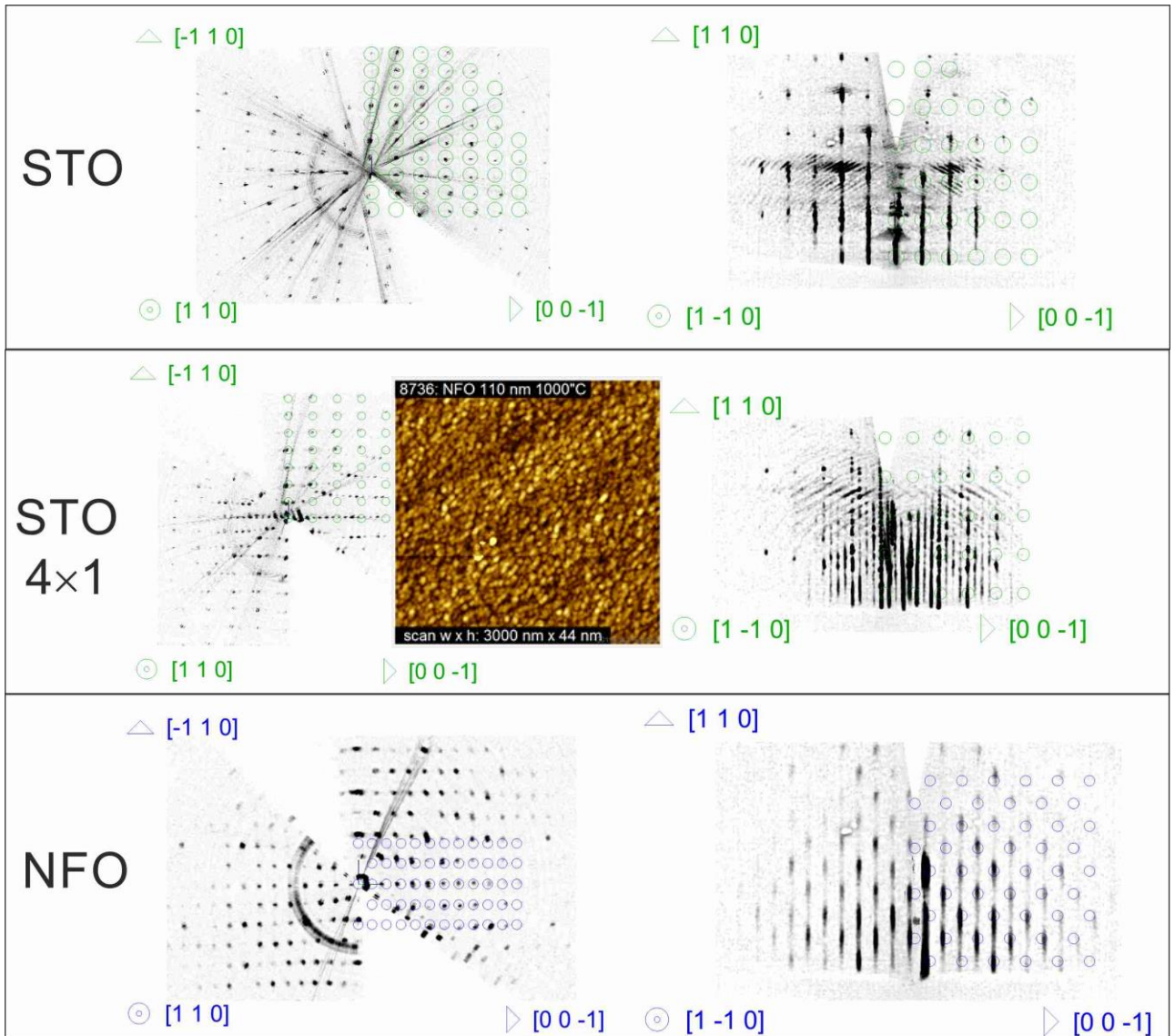


Рис. 6.10. Результаты трехмерного картографирования обратного пространства методом ДБЭ для пленок NFO/STO(110), выращенных в атмосфере кислорода (0.05 мБар) при температуре 1000°C . Кружками показаны модельные рефлексы. На вставке - картина АСМ данной структуры, демонстрирующая изотропный островковый характер морфологии поверхности.

Дополнительно были проведены эксперименты по выращиванию NFO в атмосфере кислорода при температуре 1000°C на анизотропных подложках STO(110), обладающих симметрией второго порядка, пониженной, по сравнению с подложками STO(001). На рисунке 6.10 продемонстрированы результаты трехмерного картографирования, полученные для этого случая: было выявлено совпадение направлений главных кристаллографических осей для пленки и подложки, как и в случае роста на поверхности (001). Измерения АСМ (на вставке) показывают изотропный островковый характер роста, сходный с рисунками 6.6. (а) и 6.8 (б).

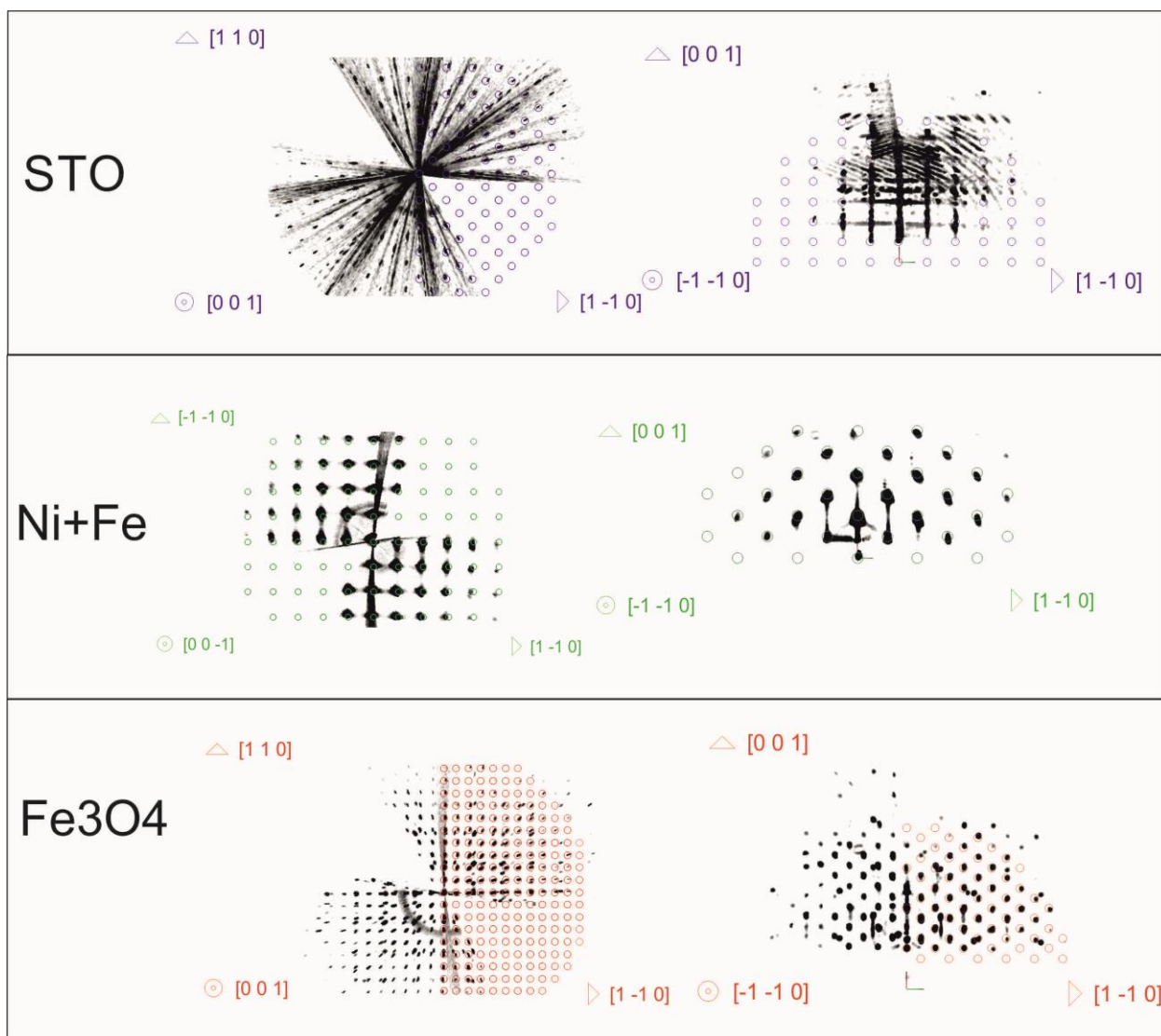


Рис. 6.11. Результат 3D-картографирования обратного пространства с помощью ДБЭ при абляции мишени NFO на подложку STO(001) в атмосфере аргона ($T=1000^{\circ}\text{C}$): образование металлического слоя, и обедненной никелем феррошпинели. Кружками показаны модельные рефлексы.

Интересным, хотя и побочным фактом является обнаружение реконструкции 4×1 , наблюдаемое подложках на STO (110) при 1000°C (см. среднюю часть рисунка 6.10), в отличие от реконструкции $(3 \times 1) + (1 \times 3)$, наблюдаемой при тех же условиях на поверхности подложек STO(001).

Результаты измерений ДБЭ для случая роста NFO в атмосфере аргона, упомянутого в предыдущем пункте, выявили неожиданный результат (рисунок 6.11): при небольших покрытиях (порядка 4 нм) структура соответствует ГЦК-структуре металлического Ni (либо, возможно, твердого раствора Ni-Fe с кристаллической структурой Ni). В случае напуска в камеру кислорода этот слой мгновенно окисляется, что также подтверждает его металлический характер. При дальнейшем нанесении материала данные ДБЭ указывают на формирование структуры шпинели. Вместе с тем, цвет пленки и наличие высоких значений проводимости указывают на вероятное формирование оксида железа Fe_3O_4 (или же близкого к нему по стехиометрическому составу) вместо NFO. Данный эксперимент подчеркивает критическую важность подбора корректных технологических режимов при росте NFO методом ЛМЛЭ, поскольку этот метод является существенно неравновесным, что особенно проявляется при росте трехкомпонентных соединений из стехиометрических мишеней.

Для случая роста NFO/MgO(001) дифракционная картина и эпитаксиальные соотношения при росте как в атмосфере кислорода, так и в атмосфере аргона (проверено в широком диапазоне для температур $150\text{-}1000^\circ\text{C}$ и давлений $0.005\text{-}0.01$ мБар) аналогичны случаю NFO/MgO(001), показанному выше на рисунке 6.9.

3D-картографирование картин РДА также подтвердило формирование шпинели в пленках, и показало, что высокотемпературный отжиг на воздухе существенно улучшает кристаллическое качество пленок NFO. На рисунке 6.12 показаны экспериментально построенные сечения обратного пространства с наложенными расчетными положениями рефлексов NFO и STO(001). Можно видеть, что рефлексы NFO (в центрах кружков) уширены по сравнению с STO (слева от рефлексов NFO). Более сильное уширение рефлекса 008 по сравнению с рефлексом 004 свидетельствует о небольшой мозаичности, в пределах 0.2 градуса. Мозаичность может быть результатом соответствия $2.14:1$ между постоянными решетки NFO ($a = 8.36 \text{ \AA}$) и STO ($a = 3.90 \text{ \AA}$), что далеко от идеального соотношения $2:1$. Мелкие островки зарождаются не в фазе друг с другом, и образуют антифазные границы. Следует отметить, что уширение сильнее в образцах, выращенных при более низкой температуре, например 600°C (рисунок 6.12 (а)), нежели чем в образцах с более высокой температурой роста $800\text{-}1000^\circ\text{C}$ (рисунок 6.12 (б)). Кроме того, на

рисунке 6.13 видно, что рефлекс (004) пленки NFO становится в три раза ярче и в два раза уже после отжига пленки NFO в кислороде.

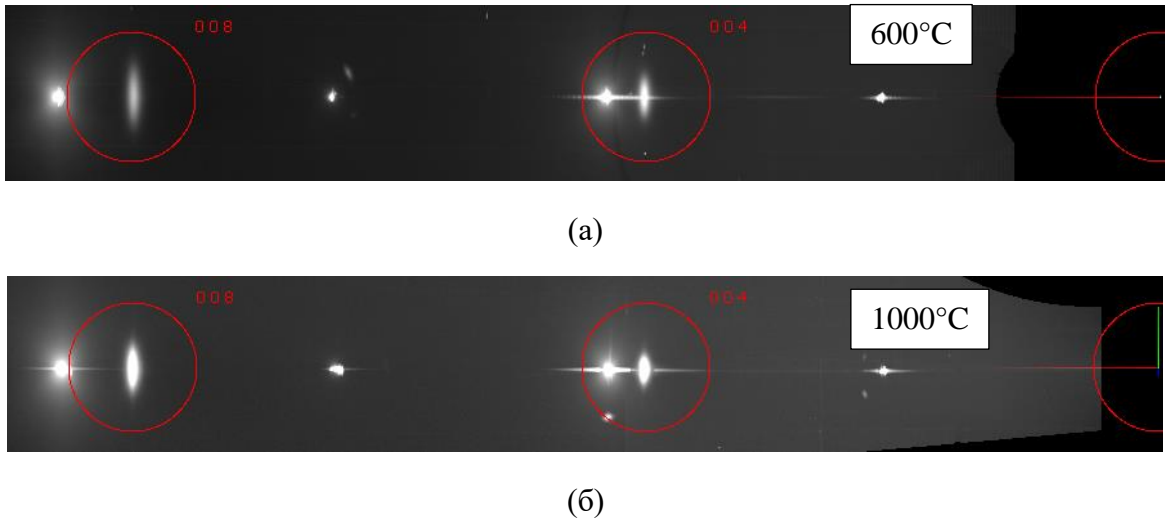


Рис. 6.12. Сравнение карт обратного пространства с осью зоны $[1\bar{1}0]$, полученных методом РДА для образцов NFO/STO(001), выращенных при температурах 600°C (а) и 1000°C (б).

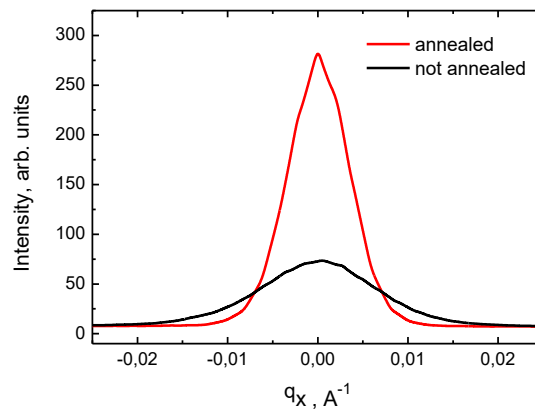


Рис. 6.13. Поперечное сечение профиля рентгеновского дифракционного рефлекса NFO (004) толстого образца NFO/STO(001), до отжига на воздухе (черная кривая) и после (красная кривая, технология “двойного отжига”).

6.3.3. Выявление типа шпинели в оптимизированных тонких пленках NFO/STO(001)

Поскольку намагниченности ионов 3d-металлов в тетраэдрических и октаэдрических позициях связаны антиферромагнитно, магнитные свойства пленок NFO сильно зависят от типа структуры шпинели. Для выяснения того, какой тип структуры шпинели реализуется в

рассматриваемых пленках (в первую очередь, после “двойного отжига”), в диссертации был применен комплексный подход. Методом аномальной (резонансной) дифракции на К-краю поглощения Fe и Ni с использованием синхротронного излучения (измерялись элементарно-зависимые дифракционные рефлексы) было предварительно показано, для высокотемпературных образцов что Ni находится в узлах O_b , а не в узлах T_d . На К-краю поглощения железа такого различия не наблюдалось, что подтверждает присутствие железа в обеих подрешетках. Для количественного определения степени инверсии шпинели, в диссертации был проведен анализ структуры слоев NFO по сигналам рентгеновского магнитно-циркулярного дихроизма, а также моделирование этих сигналов. Измерения рентгеновского поглощения и РМЦД на $L_{3,2}$ -краю поглощения 3d-элементов весьма информативны для исследований магнитных материалов с двумя и более видами катионов. Это связано как с химической селективностью, так и с возможностью обнаружить локальную симметрию узлов решетки путем сравнения экспериментальных данных с расчетами модели мультиплетного поля лиганда. Обе эти возможности особенно полезны в случае NFO, который имеет два типа магнитных ионов, распределенных между тетраэдрическими и октаэдрическими катионными позициями. Режим полного выхода электронов использовался для регистрации спектров поглощения (A^+ , A^-) для двух направлений магнитного поля величиной ± 1 Тл. Направление поля было выбрано параллельно циркулярно поляризованному электронному пучку и перпендикулярно поверхности образца. Это позволило получить разностный сигнал дихроизма $A^+ - A^-$.

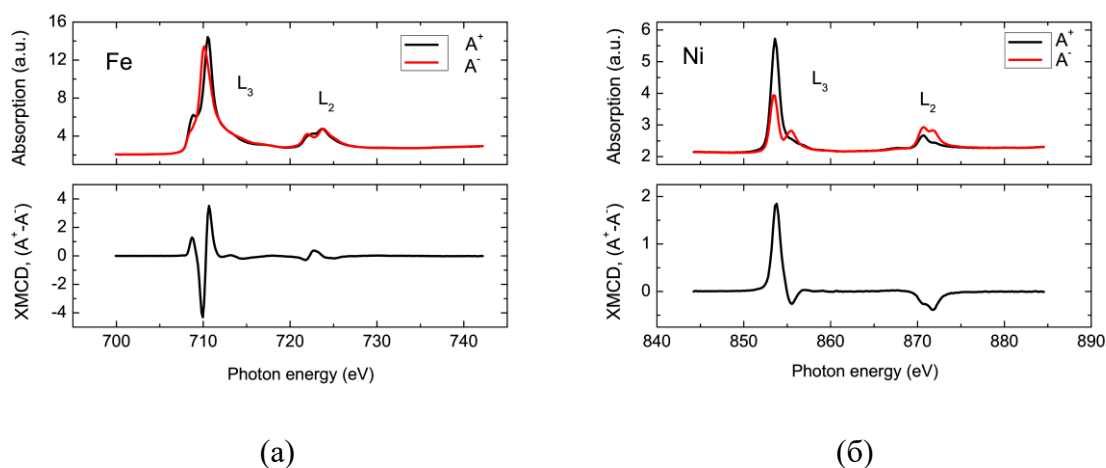


Рис. 6.14. Спектры рентгеновского поглощения (сверху) и РМЦД (снизу) на краю $L_{3,2}$ Fe (а) и Ni (б).

Характерные спектры рентгеновского поглощения и РМЦД вблизи $L_{3,2}$ - края железа для слоя NFO толщиной 110 нм, подготовленного по процедуре “двойного отжига”, представлены на рисунке 6.14 (а) сверху и снизу, соответственно. Аналогичная форма спектров РМЦД на $L_{2,3}$ -краю поглощения Fe в NFO наблюдалась и в других работах [233,234]. На рисунке 6.14 (б) представлены спектры рентгеновского поглощения и РМЦД на $L_{3,2}$ -краю Ni для аналогичного образца. Установлено, что величина коэффициента асимметрии XMCD $(A^+ - A^-)/(A^+ + A^-)$ сильно зависит от условий выращивания и отжига образцов. Его максимальное значение наблюдалось в слоях, выращенных при 1000°C и отожженных по процедуре “двойного отжига”. Пленка NFO, выращенная в указанных условиях, обладает сильным сигналом XMCD как для Fe, так и для Ni. Отмечается большая величина сигнала XMCD для никеля, превышающая таковую в известных работах [232, 235]. Известно, что магнитные моменты атомов металлов в октаэдрическом (O_h) и тетраэдрическом (T_d) окружении шпинелей ориентированы антипараллельно, поэтому больший из этих моментов будет ориентирован по направлению внешнего магнитного поля. Магнитный момент атомов в октаэдрическом окружении выше, поскольку октаэдрических узлов в два раза больше, чем тетраэдрических (в инвертированной шпинели этот момент определяется двумя типами атомов, в прямой - одним), а характерные значения магнитных моментов равны 5 μ_B для Fe^{3+} , для Co^{3+} 4 μ_B , для Ni^{2+} 2.3 μ_B . То есть, магнитный момент атомов в октаэдрическом окружении ориентирован вдоль внешнего магнитного поля, а в тетраэдрическом – против направления. Также отметим, что знак сигнала дихроизма на краю L_3 поглощения Ni, и, следовательно, знак магнитных моментов Ni, соответствует знаку для чистого металла, измеренного на этой же установке при тех же условиях. Из этого можно предположить, что в пленках NFO, полученных в описываемых экспериментах, практически все магнитные моменты Ni сонаправлены направлению внешнего магнитного поля, и шпинель полностью инвертирована, т.е. отсутствуют атомы никеля в тетраэдрическом окружении. Этот результат существенно отличается от результата, полученного в упомянутых выше работах, где величина сигнала дихроизма Ni меньше, что может говорить о больших погрешностях эксперимента, либо дефектности или не полностью инвертированной шпинели в этих работах.

Для более точного анализа степени инверсии пленок NFO было проведено моделирование сигналов РМЦД, с использованием базисных спектров, полученных с помощью программного пакета STM4XAS 5.5. Каждый спектр РМЦД представляет собой суперпозицию вкладов различных типов катионов. Оценка спектрального веса каждого вклада позволяет рассчитать степень инверсии шпинели, чтобы оценить наличие нехарактерных для инвертированных

шпинелей паразитных катионов (Fe^{2+} и Ni^{3+}). Итоговый измеренный сигнал РМЦД Fe или Ni представлял собой взвешенную сумму пяти базисных спектров, соответствующих степеням окисления 2+, 3+ и 0 ионов Fe или Ni в кристаллическом поле O_h и T_d , со спектральными весами, рассчитанными путем подгонки суммы базисных спектров к полученному экспериментально сигналу РМЦД с использованием метода неотрицательных наименьших квадратов (non-least mean square, NNLS). Описанная логика модели схематически представлена на рисунке 6.15. Для осуществления моделирования в рамках диссертации автором было создано специальное ПО на языке C++.

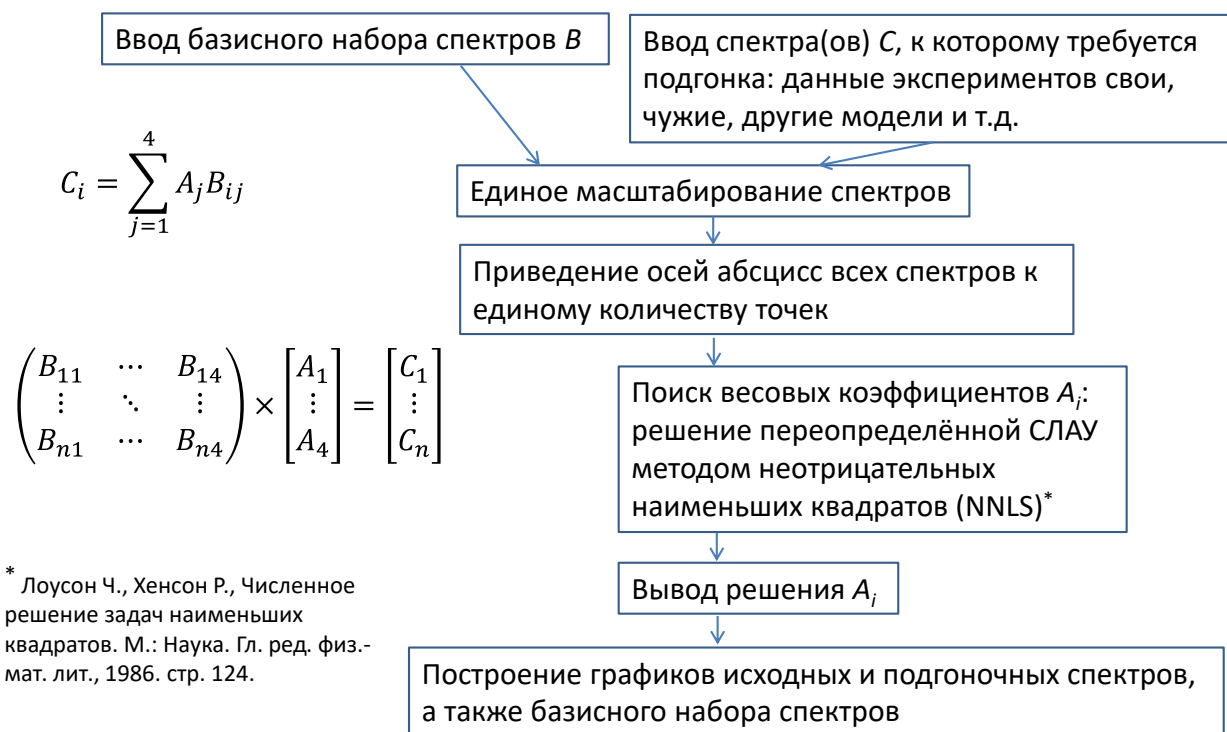


Рис. 6.15. Логика моделирования сигнала дихроизма набором базисных спектров.

В отличие от приводимого в работах [236,237], набор параметров для STM4XAS был изменен: коэффициенты межатомного экранирования, описываемого путем уменьшения интегралов Слейтера с масштабными коэффициентами $F(\text{dd})$, $F(\text{pd})$ и $G(\text{pd})$, были выбраны как $F(\text{dd}) = 0.81, 0.65$ и 0.95 для $\text{Fe}^{3+} O_h$, $\text{Fe}^{3+} T_d$ и $\text{Fe}^{2+} O_h$ соответственно, в отличие от $F(\text{dd}) = 0.7$, взятого одинаковым для всех типов ионов в [236]. Другие коэффициенты масштабирования, $F(\text{pd}) = 0.8$ и $G(\text{pd}) = 0.8$, оставлены такими же, как и в [236]. Для октаэдрической (тетраэдрической) симметрии значение кристаллического поля было выбрано как $10 Dq = 1.2$ эВ (-0.6 эВ), а значение обменного поля было выбрано как $M = 10$ мэВ (-10 мэВ), так же, как в [236]. Следует отметить

[237], что уширение края L_2 более существенно, чем у края L_3 . При этом правильный выбор величины уширения неоднозначен. Этот выбор важен, потому что величина уширения представляет собой параметр моделирования наряду с масштабирующими множителями интегралов Слейтера и кристаллическим полем, поскольку он влияет на форму спектра. В [236,237] результирующие спектры были уширены по Лоренцу, с величиной полуширины 0.3 эВ (0.5 эВ) для края L_3 (L_2) с учетом уширения времени жизни электронно-дырочных пар. В диссертации также были выбраны значения 0.3 эВ (0.5 эВ). Вообще говоря, для обеспечения наилучшего соответствия все параметры, учитываемые в STM4XAS, должны быть найдены во время процедуры подгонки, в отличие от текущей ситуации с интерактивным их вводом в программе. Другим важным фактором, который влияет на качество подгонки, является инструментальный сдвиг экспериментальных данных относительно набора базисных спектров, которые могут различаться для разных экспериментов.

На рисунке 6.16 (а) представлены результаты подгонки сигнала РМЦД Fe $L_{2,3}$ для образца NFO толщиной 110 нм, подготовленного по процедуре “двойного отжига”. Форма края L_3 определяется суперпозицией трех выделяющихся экстремумов, соответствующих антипараллельной ориентации магнитных моментов Fe. Максимум, соответствующий энергии фотона 709.5 эВ, связан с влиянием катиона $Fe^{3+} T_d$, отрицательный экстремум на 710.2 эВ соответствует катионам $Fe^{3+} O_h$. Можно сделать вывод, что $Fe^{3+} O_h$ и $Fe^{3+} T_d$ представлены в данных образцах NFO в сопоставимых количествах, соответствующих полностью инвертированной структуре шпинели. Третий экстремум (минимум), на 708.3 эВ, соответствует катионам $Fe^{2+} O_h$ в относительно небольшом количестве, около 9.4%. Видно, что все три основных экстремума на краю L_3 подобраны весьма хорошо. Дальнейшее улучшение процедуры подгонки возможно в случае включения в эту процедуру не только спектральных весов, но и, как было сказано выше, параметров STM4XAS.

На рисунке 6.16 (б) представлен набор из пяти базисных спектров для ионов Fe, которые были построены с использованием параметров для программы STM4XAS, указанных выше. Аналогичная процедура подбора была применена к Ni. На рисунке (а) показаны результаты подгонки сигнала РМЦД края Ni $L_{2,3}$ для того же образца NFO, на рисунке (б) – набор базисных спектров. Хорошо видно, что форма края поглощения, хорошо подгоняется практически единственным базисным спектром $Ni^{2+} O_h$. На спектрах поглощения (рисунок 6.14 (б)), соответствующих обсуждаемому сигналу РМЦД от Ni, можно видеть, что величина разности РМЦД велика, больше, чем в других работах (например [233]). На рисунке. 6.18 показаны спектры

Ni рентгеновского поглощения и РМЦД в не отоженных (а) и отоженных (б) образцах NFO с информацией, необходимой для расчета спинового (m_s) и орбитального (m_L) магнитных моментов. Параметры p , q и r представляют собой интегральные параметры, извлекаемые из спектров РМЦД, см. [241, 242]. Значение полного магнитного момента $m = m_s + m_L \approx 1.2 + 0.1 = 1.3 \mu_B$ было рассчитано с использованием известных формул, основанных на интегрировании сигналов РМЦД и учитывающих число 3d-дырок в Ni^{2+} , равное 1.7 и взятое из известных работ (для ряда Ni-содержащих соединений число 3d-дырок составляет от 1.6 до 1.7). В диссертации получено, что вычисленное значение $m_s = 1.26 \pm 0.1 \mu_B$ является наибольшим по сравнению со значениями, оцененными из известных данных, взятых из других работ (например, [233,234]) и относительно близко к максимальному теоретически предсказанному значению $m_s = 1.7 \mu_B$. Большое значение магнитного момента согласуется с приведенными выше результатами моделирования, и означает, что в узлах T_d ионы Ni отсутствуют. Не отоженные образцы имеют значительно меньшее значение $m_s = 0.53 \pm 0.1 \mu_B$. Таким образом, это подтверждает высокое качество и полную инверсию шпинели в образцах NFO, полученных при высокотемпературном отжиге на воздухе.

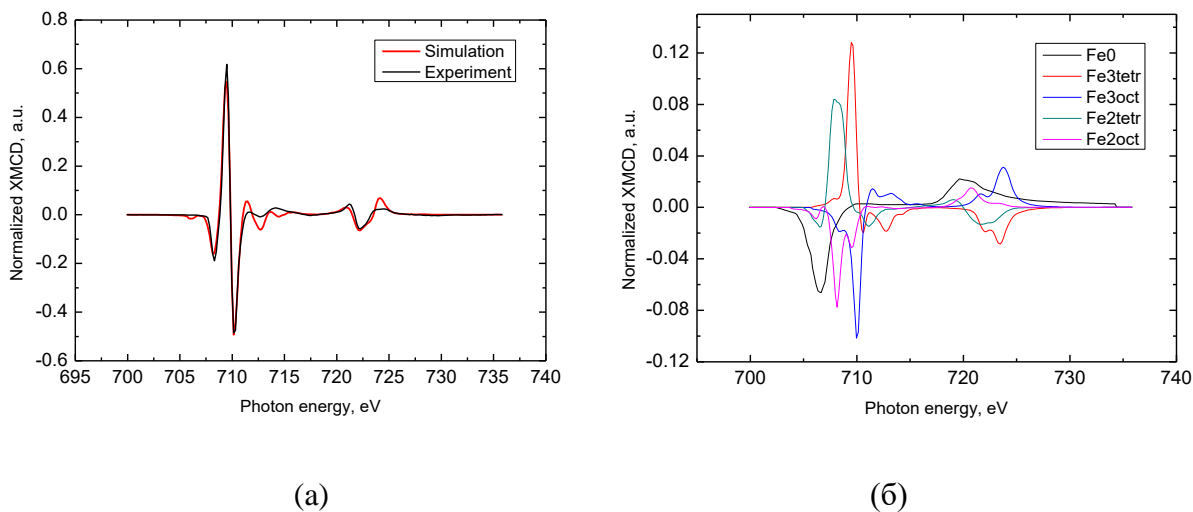


Рис. 6.16. (а) – результат подгонки экспериментальных данных методом NNLS, (б) – набор базисных спектров РМЦД для каждого типа ионов Fe.

Следует отметить, что подбор экспериментальных данных для сигнала Fe в пленках NFO/STO, приведенный в [233], не полностью описывает спектр в части, связанной с максимумом, соответствующим 708.3 эВ. При этом авторы констатируют лишь около 2% примеси ионов Fe^{2+} . Однако использовать одинаковые значения параметров масштабирования интегралов

Слейтера для разных типов ионов представляется некорректным. Строго говоря, эти параметры должны быть вычислены во время процедуры подгонки.

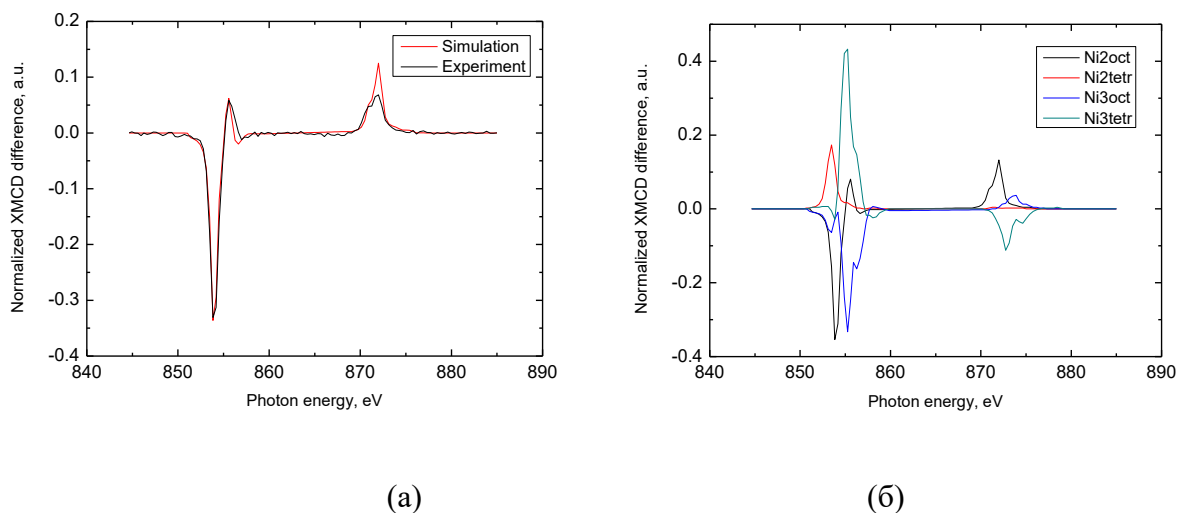


Рис. 6.17. (а) – результат подгонки экспериментальных данных методом NNLS, (б) – набор базисных спектров РМЦД для каждого типа ионов Ni.

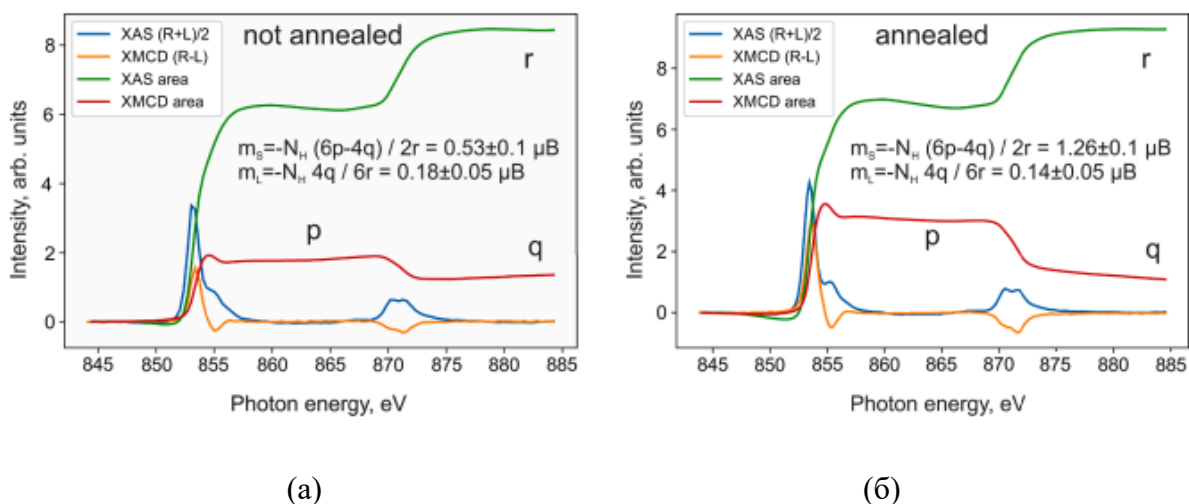


Рис. 6.18. Характерные спектры поглощения Ni для образца до (а) и после (б) отжига на воздухе по процедуре “двойного отжига”. На спектрах указаны параметры, необходимые для расчета спинового и орбитального моментов.

В таблице 6.2 представлены значения спектральных весов, вычисленные в результате моделирования. Исходя из полученных цифр, можно заключить, что пленки NFO, выращенные на

подложках STO, образуют полностью инвертированную структуру шпинели, соответствующую таковой в объемных кристаллах, с соотношением ионов $\text{Fe}^{2+} \text{O}_h$, $\text{Fe}^{3+} \text{O}_h$ и $\text{Fe}^{3+} \text{T}_d$, соответственно, около 9.4 : 44.1 : 46.5, и с соотношением примерно 94 : 6 и ионов $\text{Ni}^{2+} \text{O}_h$ и $\text{Ni}^{3+} \text{O}_h$ соответственно. По результатам моделирования в образцах отсутствуют ионы Fe^0 , $\text{Fe}^{2+} \text{T}_d$ и $\text{Ni} \text{T}_d$. Полученная структура инвертированной шпинели стабильна, не имеет паразитных ионов и воспроизводится в широком диапазоне условий роста, что говорит о невозможности создания пленок NFO со структурой нормальной шпинели в данных условиях.

Тип катиона	Спектральные веса, %
$\text{Fe}^{2+} \text{O}_h$	9.4±2.9
$\text{Fe}^{2+} \text{T}_d$	0.0
$\text{Fe}^{3+} \text{O}_h$	44.1±7.2
$\text{Fe}^{3+} \text{T}_d$	46.5±7.1
Fe^0	0.0
$\text{Ni}^{2+} \text{O}_h$	94.0±4.0
$\text{Ni}^{2+} \text{T}_d$	0.0
$\text{Ni}^{3+} \text{O}_h$	6.0±4.0
$\text{Ni}^{3+} \text{T}_d$	0.0
Ni^0	0.0

Табл. 6.2. Значения спектральных весов, вычисленные в результате моделирования.

Дополнительно было проведено сравнение сигналов дихроизма для образцов, выращенных при повышенной (1000°C) и пониженной (650°C) температуре, при сравнимой толщине образцов (110 и 80 нм, соответственно). На рисунке 6.19 также представлено сравнение интенсивностей сигналов дихроизма никеля (а) и железа (б) для этих образцов. Видно, что сигнал дихроизма для низкотемпературных образцов очень слабый, при том, что толщины сравниваемых образцов близки. Таким образом, можно подтвердить сделанный ранее вывод о положительном влиянии роста при повышенных температурах, а также термического отжига выращиваемых образцов NFO на кристаллическое качество выращиваемых пленок шпинелей, что, в свою очередь, положительно влияет на магнитные свойства образцов.

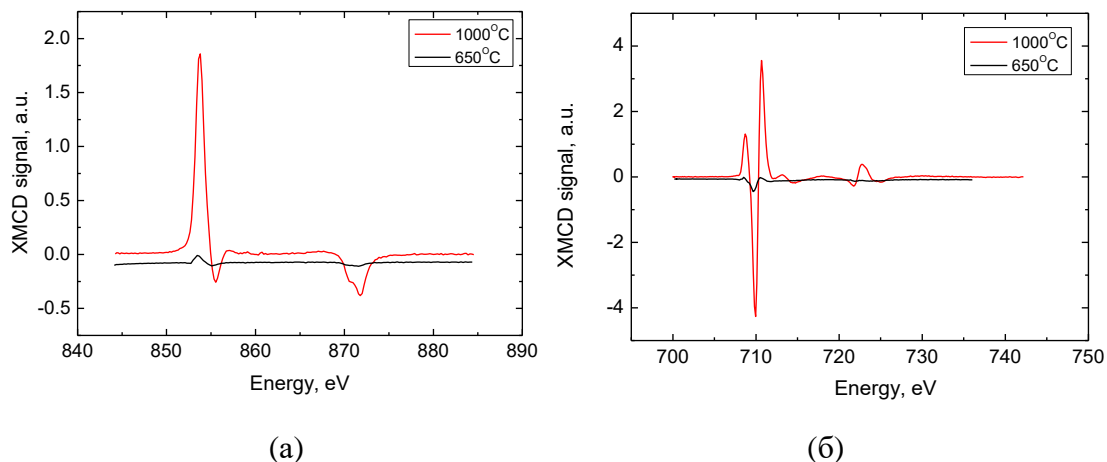


Рис. 6.19. Сравнение интенсивностей сигналов дихроизма Ni (а) и Fe (б) образцов, выращенных при повышенной (1000°C) и пониженной (650°C) температурах.

Описанные результаты касались изучения спектров пленок NFO/STO. Для пленок NFO/MgO, выращенных (как в кислороде, так и в аргоне) при температурах до 700-800°C, показано, что интенсивность спектров поглощения, а также сигнала дихроизма, сравнимы с таковыми для пленок NFO/STO, выращенных при невысоких (до 700°C) температурах. Дальнейшее повышение температуры роста на MgO нецелесообразно в силу резкого ухудшения качества пленок NFO за счет перемешивания пленки и подложки.

6.3.4. Статические магнитные свойства и особенности процессов перемагничивания в гетероструктурах NFO/STO (001) до и после отжига, а также в слоях NFO/MgO(001)

Исследование статических магнитных свойств полученных структур проводилось с помощью измерений полевых зависимостей полярного МОЭК, а также измерений поведения намагниченности с помощью вибрационной магнитометрии. Эксперименты показали, что поведение намагниченности в пленках NFO/STO(001) может существенно меняться после проведения технологической процедуры “двойного отжига”.

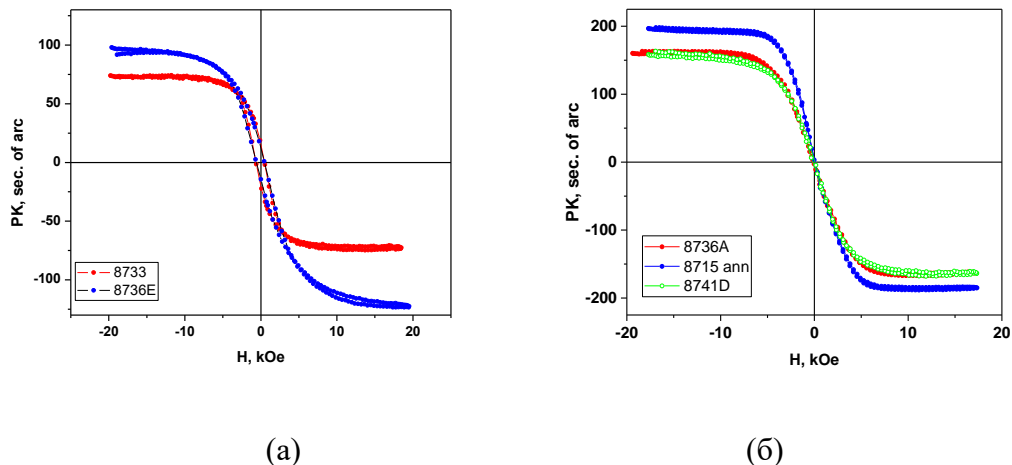


Рис. 6.20. Полевые зависимости полярного МОЭК ($\lambda=405$ нм) в не отожженных (а) и отожженных на воздухе (б) пленках NFO/STO(001) после вычитания линейного вклада при больших значениях поля.

Типичные полевые зависимости полярного эффекта Керра на длине волны 405 нм, отражающие поведение нормальной к плоскости структуры компоненты намагниченности от магнитного поля вне плоскости, для отожженных при повышенных температурах и не отожженных структур, приведены на рисунке 6.20. В не отожженных структурах (рисунок 6.20 (а)) полевая зависимость полярного МОЭК имеет небольшой гистерезис, что указывает на присутствие в пленке областей, в которых в отсутствие магнитного поля намагниченность имеет компоненту, нормальную к плоскости пленки (вектор намагниченности расположен под некоторым углом к поверхности). В отожженных структурах (рисунок 6.20 (б)), напротив, наблюдается безгистерезисное обратимое вращение намагниченности, заканчивающееся при $H \approx 4$ кЭ.

Различное поведение намагниченности в отожженных и не отожженных пленках NFO также проявляется и в экспериментах по измерению продольного эффекта Керра и вибрационной магнитометрии, в которых анализировалось поведение намагниченности в плоскости образца от магнитного поля в плоскости структуры. В не отожженных структурах, как правило, наблюдаются широкие петли гистерезиса с величиной коэрцитивной силы $H_c \sim 200 - 400$ Э. В отожженных структурах наблюдаются более узкие петли гистерезиса, у которых величина коэрцитивной силы составляет $H_c \sim 30 - 90$ Э. Азимутальная зависимость формы петель в обоих случаях имеет периодичность 90° , что также подтверждает наличие двухосной магнитной

анизотропии в плоскости, с двумя осями легкого намагничивания ($EA_1 \parallel [110]$, $EA_2 \parallel [1\bar{1}0]$) и двумя трудными осями ($HA_1 \parallel [100]$, $HA_2 \parallel [010]$).

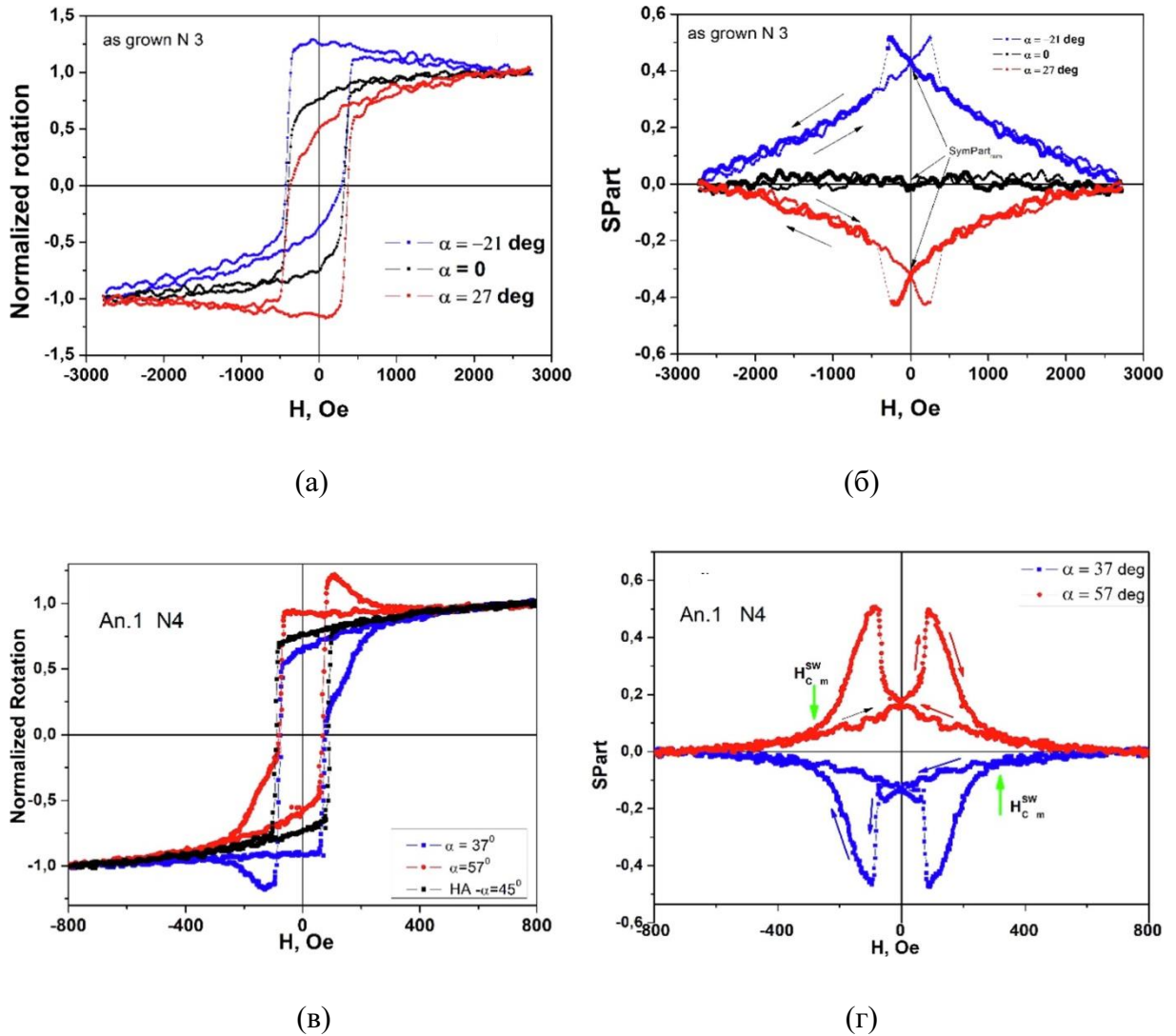


Рис. 6.21. Нормализованные петли продольного МОЭК для неотожженного образца (а) и выделенная их симметричная часть (б) для трех различных азимутальных углов α (между EA и магнитным полем). ($\lambda = 405$ nm). (в, г) – то же для однократно отожженного образца. Зелеными стрелками обозначены границы обратимого МОЭК.

Разница в поведении намагниченности, проявляющаяся в форме петель продольного МОЭК для отожженных и не отожженных структур, представлена на рисунке 6.21, где представлены примеры петель для различных азимутальных углов, и их симметричная часть для не отожженных (а, б) и отожженных (однократный отжиг, (в, г)) образцов. Видно, что помимо изменения величины H_c при отжиге существенно меняется и форма петель. На рисунке 6.22

представлены угловые зависимости величины остаточной намагниченности симметричной части петель в не отожженных (а) и отожженных по процедуре “двойного отжига” (б) образцов. 90-градусная периодичность свидетельствует о характере зависимости $\sim \sin 4\alpha$. Также на рисунке (б) можно заметить особенности в области переходов через НА.

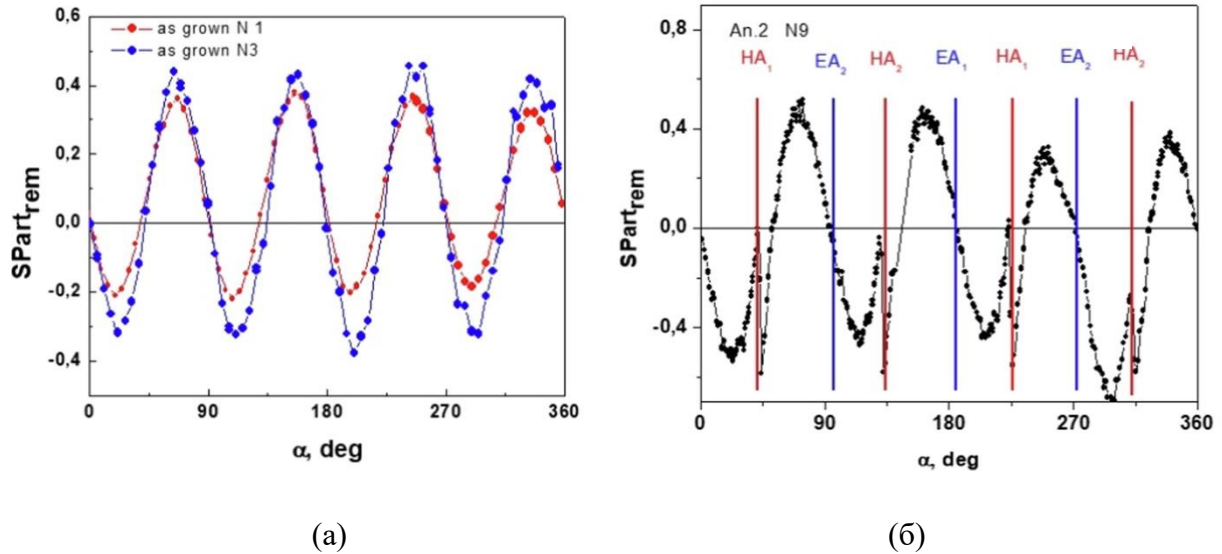
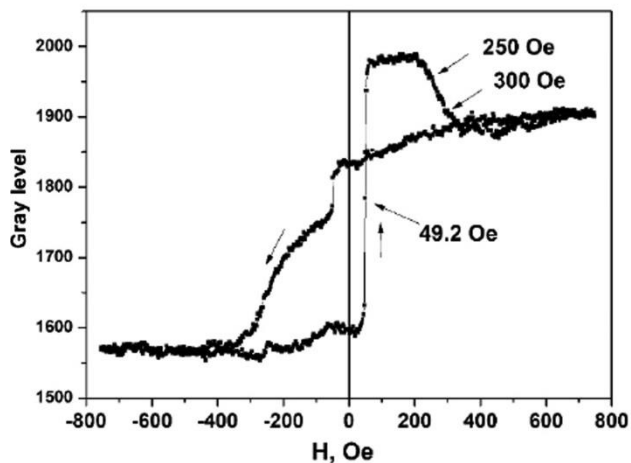


Рис. 6.22. Угловые зависимости величины остаточной намагниченности симметричной части петель в не отожженных (а) и отожженных по процедуре “двойного отжига” (б) образцах.

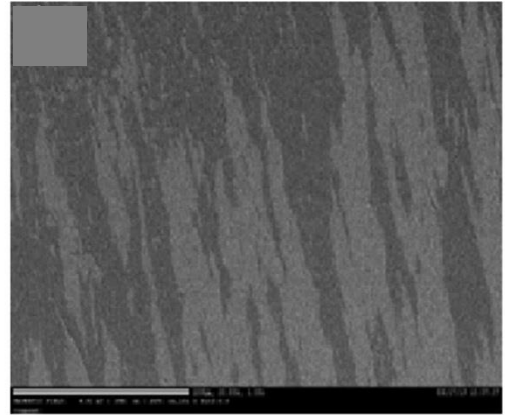
Качественное сходство формы петель МОЭК и сходное поведение намагниченности наблюдалось и в гетероструктурах $\text{CoFeB/MgO}(001)$, описанных в Гл. 5, а также в гетероструктурах $\text{Fe/MgO}(001)$ (например [206]), в которых также наблюдалась двусосная магнитная анизотропия в плоскости пленки. Однако вместе с тем, есть и различия. Процесс перемагничивания в отожженных структурах NFO/STO отличается от исследованных ранее структур с двусосной магнитной анизотропией.

Моделирование и подгонка формы симметричной части петель на основе представленного в [238] подхода позволили сделать вывод о наличии в образцах областей с разбросом как величины H_a в пределах 50-150 Э, так и с разбросом легких осей в диапазоне $\alpha \sim 2-15^\circ$, причем для отожженных образцов величины разбросов существенно уменьшаются. Также показано, что в силу разброса α имеет место размытие второго скачка намагниченности. Это размытие приводит к тому, что после первого скачка в пленках будет реализовано сильно неоднородное магнитное состояние. Это также подтверждается измерениями керровской микроскопии в режиме продольного МОЭК. На рисунке 6.23 (а) показана петля гистерезиса продольного МОЭК в

структуре с “двойным отжигом”, снятая вблизи трудной оси. В данном образце, несмотря на тщательный отжиг, второй скачок все же значительно размыт (см. диапазон 250-300 Э на рисунке), в отличие от первого (49.2 Э). На рисунке 6.23 (б) представлено изображение доменной структуры, полученное методом керровской микроскопии, при первом скачке намагниченности при $H = -H_c \sim -50$ Э. Более темные и светлые области на данном рисунке соответствуют доменам с разной ориентацией намагниченности. В не отожженных образцах появления доменной структуры зафиксировано не было.



(a)



(б)

Рис. 6.23. Петля гистерезиса (а) и картина керровской микроскопии в режиме продольного МОЭК (б).

Анализ угловых и полевых зависимостей квадратичных по намагниченности эффектов, измеренных в геометрии продольного МОЭК, показал, что процесс перемагничивания не отожженных и отожженных гетероструктур NFO/STO(001) существенно различается. Более того, процесс перемагничивания в отожженных структурах существенно отличается от исследованных ранее гетероструктур с двухосной магнитной анизотропией. Во всех исследованных структурах NFO/STO(001) наблюдается 90-градусная периодичность поворота плоскости поляризации и эллиптичности петель гистерезиса отраженного света, измеренных в геометрии продольного МОЭК, что наиболее ярко проявляется в симметричной компоненте петель МОЭК.

Таким образом показано, что в не отожженных структурах с высоким значением коэрцитивной силы $H_c \sim 200-400$ Э, двухскачковый механизм перемагничивания не проявляется, что следует из простой формы петель (рисунок 6.21). В этих структурах процесс

перемагничивания - односкачковый, связанный с образованием и движением доменных стенок. Во время скачка намагниченность поворачивается на угол $\sim 180^\circ$, при всех ориентациях магнитного поля в плоскости. В рамках рассматриваемой модели это может быть связано с высоким значением энергии, требуемой для отрыва доменной стенки от мешающих ее движению дефектов при развороте намагниченности на 90 градусов. В не отожженных структурах имеется большое количество структурных дефектов на которых закреплены доменные стенки. Первичный отжиг в камере уменьшает количество дефектов, а также значения энергии отрыва. Это приводит к уменьшению H_c и появлению двухскачкового механизма перемагничивания. В отожженных структурах односкачковый процесс, обусловленный движением доменных стенок, наблюдается только в области углов отклонения магнитного поля от осей EA_1 и EA_2 на угол менее 20° . При отклонении поля на больший угол происходит двухскачковое перемагничивание. Второй скачок происходит в полях, примерно соответствующих модели Стоунера-Вольфарта, и наблюдается только в отожженных структурах. Оставшиеся дефекты вызывают диффузное размытие второго скачка намагниченности за счет разброса значений поля анизотропии H_a ($\Delta H_a \sim 50\text{--}150$ Э) и разориентации осей легкого намагничивания в разных областях пленки. В таких структурах после первого скачка при $H = H_c$ реализуется неоднородное магнитное состояние в широком диапазоне полей. В образцах, полученных по процедуре “двойного отжига”, размытие второго скачка уменьшается, вместе с величиной коэрцитивной силы и шириной линии ФМР, что указывает на более однородную и менее дефектную структуру образцов, что также приводит к наличию узких линий ФМР в этих образцах. Таким образом, наличие и размытие второго скачка можно использовать как индикатор дефектов в пленках NFO. Известно, что в области интерфейса в гетероструктурах имеется большое количество дефектов (дислокаций несоответствия и т.д.), возникающих из-за несоответствия между подложкой и пленкой. Это количество уменьшается по мере удаления от интерфейса. Недостаточный отжиг уменьшает количество таких дефектов незначительно. Если же процесс охлаждения образцов был слишком быстрым, то это может способствовать не только сохранению этих дефектов, но и образованию новых. Кроме того, отжиг приводит к увеличению латеральных размеров кристаллитов и, следовательно, к возрастанию в них размагничивающего поля, стремящегося уложить намагниченность в плоскость. Это может объяснить исчезновение петли гистерезиса полярного МОЭК в отожженных образцах. Измерения векторной магнитометрии в плоскости показали сходное поведение намагниченности и позволили определить намагниченность насыщения $M_s = 280 \pm 30$ кА/м, что близко к объемному значению для NFO ~ 270 кА/м, см. [239]

Таким образом, при создании магнитных гетероструктур оценка размытия разворотов намагниченности может быть использована для определения условий роста и отжига, обеспечивающих наилучшие магнитные свойства. Для этого достаточно сравнить в структурах, приготовленных в разных условиях, диапазоны магнитных полей, при которых происходит разворот намагниченности при одном и том же отклонении магнитного поля от легкой оси. Различия в механизмах процесса перемагничивания в не отожженных и отожженных структурах NFO/STO связаны со значительными изменениями энергий закрепления и отрыва доменных стенок на структурных дефектах, возникающих при росте и отжиге гетероструктур.

Для сравнения также был исследован полярный МОЭК в наноструктурах NFO/MgO(001). Величины поля насыщения и коэрцитивной силы в полевых зависимостях полярного МОЭК сильно зависят от условий роста. Вместе с тем, во всех случаях зависимости имеют гистерезисный характер, что свидетельствует о том, что при снятии магнитного поля имеется компонента намагниченности, ориентированная нормально к поверхности структуры. Разница поведения намагниченности в системах NFO/STO(001) и NFO/MgO/(001) можно связать с разным знаком величины деформации в пленках, которая создает наведенную магнитную анизотропию различного характера. Этот результат согласуется с известными результатами для пленок NFO/MgO(001), полученными в прежних работах [240].

6.3.5. Динамические магнитные свойства наноразмерных слоев NFO/STO(001). Результаты измерений ФМР и распространения спиновых волн

Спектроскопия ФМР является широко используемым методом для характеристики динамических магнитных свойств материалов. Ширина линии ФМР весьма чувствительна к микроволновым потерям и магнитным неоднородностям, связанным со структурными дефектами. Поскольку структурное качество ферритовых пленок часто уступает качеству объемных кристаллов, ФМР можно наблюдать только в наиболее структурно упорядоченных пленках, а ширина его линии обычно превышает таковую для объемных кристаллов. Ширина линии ФМР $\Delta H_{\perp}=160$ Э была описана [222] для эпитаксиальных пленок NFO/MAO толщиной 780 нм, выращенных методом газофазной эпитаксии. Позже та же группа сообщила о ширине линии $\Delta H_{\perp}=98$ Э для аналогичных образцов NFO [241]. Однако это значение все же в два раза больше, чем величина 45–50 Э, наблюдаемая в объемных кристаллах при комнатной температуре [242,243]. Используя довольно экзотические, но лучше соответствующие по постоянной решетки

NFO подложки MgGa_2O_4 (MGO) и CoGa_2O_4 (CGO) [244], удалось вырастить методом PLD пленки NFO с шириной линии ФМР, близкой к объемным значениям. Авторы подчеркнули, что устранение антифазных границ в пленках феррита никеля связано с тем, что подложки MGO и CGO изоструктурны NFO. Вместе с тем, в рамках настоящей диссертации было продемонстрировано, что за счет оптимизации технологических режимов эпитаксиального роста слоев NFO субмикронных толщин методом лазерной МЛЭ на более простых и коммерчески доступных подложках STO также можно получить статические и динамические магнитные свойства, близкие к таковым у объемных кристаллов. Ниже будет показано, что узкая ширина линии ФМР позволила точно определить характер магнитной анизотропии и провести сравнение с данными измерений МОЭК, а также установить связь со структурными характеристиками пленок NFO.

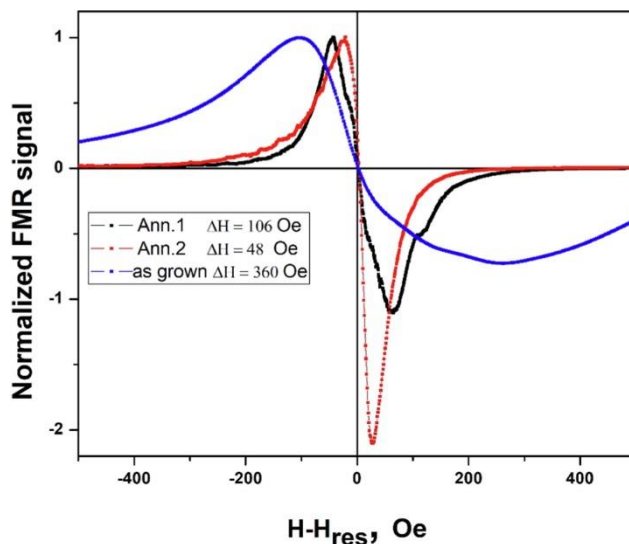


Рис. 6.24. Нормализованные спектры ФМР при фиксированной частоте 9.27 ГГц и направлении магнитного поля вдоль трудной оси [100] структуры NFO/STO(001) до отжига (синяя кривая), после отжига только в камере (черная кривая) и после дополнительного отжига при 1100°C в течение 3 часов на воздухе (красная кривая).

Всего было измерено около 60 образцов со слоями NFO, выращенных на подложках STO, Al_2O_3 , GaN/ Al_2O_3 при различных условиях роста. Отчетливый спектр ФМР наблюдался в 23 из них. При исследовании различных образцов установлено, что технологическими факторами, уменьшающими ширину линии ФМР, являются достаточно высокая температура роста и постростовой отжиг. Важная роль отжига как в ростовой камере, так и в муфельной печи в

естественной атмосфере уже отмечалась в п. 6.3.1. На рисунке 6.24 качественно продемонстрировано влияние на ширину ФМР процедуры отжига в камере и затем в муфельной печи при температуре 1100°C.

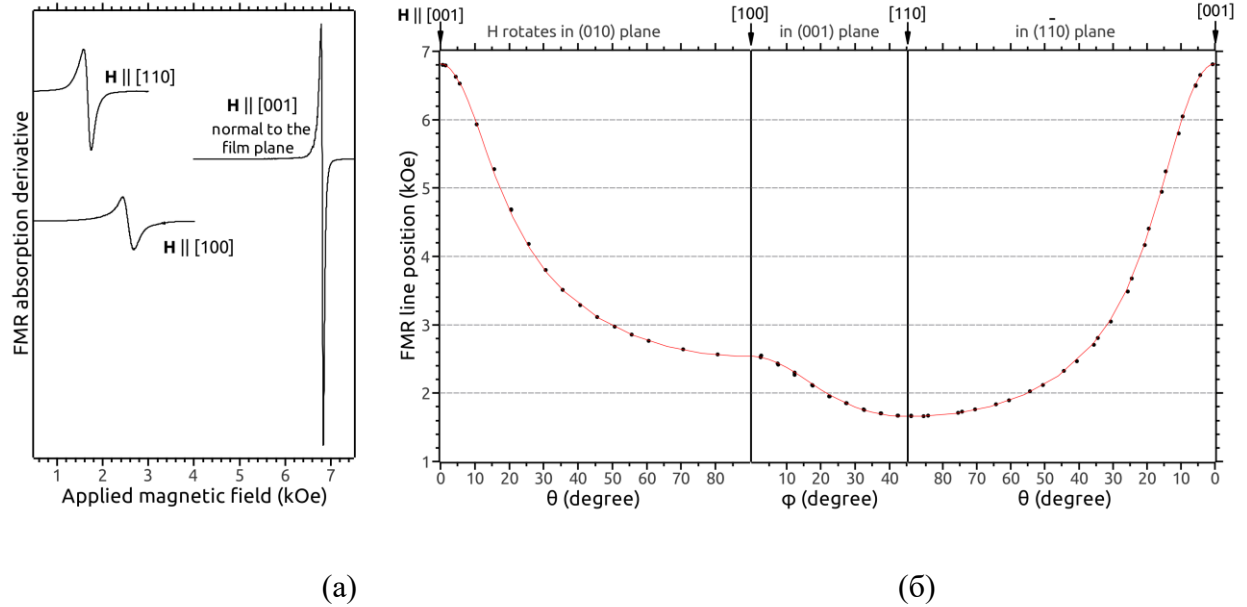


Рис. 6.25. (а) - спектры ФМР в основных кристаллографических ориентациях магнитного поля H , (б) - угловая зависимость резонансного поля. Точки – экспериментальные данные, линия – результат моделирования с параметрами, указанными в тексте.

Можно видеть, что отжиг приводит к существенному улучшению динамических магнитных свойств образца, проявляющихся в сужении линии ФМР. Наиболее узкие линии ФМР (рисунок 6.25 (а)) получены для образцов NFO/STO, полученных согласно вышеописанной процедуре "двойного отжига". В этом случае для перпендикулярного поля $H \parallel [001]$ ширина линии составляет менее 50 Э, что соответствует объемным значениям и свидетельствует о хорошем структурном и динамическом магнитном качестве выращенных пленок.

На рисунке 6.25 (б) представлены угловые зависимости положения линии ФМР как от азимута ϕ магнитного поля H в плоскости пленки (001) (средняя часть рисунка), так и от полярного угла θ между нормалью к плоскости и направлением поля при фиксированном $\phi = 0$ (левая часть рисунка) и $\phi = 45^\circ$ (правая часть рисунка). Видно, что экспериментальные точки хорошо ложатся на кривую, рассчитанную в рамках подхода, примененного ранее для структур $\text{CoFeV/MgO}(001)$, где магнитная часть плотности энергии намагничивания описана формулой

(5.1). Подробнее о формировании члена, описывающего энергию одноосной анизотропии пленок можно найти в работах [245,246]. Примечательно, что 2-й и 4-й члены (5.1) имеют одинаковый характер угловой зависимости, и поэтому параметры K_{u1} и M_s всегда складываются в комбинацию $4\pi M_{\text{eff}} = 4\pi M_s - 2K_{u1}/M_s$. По этой причине для аппроксимации трех экспериментальных зависимостей на рисунке 6.25, также как и в гл. 5, были использованы только три подгоночных магнитных параметра: $\gamma/(2\pi) = 2.94$ МГц/Э, $4\pi M_{\text{eff}} = 3.09$ кГц, $k_{c1} = K_{c1}/M_s = -285$ Гс. Величина K_{c1}/M_s кубической анизотропии также получилась близкой к величине, известной для объемных кристаллов [247] и имеет отрицательный знак. Этот знак определяет направления легких осей намагничивания: EA || [111] в объемном кристалле NFO, тогда как в тонкой пленке направление меняется на EA || [110] за счет сильного поля размагничивания. Что касается поля анизотропии напряжений, вызванных подложкой, $H_a = 2K_{u1}/M_s$, то его можно грубо оценить, вычитая $4\pi M_{\text{eff}}$ из значения $4\pi M_s = 3.5 \pm 0.4$ кГц, полученного по измерениям ВМ, что дает примерную оценку $H_a = 0.4 \pm 0.3$ кГц. Его положительный знак согласуется со знаком рассогласования постоянных решеток NFO и STO.

Таким образом, исследование магнитных свойств системы NFO/STO(001) показало, что экзотические подложки со структурой шпинели с согласованной по параметрам решеткой не являются необходимыми для изготовления пленок феррита никеля с объемными статическими и динамическими магнитными свойствами. Можно использовать коммерчески более доступные “простые” подложки STO(001). Исследование методом ФМР ряда образцов NFO/STO, выращенных в различных условиях, показало, что основными технологическими факторами, обеспечивающими хорошие динамические магнитные свойства, являются достаточно высокая температура роста в кислороде и правильная последовательность постростового отжига образцов. Ширины линий, наблюдаемые в не отоженных образцах или образцах, выращенных при более низкой температуре, существенно больше – порядка 100-200 Э.

Чтобы рассмотреть возможность применения изучаемых наноструктур на базе феррита никеля в практических приложениях микроволновой спинтроники, было изучено распространение спиновых волн в пленках NFO/STO до и после отжига на воздухе. Распространение спиновых волн исследовалось на той же установке, на которой исследовалось распространение спиновых волн в слоях YIG/GaN (п. 6.2).

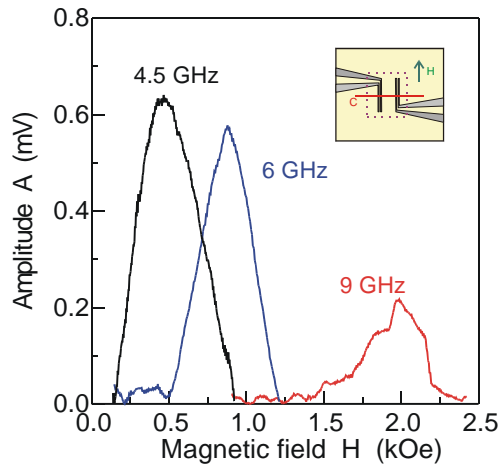


Рис. 6.26. Амплитуда A напряжения, индуцированного спиновыми волнами, распространяющимися в отожженном (“двойной отжиг”) образце NFO при разных частотах ($f = 4.5, 6$ и 9 ГГц), и выделяемого синхронным усилителем, в зависимости от магнитного поля H . Одна из легких осей анизотропии C перпендикулярна ориентации антенн и магнитного поля и параллельна распространению спиновых волн.

На рисунке 6.26 представлены полевые зависимости амплитуды A напряжения, индуцированного спиновыми волнами, распространяющимися в отожженном образце при разных частотах, и выделяемого синхронным усилителем. Можно видеть, что увеличение частоты приводит к сдвигу спин-волнового спектра в область больших значений магнитных полей. Поскольку в не отожженных образцах распространение спиновых волн не наблюдалось, из проведенных спин-волновых исследований можно сделать вывод, что параметр затухания спиновых волн существенно меньше в образцах NFO, подвергшихся отжигу. Также не было обнаружено спиновых волн в образцах, выращенных при температуре ниже 650°C , или в образцах толщиной менее 40 нм. С использованием теоретической модели, развитой в [88], была проведена оценка параметра затухания спиновых волн $\delta=10^{-2}$ на частоте $f = 4.5$ ГГц. Этот параметр был рассчитан из уравнения [98]:

$$2\pi F_{\parallel}\delta=(2\pi\partial F_{\parallel}/\partial H_{\parallel})\cdot\Delta H_{\parallel}, \text{ где } F_{\parallel}=g[H_{\parallel}(H_{\parallel}+4\pi M)]^{1/2} \quad (6.4),$$

где g представляет собой g -фактор, M — намагниченность пленки, ΔH_{\parallel} — ширина линии ФМР. Значение δ меньше значения обычного затухания Гильберта $\alpha=\gamma\Delta H_G/\omega$, где ΔH_G — изменение ширины линии ФМР, связанное с затуханием спиновой волны, γ — гиромагнитное отношение, ω — частота ФМР.

6.4. Многослойные гетероструктуры со слоями шпинелей

Помимо экспериментов с NFO, также был проведен ряд экспериментов по выращиванию шпинелей CoFe_2O_4 и MgAl_2O_4 (далее CFO и MAO) на подложках STO. Полученные картины ДБЭ также характерны для шпинели. Было показано, что все шпинели ведут себя сходно в плане технологических режимов, т.е. оптимальным является выращивание пленок при повышенных температурах (до 1000°C) с последующим высокотемпературным отжигом в муфельной печи, причем последний этап является критически более важным: пленки, выращенные в атмосфере аргона и отожженные в муфельной печи, получились более качественными, чем пленки, выращенные и отожженные в кислороде в камере без последующего отжига на воздухе.

Поскольку было показано, что каждый из материалов NFO, CFO и MAO в отдельности эпитаксиально растет на подложках STO, было крайне интересно провести эксперименты по выращиванию не только однослойных гетероструктур на основе NFO, но и многослойных гетероструктур на основе различных шпинелей. В частности, отдельным пунктом являлось получение и исследование более сложных, комбинированных объектов, таких, как двуслойные пленки NFO/MAO на подложках STO(001), а также сверхрешетки $[\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{NiFe}_2\text{O}_4]_N/\text{STO}(001)$ и $[\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{NiFe}_2\text{O}_4]_N/\text{MgO}(001)$. Кроме того, на подложках MgO(001) были выращены гибридные наноструктуры $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{V}_{20} - \text{NFO}$, как с использованием немагнитной прослойки MgO, так и без нее. Было обнаружено, что пара MAO-NFO демонстрирует качественный эпитаксиальный рост в течение как минимум 10 периодов сверхрешетки (СР). На рисунке 6.27 (а, б) представлены картины ДБЭ, соответствующие 9-му периоду данной СР, выращенной на подложке MgO(001) (толщиной около 10 нм/период), а на рисунке 6.28 (а, б) – для 10-го периода аналогичной СР, выращенной на подложке STO(001), соответственно. Видно, что тяжи достаточно тонкие и остаются неизменными в течение всех 10 периодов роста для первого случая. Та же самая ситуация наблюдалась во втором случае. Кроме того на рисунке 6.28 (б) видна описанная ранее в п. 6.3.2 реконструкция, характерная для поверхности (001) феррошпинелей, и связанная с наличием рефлексов в положениях $H + K = 2k + 1$.

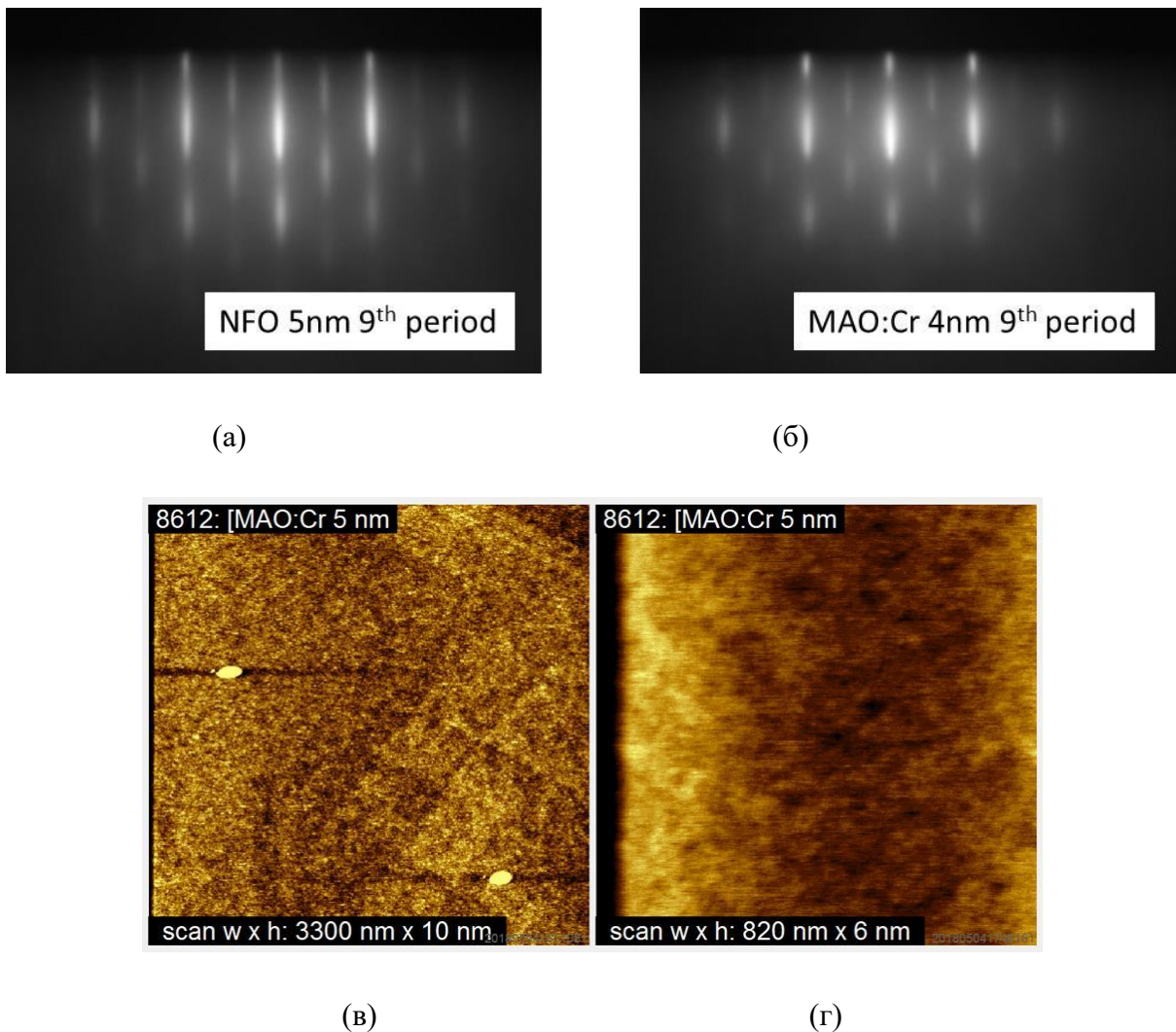


Рис. 6.27. Пример картин ДБЭ (а, б) для последнего (9-го) периода сверхрешетки [MAO/NFO] \times 9/MgO(001) с осью зоны [100], а также ее морфология поверхности (в, г).

На рисунке 6.27 (в, г) представлена морфология поверхности для последнего периода СР [MAO/NFO] \times 9/MgO(001). Из рисунка видно, что планарность поверхности сохраняется в течение роста всей СР, на картине видны отдельные ступени. Кроме того, это подтверждается наличием достаточно узких тяжей на картинах ДБЭ. Таким образом, можно сделать вывод о по крайней мере частичной компенсации напряжений на каждом периоде СР и возможности роста не только двуслоек NFO/MAO(001), но и достаточно толстых сверхрешеток без существенной потери кристаллического качества, насколько об этом можно судить из картин ДБЭ.

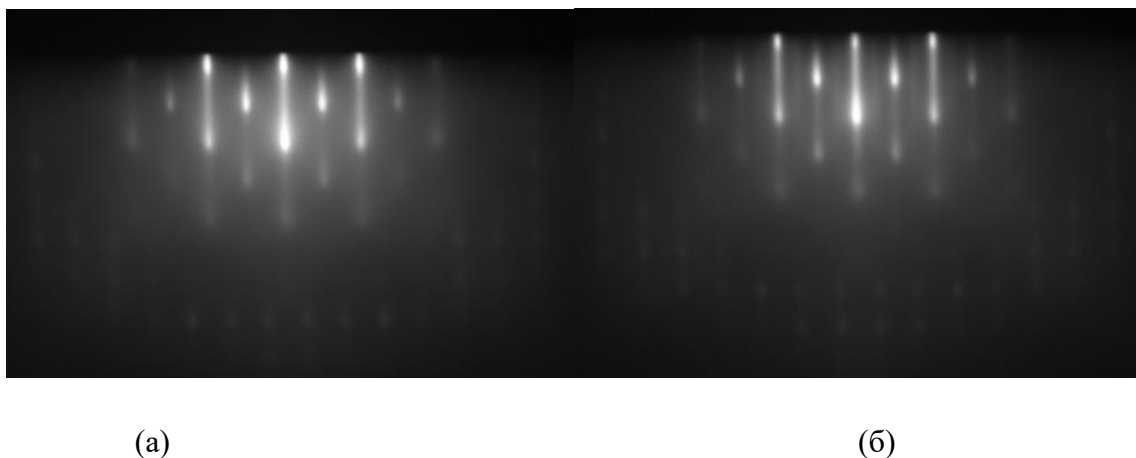


Рис. 6.28. Картины ДБЭ для СР [MAO/NFO]×10/STO(001) 10-й период ((a) - MAO, (б) - NFO) с осью зоны [100].

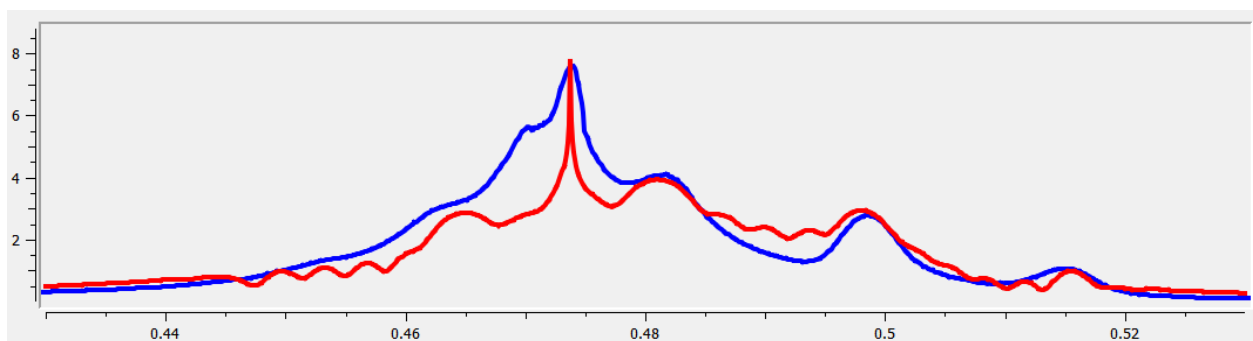


Рис. 6.29. Результат моделирования θ - 2θ - кривой в одном из сечений для СР [MAO/NFO] × 9/MgO(001). Красная кривая – результат моделирования, синяя кривая – экспериментальные данные. Подгоночные параметры (межплоскостные расстояния, количество слоев в периоде) соответствуют заложенным в эксперимент.

Помимо измерений ДБЭ также были проведены измерения СР с помощью рентгеновской дифрактометрии. Для анализа и моделирования полученных данных использовалось ПО, позволяющее делать подгонку измеренных рентгенодифракционных кривых (в частности, в режиме θ - 2θ - сканирования). В качестве подгоночных параметров выбирается период сверхрешетки, количество периодов, межплоскостные расстояния и количество слоев в подпериодах для каждого материала. Результаты измерений и подгонки рентгенодифракционных данных для СР [MAO/NFO]×9/MgO(001), выращенной при температуре 650°C, представлены на рисунке 6.29. Среднее межплоскостное расстояние в сверхрешетке, равное 2.111 Å, можно

определить по положению центрального максимума $q=0.48 \text{ \AA}^{-1}$. Межплоскостные расстояния в каждом из подпериодов могут быть незначительно изменены относительно значений для объемных кристаллов, в силу напряжений в слоях. Видно, что экспериментальные данные достаточно хорошо подгоняются моделью.

Аналогичные измерения для СР [NFO/MAO] $\times 10$, но выращенной на подложке STO(001) показали сходный результат. Кроме того, продемонстрировано, что подъем температур до 900°C существенно разупорядочивает СР. Помимо СР, также были выращены двуслойки NFO/MAO и NFO/CFO различной толщины. При выращивании двуслоек NFO/CFO ситуация аналогична (с точки зрения анализа картин ДБЭ) росту СР NFO/MAO, картины ДБЭ соответствуют характерной структуре шпинели. Таким образом, показано, что сочетание материалов NFO/MAO, NFO/CFO демонстрирует возможность взаимного эпитаксиального роста. Картины ДБЭ для указанных случаев соответствуют таковым, представленным выше на рисунках 6.27 и 6.28.

В диссертации также была продемонстрирована возможность эпитаксиального роста более сложных мультиферромагнитных гетероструктур, в частности, сочетания CoFeB-NFO как с буферной прослойкой MgO, так и без буферной прослойки. Как уже упоминалось, интерес к ферромагнитным гетероструктурам, состоящим из двух ферромагнитных материалов с различной коэрцитивной силой, как разделенных, так и не разделенных диэлектрическим слоем, продиктован потенциальными возможностями использования таких гетероструктур в качестве спиновых вентилях, а также интересом к изучению эффекта обменного смещения. На рисунке 6.30 представлена последовательность картин ДБЭ в азимуте электронного луча [110] подложки MgO(001) гетероструктуры CoFeB/NFO/MgO/MgO(001). Слой NFO был нанесен при температуре 650°C , а слой CoFeB - при температуре 500°C . Картины ДБЭ слоев NFO и MgO являются характерными для данного азимута электронного пучка и обсуждались ранее. Простая картина ДБЭ от слоя CoFeB (рисунок 6.30. (в)) характерна для ОЦК кристаллической структуры с плоскостью роста (001) и осью зоны [110]. Наличие тяжей на рисунке 6.30 (а,б) свидетельствует о хорошем кристаллическом качестве подслоев NFO/MgO, а точечные рефлекссы с признаками наклонных тяжей на рисунке 6.30 (в) говорят об островковом характере роста CoFeB с видимой огранкой островков. Мелкоостровковый характер роста CoFeB подтверждается измерениями АСМ (см. рисунок 6.31). Общие эпитаксиальные соотношения в данном случае следующие: $(001)_{\text{CoFeB}} \parallel (001)_{\text{NFO}} \parallel (001)_{\text{MgO}}$; $[110]_{\text{CoFeB}} \parallel [100]_{\text{NFO}} \parallel [100]_{\text{MgO}}$.

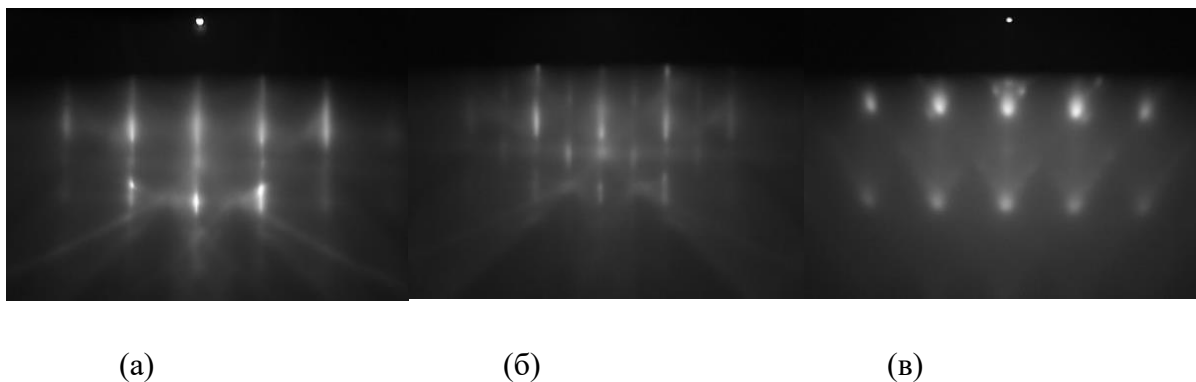


Рис. 6.30 Эволюция картины ДБЭ (азимут электронного луча [110]) при выращивании гетероструктуры CoFeB 5 nm 500°C/NFO 10nm 650°C/MgO 10nm 650°C/MgO(001): (а) – MgO, (б) – NFO, (в) – CoFeB.

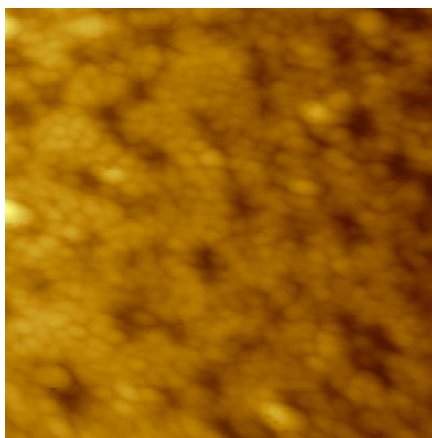


Рис. 6.31. Картина АСМ (скан 1000 × 1000 × 7 нм) гетероструктуры CoFeB/NFO/MgO(001).

На рисунке 6.32 представлена последовательность картин ДБЭ в азимуте электронного луча [110] подложки MgO(001) гетероструктуры CoFeB/MgO/NFO/MgO/MgO(001), отличающейся от предыдущего случая наличием тонкой немагнитной прослойки MgO между ферромагнитными слоями. Слои NFO и MgO были нанесены при температуре 650°C, а слой CoFeB - при температуре 500°C. Картины ДБЭ всех входящий в наноструктуру слоев аналогичны обсуждавшимся выше. Разница с предыдущим случаем заключается в несколько более гладком слое CoFeB, поскольку на рисунке 6.32 (г) видны тяжи помимо точечных рефлексов, что является характерным для случая роста CoFeB/MgO(001), обсуждавшегося в п. 5.1.2. Общие эпитаксиальные соотношения аналогичны предыдущему случаю: $(001)_{\text{CoFeB}} \parallel (001)_{\text{MgO}} \parallel (001)_{\text{NFO}} \parallel (001)_{\text{MgO}}$; $[110]_{\text{CoFeB}} \parallel [100]_{\text{MgO}} \parallel [100]_{\text{NFO}} \parallel [100]_{\text{MgO}}$.

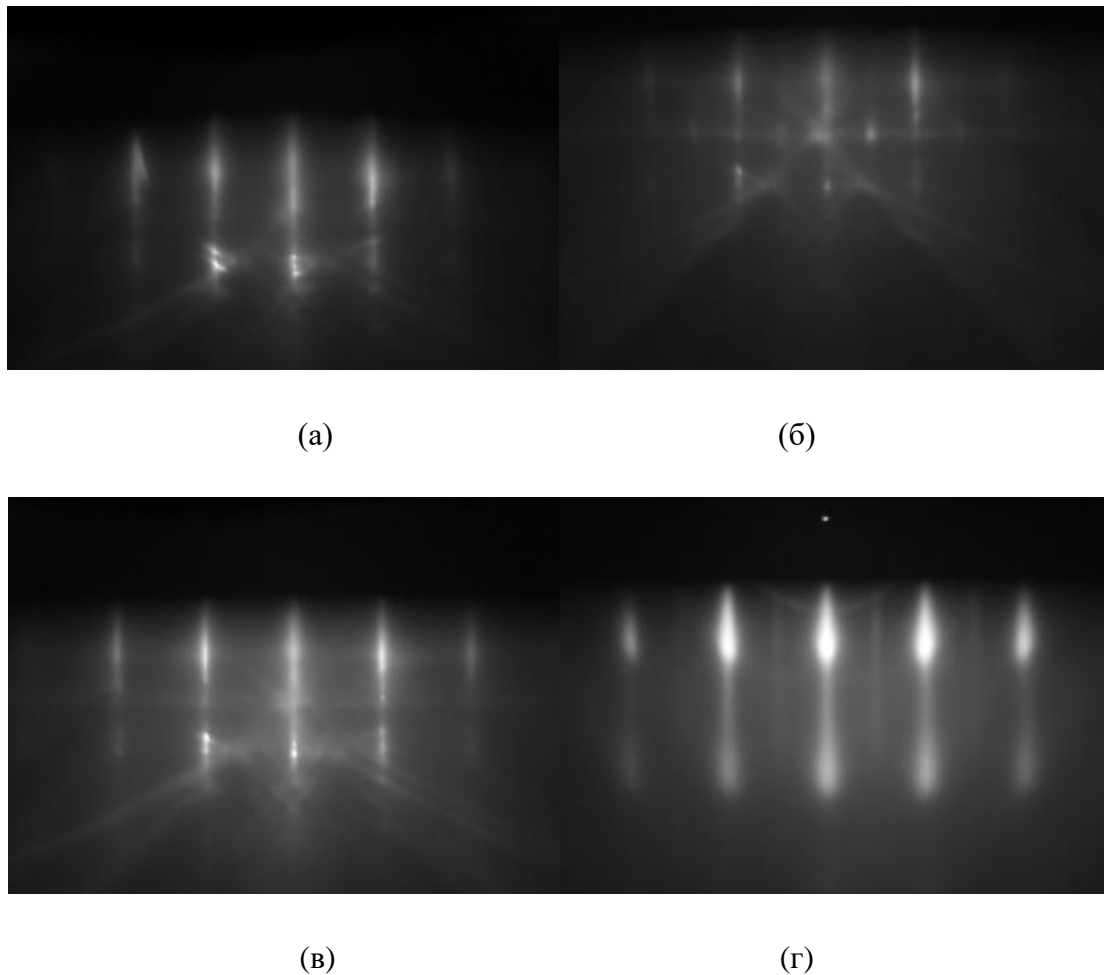


Рис. 6.32. Эволюция картины ДБЭ (азимут электронного луча [110]) при выращивании гетероструктуры CoFeB 5 nm 500°C/ MgO 2nm 650°C/NFO 10nm 650°C/MgO 10nm 650°C/MgO(001): (а) – MgO, (б) – NFO, (в) – MgO, (г) - CoFeB.

6.5. Система MAO/STO: структурные и люминесцентные свойства при легировании хромом

Как уже говорилось во Введении, двумерные эпитаксиальные наноструктуры (слои и сверхрешетки) на основе оксидных изоляторов, полученные методом лазерной МЛЭ, имеют значительный потенциал для применения в электрооптических и магнитооптических устройствах, а также в оксидной спинтронике и магнотонике. В диссертации была применена спектроскопия люминесценции примесных ионов хрома, внедренных в наноструктуры шпинели, для изучения тех свойств нанослоев, которые затруднительно изучить с помощью других методов. В качестве объекта изучения были выбраны нанослои магниево-алюминиевой шпинели MAO:Cr, поскольку среди всех других шпинелей, легированных ионами Cr^{3+} , данная шпинель наиболее изучена во

многих работах как объемный материал (например [248]), а также в нанокристаллической форме [249].

В элементарной ячейке нормальной шпинели MAO ионы Mg^{2+} занимают 8 тетраэдрических, а Al^{3+} - 16 октаэдрических позиций элементарной ячейки, соответственно. Частичное заселение тетраэдрических позиций ионами Al^{3+} (и октаэдрических позиций ионами Mg^{2+}) приводит к инвертированной структуре шпинели. Важно отметить, что в инвертированных шпинелях катионы случайным образом занимают тетраэдрические и октаэдрические позиции. Это приводит к наличию существенного беспорядка в решетке, аналогичного беспорядку в твердых растворах. Степень инверсии максимальна в предельном случае, когда все тетраэдрические позиции заняты ионами Al^{3+} . Кристалл в этом случае все еще разупорядочен, поскольку имеются ионы Mg^{2+} и Al^{3+} , занимающие октаэдрические позиции. В отличие от природной шпинели, структура которой близка к структуре нормальной шпинели, синтетические кристаллы, выращенные методом Вернейля, и нанокристаллы, полученные методом Печини, имеют значительную степень инверсии, и таким образом, существенно разупорядочены. Следует отметить, что в последнее время были синтезированы кристаллы нормальной шпинели MAO:Cr методом Чохральского [250]. Это является достаточно интересным результатом, поскольку даже отжиг природных шпинелей приводит к увеличению степени инверсии и, следовательно, к более сильному беспорядку решетки.

Люминесценция MAO:Cr обусловлена электронными переходами в примесных ионах Cr^{3+} , занимающих октаэдрические позиции в решетке. Сильное разупорядочение решетки синтетической инвертированной шпинели проявляется в очень большом неоднородном уширении R-линии (${}^2E - {}^4A_2$), ширина которой составляет около 150 см^{-1} , см. [251], тогда как в упорядоченных природных кристаллах нормальной шпинели ширина R-линии составляет 5 см^{-1} . Вид спектров флуоресценции синтетических кристаллов шпинели MAO:Cr³⁺ существенно зависит от длины волны возбуждения. Это существенное различие связано с сильным неоднородным уширением спектров, что приводит к селективности возбуждения ионов Cr^{3+} даже в преимущественно однородно уширенных поглощающих переходах ${}^4A_2 - {}^4T_2, {}^4T_1$. Спектры люминесценции являются хорошим индикатором инверсии решетки шпинели, которые могут быть применены к нанопленкам, для которых использование других методов может быть проблематичным. Измерения времени жизни флуоресценции дают полезную информацию об свойствах эпитаксиальных пленок. Например, в нанопленках MgO:Cr³⁺ времена жизни

флуоресценции указывают на искажения решетки в этих пленках и таким образом могут использоваться для диагностики эпитаксиальных оксидных пленок.

В диссертации были исследованы спектры флуоресценции “люминесцентного зонда”, т.е. центров Cr^{3+} в нанослоях шпинели MAO различной толщины (10–100 нм) на подложках STO(001). Пленки были выращены при температуре подложки 1000°C в атмосфере Ag или O_2 при давлении 0.5 Па. Содержание хрома в керамической мишени MAO составляло 0.15 мас. %. Учитывая атомарный характер распыления материала, предполагался однородный характер распределения ионов Cr в плазменном факеле, и следовательно предполагаемая концентрация Cr в пленках близка к таковой в мишени. Образцы, выращенные в атмосфере Ag, дополнительно отжигались на воздухе при температуре 1100°C в течение 3 ч. Благодаря более высокому парциальному давлению O_2 в воздухе по сравнению с давлением в ростовой камере (0.5 Па) кислородные вакансии в первом случае заполнялись более эффективно, постростовой отжиг на воздухе, по-видимому, приводит к более близким стехиометрическим значениям кислорода в пленках MAO к значению в объемных кристаллах.

Для измерения флуоресценции образцы помещали на “холодный палец” ($T = 10\text{--}250\text{ K}$) в жидком гелии или в жидком азоте ($T = 77\text{ K}$). Поверхность пленки MAO толщиной 22 нм относительно гладкая, с перепадом высот около 4 нм на площади $500\text{ нм} \times 500\text{ нм}$ (рисунок 6.33).

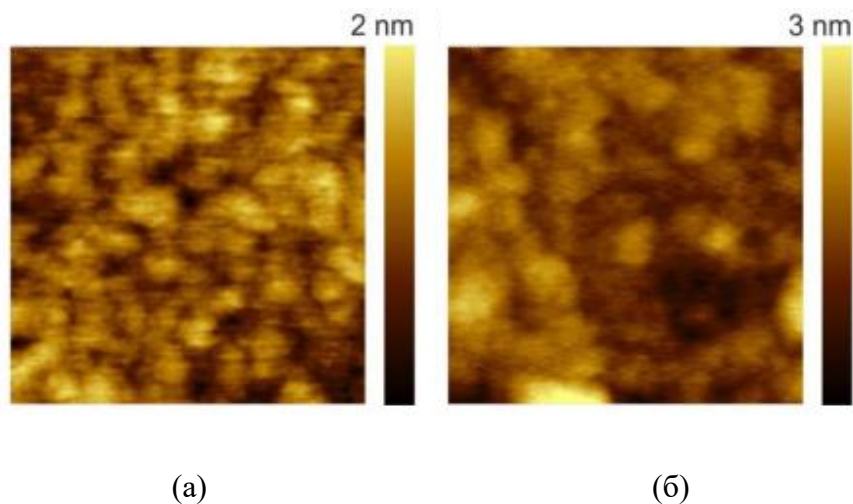


Рис. 6.33. Морфология поверхности (скан $500 \times 500\text{ нм}$) пленки $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{STO}(001)$ перед (а) и после (б) отжига на воздухе.

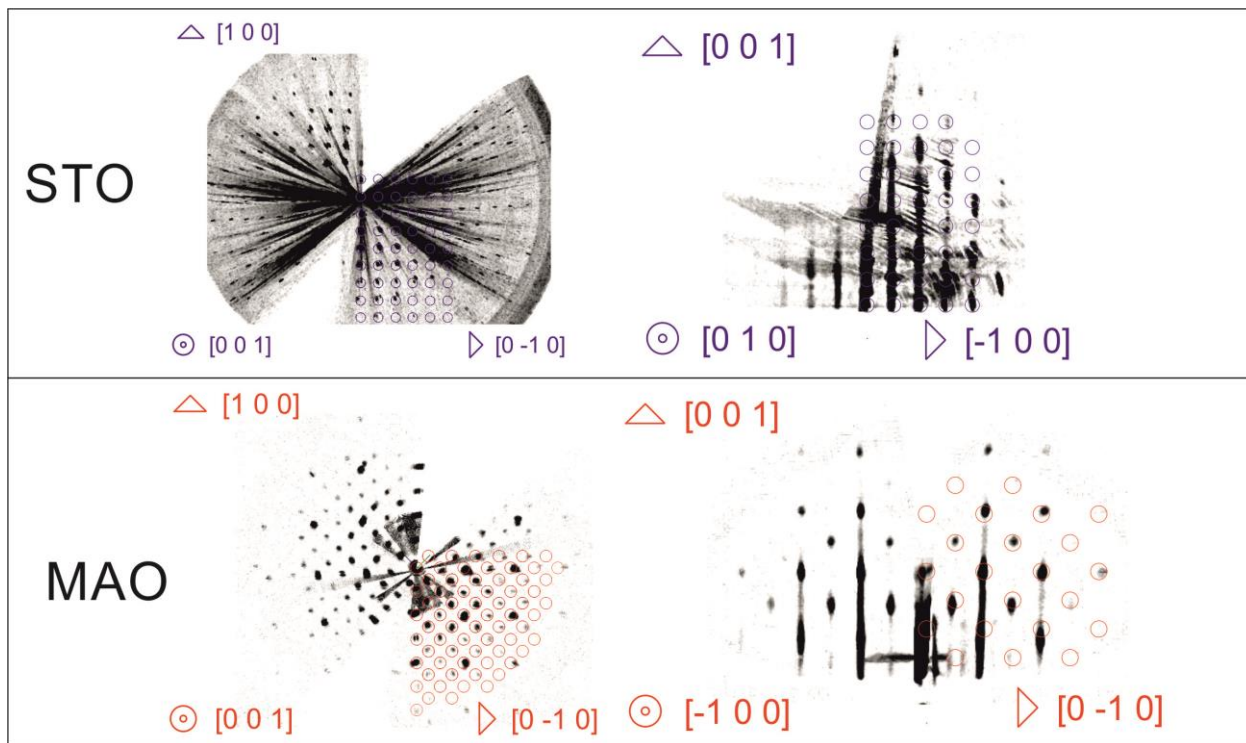


Рис. 6.34. Результаты 3D-картографирования обратного пространства методом ДБЭ для чистой поверхности STO(001) (сверху) и пленки MgAl_2O_4 толщиной 45 нм (снизу).

После отжига при 1100°C на воздухе (рисунок 6.33 (б)) видно, что мелкие островки, образующие пленку, укрупняются, что приводит к улучшению кристаллического качества. Результаты анализа картин ДБЭ пленки MAO/STO(001) методом 3D-картографирования представлены на рисунке 6.34. На рисунке показаны горизонтальная и профильная проекции обратного пространства от чистой подложки STO (001) (верхняя часть) и пленки MAO толщиной 45 нм (нижняя часть) в соответствии с указанными на рисунке кристаллографическими направлениями. Модельные рефлексы структуры типа шпинели, наложенные на картины, обозначены кружками на рисунке. Данные измерения подтвердили эпитаксиальные соотношения типа «куб на кубе»: $(001)_{\text{MAO}} \parallel (001)_{\text{STO}}$; $[100]_{\text{MAO}} \parallel [100]_{\text{STO}}$, аналогичные случаю роста NFO/STO(001).

Спектры флуоресценции ${}^2\text{E} - {}^4\text{A}_2$ ионов Cr^{3+} в пленках MAO представлены на рисунке 6.35. Условия роста нанопленок указаны на рисунке: пленки выращивались либо в атмосфере кислорода, либо в атмосфере аргона, последующий отжиг на воздухе выполняется опционально. Спектры объемных кристаллов MAO: Cr^{3+} , выращенных методом Вернейля, а также природных кристаллов приведены для сравнения.

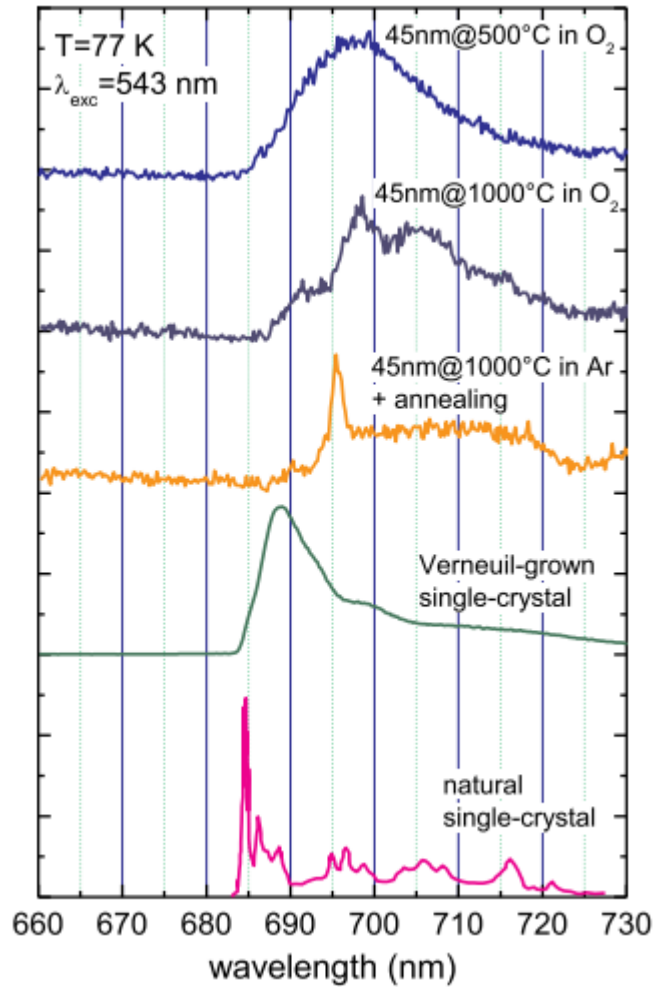


Рис. 6.35. Флуоресценция ${}^2E - {}^4A_2$ ионов Cr^{3+} в пленках MAO/STO(001). ($\lambda_{\text{exc}} = 543$ нм, $T = 77$ К) при различных условиях роста. На рисунке также приведен спектр объёмных кристаллов MAO: Cr^{3+} , выращенных методом Вернейля, и природной шпинели [249].

Видно, что для всех пленок имеет место сильное неоднородное уширение перехода флуоресценции ${}^2E - {}^4A_2$, несмотря на различные ростовые условия. Это неоднородное уширение, существенно превосходящее наблюдаемое в природной шпинели, четко указывает на неупорядоченность окружения ионов Cr^{3+} , что может быть связано с высокой степенью инверсии шпинели в нанослоях. Значительная вариация вида спектров флуоресценции в зависимости от условий выращивания образцов и их постростовой обработки свидетельствуют о том, что распределение ионов между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями (т.е. инверсия) крайне чувствительна к процедуре синтеза нанопленки. Это согласуется с данными, полученными для объёмных кристаллов шпинелей, где наблюдалась высокая чувствительность инверсии к

термической обработке. Сильное неоднородное уширение линии флуоресценции ${}^2E - {}^4A_2$ спектров ионов Cr^{3+} в нанослоях MAO ($\sim 100 \text{ см}^{-1}$) полностью скрывает возможные эффекты сжатия и/или расширения решетки пленки.

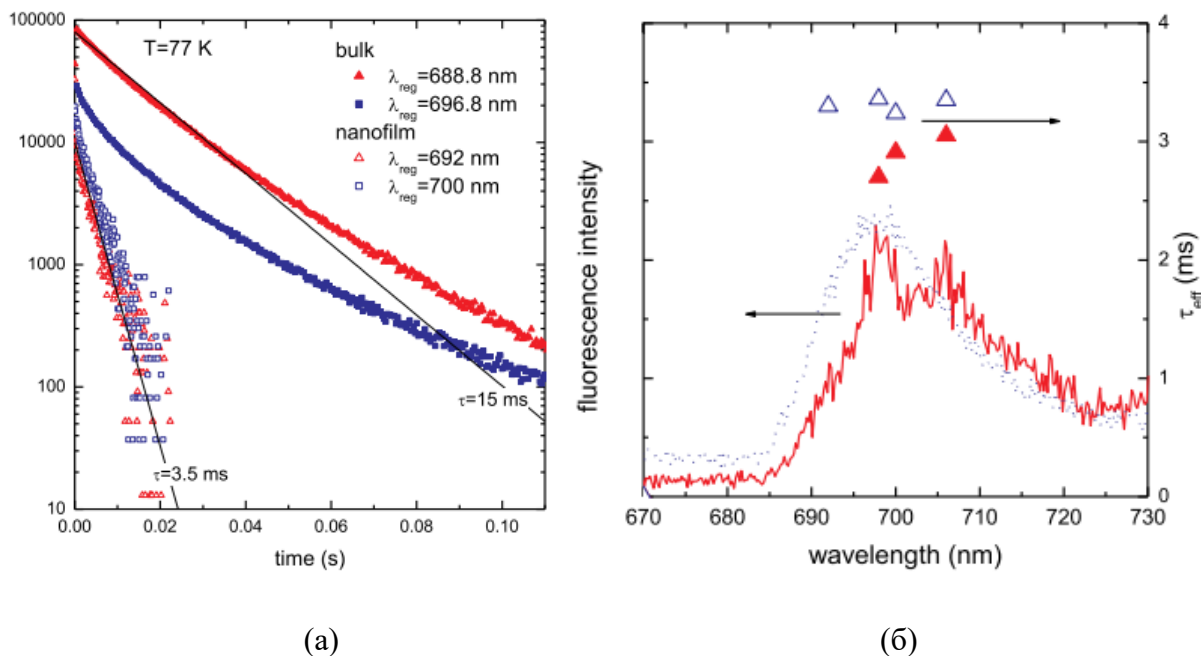


Рис. 6.36. (а) - Затухание флуоресценции линии ${}^2E - {}^4A_2$ в пленках MAO: Cr^{3+} /STO(001) и в объемных кристаллах, выращенных методом Вернейля ($\lambda_{\text{exc}} = 543 \text{ nm}$, $T = 77 \text{ K}$). Прямые линии – экспоненциальная аппроксимация затухания с $\tau_{\text{eff}} = 3.5$ и 15 ms . (б) – эффективные времена жизни τ_{eff} флуоресценции линии ${}^2E - {}^4A_2$ в не отожженных (синие треугольники) и отожженных (красные треугольники) пленках MAO: Cr^{3+} /STO(001). Также на (б) приведены спектры флуоресценции не отожженных (синие точки) и отожженных (красная кривая) пленок.

Результаты измерения затухания линии ${}^2E - {}^4A_2$ флуоресценции Cr^{3+} в нанослоях MAO/STO показаны на рисунке 6.36 (а). Для сравнения также показано затухание в объемных кристаллах MAO: Cr^{3+} , выращенных методом Вернейля. Все кривые затухания имеют неэкспоненциальный вид, что характерно для неупорядоченных кристаллов, где сильные вариации окружения ионов Cr^{3+} приводят к разным временам жизни возбужденных состояний отдельных ионов. Чтобы примерно охарактеризовать времена жизни, кривым затухания были присвоены «эффективные времена жизни» τ_{eff} путем подгонки кривых на первых 30 мс с одним и тем же показателем экспоненты. Экспоненты, соответствующие $\tau_{\text{eff}} = 3.5$ и 15 ms , показаны на рисунке тонкими линиями. Эффективные времена жизни τ_{eff} несколько различаются для

неоднородно уширенных линий флуоресценции отожженных и не отожженных пленок, см. рисунок 6.36 (б), где нанесены времена жизни вместе со спектрами флуоресценции.

На рисунке 6.36 (а) хорошо видно, что время жизни флуоресценции ${}^2E - {}^4A_2$ в пленках значительно меньше ($\tau_{\text{eff}} \approx 3.5$ мс), чем в синтетическом объемном кристалле ($\tau_{\text{eff}} \approx 15$ мс). Сравнение значений τ_{eff} , измеренных при 77 К и при комнатной температуре, показывают небольшое (менее 20%) изменение τ_{eff} с температурой, что указывает на излучательную природу τ_{eff} . Можно рассматривать различные механизмы, которые могут быть ответственны за значительное сокращение времени жизни излучательных переходов в тонких пленках MAO:Cr³⁺. Влияние диэлектрического интерфейса на время затухания флуоресценции [252] в принципе может привести к вариациям времени жизни. Также следует учитывать очень высокий показатель преломления подложки STO $n_{\text{STO}} = 2.4$, (для сравнения $n_{\text{MAO}} = 1.71$ для MAO). Для проверки влияния показателя преломления подложки был проведен тестовый эксперимент с пленкой из более простого упорядоченного материала: пленки MgO толщиной 100 нм, легированной хромом ($n_{\text{MgO}} = 1.73$), также нанесенной на подложку STO. Измеренные времена жизни флуоресценции ${}^2E - {}^4A_2$ для кубических (R) и тетрагональных (N) центров Cr³⁺ в MgO равны 8.3 и 7.4 мс соответственно. Эти значения близки к таковым для флуоресценции ${}^2E - {}^4A_2$ в пленке MgO:Cr³⁺ толщиной 100 нм на подложке Al₂O₃, см. [253], показатель преломления которой $n = 1.76$, т.е. близок к n_{MgO} . Таким образом, можно сделать вывод, что близлежащая диэлектрическая граница раздела с материалом со значительно более высоким показателем преломления не влияет на время затухания флуоресценции ионов Cr³⁺ в нанопленке. Этот экспериментальный результат согласуется с теоретическими оценками [250].

Разумно предположить, что существенное уменьшение вероятностей излучательных переходов в тонких слоях MAO:Cr³⁺ связано со структурными различиями в ближайшем окружении Cr³⁺ в объемных кристаллах MAO, выращенных методом Вернейля, и в нанопленках. Более короткое излучательное время жизни в пленках предполагает в среднем более сильное искажение кислородного октаэдрического окружения ионов Cr³⁺. Действительно, в природных шпинелях излучательное время жизни при температуре 77 К составляет $\tau_R = 36.5$ мс для высокосимметричных (центросимметричных октаэдрических) центров Cr³⁺ (R-линии), при этом $\tau_N = 13.8$ и 9.1 мс для линий N₁ и N₂ соответственно [254]. Существование N-линий обусловлено низкосимметричными нецентросимметричными центрами Cr³⁺ с разными конфигурациями Al/Mg в их непосредственном катионном окружении. Естественно, в случае сильно инвертированных шпинелей (кристаллов и пленок) неоднородное уширение линий объединяет вклад отдельных

центров Cr^{3+} в измеренное излучательное время жизни, но это эффективное время жизни является показателем среднего искажения октаэдрических позиций Cr^{3+} , что отражает степень инверсии Mg/Al . Также следует отметить, что чувствительность наблюдаемых спектров флуоресценции к технологическим режимам синтеза нанопленок MAO позволяет рассчитывать на возможность приложения описанного метода “люминесцентного зонда” для нахождения различных условий синтеза MAO.

6.6. Выводы

Были исследованы режимы роста и отработана технология выращивания пленок YIG/GaN , полученных методом ЛМЛЭ как без прослойки, так и с диэлектрической прослойкой MgO . Оптимизация ростовых параметров позволяет получить высококачественные поликристаллические слои YIG , не содержащие паразитных структурных фаз простых оксидов или ортоферрита YFeO_3 . Магнитные измерения показали наличие анизотропии типа “легкая плоскость” в пленках YIG . Успешное выращивание поликристаллического слоя YIG на подложке GaN позволит в дальнейшем интегрировать YIG с полупроводниковыми устройствами на полупроводниковых подложках GaN . Монокристаллический рост YIG на подложках GGG позволяет получить пленки YIG хорошего кристаллического качества с узкими линиями ФМР, но не позволяет интегрировать YIG с упомянутыми полупроводниковыми устройствами. Описанная в [99] попытка выращивания YIG на GaN методом ионно-лучевого распыления также является важным шагом к интеграции, но использование метода ЛМЛЭ, как впервые продемонстрировано в диссертации, обеспечивает более гибкий и контролируемый способ получения тонких пленок YIG в сочетании с другими полупроводниковыми приборами на единой подложке, в силу большей гибкости технологии ЛМЛЭ.

Тонкие эпитаксиальные пленки NFO были выращены методом ЛМЛЭ на подложках STO (001) и (110). Методами РДА, ДБЭ, РМЦД, ФМР и с помощью измерений распространения спиновых волн показано, что высокотемпературный отжиг, проводимый последовательно *in situ* в кислороде (в ростовой камере) и *ex situ* на воздухе (“двойной отжиг”), имеет критическое значение и приводит к существенному улучшению магнитных свойств пленок NFO/STO , делая их близкими к таковым для объемных кристаллов NFO . По-видимому, термический отжиг на воздухе может улучшать стехиометрию пленок за счет дополнительного окисления. Дополнительное окисление не приводит к появлению паразитных позиций Fe^{2+} (T_d) и Ni (T_d), как показывает моделирование спектров РМЦД. Данное моделирование также показало полную инверсию

структуры шпинели в пленках NFO/STO(001). Статические магнитные измерения подтвердили наличие магнитной анизотропии 4-го порядка типа легкая ось в плоскости пленки. Выявлено положительное влияние отжига на повышение магнитомягкости NFO за счет уменьшения количества дефектов, препятствующих движению доменных стенок. Узкая линия ФМР и близкое к объемному значение намагниченности насыщения имеют место при значительным укрупнением островков, возникающем при высокотемпературном отжиге. При этом продемонстрировано наблюдение спиновых волн в пленках NFO. Таким образом, гетероструктуры, приготовленные с применением высокотемпературного отжига, являются перспективными с точки зрения устройств СВЧ-электроники и спинтроники на основе спиновых волн. Также показано, что экзотические подложки с согласованной со структурой NFO решеткой не являются необходимыми для изготовления пленок феррита никеля с близкими к объёмным статическими и динамическими магнитными свойствами. Можно использовать коммерчески более доступные “простые” подложки STO(001). Показано, что на таких подложках, а также на простых подложках MgO(001), возможно эпитаксиальное выращивание не только отдельных пленок, но и многослойных гетероструктур на основе различных шпинелей. В частности, показана возможность создания эпитаксиальных мультиферромагнитных наноструктур на основе NFO/CFO, а также системы NFO – CoFeB - MgO.

В тонких пленках MAO/STO(001), полученных методом ЛМЛЭ, были измерены спектры флуоресценции ${}^2E - {}^4A_2$ “зондовых” люминесцентных центров Cr^{3+} . Эти неоднородно уширенные спектры выявляют инверсию Al/Mg в кристаллической решетке пленок, аналогичную таковой в объемных монокристаллах, полученных методом Вернейля. Наблюдаемое сокращение излучательного времени жизни перехода ${}^2E - {}^4A_2$ в тонких пленках MAO: Cr^{3+} по сравнению с синтезированными объемными кристаллами можно отнести к сильно искаженному октаэдрическому окружению ионов Cr^{3+} в пленках. Высокая чувствительность наблюдаемых спектров флуоресценции к технологическим режимам синтеза нанопленок MAO позволяет в будущем рассчитывать на нахождение условия синтеза, при которых могут быть получены пленки со структурой нормальной (неинвертированной) шпинели с характерным узколинейчатым спектром.

Глава 7. Стабилизация метастабильных фаз в гетероструктурах на основе фторидов на кремнии

7.1. Необходимость использования буферного слоя CaF_2 при эпитаксии фторидов

Для проверки возможности непосредственного нанесения фторидов на кремний были выращены структуры $\text{MnF}_2/\text{Si}(001)$ в диапазоне температур 50-300°C. При их изучении с помощью оптического микроскопа замечены ямки, характерные для химической реакции на поверхности. Аналогичная ситуация имела место для ZnF_2 в случае выращивания при температурах выше 100°C. В результате был сделан вывод о необходимости буферного слоя. В качестве материала буферного слоя использовался фторид кальция. Небольшие рассогласования постоянных решетки фторида кальция и кремния позволяют успешно выращивать структуры CaF_2/Si , процесс роста для данной пары материалов достаточно хорошо изучен (например [255]). Кроме того, важным свойством CaF_2 при выращивании его на кремнии является возможность формирования различных ориентаций плоскости, параллельной интерфейсу с кремнием (плоскости роста), в зависимости от условий роста.

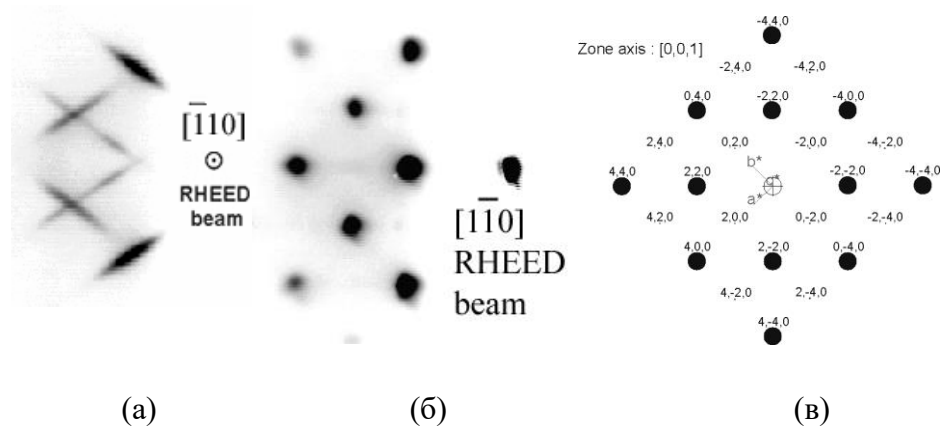


Рис. 7.1. Картина ДБЭ от гофрированных наноструктур CaF_2 в направлении Si $[\bar{1}10]$ (а), в направлении Si $[1\bar{1}0]$ (б) и соответствующее картине (б) расчетное распределение интенсивности дифракционных рефлексов с осью зоны $[001]$ CaF_2 (в).

Для исследования возможности монокристаллического роста фторидов, в диссертации использовался буферный слой $\text{CaF}_2(110)$, поверхность которого обладает высокой анизотропией [256]. Данные слои толщиной до 200 нм выращивались на $\text{Si}(001)$ при повышенной температуре (700-840°C). На их поверхности образуются “гребни” (гофры), вытянутые вдоль направлений

$\langle 110 \rangle$ поверхности (001) кремния. В решетке флюорита поверхность (111) обладает наименьшей свободной энергией. Это ведет к преимущественной огранке кристалла плоскостями $\{111\}$. В случае роста гофр на поверхности образуется набор трехмерных структур, огранных плоскостями $\{111\}$ и имеющих плоскость роста (110). При этом выполняются следующие эпитаксиальные соотношения: $(110)_{\text{CaF}_2} \parallel (001)_{\text{Si}}$; $[1\bar{1}0]_{\text{CaF}_2} \parallel [1\bar{1}0]_{\text{Si}}$; $[001]_{\text{CaF}_2} \parallel [110]_{\text{Si}}$. В направлении Si $[1\bar{1}0]$ наблюдается полное согласование постоянной поверхностной решетки Si и CaF_2 (с точностью до рассогласования постоянных объемной решетки Si(001) и $\text{CaF}_2(110)$, равной 0.6% при комнатной температуре). В этом направлении полосы растут фактически неограниченно. Напротив, в направлении Si $[110]$ постоянные поверхностных решеток Si(001) и $\text{CaF}_2(110)$ отличаются в 1.4 раза. В этом направлении полосы ограничены по ширине. Картина ДБЭ (рисунок 7.1) от таких объектов значительно меняется в зависимости от того, идет ли электронный луч вдоль (направление $[110]$) или поперек (направление $[\bar{1}10]$) полосок. Дифракция вдоль направления $[110]$ представляет собой объемную дифракцию, в результате прохождения на просвет полосок электронным лучом. Данная картина хорошо согласуется с модельной картиной распределения интенсивности. Для объяснения картин ДБЭ здесь и далее 3D-картографирование не использовалось, а проводился расчет структурного фактора по известным из физики твердого тела формулам, по которому строились модельные картины пространственного расположения рефлексов.

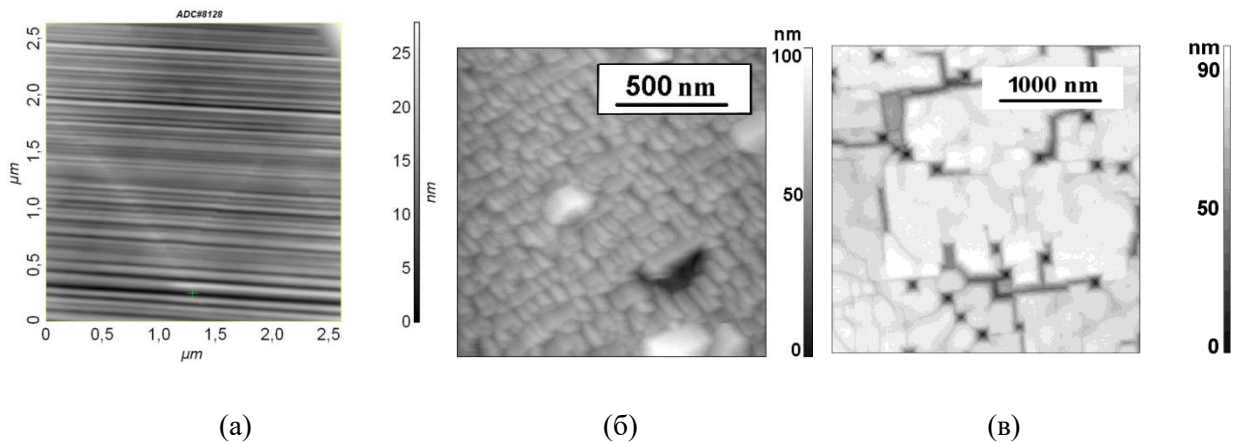


Рис. 7.2. (а) - буферный слой CaF_2 , полученный при нанесении 200 нм материала при температуре 750-810°C. Видны выходы дислокаций несоответствия по плоскостям (111) (светлые линии). (б) - буферный слой из сросшихся островков $\text{CaF}_2(001)$, полученный при температуре 400°C. (в) - морфология поверхности буферного слоя $\text{CaF}_2(001)$ после быстрого термического отжига. Видны плоские террасы с ориентацией поверхности (001), а также ямки с огранкой стенок $\{111\}$.

При направлении электронного луча вдоль полосок можно наблюдать наклонные тяжи и соответствующую дифракцию на отражение от наклонных плоскостей (рисунок 7.1 (а)). Угол наклона этих плоскостей в данном случае составляет 55° к нормали, каковой для решетки CaF_2 является направление $[110]$. Этот угол наклона в решетке CaF_2 соответствует двум наклонным плоскостям $\{111\}$. Характерная морфология поверхности гофрированного слоя CaF_2 при температурах $700\text{-}810^\circ\text{C}$ имеет вид, представленный на рисунке 7.2 (а). Для увеличения высоты “гофр” возможно поднятие температуры роста до 840°C , максимально приближенной к температуре реиспарения фторида кальция 850°C .

При выращивании буферного слоя $\text{CaF}_2/\text{Si}(001)$ при пониженных температурах, $300\text{-}400^\circ\text{C}$, реализован другой способ достижения наименьшей свободной энергии при росте. В данном случае слои $\text{CaF}_2(001)$, выстраиваясь, продолжают последовательность слоев $\text{Si}(001)$, но при этом растут так, чтобы не обнажать поверхность (001) . Этого возможно достичь при трехмерном росте в виде пирамид с огранкой четырьмя плоскостями (111) . При достаточном покрытии структуры полностью закрывают поверхность кремния. Для данного случая подтверждены известные эпитаксиальные соотношения: $(001)_{\text{CaF}_2} \parallel (001)_{\text{Si}}$, $[\bar{1}\bar{1}0]_{\text{CaF}_2} \parallel [\bar{1}\bar{1}0]_{\text{Si}}$ и $[110]_{\text{CaF}_2} \parallel [110]_{\text{Si}}$. Каждая пирамида растет осью $[001]$ вверх и огранена четырьмя плоскостями $\{111\}$.

Известно [257], что применение быстрого термического отжига к слою $\text{CaF}_2(001)$ приводит к уплотнению буферного слоя, монодоменизации кристалла, отжигу точечных дефектов и дислокаций. В диссертации температурный режим отжига буферного слоя был более тщательно подобран с помощью ДБЭ: 850°C в течение 45 секунд для слоя CaF_2 толщиной несколько десятков нм. Термический отжиг и последующее наращивание нового слоя CaF_2 целесообразно проводить в несколько последовательных этапов. Выращенный с помощью описанной методики буферный слой толщиной 100 нм позволил в дальнейшем выращивать на нем толстые слои фторидов в широком диапазоне температур. Картина АСМ полученного таким образом буферного слоя представлена на рисунке 7.2 (в). Главной особенностью данного слоя, помимо его уплотнения, является образование плоских террас достаточно большой площади с ориентацией поверхности (001) . То есть быстрый термический отжиг позволяет стабилизировать энергетически невыгодную поверхность, что, безусловно, привлекательно с точки зрения эпитаксиального роста. Измеренная до, во время и после отжига картина ДБЭ также свидетельствует о появлении открытой плоскости (001) . Интересная особенность морфологии данного слоя – появление на террасах ямок, имеющих одинаковый характерный размер 70-100 нм и огранку стенок $\{111\}$ (см. рисунок 7.2 (в)).

Дальнейшее увеличение планарности буферного слоя при необходимости возможно в случае наращивания другого материала – CdF_2 , в диапазоне температур 300-400°C. При этом по-прежнему сохраняется поверхность роста (001).

Эпитаксиальный рост CaF_2 на Si наиболее изучен в случае, когда поверхность подложки Si имеет ориентацию (111). Основными вариантами гетероэпитаксии CaF_2/Si являются (см. например [258]) смачивающий рост с образованием равномерных гладких покрытий, рост в виде островков, а также появление островков на начальном смачивающем слое, в зависимости от сочетания таких параметров, как поток материала, температура роста и ширина поверхностных террас. Вместе с тем, в настоящей диссертации было выяснено, что буферный слой $\text{CaF}_2(111)$, помимо выращивания непосредственно на Si(111), возможно получить другим, довольно неожиданным способом. Если фторид кальция нанести на поверхность Si(001) при температуре не выше 200°C, в полученном слое будет присутствовать заметное количество структурных доменов с ориентацией поверхности (111). Далее, в результате проведения быстрого термического отжига выращенного слоя при температуре 900°C, эти домены, разрастаясь, поглощают остальную часть слоя, имеющую ориентацию поверхности (001), и в результате весь эпитаксиальный слой принимает ориентацию поверхности (111). Данный процесс происходит в силу большей энергетической выгодности поверхности (111) по отношению к (001). Термический отжиг передает эпитаксиальному слою недостающую энергию, необходимую для полной отстройки от ростовой поверхности (001), присутствующей в ограниченных плоскостями {111} пирамидках, описанных выше. С помощью методики РДА выявлены эпитаксиальные соотношения между буферным слоем и подложкой Si(001): $(111)_{\text{CaF}_2} \parallel (001)_{\text{Si}}$ и $[11\bar{2}]_{\text{CaF}_2} \parallel [110]_{\text{Si}}$.

7.2. Изучение процессов роста и свойств эпитаксиальных слоев MnF_2 на Si

7.2.1. Эффект гетероэпитаксиальной стабилизации ромбической кристаллической модификации типа $\alpha\text{-PbO}_2$ фторида марганца на гофрированной поверхности $\text{CaF}_2(110)$

Объемные кристаллы фторида марганца имеют кристаллическую структуру типа рутила. Однако было выяснено, что эпитаксиальном выращивании на кремниевых подложках возможно образование другой структурной модификации. В данном пункте рассмотрен эффект стабилизации ромбической кристаллической структуры типа $\alpha\text{-PbO}_2$ на подложках кремния с ориентацией поверхности (001). На гофрированную поверхность буферного слоя

$\text{CaF}_2(110)/\text{Si}(001)$ фторид марганца наносился в диапазоне температур от комнатной до 600°C . При пониженных температурах (до $300\text{-}400^\circ\text{C}$) эпитаксиальный слой состоит из вытянутых островков, размер которых возрастает с увеличением температуры. Одна из граней островков параллельна интерфейсу с кремнием. На рисунке 7.3 представлена морфология поверхности данного слоя. Средняя длина островка – полмикрона, высота 30 – 50 нм. Островки вытянуты вдоль направления гофр фторида кальция – $[\bar{1}10]$.

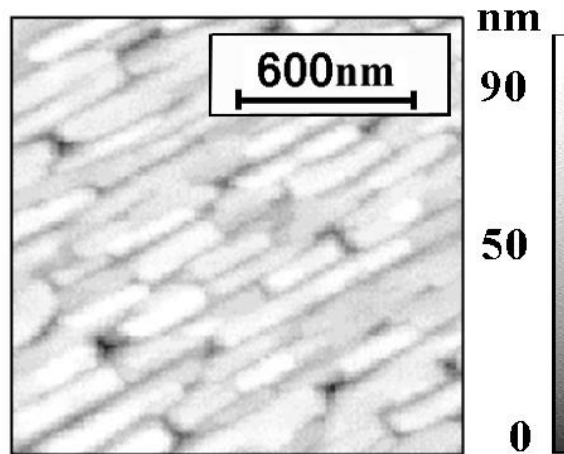


Рис. 7.3. Морфология поверхности слоя MnF_2 толщиной 200 нм, выращенного при температуре 350°C на гофрированной поверхности фторида кальция. Видны островки, вытянутые вдоль направления гофр.

Измерения ДБЭ показали, что в процессе выращивания с увеличением толщины эпитаксиального слоя происходит переогранка островков. На рисунке 7.4 представлена серия последовательно снятых картин ДБЭ в азимуте электронного луча вдоль гофр CaF_2 , демонстрирующая процесс переогранки. На рисунке 7.4 (а) видны наклонные тяжи, соответствующие огранке гофр фторида кальция, далее (б) при нанесении фторида марганца появляются неподвижные рефлекссы, характерные для трехмерной дифракции островков на просвет. На картине появляются дополнительные наклонные тяжи (в), расположенные под тем же углом к подложке, что и тяжи CaF_2 . Наличие этих тяжей свидетельствует об огранке боковых поверхностей островков. Наконец, далее наклонные тяжи сменяются горизонтальными (г, д). Такая смена тяжей говорит о том, что на начальных этапах роста островки были преимущественно огранены наклонными плоскостями, и лишь с увеличением их размера (то есть, толщины слоя) у этих островков появляется плоская поверхность, параллельная интерфейсу с кремнием. Более подробно вид картин ДБЭ будет обсуждаться далее.

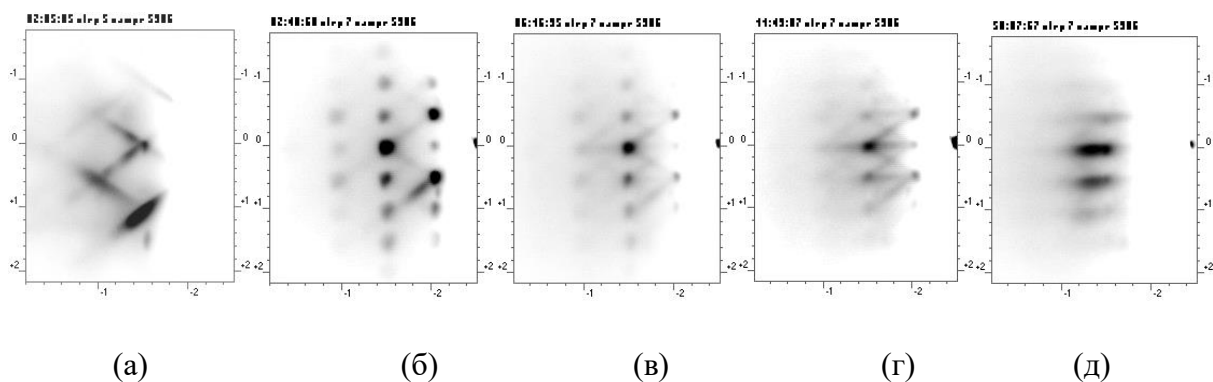


Рис. 7.4. Изменение картины ДБЭ при переогранке островков MnF_2 в процессе их роста (экспозиция MnF_2 0, 3.3, 7.7, 13.2 и 55 нм, соответственно).

При дальнейшем увеличении температуры роста морфология поверхности меняется. На рисунке 7.5 представлены картины АСМ и СЭМ слоя MnF_2 , выращенного при температуре 500°C . В этом случае эпитаксиальный слой образован четко ограниченными микрокристаллами большого размера: несколько мкм длиной и 0.2-0.3 мкм высотой. Средняя длина диффузии молекулы по поверхности образца заметно увеличивается, в результате чего эти молекулы становятся менее чувствительными к потенциальным барьерам гофр CaF_2 , и возникает ситуация, аналогичная рассмотренному выше случаю высокотемпературного роста CaF_2 – укрупнение растущих кристаллов с повышением температуры. Претерпевает изменение и огранка: полностью отсутствует плоскость, параллельная интерфейсу, микрокристалл имеет форму “домика”.

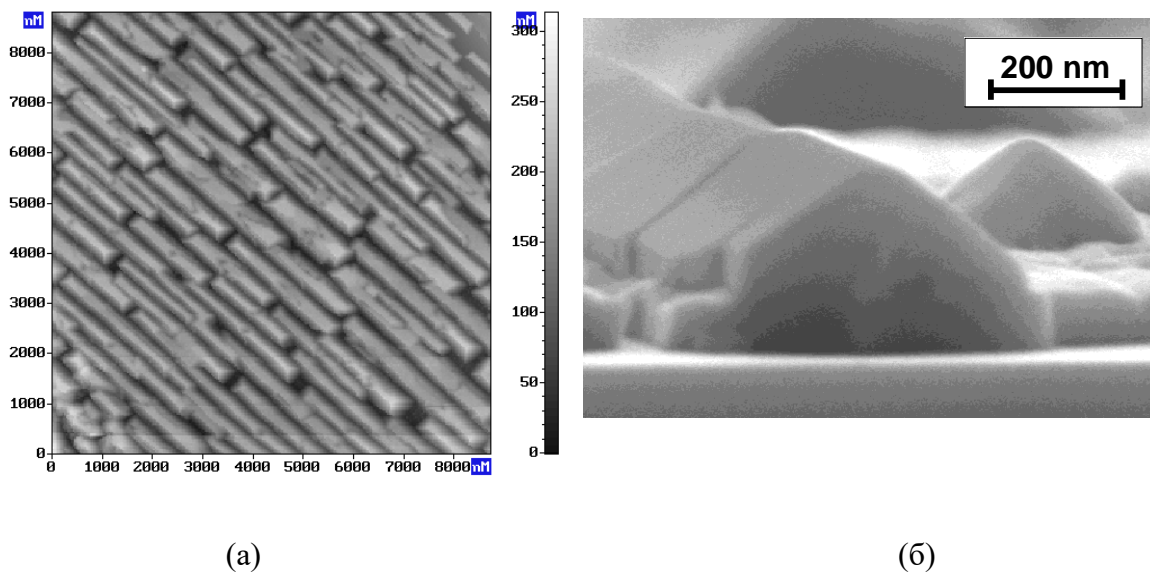


Рис. 7.5. Морфология поверхности слоя MnF_2 , выращенного при температуре 500°C на гофрированной поверхности фторида кальция. (а) – картина АСМ, (б) – картина, полученная с

помощью СЭМ от скола гетероструктуры $\text{MnF}_2/\text{CaF}_2(110)/\text{Si}(001)$. Слой состоит из четко ограниченных микрокристаллов длиной несколько мкм.

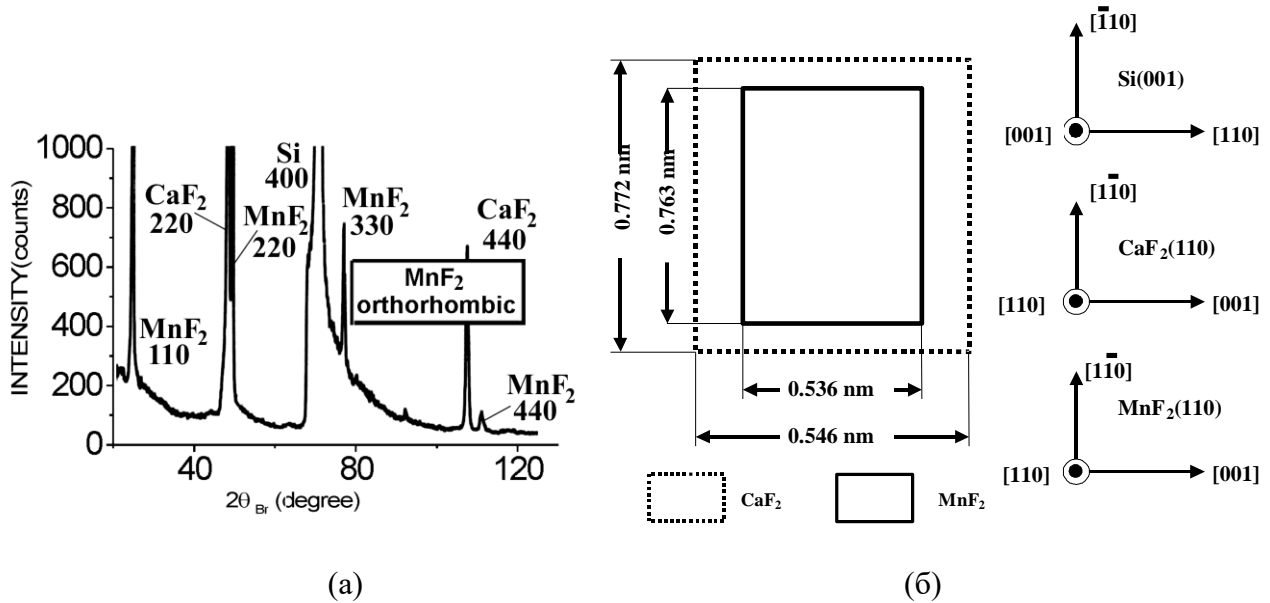


Рис. 7.6. (а) - кривая рентгенодифракционного сканирования в режиме θ - 2θ слоя MnF_2 толщиной 200 нм, выращенного на поверхности $\text{CaF}_2(110)$ при температуре 400°C . (б) - эпитаксиальные соотношения в плоскости (110) для гетероструктуры $\text{MnF}_2/\text{CaF}_2(110)/\text{Si}(001)$.

На рисунке 7.6 (а) приведена рентгеновская θ - 2θ -кривая данного слоя MnF_2 . На кривой, помимо разрешенных порядков для плоскостей (001) кремния и (110) фторида кальция, присутствуют четыре порядка дифракционных максимумов, соответствующих MnF_2 . Положения этих максимумов по углу Брэгга соответствуют дифракции на плоскостях (110) ромбической модификации типа $\alpha\text{-PbO}_2$. При этом ромбическая структурная модификация доминирует в эпитаксиальных слоях фторида марганца толщиной вплоть до 1 мкм. Измерения рентгеновской дифракции в асимметричной Брэгговской геометрии позволили определить эпитаксиальные соотношения (см. рисунок 7.6 (б)) на интерфейсе $\text{MnF}_2(110)/\text{CaF}_2(110)$: $[1\bar{1}0]_{\text{MnF}_2} \parallel [1\bar{1}0]_{\text{CaF}_2} \parallel [1\bar{1}0]_{\text{Si}}$, $[001]_{\text{MnF}_2} \parallel [001]_{\text{CaF}_2} \parallel [110]_{\text{Si}}$. Несоответствие параметров решеток на интерфейсе относительно невелико: около 1.5% вдоль направления $[1\bar{1}0]$ и 2% вдоль направления $[001]$ ромбической ячейки MnF_2 в плоскости (110). Микрокристаллы могут располагаться на буферном слое двумя способами, отличающимися разворотом кристаллита на 180° вокруг вертикальной оси, что означает разворот оси с элементарной ячейки на 180° в плоскости (110). Плоскость, параллельная интерфейсу с кремнием и ограничивающая низкотемпературные островки MnF_2 сверху,

является плоскостью (110), совпадающей с плоскостью роста. Для определения боковых плоскостей, ограничивающих микрокристаллы MnF_2 , были измерены профили кристаллитов посредством АСМ.

Кристаллографическая плоскость	Измеренные значения углов, °	Вычисленные точные значения углов, °
(100)	43	40.5
(010)	52	49.5
(111)	38	35.1

Табл. 7.1. Измеренные и вычисленные значения углов между гранями микрокристаллов и плоскостью (110).

Данные профили позволили определить значения углов, образуемых наклонными гранями кристаллитов с плоскостью (110), см. таблицу 7.1. Поперечный профиль микрокристалла MnF_2 имеет более сложную форму, чем профиль гофры CaF_2 . Вертикальный участок профиля соответствует огранке по плоскости (001). Скошенные грани микрокристалла образованы плоскостями (100) и (010). Окончательная идентификация огранки микрокристалла фторида марганца представлена на рисунке 7.7.

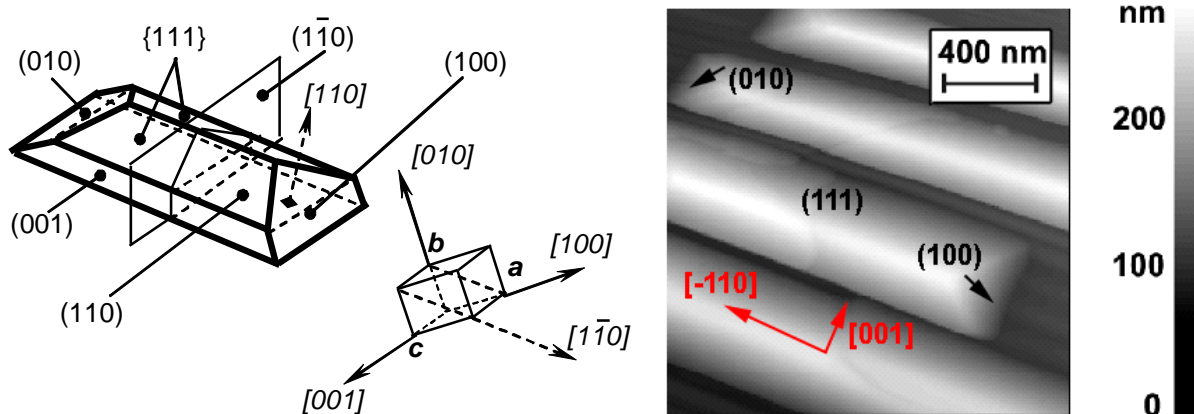


Рис. 7.7. Огранка микрокристаллита ромбической структурной модификации MnF_2 .

Описанное двойникование и эпитаксиальные соотношения подтверждаются видом картин ДБЭ. На рисунке 7.8 (а) представлена картина ДБЭ эпитаксиального слоя $\text{MnF}_2/\text{CaF}_2(110)$ в азимуте электронного луча поперек островков.

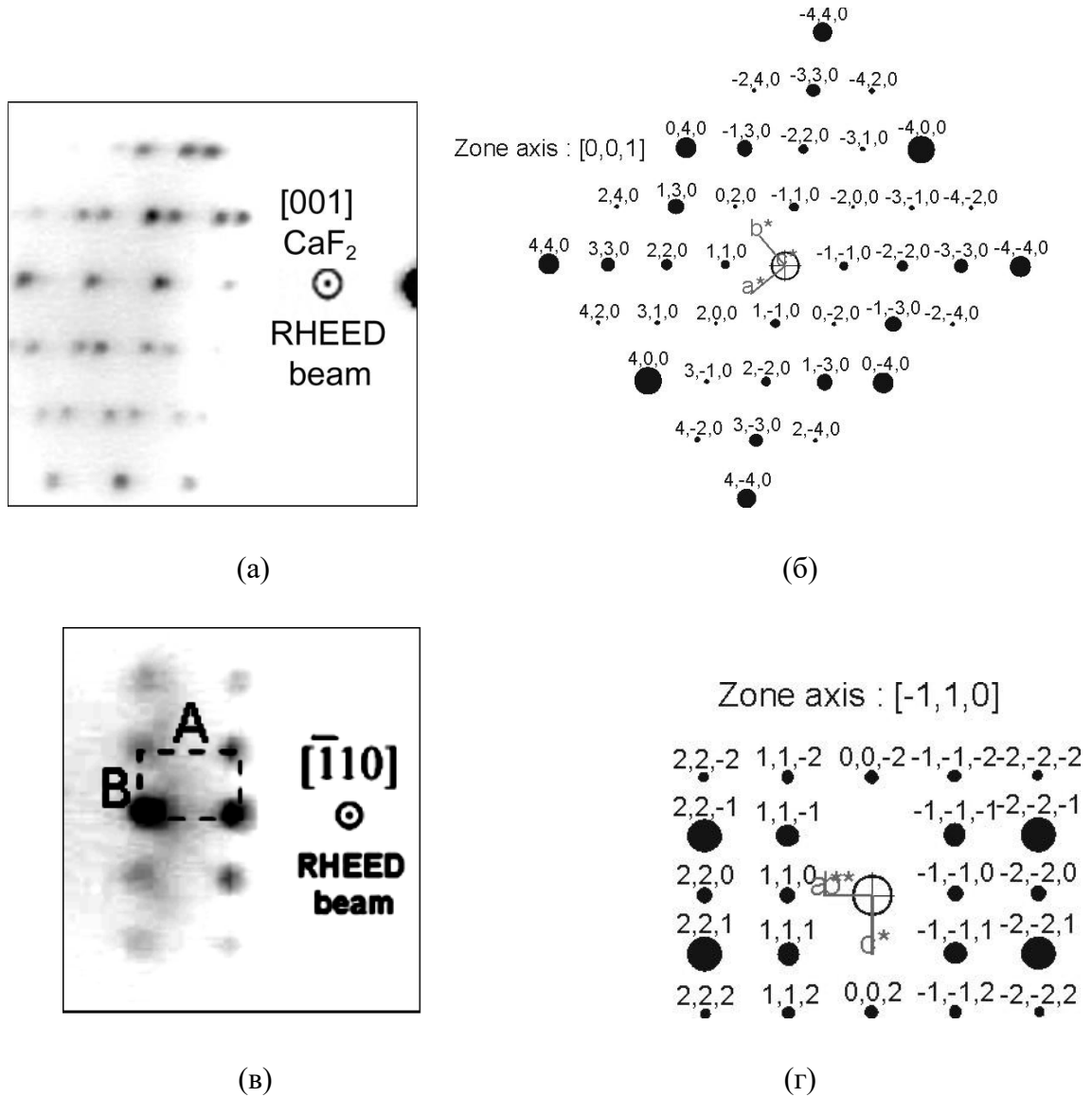


Рис. 7.8. (а) - картина ДБЭ эпитаксиального слоя $\text{MnF}_2/\text{CaF}_2(110)$ в азимуте электронного луча поперек направления островков MnF_2 и гофр CaF_2 . Зеркальная симметрия картины свидетельствует о двойниковании слоя. (б) - расчетная картина распределения интенсивности дифракционных рефлексов в обратном пространстве с осью зоны [001] для одного из двух структурных доменов. (v) - картина ДБЭ эпитаксиального слоя $\text{MnF}_2/\text{CaF}_2(110)$ в азимуте электронного луча вдоль направления гофр CaF_2 . (г) - расчетная картина распределения интенсивности дифракционных рефлексов в обратном пространстве с осью зоны $[\bar{1}10]$.

Данная картина хорошо объясняется наложением двух модельных плоскостей в обратном пространстве (рисунок 7.8 (б)) с осью зоны [001], соответствующих двум описанным выше структурным доменам, развернутым на 180° друг относительно друга, т.е. вокруг направления [110] (оси с). Измерения профилей распределения интенсивности рефлексов ДБЭ показали, что эпитаксиальный слой MnF_2 в направлении $[\bar{1}\bar{1}0]$ практически полностью релаксирован, относительная деформация составляет не более 0.7 %. На рисунке 7.8 (в, г) представлена картина ДБЭ в азимуте электронного луча вдоль гофр CaF_2 и ее модель. Отношение В/А, определенное по картине ДБЭ (отношение сторон прямоугольника, выделенного пунктиром), равно 0.71, что очень близко к величине $2\pi/c : 2\pi\sqrt{a^2 + b^2} / ab = 0.70$, вычисленной исходя из параметров решетки. В такой проекции двойникование не видно из-за самосовмещения.

7.2.2. Эффект гетероэпитаксиальной стабилизации ромбической кристаллической модификации типа $\alpha\text{-PbO}_2$ фторида марганца на планарной поверхности $\text{CaF}_2(001)$

Представляло интерес выяснить, что будут представлять собой гетероструктуры $\text{MnF}_2/\text{CaF}_2(001)/\text{Si}(111)$, полученные приросте на энергетически менее выгодной поверхности $\text{CaF}_2(001)$. Диапазон ростовых температур MnF_2 был выбран от комнатной температуры до 500°C . Было выяснено, что морфология поверхности, как и кристаллическая структура MnF_2 , не зависят от характера буферного слоя (полученного с термическим отжигом или без него, см. рисунок 7.2). На рисунке 7.9 (а) приведена картина АСМ слоя MnF_2 , выращенного при температуре 350°C на поверхности (001) термически отожженного буферного слоя CaF_2 . Эпитаксиальный слой состоит из плотно сросшихся островков примерно одинакового размера и формы. Характерный латеральный размер островков - около 200 нм, высота 50-60 нм. Рост при повышенных температурах, порядка 500°C , способствует существенному изменению морфологии слоя MnF_2 (рисунок 7.9 (б)) с образованием террас высотой примерно 1 нм. Эта величина соответствует удвоенной по направлению [100] элементарной ячейке $\alpha\text{-PbO}_2 \text{MnF}_2$.

Рентгенодифракционные измерения эпитаксиального слоя фторида марганца позволили вычислить его эпитаксиальные соотношения с кремнием. На рентгеновских θ - 2θ -кривых для структур данного типа (см. рисунок 7.10 (а)) кроме наиболее интенсивного рефлекса 400 от подложки кремния различаются рефлексы фторида марганца 020, 040, 060, а также 200, 400 и 600,

свидетельствующие о том, что MnF_2 также, как и в описанном в п. 7.2.1 случае, кристаллизуется с образованием метастабильной в объемных кристаллах ромбической структурной модификации, однако имеет другие ориентации поверхности, параллельной интерфейсу с кремнием: (100) и (010).

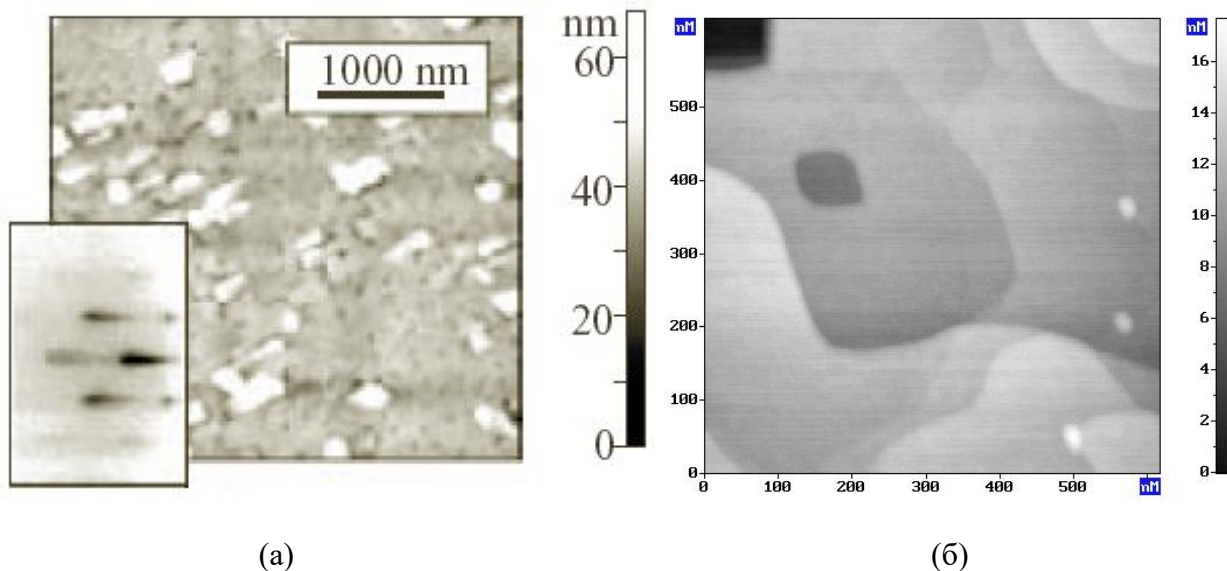


Рис. 7.9. (а) – морфология поверхности эпитаксиального слоя MnF_2 толщиной 100 нм, выращенного при температуре 350°C на термически отожженном буферном слое $\text{CaF}_2(001)$. Тяжи на картине ДБЭ (на вставке) свидетельствует о плотном расположении островков в слое. (б) – морфология поверхности толстой эпитаксиальной пленки MnF_2 , выращенной при температуре 500°C . Поверхность имеет вид широких террас.

Эпитаксиальные соотношения, исходя из результатов измерений в асимметричной Брэгговской геометрии, следующие: $[100]_{\text{MnF}_2} \parallel [001]_{\text{CaF}_2}$, $[010]_{\text{MnF}_2} \parallel [010]_{\text{CaF}_2}$ для плоскости (100) MnF_2 , параллельной интерфейсу с кремнием, $[010]_{\text{MnF}_2} \parallel [001]_{\text{CaF}_2}$, $[100]_{\text{MnF}_2} \parallel [010]_{\text{CaF}_2}$ для плоскости (010) MnF_2 , параллельной этому интерфейсу. При этом возможно образование четырех структурных доменов с осью c элементарной ячейки MnF_2 , находящейся в плоскости роста (001), как вдоль направления $[100]$, так и вдоль направления $[010]$ кристаллической ячейки CaF_2 . На рисунке 7.10 (б) представлена картина ДБЭ, возникающая при выращивании слоя MnF_2 на поверхности (001) CaF_2 . Эта картина находится в соответствии с полученными с помощью РДА эпитаксиальными соотношениями, и хорошо соответствует модельному распределению интенсивности с осью зоны $[0\bar{1}1]$ ромбической модификации типа $\alpha\text{-PbO}_2$ (см. рисунок 7.10 (в)).

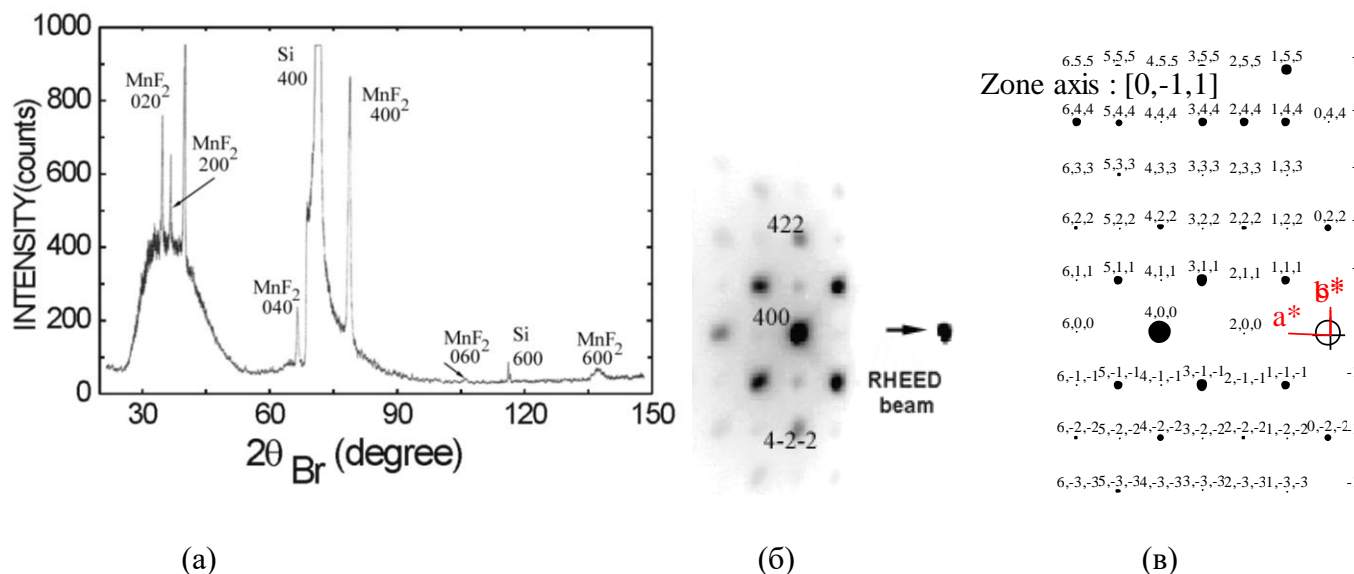


Рис. 7.10. (а) - кривая рентгенодифракционного сканирования в режиме θ - 2θ слоя MnF_2 толщиной 200 нм, выращенного при температуре $350^\circ C$ на поверхности $CaF_2(001)$. (б) - картина ДБЭ эпитаксиального слоя $MnF_2/CaF_2(001)$ в азимуте $[0\bar{1}1]$ электронного луча относительно решетки CaF_2 . (в) - расчетная картина распределения интенсивности дифракционных рефлексов в обратном пространстве с осью зоны $[0\bar{1}1]$.

Пучок падающих электронов перпендикулярен диагональной грани (**bc**) каждого из двух доменов модификации типа $\alpha-PbO_2$, т. е. плоскости $(0\bar{1}1)$ элементарной ячейки данной модификации. Таким образом, картина ДБЭ полностью определяется структурным доменом, имеющим ориентацию (100) поверхности, параллельной интерфейсу с кремнием. Каких-либо рефлексов, соответствующих остальным доменам (с ориентацией поверхности (010)), на картине ДБЭ не видно. Анализ профилей распределения интенсивности рефлексов показал, что эпитаксиальный слой MnF_2 в рассматриваемом случае практически полностью релаксирован в направлении $[011]$, относительная деформация составляет не более 0.1 %.

7.2.3. Особенности роста толстых слоев MnF_2 на поверхности $CaF_2(111)$

В силу различия порядков симметрии (2-й для кристаллографических плоскостей MnF_2 и 3-й для поверхности $CaF_2(111)$) эпитаксиальный рост гетероструктур $MnF_2/CaF_2(111)$ будет иметь островковый характер с образованием различных структурных доменов. На рисунке 7.11

представлена картина АСМ такого слоя, нанесенного на поверхность (111) буферного слоя CaF_2 при разных температурах.

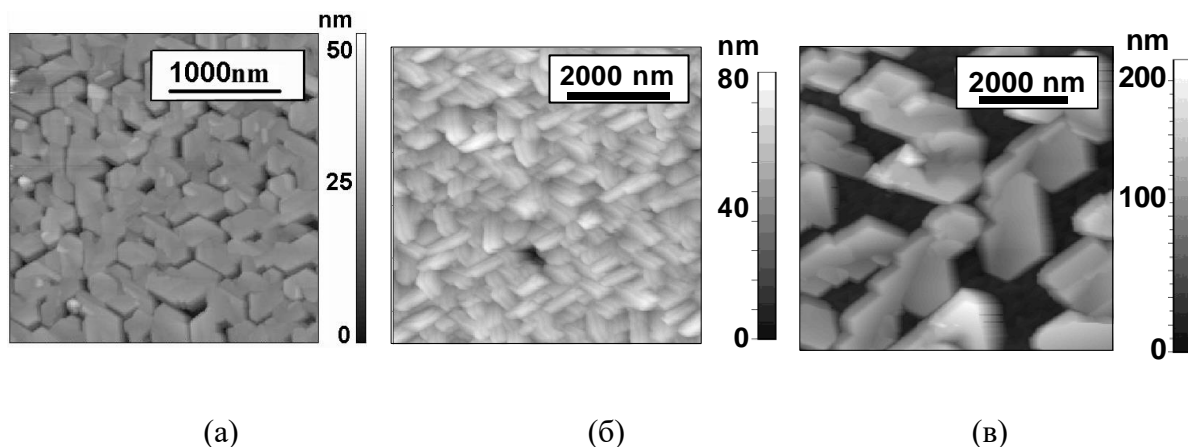


Рис. 7.11. Морфология поверхности эпитаксиального слоя MnF_2 толщиной 150-200 нм, выращенного при температуре 300°C (а), 400°C (б) и 500°C (в).

Выращенный слой состоит из близко расположенных друг к другу островков, имеющих достаточно плоскую поверхность. Островки огранены вдоль трех направлений, расположенных под углом 120° друг к другу, что согласуется с третьим порядком симметрии поверхности CaF_2 (111). Повышение температуры роста MnF_2 приводит к увеличению размеров кристаллитов. Кроме того, повышение температуры, как было выяснено из данных РДА и ДБЭ, приводит к улучшению кристаллического качества слоя. Кристаллическое качество MnF_2 также можно существенно повысить путем быстрого термического отжига слоя. Наибольший эффект имеет термический отжиг при температуре 550°C слоя, выращенного при 100°C. Для получения толстых слоев возможно последовательное чередование нанесения MnF_2 с его отжигом. На рисунке 7.12 представлены картины АСМ и ДБЭ эпитаксиального слоя MnF_2 , подвергнутого однократному (а) и многократному (б) термическому отжигу с последовательным наращиванием материала. Общая толщина структуры в итоге – около 300 нм. Из рисунка видно, что отжиг приводит к существенному уплотнению слоя за счет коалесценции мелких островков, сформированных при низкой температуре, в более крупные кристаллиты. Вместе с тем, эти кристаллиты образуют относительно гладкий слой, поскольку их латеральные размеры и высота уменьшаются более чем в три раза по сравнению со случаем роста при постоянной высокой температуре. Неподвижные рефлексы на картине ДБЭ (вставка в (а)), соответствующие прохождению электронного луча на просвет через островки, сменяются тяжами (вставка в (б)), соответствующими дифракции на отражение от относительно плоской поверхности слоя.

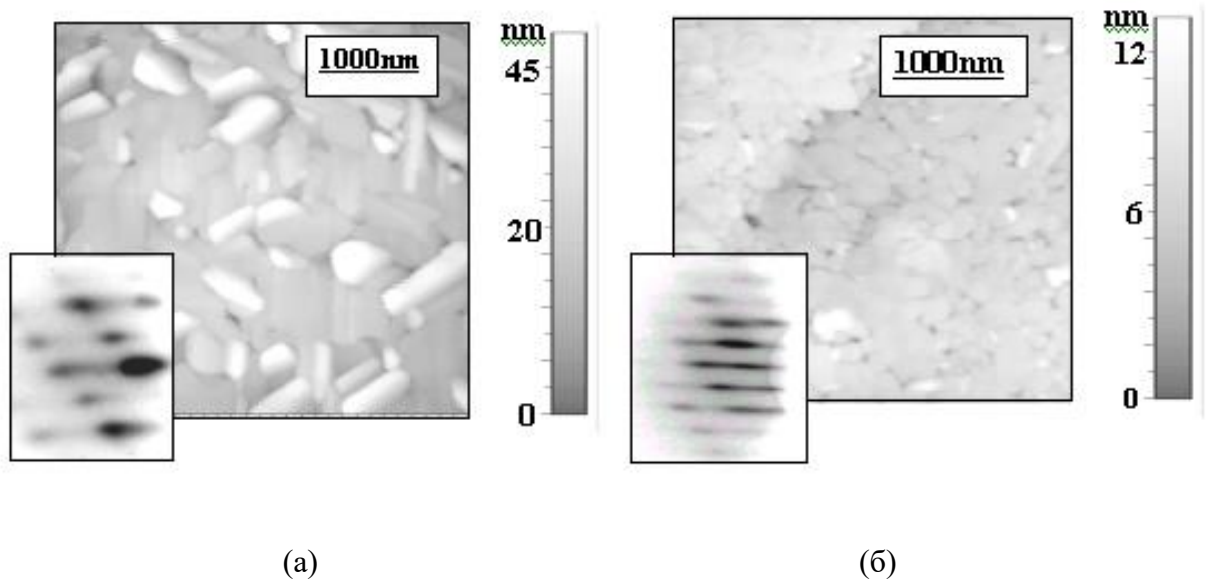


Рис. 7.12. Морфология поверхности эпитаксиального слоя фторида марганца, выращенного при температуре 100°C и подвергнутого однократному (слева) и многократному (справа) термическому отжигу.

На рисунке 7.13 (а) представлена рентгеновская θ -2 θ - кривая, измеренная для гетероструктур $\text{MnF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$. Помимо максимумов, соответствующих рефлексам 111 и 222 от плоскостей (111) Si и CaF_2 , неразличимых в силу близости межплоскостных расстояний, видны два порядка (111 и 222) дифракционных максимумов, соответствующих эпитаксиальному слою MnF_2 . ромбической кристаллической структуре MnF_2 типа $\alpha\text{-PbO}_2$ с ориентацией ростовой поверхности (111). Для определения эпитаксиальных соотношений фторида марганца с кремнием было измерено 19 рефлексов в асимметричной Брэгговской геометрии. Было выяснено, что MnF_2 образует шесть структурных доменов, имеющие эпитаксиальные соотношения: $(111)_{\text{MnF}_2} \parallel (111)_{\text{Si}}$, $[2\bar{1}\bar{1}]_{\text{MnF}_2} \parallel \langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle_{\text{Si}}$. 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 $\langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle$. Двумерная элементарная ячейка плоскости (111) фторида марганца состоит из разносторонних треугольников, в отличие от данной плоскости фторида кальция, образованной равносторонними треугольниками. Поэтому при повороте на 180° вокруг направлений $\langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle$ самосовмещения плоскости (111) MnF_2 не происходит. В силу неравенства параметров **a**, **b** и **c** фторида марганца кристаллические решетки CaF_2 и MnF_2 развернуты друг относительно друга на 4.5° вокруг оси **c**, и на 0.12° в плоскости $(\bar{1}10)$. Несоответствие параметров решетки вдоль направлений $\langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle$ составляет всего лишь -1.62% . Параметры элементарной ячейки $\alpha\text{-PbO}_2$ MnF_2 ,

измеренные с помощью РДА ($a=0.4953$ нм, $b=0.5798$ нм, $c=0.5362$ нм), весьма близки к значениям, измеренным для объемных поликристаллов [259], различие имеет место лишь в третьем знаке.

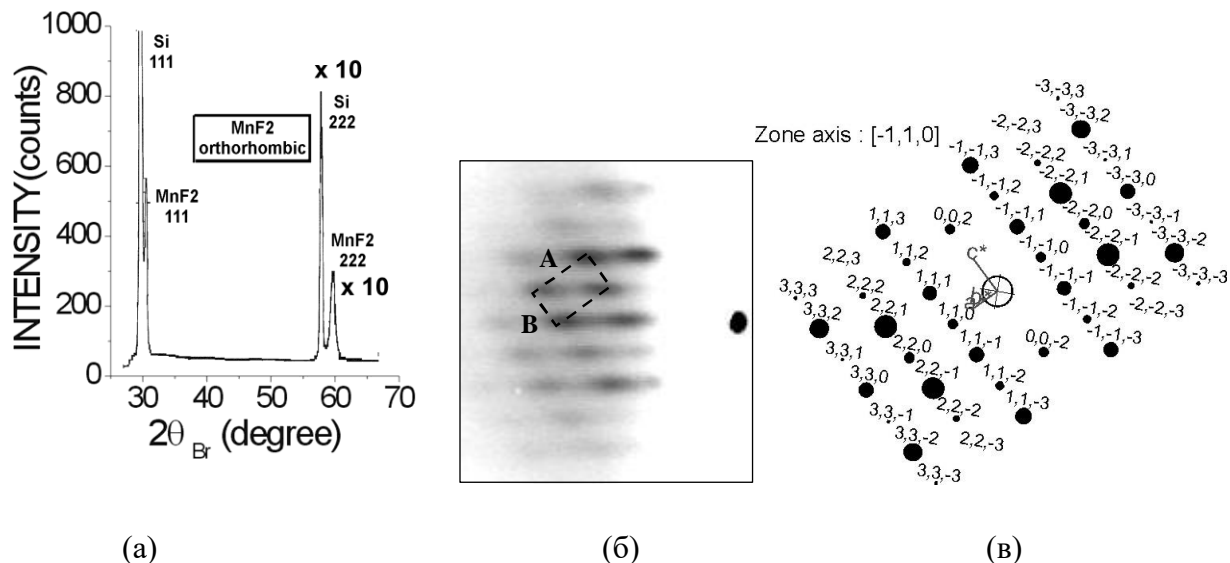


Рис. 7.13. (а) - кривая рентгенодифракционного сканирования в режиме θ - 2θ слоя MnF_2 толщиной 250 нм, выращенного на поверхности $CaF_2(111)$ с использованием быстрого термического отжига при температуре $550^\circ C$. (б) - картина ДБЭ эпитаксиального слоя $MnF_2/CaF_2(001)$ в азимуте $[\bar{1}10]$ электронного луча. (в) - расчетная картина распределения интенсивности дифракционных рефлексов в обратном пространстве с осью зоны $[\bar{1}10]$.

На рисунке 7.13 (б) представлена картина ДБЭ в азимуте электронного луча $[\bar{1}10]$ слоя MnF_2 . Эта картина находится в соответствии с полученными ранее с помощью РДА эпитаксиальными соотношениями, и хорошо соответствует модельной картине распределения интенсивности с осью зоны $[\bar{1}10]$ (рисунок 7.13 (в)) для одного из структурных доменов. Картина ДБЭ в перпендикулярном азимуте $[11\bar{2}]$, расположенном в плоскости роста (111), также хорошо объясняется наложением модельной картины распределения интенсивности рефлексов с соответствующей осью зоны (см. [34a]).

7.2.4. Формирование флюоритоподобного окружения на начальных стадиях роста фторида марганца на поверхности $CaF_2(111)$

Процессы роста MnF_2 на поверхности $CaF_2(111)$ имеют примечательную особенность. Исследования, проведенные в предыдущем пункте, позволили выявить кристаллическую

структуру толстых слоев MnF_2 . Однако более прецизионные исследования показали, что на начальной стадии роста MnF_2 на поверхности $\text{CaF}_2(111)$ структура первых монослоев существенно отличается от структуры основного слоя. Для исследования начальной стадии роста были использованы ДБЭ и ДМЭ, а также фотоэлектронная спектроскопия и дифракция, чувствительные к субмонослойным покрытиям. Первоначальное предположение о том, что первые монослои MnF_2 могут иметь кристаллическую структуру, отличную от структуры основного слоя, находящегося в фазе $\alpha\text{-PbO}_2$, было сделано на основе анализа картин ДБЭ. Определение толщины планарных эпитаксиальных слоев возможно путем подсчета количества осцилляций зеркального рефлекса на картине ДБЭ. При определении толщины атомно гладкого слоя MnF_2 , наносимого при комнатной температуре на поверхность $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$, было замечено, что при переходе к четвертому монослою интенсивность рефлексов испытывает заметный скачок в области, соответствующей дополнительному тяжу ($0\ 1/2$) (прерывистая линия на рисунке 7.14 (а)).

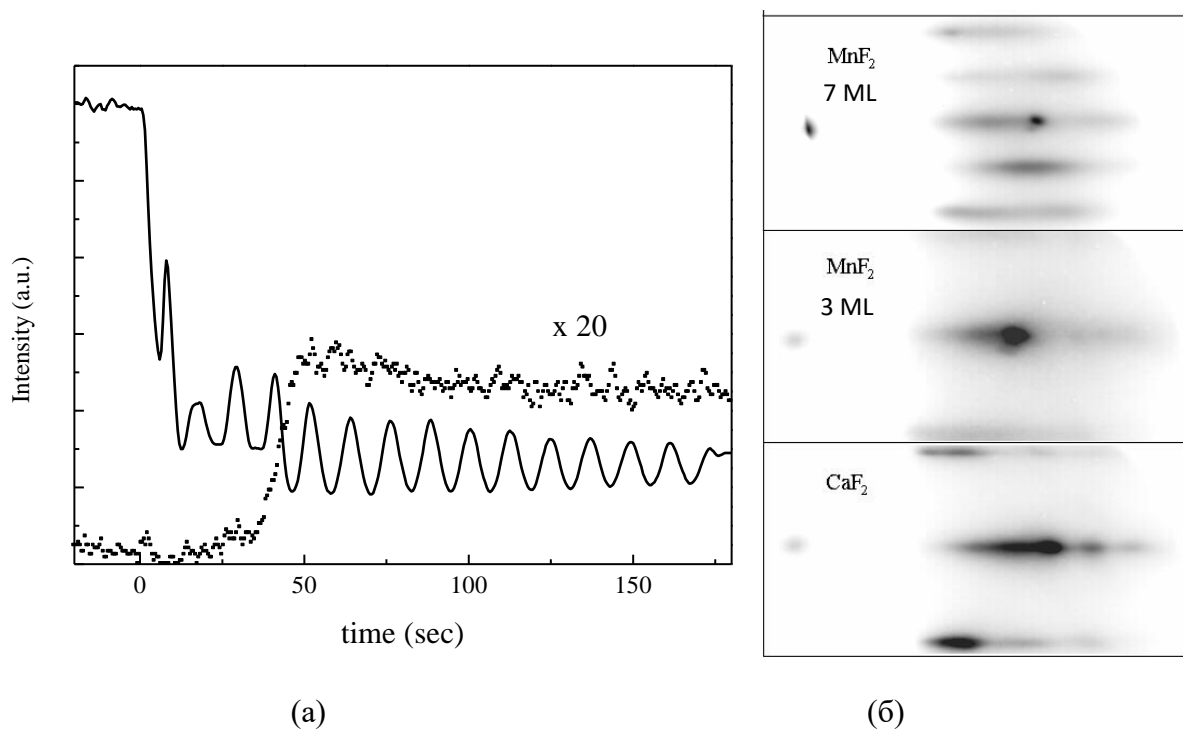


Рис. 7.14. (а) - осцилляции зеркального рефлекса (00) и изменение интенсивности в области рефлекса ($0\ 1/2$) ДБЭ во время нанесения MnF_2 на поверхность $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ при комнатной температуре, (б) - изменение картины ДБЭ по мере наращивания MnF_2 .

Видно, что при нанесении трех монослоев MnF_2 картина не меняется, тогда как при более толстых покрытиях на картине появляются дополнительные тяжи, характерные для ромбической кристаллической структуры (см. рисунки 7.13 (б) и 7.14 (б)). При этом поведение картины ДБЭ одинаково в двух взаимоперпендикулярных азимутах электронного луча – $[\bar{1}10]$ и $[11\bar{2}]$. Было сделано предположение о том, что первые три монослоя MnF_2 при наращивании на поверхность $\text{CaF}_2(111)$ наследуют его структуру, формируя флюоритоподобное кристаллическое окружение. Известно, что фаза “искаженного флюорита” наблюдалась в объемных кристаллах MnF_2 при повышенных давлениях и температурах. Аналогичные результаты (сохранение картины при нанесении первых трех монослоев, и изменение картины при нанесении четвертого) наблюдались при измерении картин ДМЭ. При этом при нанесении четвертого и последующих монослоев расположение дополнительных рефлексов, согласно результатам моделирования, также соответствовало таковому для фазы $\alpha\text{-PbO}_2$.

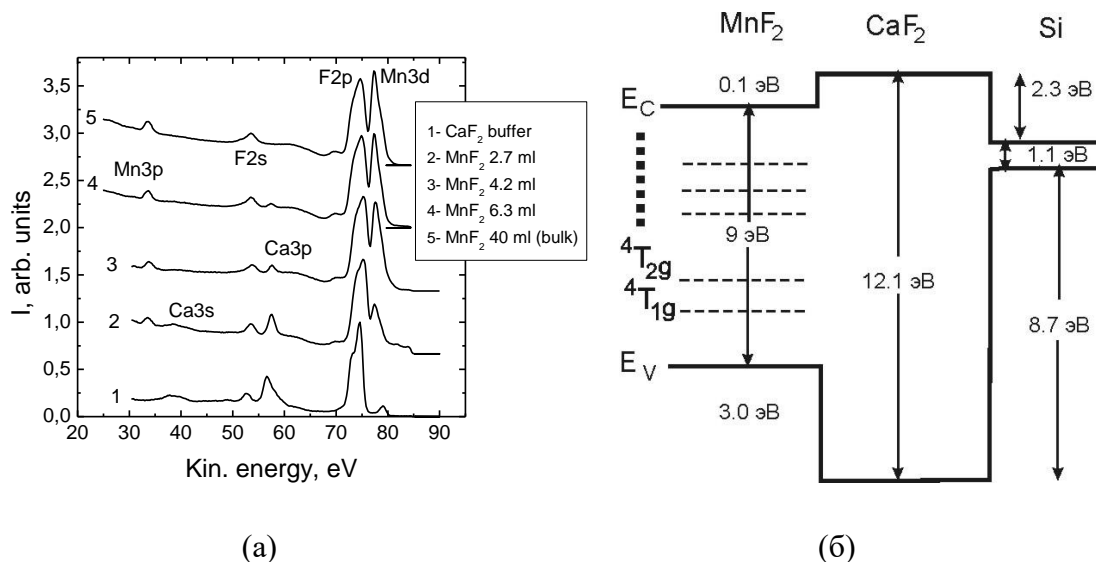


Рис. 7.15. (а) - спектры рентгеновского поглощения ($h\nu=110$ эВ), отражающие изменение состояний валентной зоны с увеличением покрытия MnF_2 . (б) - взаимное положение валентной зоны и зоны проводимости в гетероструктуре $\text{MnF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}$.

Послойный рост MnF_2 подтверждается результатами измерений рентгеновского поглощения. На рисунке 7.15 (а) представлены спектры, демонстрирующие изменение состояний валентной зоны с увеличением покрытия буферного слоя MnF_2 . Из рисунка видно, что по мере увеличения покрытия более интенсивными становятся пики, соответствующие уровню Mn 3p, тогда как пики, соответствующие фотоэмиссии электронов с уровней Ca 3s и Ca 3p, пропадают

при покрытиях 4-6 монослоев. Полученные данные позволили установить энергетическую структуру (величину разрыва зон, band offsets) гетеропереходов $\text{MnF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}$. Край валентной зоны MnF_2 образован гибридизированными 3d-электронами, тогда как у CaF_2 край валентной зоны образован электронами, соответствующими уровню F 2p. Известно [260], что разрывы валентной зоны и зоны проводимости в гетеропереходе CaF_2/Si составляют 8.7 эВ и 2.3 эВ, соответственно. Также известно, что уровень Ca 3p отстоит от края валентной зоны на величину $E_{\text{Ca}3p}-E_v=19.3$ эВ. Кроме того, экспериментальные данные, приведенные на рисунке 7.15 (а), позволили оценить разность энергетических положений уровней $E_{\text{Mn}3d}-E_{\text{Ca}3p}=22.3$ эВ. Поэтому, величина разрыва валентной зоны на гетерогранице $\text{MnF}_2/\text{CaF}_2$ составляет $22.3-19.3=3.0$ эВ. На рисунке 7.15 (б) схематически представлено взаимное положение валентной зоны и зоны проводимости в гетероструктуре $\text{MnF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}$ с указанием величин разрывов зон.

Еще одним доказательством формирования флюоритоподобного окружения на начальном этапе роста гетероструктуры $\text{MnF}_2/\text{CaF}_2(111)$ является результат исследования с помощью методик РДА и ДБЭ кристаллической структуры сверхрешеток $\text{MnF}_2\text{-CaF}_2$, нанесенных на поверхность (111) кремния. Изучение свойств эпитаксиальных наноструктур может вызывать определенные трудности в силу недостаточного количества материала. В частности, без применения мощного синхротронного излучения методика РДА становится практически неприменимой для исследования трех монослоев метастабильной флюоритоподобной фазы MnF_2 . Решить проблему недостатка материала помогает использование сверхрешеток в качестве объекта исследования. Сверхрешетки выращивались при комнатной температуре, толщина слоя MnF_2 варьировалась от 3 до 6 монослоев (при толщинах подслоя CaF_2 не более 13 монослоев), количество периодов менялось от 15 до 50. Картины ДБЭ измерялись во время выращивания каждого периода СР. На рисунке 7.16 представлены характерные картины, измеренные на начальных (а, б) и конечных (в, г) периодах роста для СР, имеющей 13 монослоев CaF_2 и 3 монослоя MnF_2 в периоде. На первых нескольких периодах роста на картинах видны тяжи, свидетельствующие о гладкости поверхности. При дальнейшем росте на тяжах появляются неподвижные рефлексы, свидетельствующие об образовании островков. Расположение рефлексов на картинах ДБЭ соответствует хорошо изученному в множестве работ положению рефлексов при росте флюоритовой кубической фазы плоскостью (111). Расстояния между тяжами и расположение рефлексов остаются неизменными в процессе роста MnF_2 на CaF_2 . Следовательно, не только первые, но и каждые следующие три монослоя MnF_2 , соответствующие каждому

периоду СР, наследуют от прослоек CaF_2 кристаллическую структуру с расположением атомов, характерным для флюорита.

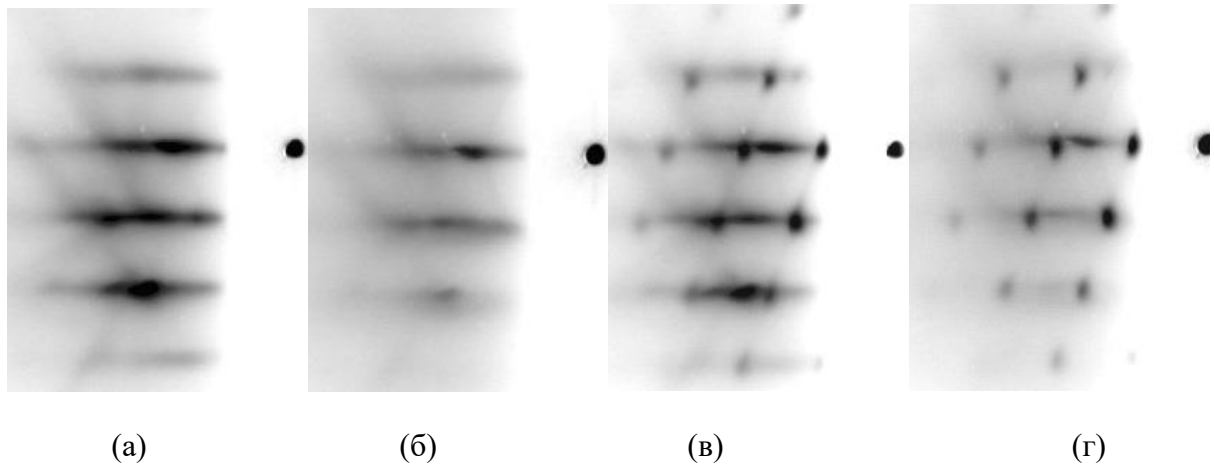


Рис. 7.16. Картины ДБЭ, измеренные в процессе роста СР толщиной 50 периодов, имеющей 10 монослоев CaF_2 и 3 монослоя MnF_2 в периоде. (а), (в) – после нанесения CaF_2 на первых и последних пяти периодах соответственно; (б), (г) – после нанесения MnF_2 . Азимут электронного луча $[\bar{1}10]$.

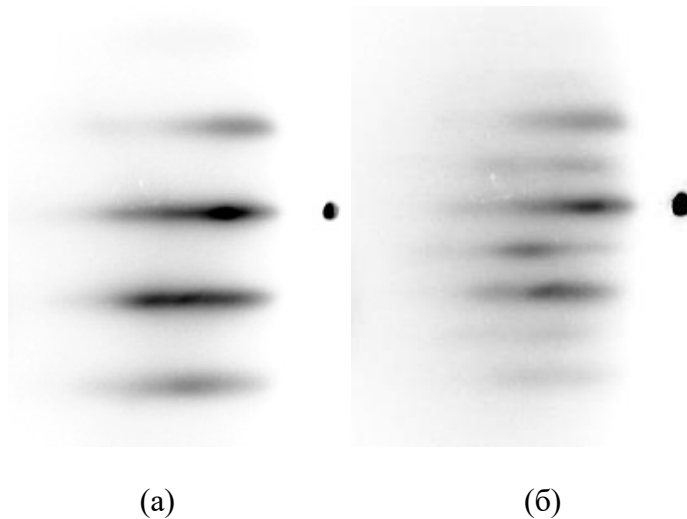


Рис. 7.17. Картины ДБЭ, измеренные в процессе роста СР толщиной 50 периодов, имеющей 7 монослоев CaF_2 и 5 монослоя MnF_2 в периоде. (а) – после нанесения CaF_2 на каждом периоде, (б) – после нанесения MnF_2 . Азимут электронного луча $[\bar{1}10]$.

Для сравнительного исследования кристаллической структуры более толстых слоев MnF_2 на рисунке 7.17 приведены картины ДБЭ СР, имеющей 7 монослоев CaF_2 и 5 монослоев MnF_2 в каждом периоде. Эти картины остаются неизменными для всех периодов СР. Видно, что при наращивании четырех-пяти монослоев MnF_2 на картине появляются дополнительные тужи, расположенные на половинном расстоянии между основными. Эти тужи характерны для кристаллической модификации типа $\alpha\text{-PbO}_2$ MnF_2 , их происхождение рассмотрено выше. Данные тужи возникают при каждом новом нанесении MnF_2 и пропадают при покрытии их фторидом кальция на следующем периоде. Отсутствие неподвижных рефлексов на большинстве периодов СР свидетельствует о существенно большей гладкости данной СР по сравнению с предыдущим случаем.

Для двух описанных типов сверхрешеток были измерены рентгеноструктурные θ - 2θ кривые в области рефлексов 111 и 222. Эти кривые были промоделированы в полукинематическом приближении [261]. Характерная рентгеновская θ - 2θ кривая для сверхрешетки, содержащей около трех монослоев MnF_2 , приведена на рисунке 7.18 (а). Число подслоев каждого материала в периоде СР уточнено исходя из подгонки модельных амплитуд дифракционных максимумов к экспериментальным.

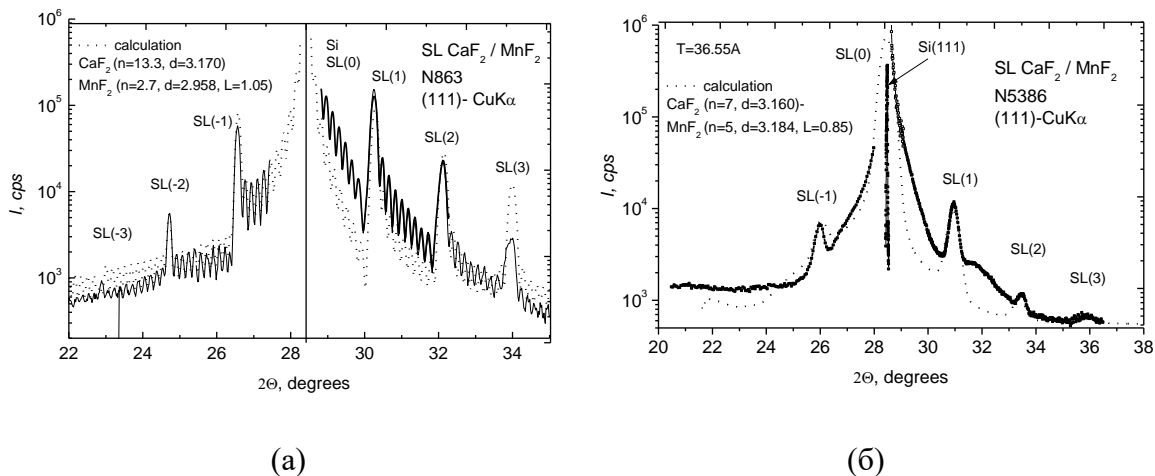


Рис. 7.18. Рентгеновские θ - 2θ кривые для СР, содержащей 2.7 (а) и 5 (б) монослоев MnF_2 . В левом верхнем углу рисунка приведены подгоночные параметры СР (межплоскостные расстояния, число подслоев в периоде, отношение структурных факторов).

Точками на рисунке изображена экспериментальная кривая, непрерывной линией - наиболее подходящая модельная кривая, полученная в результате подбора подгоночных параметров. На экспериментальной кривой видны хорошо различимые сателлиты, связанные с периодичностью СР, а также толщинные осцилляции. В случае более толстого подслоя MnF_2 (4-6 монослоев) толщинные осцилляции пропадают (см. рисунок 7.18 (б)), и происходит уширение сателлитов. Подобное различие дифракционных кривых для двух указанных групп СР свидетельствует о релаксации слоев в СР, содержащих более 3 монослоев MnF_2 в периоде. Релаксация происходит за счет снятия упругих напряжений, возникающих между СР как целым и подложкой, а также, возможно, между отдельными подслоями каждого периода. Подгоночные параметры трех измеренных СР приведены в таблице 7.2.

Sample	Period, Å	Total thickness	d(CaF ₂)	d(MnF ₂)	n(CaF ₂)	n(MnF ₂)	F(MnF ₂)/F(CaF ₂)
863	50.1	500	3.170	2.958	13.3	2.7	1.31
5382	37.2	744	3.136	3.033	8	4	1
5386	37.4	560	3.160	3.184	7	5	1.05

Табл. 7.2. Подгоночные параметры СР, содержащих 2.7, 4 и 5 монослоев MnF_2 в периоде.

Для образца, содержащего 2.7 монослоя MnF_2 в периоде, значения межплоскостных расстояний d для плоскостей (111) соответствуют полностью когерентным относительно подложки кремния слоям CaF_2 и MnF_2 флюоритовой структурной модификации. Величина 2.7 монослоя в модели означает непланарность интерфейса $\text{MnF}_2/\text{CaF}_2$, то есть третий слой MnF_2 образован островками, количество материала в которых соответствует 0.7 монослоя. Для образца, содержащего 5 монослоев MnF_2 в периоде, значения параметра d определяют релаксированные слои CaF_2 и MnF_2 , в последнем случае имеющие ромбическую структуру. В случае 4 монослоев данный параметр имеет промежуточное значение для MnF_2 , что может быть отнесено к началу перехода от флюоритовой к ромбической структурной модификации MnF_2 с сильно напряженным слоем. Значения параметров в последней колонке таблицы характеризуют структурные факторы F флюоритовой и ромбической модификаций MnF_2 . Таким образом, на подложках Si(111) возможно эпитаксиальное выращивание короткопериодных MnF_2 - CaF_2 СР, подслоя MnF_2 которых имеет различную кристаллическую структуру в зависимости от его толщины. Флюоритоподобная

структура этого подслоя сохраняется в каждом периоде СР при условии, что толщина подслоя MnF_2 составляет не более 3 монослоев.

7.2.5. Фотолюминесценция ромбической модификации фторида марганца

В данном пункте рассмотрены особенности фотолюминесценции (ФЛ) как чистых, так и легированных ионами Sm эпитаксиальных слоев MnF_2 . Легирование осуществлялось из отдельного молекулярного источника в процессе эпитаксиального роста. В качестве материала использовались трифторид самария, а также металлический самарий. Калибровка концентрации легирующей примеси была осуществлена с использованием рентгеновского микронзондового анализа. Люминесцентные свойства MnF_2 имеют ряд общих сторон с рассмотренными далее в п 7.3 свойствами ZnF_2 , однако имеются и существенные различия. В первую очередь, это эффективная собственная ФЛ нелегированных эпитаксиальных слоев MnF_2 . Можно ожидать, что изменение кристаллической структуры MnF_2 путем эпитаксиальной стабилизации должно проявиться и в его магнитных свойствах. Поскольку, как было упомянуто во Введении, магнитное упорядочение моментов Mn^{2+} отражается в спектрах поглощения и люминесценции объемных монокристаллов MnF_2 , изучение оптических свойств эпитаксиальных пленок также должно позволить обнаружить этот эффект в кристаллах MnF_2 , имеющих ромбическую структуру. Известно, что присутствие ромбического кристаллического поля, а также спин-орбитальное и обменное взаимодействия приводят к расщеплению возбужденного нижнего вырожденного уровня состояния ионов Mn^{2+} (${}^4\text{T}_{1g}$) в рутиловой кристаллической структуре на два подуровня, E_1 и E_2 . В результате сильного взаимодействия между соседними ионами Mn^{2+} оптическое возбуждение делокализуется в решетке ионов Mn^{2+} , распространяясь как экситон Френкеля.

Спектр ФЛ пленок ромбической модификации MnF_2 , выращенных на поверхности $\text{CaF}_2(111)$, имеет вид асимметричную широкую полосу, имеющую максимум вблизи $\lambda=575$ нм, с длинноволновым крылом до 700 нм. Эта полоса очень похожа по форме на полосу ФЛ в объемных кристаллах MnF_2 , в которых эта полоса обусловлена фоннными и магннными переходами, связанными с релаксацией экситонов в подрешетке ионов Mn^{2+} . Отсюда можно предположить, что природа собственных спектров ФЛ в кристаллах MnF_2 , имеющих рутиловую и ромбическую структуры, аналогична. На рисунке 7.19 (а) представлены низкотемпературные спектры ФЛ эпитаксиальной пленки, имеющей структуру $\alpha\text{-PbO}_2$, а также объемного монокристалла с тетрагональной структурой типа рутила. Виден сдвиг полосы в коротковолновую сторону примерно на 10 нм для ромбической структуры. На коротковолновом крыле основной полосы

спектров ФЛ в растянутой по длинам волн шкале можно видеть ряд узких линий (см. рисунок 7.19 (б), для трех пленок различной толщины). Эти линии для структуры типа рутила были ранее (см. [109]) идентифицированы как излучение экситонов от ионов Mn^{2+} , возмущенных примесными катионами Mg^{2+} , Zn^{2+} и Ca^{2+} .

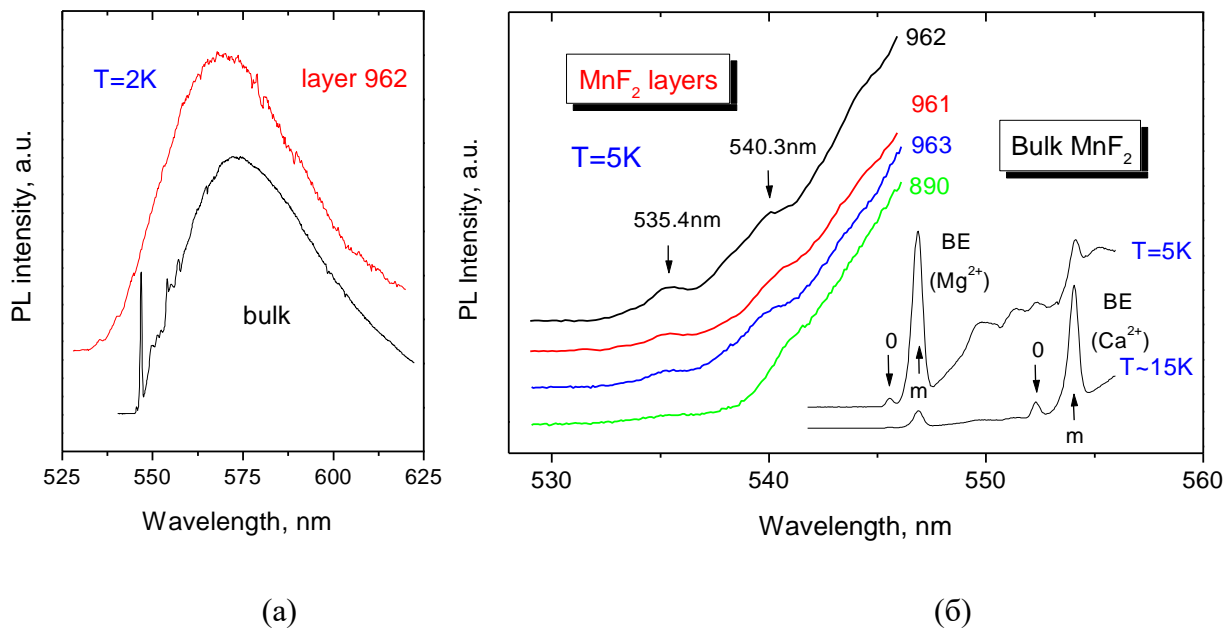


Рис. 7.19. (а) - ФЛ объемного монокристалла MnF_2 , имеющего рутиловую кристаллическую структуру, и эпитаксиальной пленки ромбической структурной модификации при температуре $T = 2$ К. (б) - тонкая структура спектров ФЛ эпитаксиальных пленок MnF_2 (расположенных по возрастанию толщины снизу вверх) (слева) и линейчатая структура коротковолнового края основной полосы люминесценции рутиловой модификации MnF_2 при $T = 5$ К и 15 К (справа).

Для выяснения природы тонкой структуры спектров ФЛ были изучены их температурные зависимости. На рисунке 7.20 (а) представлены характерные спектры излучения эпитаксиальной пленки, имеющей ромбическую структуру, в интервале температур от 1.7 до 40 К. Видно, что по мере увеличения температуры интенсивность линии 535.4 нм быстро уменьшается. В то же время интенсивность линии 540 нм с ростом температуры до 8 К увеличивается, а дальнейшее повышение температуры приводит к ослаблению этой линии (см. рисунок 7.20 (б)). Такая температурная зависимость этих спектров сходна (см. [109]) с наблюдавшейся в объемных кристаллах MnF_2 при излучательной рекомбинации ионов Mn^{2+} , возмущенных близко расположенными примесями Mg^{2+} и Ca^{2+} .

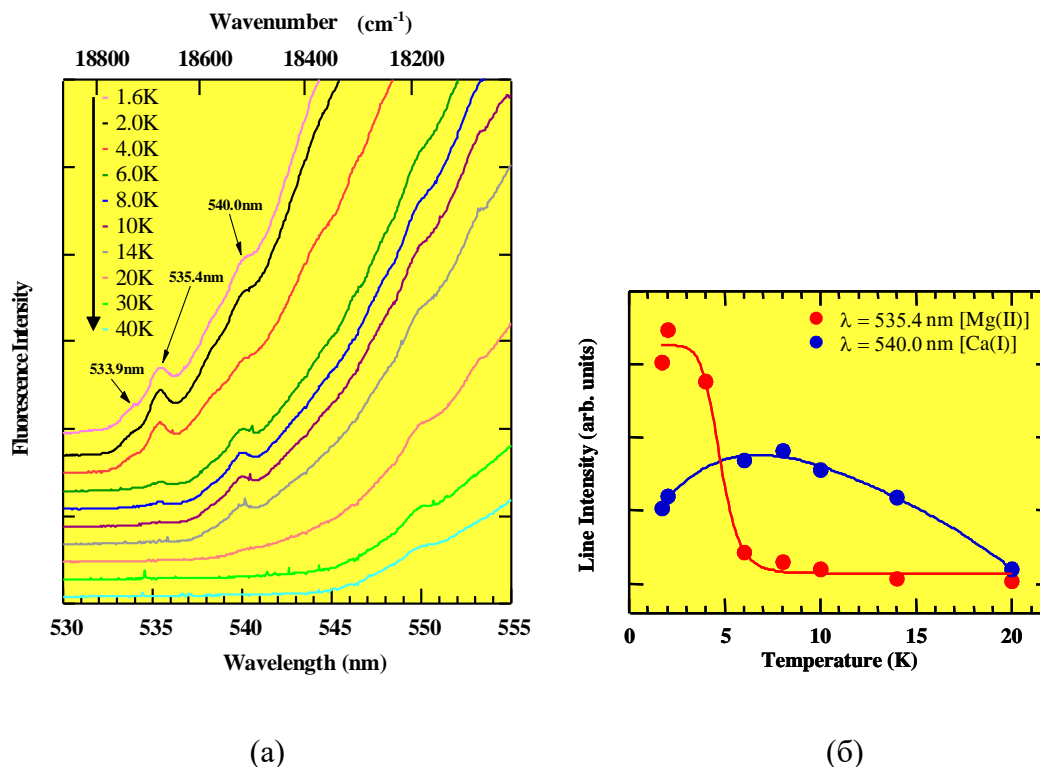


Рис. 7.20. Температурные зависимости спектра ФЛ в области коротковолнового края основной полосы для эпитаксиального слоя, имеющего ромбическую кристаллическую структуру (а), и интенсивности линий тонкой структуры на 535.4 нм и 540.0 нм (б).

По аналогии со спектрами объемных кристаллов, переходы при 535.4 нм и 540.0 нм в пленках могут быть отнесены к ионам Mn^{2+} , в ближайшем окружении которых находятся ионы Mg^{2+} и Ca^{2+} соответственно. Сдвиг около 10 нм относительно соответствующих линий в объемных кристаллах можно связать с изменением кристаллического поля вокруг ионов Mn^{2+} в ромбической структуре. На правой части рисунка 7.19 (б) подробно представлена тонкая структура коротковолнового крыла собственной ФЛ для объемных кристаллов MnF_2 с кристаллической структурой типа рутила (см. [109]). Пики, обозначенные символом “о”, связаны с чисто экситонными переходами, тогда как пики, обозначенные символом “m”, относятся к экситон-магнонной люминесценции. Из сравнения этого рисунка с рисунком 7.20 (а) и левой частью рисунка 7.19 (б) можно заключить, что особенности тонкой структуры спектра собственной ФЛ свидетельствуют о наличии в пленках MnF_2 , имеющих ромбическую кристаллическую структуру, экситон-магнонных оптических переходов: пик, соответствующий длине волны 533.9 нм (эквивалент пика “о”, относящегося к примеси Mg^{2+} на вставке), имеет чисто экситонную природу, тогда как пик, соответствующий длине волны 534.4 нм (эквивалент пика “m”), сдвинутый на 55 cm^{-1}

относительно предыдущего, имеет экситон-магнонную природу. Поэтому возникновение последнего естественно связывать с возбуждением экситонов Френкеля в метастабильной ромбической кристаллической модификации MnF_2 при экситон-магнонных переходах. Поскольку образование магнонов при поглощении фотона – свойство, характерное для антиферромагнетиков, а объемные кристаллы MnF_2 , как известно, являются классическим антиферромагнетиком, то, исходя из сходной природы спектров ФЛ для ромбической и рутиловой кристаллических структур MnF_2 , можно утверждать, что ромбическая структурная модификация MnF_2 также является антиферромагнетиком. Другим доказательством антиферромагнитной природы ромбической структурной модификации MnF_2 послужили результаты измерений дифракции нейтронов, которые будут обсуждаться ниже в п. 7.2.6.

Помимо собственной ФЛ нелегированного MnF_2 , также были измерены комбинированные спектры ФЛ - возбуждения ФЛ эпитаксиальных слоев фазы $\alpha\text{-PbO}_2 \text{MnF}_2$, легированных Sm^{3+} . Все эти образцы, а также рассмотренные выше нелегированные пленки $\text{MnF}_2/\text{CaF}_2(111)$, демонстрируют при температуре ниже 100 К при возбуждении аргоновым лазером с $\lambda=488$ нм выраженную ФЛ, спектр которой представлен на рисунке 7.21 (а). Видно, что спектр собственной ФЛ MnF_2 , широкая полоса которой с максимумом 575 нм обусловлена экситон-магнонными переходами, при легировании самарием преобразуется в полосу, имеющую максимум на 620 нм, наряду с которым отчетливо выделяются пики ФЛ Sm^{3+} , обусловленные переходами термов ${}^4\text{G}_{5/2}$ - ${}^6\text{H}_J$ ($J=5/2, 7/2, 9/2, 11/2$) иона. Это свидетельствует о наличии механизма эффективной передачи энергии экситонов Mn^{2+} ионам Sm^{3+} , рассмотренного в [262] Ошибка! Закладка не определена. для случая объемных монокристаллов MnF_2 , легированных ионами Eu^{3+} и Er^{3+} . Существенно, что энергия экситона E_1 близка энергии терма ${}^4\text{G}_{5/2}$. Согласно [262], на первом этапе передачи энергии происходит локализация экситонов вблизи ионов, а затем передача энергии.

Более детальное рассмотрение спектров переходов ${}^4\text{G}_{5/2}$ - ${}^6\text{H}_J$ показывает, что эти спектры содержат большее число пиков, чем максимально возможно для одного центра ФЛ Sm^{3+} типа простого Крамерсова иона в случае полного снятия вырождения состояний ${}^6\text{H}_J$ кристаллическим полем: трех-, четырех-, пяти- и шестикратного для $J=5/2, 7/2, 9/2, 11/2$, соответственно. В частности, при переходе ${}^4\text{G}_{5/2}$ - ${}^6\text{H}_{7/2}$ (см. вставку в рисунок 7.21 (а)) различается восемь пиков ФЛ, тогда как в этом случае ожидается четыре пика для одного центра ФЛ. Это может свидетельствовать о присутствии в спектрах ФЛ пиков нескольких типов центров или их кластерной природе.

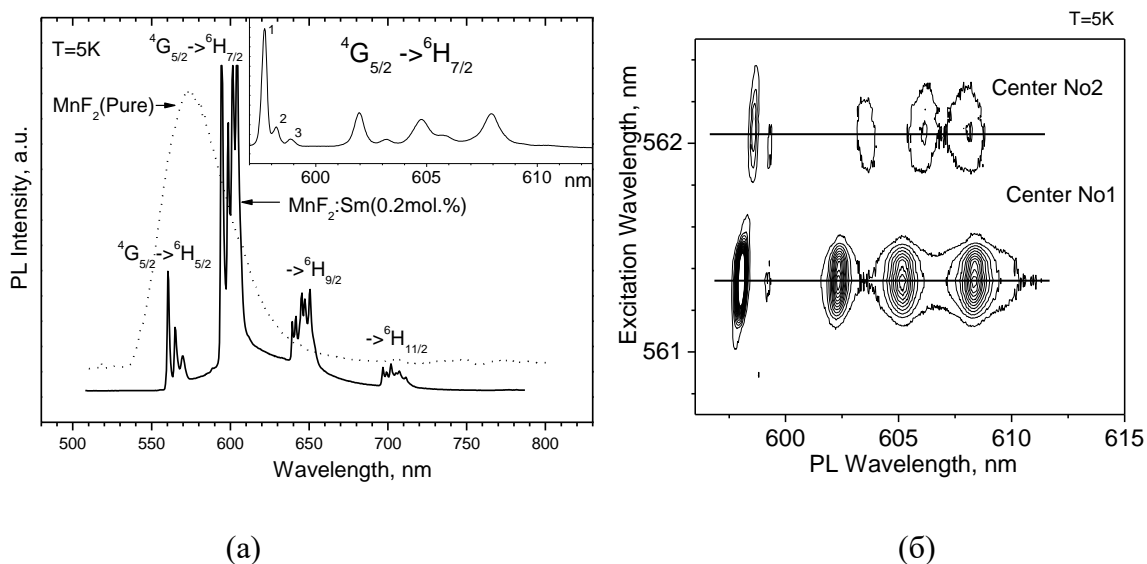


Рис. 7.21. (а) - сравнение спектров ФЛ при возбуждении аргоновым лазером на длине волны 488 нм нелегированных объемных кристаллов MnF_2 (точки) и пленок MnF_2 , легированных Sm^{3+} (сплошная линия). На вставке – спектр ФЛ, обусловленный переходом ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$. (б) - комбинированные спектры ФЛ - возбуждения ФЛ ионов Sm^{3+} в гетероструктуре $\text{MnF}_2:\text{Sm}^{3+}/\text{CaF}_2/\text{Si}(001)$ в области переходов ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ (люминесценция) и ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$ (возбуждение люминесценции).

Справедливость первого предположения становится понятной при рассмотрении комбинированных спектров ФЛ - возбуждения ФЛ ионов Sm^{3+} перехода ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ в области прямого возбуждения перехода ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$, представленных на рисунке 7.28 (б) для гетероструктуры $\text{MnF}_2:\text{Sm}^{3+}/\text{CaF}_2(001)/\text{Si}$. Видно, что при возбуждении на длине волны 561.3 нм, спектр ФЛ состоит как раз из четырех пиков, что полностью соответствует ФЛ перехода ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ (Крамерсова типа иона Sm^{3+} с $J=7/2$). Таким образом, ФЛ рассматриваемого эпитаксиального слоя MnF_2 наряду с другими содержит пики ФЛ Sm^{3+} центра типа иона Крамерса, то есть ионам с полуцелым полным моментом (“центр №1”). Однако при возбуждении на длине волны 562.0 нм, в спектре ФЛ наблюдается еще четыре пика (“центр №2”). Таким образом, можно наблюдать два выраженных типа центров ФЛ Sm^{3+} , каждому из которых соответствует по четыре пика ФЛ. Суперпозиция спектров ФЛ этих центров главным образом и определяет сложную картину спектров люминесценции при нерезонансном возбуждении. Для сравнения были измерены комбинированные спектры ФЛ - возбуждения ФЛ прямого перехода ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ в поликристаллической пленке $\text{MnF}_2:\text{Sm}/\text{SiO}_2$, состоящей только из рутиловой структурной модификации,

где был обнаружен единственный центр ФЛ в несколько ином диапазоне длин волн, соответствующих прямому переходу $^4G_{5/2}-^6H_{7/2}$. Таким образом, центры ФЛ №1 и №2 можно уверенно отнести к центрам, определяемым ФЛ ионов самария, внедренных в ромбическую кристаллическую структуру. Сравнение спектров ФЛ для каждого из трех типов центров, демонстрирующее различие положений пиков для каждого из трех случаев, проведено на рисунке 7.22 (а).

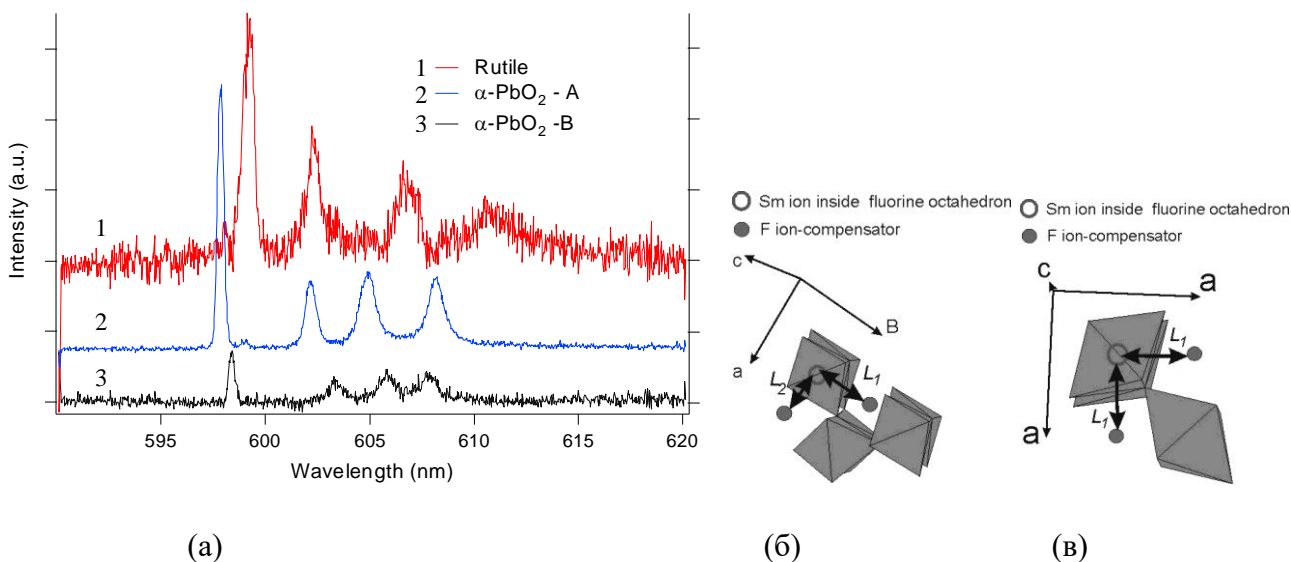


Рис. 7.22. (а) - сравнение спектров ФЛ ионов Sm^{3+} в MnF_2 для каждого из трех типов центров. (б) - два типа центров ФЛ определяются различным расстоянием ($L_1 \neq L_2$, $L_1=2.9 \text{ \AA}$, $L_2=2.48 \text{ \AA}$) от иона Sm^{3+} до иона фтора-компенсатора в силу неравенства постоянных a и b решетки. (в) - единственный центр ФЛ Sm^{3+} в рутиловой кристаллической структуре, $L_1 = L_2 = 2.44 \text{ \AA}$.

Центры №1 и №2 образуются при компенсации избыточного заряда междуузельным фтором. В пользу этого заключения свидетельствует то, что интенсивность ФЛ центров №1 и №2 в образцах, легированных из потока SmF_3 , более чем на порядок превышает их интенсивность в образцах, легированных из потока атомов металлического Sm . Наличие двух типов центров в фазе $\alpha-PbO_2 MnF_2$ можно объяснить, по-видимому, наличием двух вариантов взаимного расположения иона самария и фтора-компенсатора. В силу неравенства параметров a и b элементарной ячейки пустые октаэдрические цепочки, в которых может располагаться компенсатор, искажены. Поэтому два типа центров ФЛ отличаются разницей расстояний от иона Sm^{3+} до ближайшего компенсатора в $b/a=1.17$ раза (см. рисунок 7.22 (б)). В рутиловой кристаллической структуре возможен лишь один вариант, поскольку в этой структуре $a=b$ и расстояние от внедренного иона

Sm^{3+} до ближайшего компенсатора, расположенного в пустой линейной октаэдрической цепочке, одинаково (см. рисунок 7.22 (в)).

7.2.6. Определение температуры Нееля ромбической модификации MnF_2 путем измерений дифракции нейтронов и анализа температурной зависимости постоянных решетки

Антиферромагнитная природа ромбической модификации MnF_2 также была подтверждена измерениями дифракции тепловых нейтронов. Сканирование в области узлов с индексами $(0 \frac{1}{2} 0)$, $(\frac{1}{2} 0 0)$ и $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ не выявило наличия когерентного вклада и каких-либо сателлитов. Однако были выявлены сильные рефлексы (010) и (100) при температуре 15 К, и их отсутствие при 100 К, что свидетельствует об их магнитной природе. Сравнение магнитных структурных факторов для всех вариантов магнитного упорядочения [263, 264] показало, что в данные рефлексы дает вклад единственное упорядочение типа $F_x G_z$. При этом измерения также показали отсутствие изменений интенсивности рефлекса (111) при понижении температуры, что свидетельствует об отсутствии ферромагнитной компоненты, F_x , в упорядочении. Таким образом, исследуемому магнитному порядку соответствует антиферромагнитное упорядочение типа G с направлением магнитных моментов вдоль кристаллографической оси c , идентичное наблюдаемому в рутиловой структуре (см. рисунок 7.23).

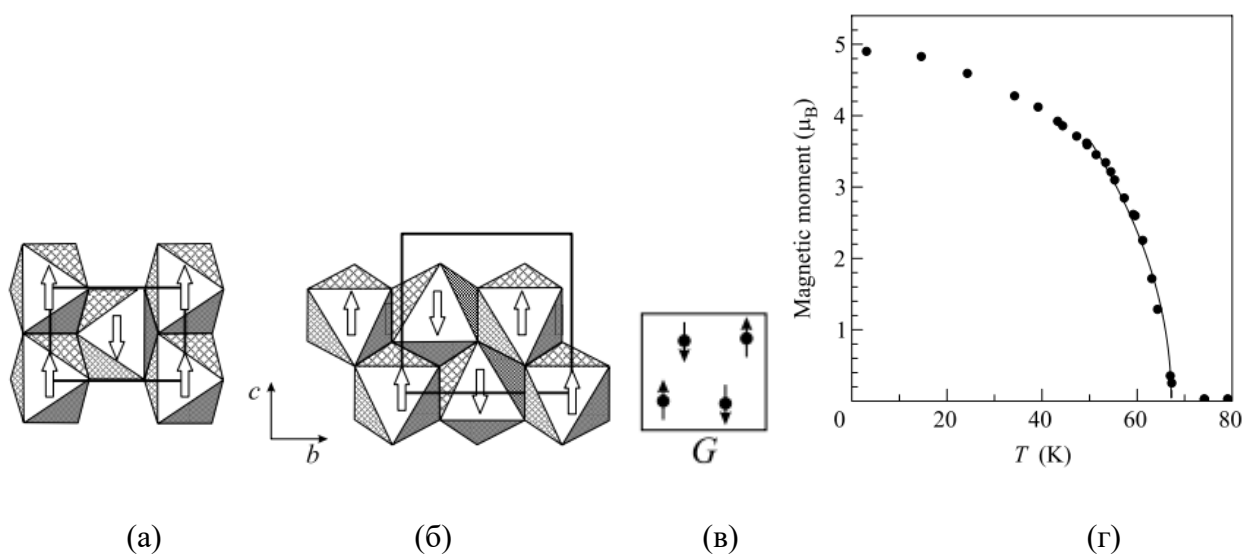


Рис. 7.23. Вид магнитного упорядочения в рутиловой (а) и ромбической (б) структуре MnF_2 . (в) – вид антиферромагнитной моды G (ось c направлена вверх). Магнитный ион Mn^{2+} находится в искаженном октаэдрическом окружении атомами фтора. (г) – температурная зависимость μ_B .

Из рисунка видно, что в обоих случаях имеет место двухподрешеточное АФМ упорядочение, при двух различающихся вариантах упаковки октаэдров. Измеренная величина магнитного момента, исходя из анализа [265] интегральной интенсивности магнитных рефлексов (100), (010) и (300), составила 4.95 μ_B /ион. Температурная зависимость магнитного момента в зависимости от интенсивности магнитного рефлекса (100) представлена на рисунке 7.23 (г) и хорошо аппроксимируется степенной функцией с показателем -0.5, что дает достаточно точную оценку $T_N=67.2$ К, что близко к значению 67.3 К рутиловой модификации MnF_2 , см. [266]. Следует отметить, что направленность магнитных моментов вдоль оси c означает их положение в плоскости пленки, исходя из ранее выявленных эпитаксиальных соотношений.

Независимая оценка T_N ромбической фазы MnF_2 также была сделана путем измерения температурной зависимости постоянных решетки. Тепловое расширение кристаллов связано с увеличением средних расстояний между атомами, его не удается объяснить в рамках гармонического приближения. Известные из физики твердого тела результаты разложения в ряд Тейлора потенциальной энергии приводят к часто используемому для прикладных расчетов эмпирическому закону теплового расширения тел при температурах вблизи комнатной:

$$l(T)=l_0(1+\alpha\cdot(T-T_0)) \quad (7.1).$$

Здесь l_0 - длина тела при $T=T_0$, а $l(T)$ - длина тела при заданной температуре T . Параметр α - коэффициент теплового расширения (КТР), который определяется как $\alpha(T) = L^{-1} \frac{dL}{dT}$. Его величина для большинства веществ имеет порядок 10^{-5} K^{-1} . Одним из методов определения КТР является использованная в диссертационной работе методика РДА высокого разрешения. Измерение зависимости $\alpha(T)$ используется в физике как простой метод определения температур фазовых переходов. В частности, при значении $T=T_N$ эта зависимость имеет резкий максимум. Определение $\alpha(T)$ осуществляется с помощью измерения температурной зависимости постоянных решетки. Термическое расширение исследуемого вещества в направлении $[00l]$ с изменением температуры описывается выражением $\frac{\Delta L}{L} = -\frac{\Delta\theta}{\text{tg}\theta}$, где θ - угол Брэгга соответствующего дифракционного максимума на рентгеноструктурном скане в режиме θ - 2θ , L - межплоскостное расстояние между эквивалентными кристаллическими плоскостями $(00l)$. Температурная зависимость КТР вещества в выбранном кристаллографическом направлении может быть

рассчитана численно из экспериментальной зависимости $\theta(T)$. Для данных измерений использовалась гетероструктура $\text{MnF}_2(110)/\text{CaF}_2(110)/\text{Si}(001)$ ромбической модификации MnF_2 (толщина слоя MnF_2 1 мкм, температура роста 350°C), выращенной на гофрированном буферном слое. Зависимость $\Delta L/L(T)$ и соответствующая ей $\alpha(T)$ для дифракционного рефлекса 400 представлены на рисунке 7.24. Сплошная линия на рисунке 7.24 (б) соответствует сглаживанию величины $\alpha(T)$ по трем точкам.

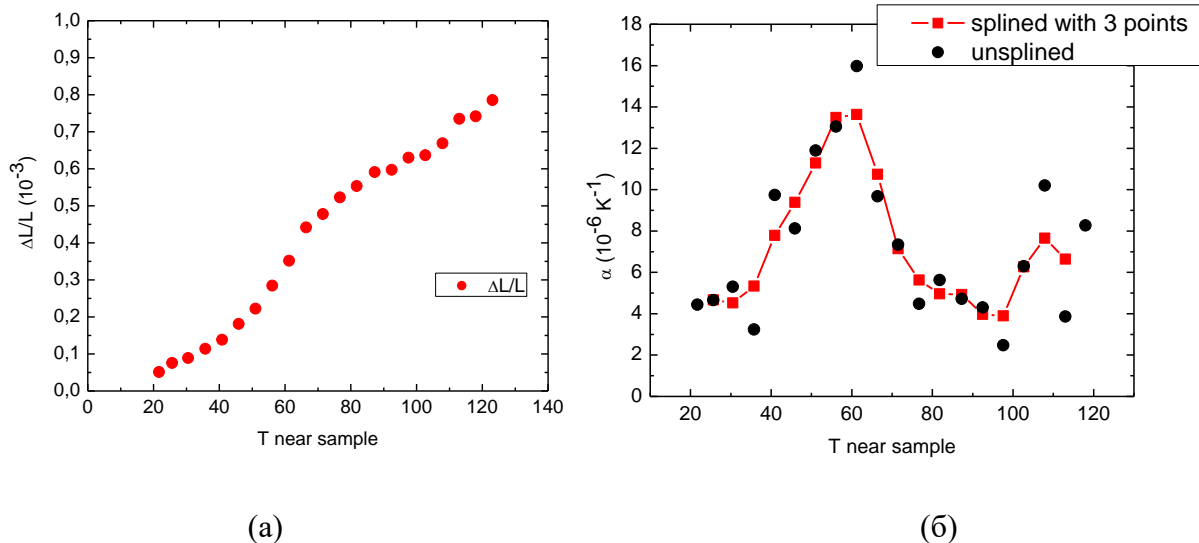


Рис. 7.24. Зависимость $\Delta L/L(T)$ (а) и соответствующая ей зависимость $\alpha(T)$ (б) для дифракционного рефлекса 400.

В данном случае определен КТР вдоль оси a кристаллической решетки структуры $\alpha\text{-PbO}_2$ в области температур 20-120 К. Характер поведения зависимостей $\Delta L/L(T)$ и $\alpha(T)$ качественно сходен с известным для соединений CoF_2 и FeF_2 , обладающих антиферромагнитными свойствами (см. [267]), причем величина КТР достаточно близка к величине, определенной для FeF_2 . Из рисунка 7.24 (б) видно, что зависимость КТР от температуры образца имеет выраженную особенность в области $T=65\text{-}70$ К, что позволяет предположить достаточную близость точки Нееля данной структурной модификации к значению, известному для рутиловой модификации. Зависимость $\Delta L/L(T)$ измерялась также и для дифракционных рефлексов 220 и 040. В первом случае вклад в величину КТР вносит расширение как вдоль оси a , так и вдоль оси b решетки. Это измерение также подтвердило близость температуры Нееля к значению, известному для рутиловой модификации. Во втором случае зависимость носила практически монотонный характер, что свидетельствует о существенно меньшей величине КТР данной кристаллической

структуры по оси *b*. Интересно, что данный более простой способ оценки T_N путем анализа поведения КТР показал неплохое совпадение с описанным выше более точным способом, связанным с измерением температурной зависимости магнитного момента по дифракции нейтронов.

7.3. Эпитаксиальное выращивание и исследование свойств слоев ZnF_2 на Si

Объемные кристаллы ZnF_2 , как и для случая MnF_2 , имеют кристаллическую структуру типа рутила. Было выявлено, что заметное реиспарение ZnF_2 с подложки происходит при температурах, превышающих 400-425°C. Исходя из этого, ZnF_2 выращивался при температурах, не превышающих 400°C. При выращивании ZnF_2 на кремнии для предотвращения химической реакции, также как и для случая MnF_2 , использовались три типа буферного слоя CaF_2 : гофрированный (110), и планарные (001) и (111).

7.3.1. Эффект гетероэпитаксиальной стабилизации ромбической кристаллической модификации типа $\alpha-PbO_2$ фторида цинка на гофрированной поверхности $CaF_2(110)$

Морфология поверхности эпитаксиального слоя, выращенного при температурах 350°C и 400°C, представлена на рисунке 7.25 (а,б).

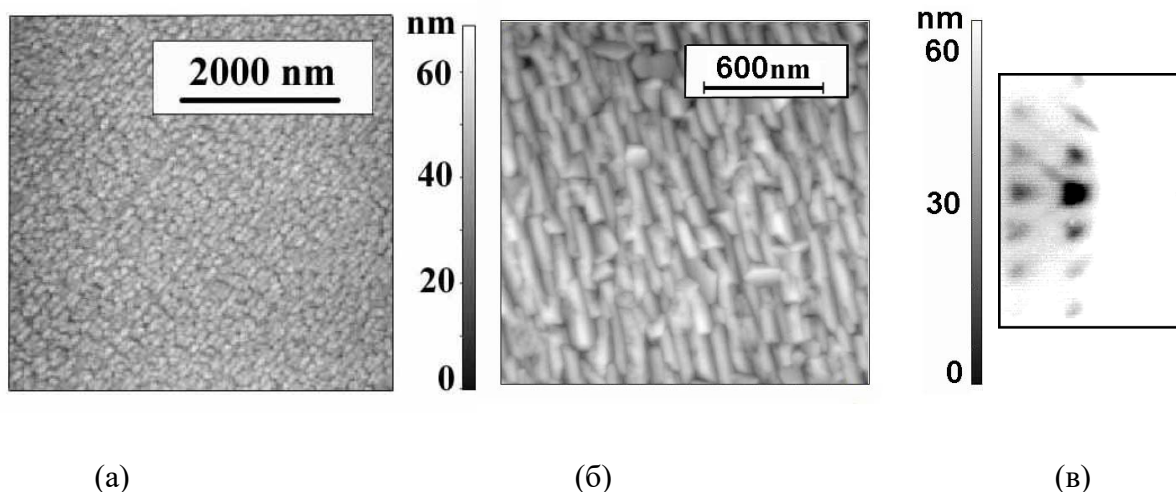


Рис. 7.25. Картина АСМ эпитаксиального слоя $ZnF_2/CaF_2(110)$, выращенного при температурах 350°C (а) и 400°C (б). Наличие наклонных тяжей на картине ДБЭ ((в), азимут луча вдоль гофр)

эпитаксиального слоя, выращенного при температуре 400°C, свидетельствует об ограничении кристаллитов.

На картине АСМ видны кристаллиты ZnF_2 , вытянутые преимущественно в одном направлении – вдоль гофр буферного слоя. Кристаллиты, выращенные при температуре 350°C, имеют характерный размер около 50 нм по высоте, 50 нм поперек гофр CaF_2 , и около 200-300 нм вдоль полосок. При повышении температуры роста до 400°C поперечный размер кристаллитов увеличивается до 100 нм. С увеличением температуры увеличивается их размер и становится более четкой граница, что также подтверждается картиной ДБЭ, снятой в азимуте электронного пучка вдоль гофр CaF_2 (см. рисунок 7.25 (в)). На картине видны трехмерные рефлексы, соответствующие дифракции на просвет при прохождении электронного пучка сквозь кристаллиты, а также наклонные тяжи, определяемые дифракцией на отражение от граней микрокристаллов. Измерения РДА (рисунок 7.26 (а)) в режиме θ -2 θ - сканирования выявили наличие дифракционных максимумов, как и для случая MnF_2 , соответствующих метастабильной структурной модификации ZnF_2 типа α - PbO_2 . Измерения рефлексов в асимметричной Брэгговской геометрии позволили определить эпитаксиальные соотношения: $(110)_{ZnF_2} \parallel (110)_{CaF_2}$, $[\bar{1}10]_{ZnF_2} \parallel [\bar{1}10]_{CaF_2}$ и $[001]_{ZnF_2} \parallel [001]_{CaF_2}$, аналогичные случаю MnF_2 , а также аналогичную случаю MnF_2 доменность, проявляющуюся в развороте кристаллической ячейки α - PbO_2 вокруг оси $[001]$ кремния, связанным с вращением оси c в плоскости роста (110) на 180°. Несоответствия по постоянным решетки у буферного слоя CaF_2 и слоя ZnF_2 составляют -5.31% по направлению $[001]$, и -4.94% по направлению $[\bar{1}10]_{CaF_2}$.

При совпадении результатов измерений РДА, результаты измерений ДБЭ существенно отличаются для случаев MnF_2 и ZnF_2 в данной геометрии. Было выяснено, что на характер роста ZnF_2 температура подложки и достигаемая толщина эпитаксиального слоя влияют гораздо более, чем в случае роста MnF_2 на гофрах, описанного в п. 7.2.1. Если при повышенных температурах, близких к температуре реиспарения ZnF_2 , например 420°C, картины ДБЭ на начальном этапе совпадают с картинами для MnF_2 на рисунке 7.8 (а), то при достижении определенных толщин, более 200 нм, картина, аналогичная представленной на рисунке 7.8 (а), сменяется на более сложную картину, представленную на рисунке 7.26 (б). Неожиданным результатом является то, что при описанном изменении картины ДБЭ результаты измерений РДА по-прежнему соответствуют рисунку 7.26 (а), где (110) - плоскость роста ZnF_2 .

Данная измененная картина ДБЭ не может быть объяснена вращением оси с элементарной ячейки $\alpha\text{-PbO}_2$ вокруг направления $[110]$ (в отличие от случая на рисунке 7.8 (а)), поскольку подобное вращение предполагает во всех случаях наличие последовательно расположенных на одинаковом расстоянии $2\pi\sqrt{\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2}}$ рефлексов на воображаемом тязе (00), соответствующем данному направлению. Это означает, что фронт роста (то есть кристаллографическая плоскость, параллельная интерфейсу с кремнием и соответствующая поверхностному слою) в данном случае отличен от плоскости роста (110) в основном слое. Поскольку в методике ДБЭ электронный пучок проходит лишь через 3-4 верхних монослоя, и с учетом сохранения валидности результатов РДА в данном случае, можно предположить, что несоответствие фронта роста плоскости роста (110) действительно имеет место преимущественно в приповерхностном слое, и вид измененной картины ДБЭ определяется именно этим относительно тонким слоем.

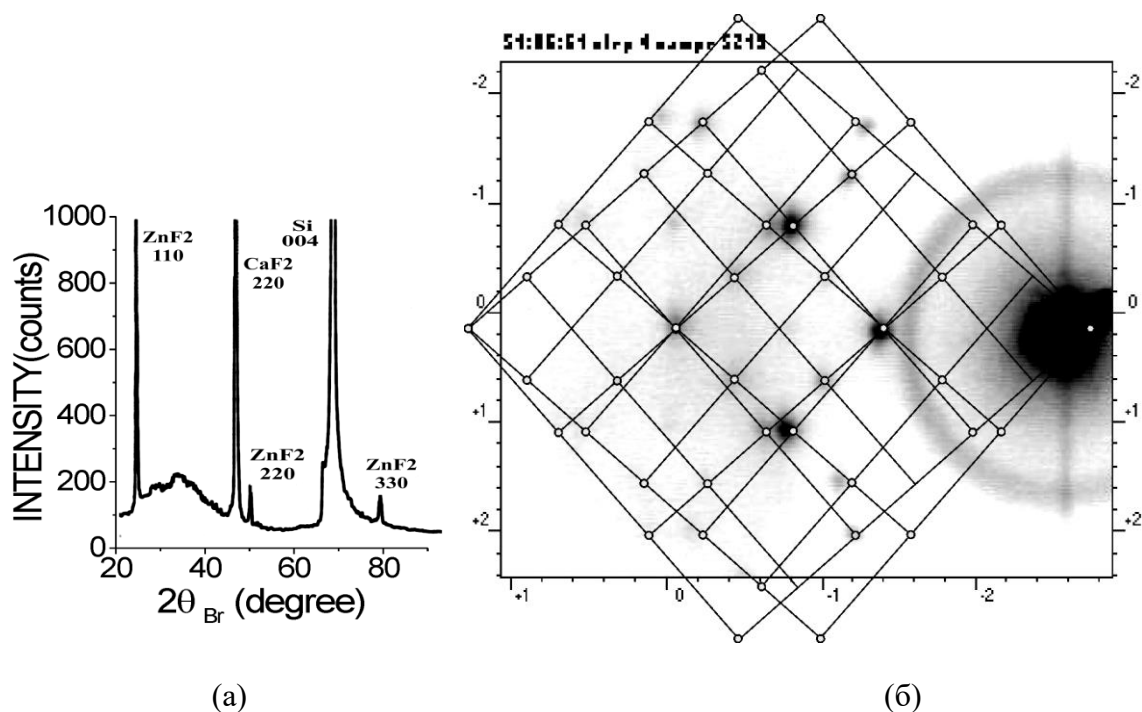


Рис. 7.26. (а) - кривая рентгенодифракционного сканирования в режиме θ - 2θ слоя ZnF_2 , выращенного на гофрированной поверхности $\text{CaF}_2(110)$. (б) - картина ДБЭ в азимуте электронного луча перпендикулярно гофрам CaF_2 , возникающая при достижении толщины слоев ZnF_2 200 нм и более при температуре 400°C . Эта картина сменяет картину, представленную на рисунке 7.8 (а). Наложение двух сеток - модель, позволяющая интерпретировать данную картину ДБЭ.

Описываемая картина ДБЭ может быть получена наложением двух одинаковых прямоугольных сеток (соответствующих кристаллическим решеткам двум структурным доменам) под углом 41.3° , с осью зоны $[100]$ кристаллической решетки $\alpha\text{-PbO}_2$. Фронт роста доменов – (011) , второй домен получается из первого путем поворота оси \mathbf{a} элементарной ячейки $\alpha\text{-PbO}_2$ на 180° в плоскости (011) . Таким образом, эпитаксиальные соотношения для рассматриваемой приповерхностной части эпитаксиального слоя ромбической модификации ZnF_2 будут отличаться от объемных, соответствующих Рис. 7.8 (а): $(011)_{\text{ZnF}_2} \parallel (110)_{\text{CaF}_2}$, $[100]_{\text{ZnF}_2} \parallel [\bar{1}\bar{1}0]_{\text{CaF}_2}$.

При температурах 350°C и ниже, реализуется третий вариант роста, картина ДБЭ в данном случае также отлична от предыдущих (см. рисунок 7.27 (а)) при сохранении основной плоскости роста (110) согласно данным РДА, как и в случае выше. То есть, эта картина соответствует дифракции на просвет от трехмерных образований, соответствующих нескольким верхним монослоям выращенной гетероструктуры, не видимым на рентгенодифракционных θ - 2θ сканах. Эта картина также не может быть объяснена вращением оси \mathbf{c} элементарной ячейки $\alpha\text{-PbO}_2$ вокруг направления $[110]$. Для ее объяснения применимы те же соображения, что и для картины, представленной на рисунке 7.26 (б): данную картину можно объяснить наложением двух прямоугольных сеток рефлексов, но уже под несколько меньшим углом, 38.6° (рисунок 7.27 (б)).

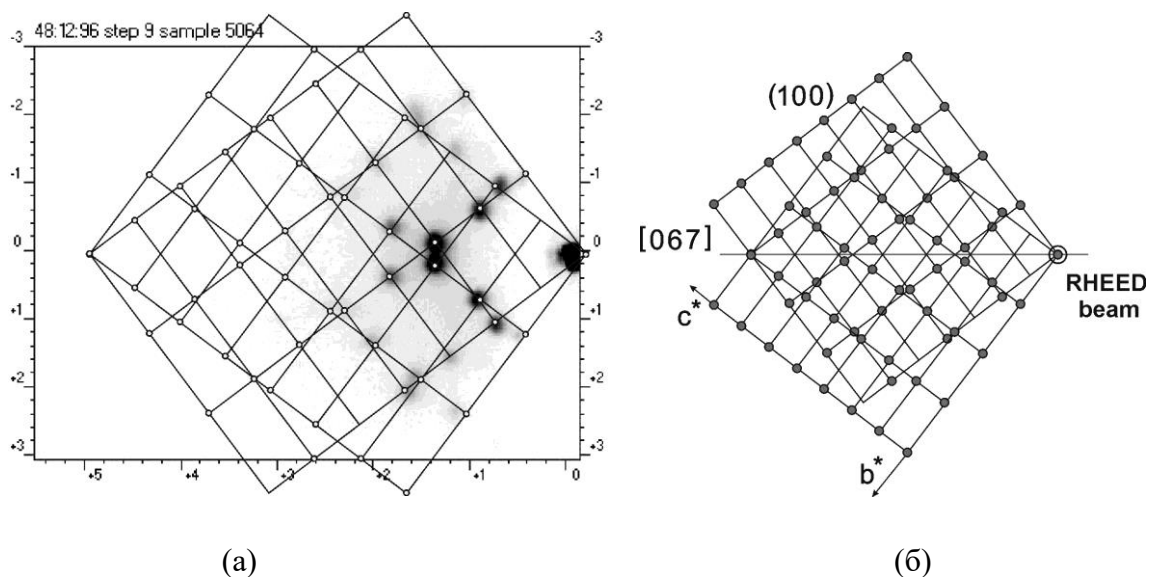


Рис. 7.27. (а) - картина ДБЭ (в азимуте электронного луча перпендикулярно гофрам CaF_2) слоя ZnF_2 толщиной 80 нм, выращенного при температуре 350°C . (б) - модель описываемой картины ДБЭ – результат наложения прямоугольных сеток.

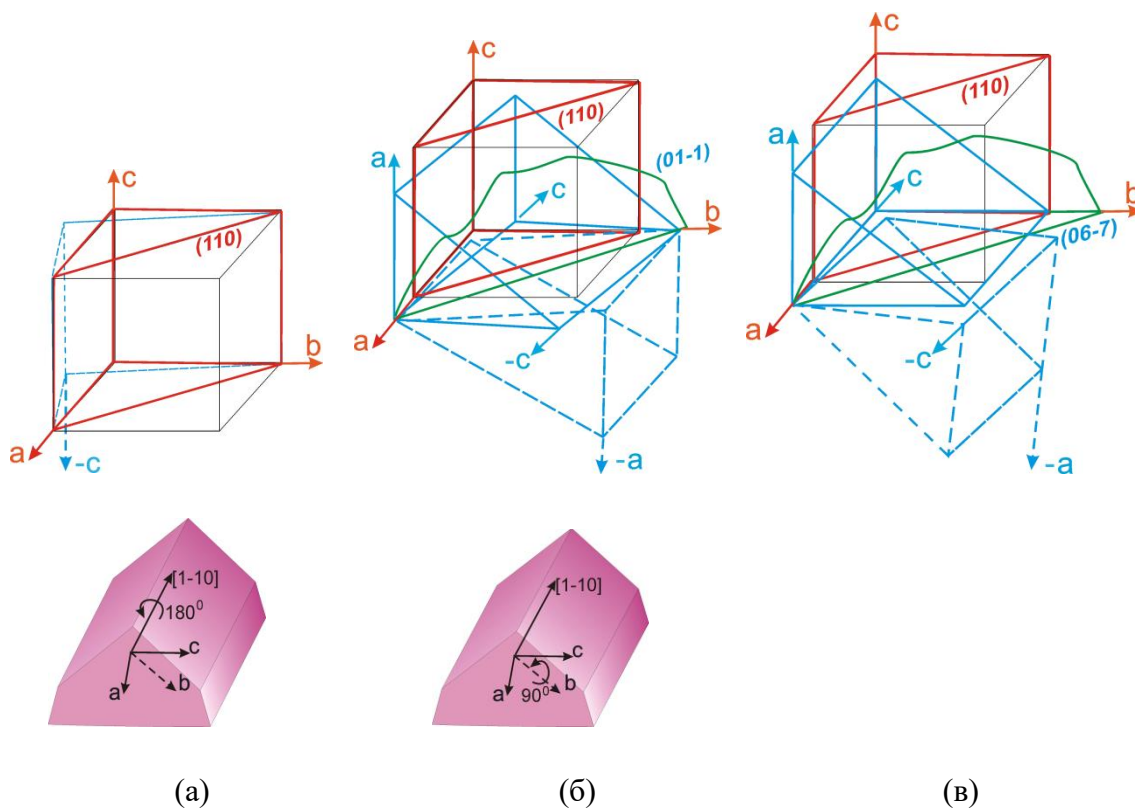


Рис. 7.28. (а) – двойникование эпитаксиального слоя $\text{ZnF}_2/\text{CaF}_2(110)$ (а также $\text{MnF}_2/\text{CaF}_2(110)$) за счет разворота оси c на 180° в плоскости роста. Перестроение приповерхностного эпитаксиального слоя: (б) - организация слоя, связанная с поворотом оси a на 90° вокруг оси b ; (в) - организация слоя, связанная с дополнительным обратным поворотом плоскости (bc) вокруг оси a на 4.3° . Красный цвет – исходный кристаллит (основной объем слоя), синий – варианты поворота.

Угол 38.6° к нормали к фронту роста образует направление $[067]$ обратной решетки. При этом направление падения электронного луча (ось зоны) – $[100]$, т. е. вдоль оси a элементарной ячейки. Второй домен получается путем поворота оси a на 180° в плоскости (067) . На рисунке 7.27 (а) также представлен результат наложения модельной картины ДБЭ на реальную. Таким образом, эпитаксиальные соотношения для реконструированного приповерхностного слоя ромбической модификации ZnF_2 отличаются от основного объема и следующие: $(067)_{\text{ZnF}_2} \parallel (110)_{\text{CaF}_2}$, $[100]_{\text{ZnF}_2} \parallel [1\bar{1}0]_{\text{CaF}_2}$. Таким образом, рассматриваемый случай отличается от предыдущего лишь меньшей величиной угла разворота сеток, а ось зоны та же, что и в предыдущем случае – $[100]$. То есть, происходит обратный разворот плоскости роста на малый угол 4.3° , равный углу между плоскостями (067) и (011) , однако изменение картины ДБЭ при этом существенное. Исходя из сравнения всех эпитаксиальных соотношений для ZnF_2 , выращенного на гофрированном

буферном слое, можно сделать вывод, что реконструирование верхней части кристаллитов ZnF_2 проявляется в повороте оси $[100]$ элементарной ячейки на 90° в плоскости (**ac**), то есть вокруг оси $[010]$. При этом поворот кристаллических решеток происходит не в плоскости роста, а в плоскости, ей перпендикулярной. Фронт роста соответственно меняется с (110) на (011) или близкую к ней $(0\bar{6}7)$, вероятно в силу неравенства параметров решетки **a** и **b**.

Рассмотренные три возможных варианта организации эпитаксиального слоя ZnF_2 схематически приведены на рисунке 7.28 соответственно их порядку рассмотрения в тексте. Эффект своеобразного “всплывания”, т.е. переориентации верхней части кристаллитов в процессе роста при сохранении иной кристаллографической ориентации в основном объеме, является весьма интересным с точки зрения прикладной кристаллографии.

7.3.2. Полиморфизм ZnF_2 при выращивании на поверхности $CaF_2(001)$ и $CaF_2(111)$

Рассматриваемые в данном пункте случаи также имеют несколько отличительных черт от описанных в п. 7.2.2 и 7.2.3 случаев роста MnF_2 на поверхностях $CaF_2(001)$ и $CaF_2(111)$ в плане кристаллической структуры.

В случае нанесения ZnF_2 на энергетически менее выгодную поверхность $CaF_2(001)$, близкую к планарной, морфология поверхности слоя ZnF_2 имеет выраженный островковый характер (см. рисунок 7.29 (а)). Эти островки расположены менее плотно и более разнообразны по форме, чем для случая роста MnF_2 на данной поверхности.

Главным отличием от случая роста MnF_2 является выявленное методом РДА присутствие не только ромбической, но и рутиловой структурной модификации ZnF_2 . Определены эпитаксиальные соотношения в плоскости $CaF_2(001)$ (см. рисунок 7.29 (б)): $[100]_{ZnF_2\text{-рутил}} \parallel [100]_{ZnF_2\text{-}\alpha\text{-PbO}_2} \parallel [001]_{CaF_2}$, $[0\bar{1}1]_{ZnF_2\text{-рутил}} \parallel [010]_{ZnF_2\text{-}\alpha\text{-PbO}_2} \parallel [010]_{CaF_2}$. Картина ДБЭ в направлении оси зоны $[\bar{1}10]$ в данном случае идентична таковой для рассмотренного ранее случая $MnF_2/CaF_2(001)$ (см. рисунок 7.10 (б)) и определяется дифракцией на кристаллической структуре типа $\alpha\text{-PbO}_2$ с ориентацией (100) поверхности, параллельной интерфейсу с кремнием. При этом все сопутствующие структурные домены, а также рутиловая кристаллическая структура, на картине ДБЭ не видны в силу отсутствия для них значимых рефлексов в данном направлении оси зоны.

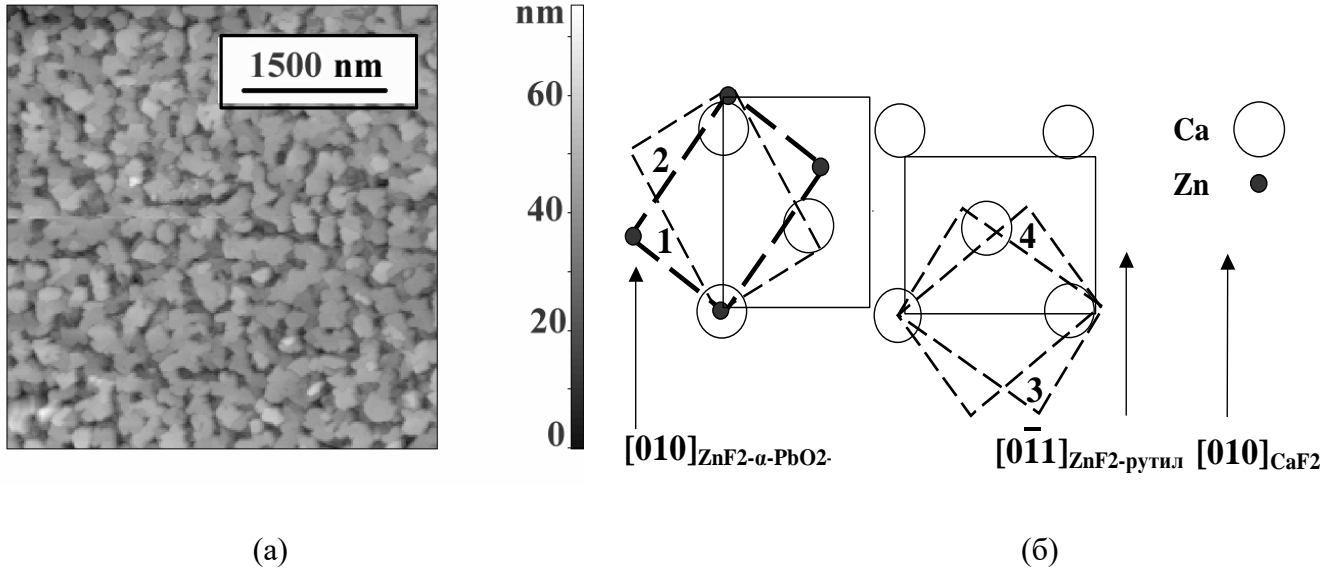


Рис. 7.29. (а) - картина АСМ слоя ZnF_2 толщиной 200 нм, выращенного при температуре $350^\circ C$ на термически отожженном буферном слое $CaF_2(001)$. (б) – пояснение к эпитаксиальным соотношениям в плоскости (001) для слоя ZnF_2/CaF_2 .

Таким образом, ZnF_2 , выращенный на поверхности $CaF_2(001)$, состоит из двух сосуществующих полиморфных кристаллических модификаций, то есть имеет существенное структурное отличие от MnF_2 , выращенного на такой поверхности. В силу однородного характера картин АСМ и неизменного характера картин ДБЭ можно предположить, что выращиваемый слой содержит равномерное распределение обеих модификаций по объему, без четкого пространственного разграничения. Рисунок 7.29 (б) поясняет эпитаксиальные соотношения: представлена ячейка ZnF_2 рутиловой модификации, диагональю боковой грани совмещающаяся со стороной флюоритовой ячейки CaF_2 . Совмещение решеток CaF_2 и ромбической модификации ZnF_2 происходит по сторонам оснований, а не по их диагоналям. В итоге возможно образование четырех структурных доменов относительно рутиловой элементарной ячейки. Сосуществование полиморфных фаз может происходить во-первых в силу неразличимости диагоналей боковых сторон рутиловой ячейки (кроме вышеуказанного имеется также домен с соотношением $[011]_{ZnF_2} \parallel [010]_{CaF_2}$), а во-вторых за счет второй возможной ориентации модификации типа $\alpha-PbO_2$ относительно буферного слоя: $[010]_{ZnF_2-\alpha-PbO_2} \parallel [100]_{CaF_2}$, т. е. поскольку поверхность роста CaF_2 имеет 4-й порядок симметрии, а поверхность роста модификации типа $\alpha-PbO_2$ – 2-й.

В случае использования для роста фторида цинка планарной поверхности $CaF_2(111)$ реализована еще одна ситуация. В работе [122] ранее были исследованы эпитаксиальные слои

ZnF₂ на подложках CaF₂(111), однако применялась существенно менее прецизионная CVD-технология роста. Морфология поверхности выращиваемого слоя не исследовалась. Поэтому представляло интерес провести более тщательные структурные исследования данного случая.

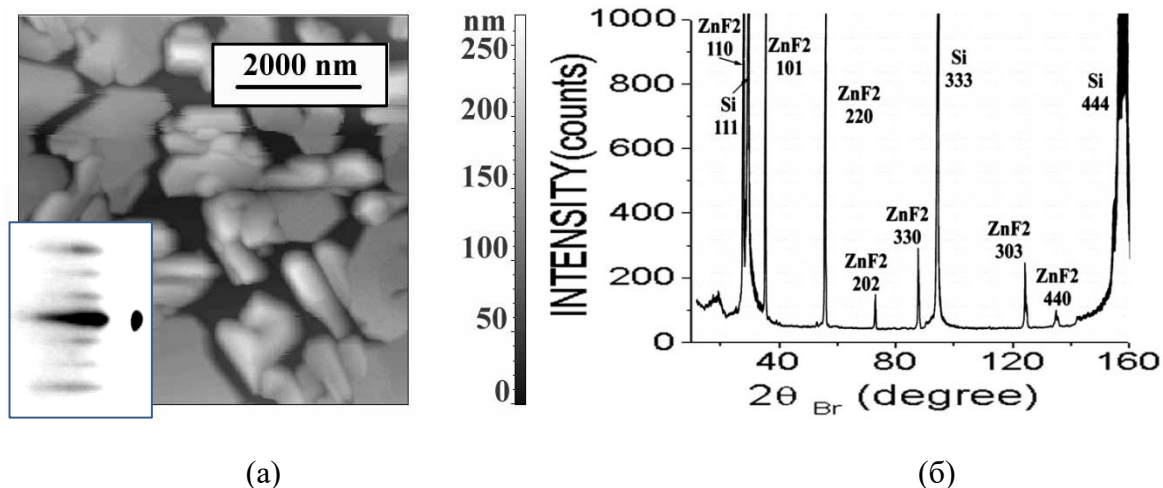


Рис. 7.30. (а) - картина АСМ слоя ZnF₂, выращенного при температуре 400°C на термически отожженной поверхности CaF₂(111)/Si. Видны ограниченные кристаллиты большого размера. На вставке: картина ДБЭ сверхструктуры, возникающей на поверхности ZnF₂ при температуре 400°C. Азимут электронного луча [11 $\bar{2}$]. (б) - кривая рентгенодифракционного сканирования в режиме θ - 2θ данного слоя. Видны рефлексы, соответствующие отражениям от плоскостей (110) и (101) рутиловой модификации ZnF₂.

На рисунке 7.30 (а) представлена картина АСМ слоя ZnF₂, выращенного на данной поверхности. На картине видны большие ограниченные кристаллиты характерного латерального размера 1000-2000 нм и высотой 200-250 нм. Под углом 120° друг к другу прослеживаются три выделенных направления сторон основания кристаллитов. Сложная форма кристаллитов свидетельствует о многодоменной структуре слоя. Идентификация доменов была произведена с помощью рентгенодифракционных измерений.

Анализ рентгенодифракционных θ - 2θ -кривых (рисунок 7.30 (б)) выявил образование рутиловой структурной модификации, имеющей две ориентации плоскости, параллельной интерфейсу с кремнием: (110) - преобладающую и (101) – дополнительную. Измерения в асимметричной Брэгговской геометрии подтвердили сложный многодоменный характер слоя и позволили определить эпитаксиальные соотношения. Для ориентации плоскости (110) можно выделить две основные группы доменов. Для одного из доменов первой группы вычисленные

эпитаксиальные соотношения следующие: $(110)_{\text{ZnF}_2} \parallel (111)_{\text{CaF}_2}$, $[\bar{1}10]_{\text{ZnF}_2} \parallel [11\bar{2}]_{\text{CaF}_2}$ и $[001]_{\text{ZnF}_2} \parallel [\bar{1}10]_{\text{CaF}_2}$. Остальные два домена – это домены с соотношениями $[\bar{1}10]_{\text{ZnF}_2} \parallel [\bar{2}11]_{\text{CaF}_2}$ и $[\bar{1}10]_{\text{ZnF}_2} \parallel [1\bar{2}1]_{\text{CaF}_2}$, что соответствует расположению доменов осями $[\bar{1}10]$ по высотам треугольника, образованного сечением элементарной ячейки фторида кальция плоскостью (111) , т. е., трем выделенным направлениям $\langle 11\bar{2} \rangle$ плоскости (111) . Для одного из доменов второй группы имеют место соотношения: $(110)_{\text{ZnF}_2} \parallel (111)_{\text{CaF}_2}$, $[\bar{1}10]_{\text{ZnF}_2} \parallel [\bar{1}10]_{\text{CaF}_2}$ и $[001]_{\text{ZnF}_2} \parallel [11\bar{2}]_{\text{CaF}_2}$. Остальные два домена - $[\bar{1}10]_{\text{ZnF}_2} \parallel [\bar{1}01]_{\text{CaF}_2}$ и $[\bar{1}10]_{\text{ZnF}_2} \parallel [01\bar{1}]_{\text{CaF}_2}$, что соответствует расположению доменов по сторонам вышеуказанного треугольника. Для примеси ориентации (101) рутиловой модификации фторида цинка эпитаксиальные соотношения следующие: $(101)_{\text{ZnF}_2} \parallel (111)_{\text{CaF}_2}$, $[11\bar{1}]_{\text{ZnF}_2} \parallel [\bar{1}10]_{\text{CaF}_2}$, т. е. главная диагональ элементарной ячейки рутила располагается по стороне вышеописанного треугольника. Здесь возможно образование 12 доменов, соответствующих трем сторонам треугольника и четырем главным диагоналям рутиловой ячейки. Доменная структура эпитаксиального слоя фторида цинка отчасти сходна с рассмотренной в п. 7.2.3 структурой слоя $\text{MnF}_2/\text{CaF}_2(111)$, где фаза $\alpha\text{-PbO}_2$ MnF_2 имеет 6 структурных доменов, ориентированных вдоль высот описанного выше треугольника.

Несмотря на сходство в основном (а именно – в обоих случаях доминирует рутиловая модификация с ориентацией поверхности роста (110)), в работе были выявлены отличия в фазовом составе слоя $\text{ZnF}_2/\text{CaF}_2(111)$ от аналогичного слоя, рассмотренного в работе [122], в котором не было обнаружено существенной примеси рутиловой модификации с ориентацией фронта роста (101) , а были обнаружены ориентации (211) и (111) . Кроме того, ориентация (101) появляется при скоростях роста, меньших, чем в указанной работе. Подобное расхождение в результатах можно объяснить лучшим кристаллическим качеством эпитаксиального слоя, выращенного методом МЛЭ, в отличие от метода МOCVD, поскольку в последнем случае существенно выше скорость роста.

В качестве интересной особенности также можно отметить возникновение сверхструктуры на начальном этапе роста при повышенных до 400°C температурах (вставка в рисунок 7.30 (а)). Вероятный тип - $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, поскольку известно, что подобная сверхструктура наблюдалась ранее [268] на начальных этапах роста CdF_2 на $\text{CaF}_2(111)$. Вероятная причина происхождения этой сверхструктуры (по аналогии с CdF_2) – избыток металлического цинка на поверхности растущего слоя.

Данные дифракционных измерений буферных слоев CaF_2 , а также слоев ZnF_2 и MnF_2 (указаны преобладающие структурные модификации и поверхности роста) для всех изученных в диссертации вариантов выращивания суммированы в таблице 7.3, где приведены эпитаксиальные соотношения для всех описанных выше случаев.

Buffer layer orientation	Main layer and crystal phase (Me=Mn, Zn)	Main layer orientation	Number of domains	Main epitaxial relations for one domain
(110)	MeF_2 -ortho	(110)	2	$[\bar{1}10]_{\text{MeF}_2} \parallel [\bar{1}10]_{\text{CaF}_2}$, $[001]_{\text{MeF}_2} \parallel [001]_{\text{CaF}_2}$
(001)	MeF_2 -ortho	(100)	2	$[100]_{\text{MeF}_2} \parallel [001]_{\text{CaF}_2}$, $[010]_{\text{MeF}_2} \parallel [010]_{\text{CaF}_2}$
(001)	MnF_2 -ortho	(010)	2	$[010]_{\text{MnF}_2} \parallel [001]_{\text{CaF}_2}$, $[100]_{\text{MnF}_2} \parallel [010]_{\text{CaF}_2}$
(001)	ZnF_2 -tetra	(100)	4	$[100]_{\text{ZnF}_2} \parallel [001]_{\text{CaF}_2}$, $[0\bar{1}1]_{\text{ZnF}_2} \parallel [010]_{\text{CaF}_2}$
(111)	MnF_2 -ortho	(111)	6	$[2\bar{1}\bar{1}]_{\text{MnF}_2} \parallel [2\bar{1}\bar{1}]_{\text{CaF}_2}$
(111)	ZnF_2 -tetra	(110)	6	$[\bar{1}10]_{\text{ZnF}_2} \parallel [11\bar{2}]_{\text{CaF}_2}$
		(101)	12	$[11\bar{1}]_{\text{ZnF}_2} \parallel [\bar{1}10]_{\text{CaF}_2}$

Табл. 7.3. Краткие итоги рентгенодифракционных измерений слоев фторидов, проведенные в диссертации.

Качественное объяснение более выгодной гетероэпитаксиальной стабилизации ромбической модификации MnF_2 по сравнению с ZnF_2 , а также формирование флюоритоподобной модификации MnF_2 возможно в рамках простого термодинамического подхода, описанного в работе [269]. При количественном анализе в рамках этого подхода находится минимум свободной энергии Гиббса ΔG , включающей объёмный, поверхностный, межинтерфейсный и деформационный вклады в расчете на зародыш растущей фазы:

$$\Delta G_f = \Delta G_v + (\Delta G_{\text{freesurf}} + \Delta G_{\text{interface}}) + \Delta G_{\text{stress}} = \Delta gV + \sum \sigma S + \Delta G^{\text{stress}} \quad (7.2),$$

где Δg - объёмная плотность свободной энергии фазы, V - объём зародыша, σ - энергия поверхности или границы раздела, S - площадь поверхности зародыша, ΔG^{stress} - энергия упругой деформации. Члены ΔgV и $\sum \sigma S$ характеризуют энергетический вклад в объём и общую поверхность фазы, соответственно. Для термодинамически устойчивой фазы $\Delta g < 0$, а вклад поверхностной и межфазной энергии, описываемый членом $\sum \sigma S$, всегда положителен, что обуславливает повышение энергии системы при формировании интерфейса, согласно [270]. Включение фазы, метастабильной в объёмных кристаллах, может оказаться более энергетически выгодным в эпитаксиальном слое, чем включение фазы, стабильной в объёмных кристаллах, в случае если последняя способна формировать только зерна с высокоэнергетичными границами.

Отсюда можно рассчитать критическую толщину стабилизации h_c слоя стабилизированной фазы. Подробное рассмотрение методов расчета критических толщин приведено в работе [269]. Для флюоритоподобной кристаллической структуры MnF_2 при выращивании на поверхности $\text{CaF}_2(111)$ эта величина составляет, по-видимому, 3 монослоя, и примерно 1-1.5 мкм для ромбической фазы. Для случая MnF_2 $\Delta G_{interface}$ дает наименьший вклад в первую очередь в сумму свободных энергий для кубической флюоритоподобной структурной модификации, затем – для ромбической, и наибольший – для тетрагональной. По мере увеличения толщины выращиваемого слоя ΔG_{stress} превышает значение $\Delta G_{interface}$ и происходит переход к другой кристаллической структуре. Для случая ZnF_2 происходит стабилизация ромбической структуры, минуя флюоритоподобную, поскольку в этом случае, по-видимому, деформационная энергия ΔG_{stress} флюоритовой фазы заметно превышает эту энергию для ромбической из-за больших величин напряжений, возникающих на интерфейсе в силу большего рассогласования параметров решеток. Срыв когерентного роста происходит в момент, когда ΔG_{stress} превышает значение энергии образования дефектов (дислокаций несоответствия). Кроме того, поскольку условия роста материалов существенно отличаются от равновесных, разумно предположить одновременное образование зародышей как стабильной, так и метастабильной фаз. Выращиваемый материал должен перераспределяться между этими фазами в пользу более термодинамически стабильной фазы в силу диффузии молекул по поверхности. В итоге скорость роста рутиловой кристаллической структуры ZnF_2 в части случаев более высокая, чем скорость роста ромбической, что подтверждается результатами экспериментов. Наиболее ярко это проявляется при выращивании гетероструктур $\text{ZnF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$. Кроме того, большие значения температур плавления и сублимации для MnF_2 свидетельствуют о том, что энергия поверхности MnF_2 выше таковой для ZnF_2 . Таким образом, следует ожидать, что энергетический барьер между термодинамически стабильной рутиловой и метастабильной ромбической фазами MnF_2 также будет выше. В эпитаксиальных слоях MnF_2 толщиной порядка мкм ромбическая структурная модификация доминирует. Эта толщина достаточно велика по сравнению с толщинами, достигаемыми в большинстве известных случаев эпитаксиальной стабилизации. Данный факт можно объяснить большой величиной отклонения MnF_2 от условий динамического равновесия, так что процесс эпитаксиального роста данного материала практически необратим (обратимость в смысле взаимодействия растущего слоя с молекулярным пучком), в отличие от случая фторида цинка. Отклонение от локального равновесия при обмене веществом через адсорбционный слой между сосуществующими фазами в последнем случае меньше. Флюоритоподобная структура

MnF_2 таким образом наиболее устойчива при имеющихся условиях роста, наименее устойчива рутиловая. В итоге можно сформулировать три наиболее вероятных причины более эффективной эпитаксиальной стабилизации MnF_2 : а) несколько лучшее совпадение параметров решеток на интерфейсе $\text{MnF}_2/\text{CaF}_2$ по сравнению с $\text{ZnF}_2/\text{CaF}_2$; б) меньшие значения энергий поверхностного натяжения и межфазной поверхностной энергии для $\text{MnF}_2/\text{CaF}_2$ по сравнению с $\text{ZnF}_2/\text{CaF}_2$; в) ZnF_2 ближе к условиям динамического равновесия, чем MnF_2 . Очевидно, пункты (а) и (б) находятся в прямой связи.

7.3.3. Фотолюминесценция ZnF_2 и конверсия в полупроводник при легировании Sm

Также как и при изучении MnF_2 , легирование слоев ZnF_2 осуществлялось из отдельного молекулярного источника непосредственно во время роста. В качестве материала использовался трифторид самария, а также металлический самарий. Концентрация примеси контролировалась с помощью методики рентгеновского микрозондового анализа и составляла 0.36-1.66 мол. %. Были измерены комбинированные спектры ФЛ - возбуждения ФЛ ионов Sm^{3+} , внедренных в пленки ZnF_2 в процессе роста. Представляло интерес сравнить спектры, полученные для обоих материалов, и выявить количество типов и возможную природу центров люминесценции ионов Sm в ZnF_2 . В отличие от MnF_2 , объемные монокристаллы чистого ZnF_2 не имеют полос поглощения и люминесценции в видимой области оптического спектра, и ион Zn^{2+} не обладает некомпенсированным спином. Как было упомянуто во Введении, при легировании редкоземельными элементами эпитаксиальные слои фторида цинка демонстрируют наличие яркой электролюминесценции редкоземельных ионов в трехвалентном состоянии. Но ФЛ ионов Sm^{3+} возможна только при их непосредственном возбуждении.

Для сравнительных экспериментов использовалось два типа буферного слоя CaF_2 , с ориентацией ростовой поверхностей гофрированный и планарный, с плоскостями (110) и (001), параллельных интерфейсу с кремнием, соответственно. В первом случае ZnF_2 , как было показано, образует структурную модификацию типа $\alpha\text{-PbO}_2$, то есть исследованные пленки MnF_2 и ZnF_2 в данном случае имели сходный фазовый состав. Поэтому можно было ожидать, что виды спектров ФЛ в микрокристаллах MnF_2 и ZnF_2 одинаковой структуры и ориентации будут схожи. Во втором случае изучался слой ZnF_2 , содержащий в сравнимых количествах модификации и типа рутила, и типа $\alpha\text{-PbO}_2$.

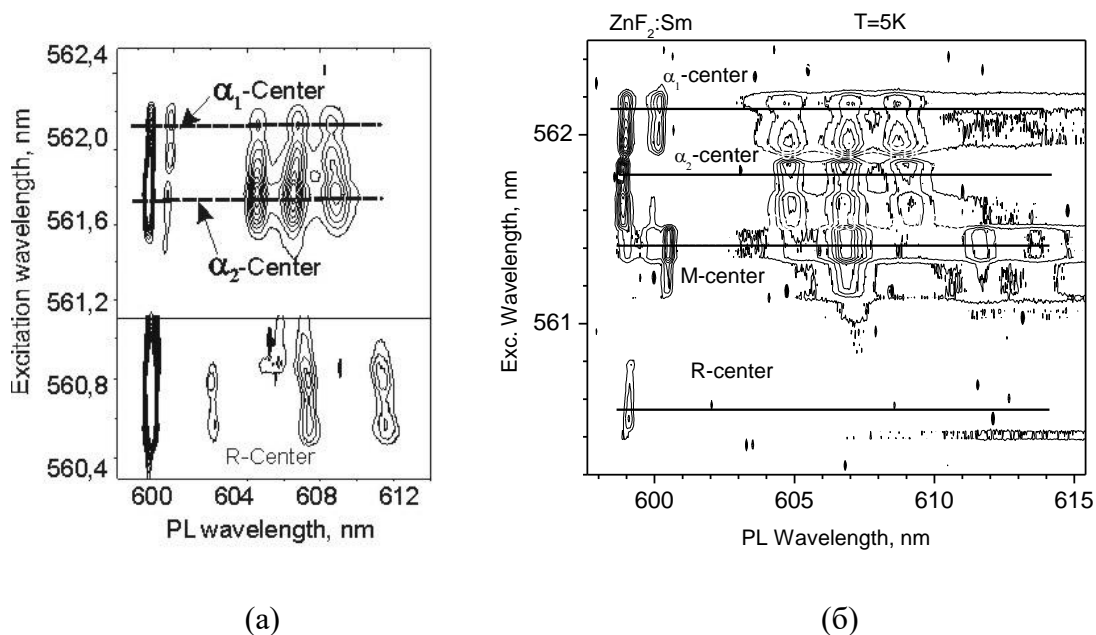


Рис. 7.31. Комбинированные спектры ФЛ - возбуждения ФЛ в области переходов ${}^4G_{5/2}$ - ${}^6H_{7/2}$ ионов Sm^{3+} . (а) - в слое $ZnF_2/CaF_2(001)$, имеющем две структурные модификации: α - PbO_2 и рутиловую. Прямое возбуждение перехода ${}^6H_{5/2}$ - ${}^4G_{5/2}$. Легирование SmF_3 . (б) - то же самое при легировании металлическим самарием. В последнем случае возникает еще один, доминирующий тип центров ("М-центр").

Как и в случае MnF_2 , в слоях ZnF_2 были обнаружены центры, соответствующие только Крамерсовым ионам. На рисунке 7.31 (а) представлены комбинированные спектры ФЛ - возбуждения ФЛ переходов ${}^4G_{5/2}$ - ${}^6H_{7/2}$ ионов Sm^{3+} в слое $ZnF_2/CaF_2(001)$ в области возбуждения перехода ${}^6H_{5/2}$ - ${}^4G_{5/2}$, где было обнаружено три типа центров при легировании трехвалентным самарием. Вид спектров ФЛ центров ионов Sm^{3+} №1 и №2 (возбужденных на длинах волн 561.8 нм и 562.2 нм), представленных на верхней части рисунка, в слое ZnF_2 , схож с видом спектров на рисунке 7.21 (б), где представлены центры ФЛ, относящихся к MnF_2 со структурой α - PbO_2 . Следует отметить также близость длин волн возбуждающего центра света в ZnF_2 и в слое MnF_2 . Принимая во внимание доминирующий характер этих центров в ФЛ тех образцов ZnF_2 , в которых структура типа α - PbO_2 с ориентацией ростовой поверхности (100) является основной (т.е. например при росте на гофрированной поверхности CaF_2), можно отнести эти центры ФЛ иона Sm^{3+} к микрокристаллам со структурой типа α - PbO_2 (назовем их центрами α_1 и α_2). Сравнение общего вида спектров ФЛ центра №3 в слое MnF_2 со структурой рутила (спектр красного цвета на рисунке 7.22 (а)) со спектром ФЛ третьего центра (возбужденного на длине волны 560.7 нм),

приведенным на нижней части рисунка 7.31, показывает, что данный центр также можно отнести к центру ФЛ ионов Sm^{3+} в эпитаксиальных слоях ZnF_2 со структурой типа рутила. Проверено, что этот центр (назовем его центр R) проявляется тем сильнее, чем больше содержание рутиловой компоненты в эпитаксиальном слое. Наличие пары центров α_1 и α_2 и единственного центра R, также как и для случая MnF_2 , по-видимому, определяется геометрией взаимного расположения иона самария и фтора-компенсатора (см. рисунок 7.22 (б, в)).

Многообразие ФЛ ионов Sm^{3+} в эпитаксиальных пленках ZnF_2 не исчерпывается указанными тремя типами центров. В отличие от пленок MnF_2 , в которых вид спектров ФЛ не зависит от способа легирования образцов ионами Sm^{3+} , в пленках ZnF_2 вид спектров также зависит от характера легирующей примеси. В образцах, легирование которых производилось пучком металлического самария, наряду с ФЛ центров α_1 , α_2 и R наблюдалась ФЛ еще одного центра (см. рисунок 7.31 (б)). При этом во всех легированных металлическим самарием образцах интенсивность этого центра доминирует над остальными. В структуре, представленной на рисунке, кристаллическая модификация типа $\alpha\text{-PbO}_2$ доминирует. Поэтому центр ФЛ, возникший в образцах при их легировании парами металлического самария (“центр M”), следует связывать с внедрением ионов Sm^{3+} в микрокристаллы со структурой $\alpha\text{-PbO}_2$. Образование различных типов центров ФЛ ионов Sm^{3+} в эпитаксиальных слоях ZnF_2 в зависимости от способа легирования может быть обусловлено прежде всего различным способом компенсации избыточного заряда, необходимой при замещении иона Zn^{2+} ионом Sm^{3+} . При легировании образцов потоком молекул SmF_3 таким компенсатором, очевидно, является ион фтора в межузельном пространстве. При отсутствии фтора-компенсатора в случае легирования потоком атомов металла образуется Sm^{3+} со слабосвязанным электроном. Было выяснено, что легирование ZnF_2 редкоземельными элементами приводит к возникновению в нем электронной проводимости, в отличие от случая MnF_2 . Следовательно, в эпитаксиальных слоях ZnF_2 возможно образование трехвалентных ионов легирующей примеси с удаленным электроном-компенсатором. Естественно, спектр такого иона должен отличаться от спектра иона с компенсатором F. Т.е, центр M можно определить как ион Sm^{3+} с удаленным компенсатором-электроном в решетке ZnF_2 со структурой типа $\alpha\text{-PbO}_2$. Таким образом, проведенный сравнительный анализ комбинированных спектров ФЛ - возбуждения ФЛ ионов Sm^{3+} в эпитаксиальных слоях ZnF_2 позволил, опираясь на данные РДА, классифицировать все наблюдающиеся в этих слоях наборы пиков ФЛ по их принадлежности различным излучательным центрам. Все излучательные центры являются одиночными ионами Sm^{3+} и имеют низкосимметричное локальное окружение.

Как было упомянуто, были проведены измерения проводимости слоев $\text{ZnF}_2:\text{Sm}$ с помощью простой двухзондовой методики, и установлено, что большинство выращенных структур имеет линейные ВАХ, либо близкие к линейным. Удельное сопротивление структур вычислялось по простой формуле $\rho = \frac{US}{Il}$, где U – напряжение, прикладываемое к нанесенным на структуру контактам, I – измеряемый ток между контактами, S – эффективная площадь сечения, по которой протекает ток, равная произведению длины контакта на толщину слоя ZnF_2 , l – расстояние между соседними контактами. Ряд контактов в форме гребенки наносился через маску. Зонды подводились как к соседним контактам, так и к разнесенным пространственно. Величина прикладываемого напряжения – до 6 В, толщина эпитаксиального слоя составляла 300 нм, расстояние между контактами $5.5 \cdot 10^{-4}$ м, длина контакта – $5 \cdot 10^{-3}$ м. Было выяснено, что наименьшее значение удельного сопротивления, лежащее в диапазоне 3 – 90 Ом·см, достигается при концентрации Sm 0.8 – 1 мол. %. При этом величина тока, протекающего через структуру, находится в диапазоне 0.01-0.3 мкА. При повышении либо понижении концентрации примеси величина удельного сопротивления существенно возрастает. Удельное сопротивление нелегированных эпитаксиальных слоев ZnF_2 имеет весьма большое значение, порядка 10^7 Ом·см. Таким образом, легирование ZnF_2 самарием как в форме SmF_3 , так и металлическим, позволяет получить с помощью МЛЭ наноструктуры на основе нового полупроводникового материала, обладающие интересными электрофизическими свойствами. Также для сравнения были дополнительно проведены электрофизические измерения слоев другого материала, $\text{CdF}_2:\text{Er}/\text{CaF}_2(111)$. Также использовалось два типа легирующей примеси: Er либо ErF_3 . Структура, не содержащая трехвалентную примесь, имела удельное сопротивление около 10^7 Ом·см. Концентрация эрбия находилась в пределах 0.5-2.5 мол.%. Было выяснено, что в случае легирования эпитаксиальных слоев трифторидом эрбия температура роста имеет значение: при повышении температуры роста от 300 до 600°C удельное сопротивление падало от 10^5 до 10^3 Ом·см. Дальнейшее понижение удельного сопротивления возможно при легировании металлическим эрбием. В этом случае явной зависимости от температуры роста не прослеживается. Это позволяет выращивать проводящие слои фторида кадмия при низких температурах (порядка 100°C) с использованием подложек кремния, так как повышение ростовой температуры фторида кадмия приводит к реакции с кремнием. Наименьшее значение удельного сопротивления, порядка 50 Ом·см, достигалось, как и в случае фторида цинка, при концентрации Er, близкой к 1 мол. %.

Предполагаемый механизм конверсии фторидов цинка и кадмия в полупроводник при легировании ErF_3 в данном случае - сходный с описанным в работе [271], где при отжиге в атмосфере металлического кадмия происходит диффузия межузельных ионов фтора, компенсирующего избыточный заряд трехвалентной примеси, к поверхности кристалла, где он реагирует с кадмием, образуя поверхностный слой CdF_2 . В случае же, описываемом в диссертации, отжиг происходит непосредственно в процессе роста, и ионы фтора, расположенные в межузлиях, диффундируя к поверхности образца, испаряются в вакуум. Отсюда становится понятной зависимость удельного сопротивления от температуры роста: чем температура выше, тем эффективнее отжигается межузельный фтор. При легировании ErF_3 или SmF_3 эрбий или самарий встраивается в выращиваемый кристалл как примесь замещения на место кадмия, т. е. ион ErF_2^+ или SmF_2^+ встраивается аналогично молекуле фторида. Общая электронейтральность обеспечивается за счет межузельного иона фтора. При отжиге этот межузельный ион испаряется в вакуум, и в месте встраивания РЗ-иона образуется область не скомпенсированного положительного заряда, представляющая собой кулоновский центр притяжения. Этот центр будет притягивать требуемый для электронейтральности электрон (например, из подложки). Далее за счет существенно большего значения электроотрицательности у кадмия (1.69 ед. Полинга) и цинка (1.65 ед. Полинга) по сравнению с кальцием (1.00 ед. Полинга) притянутый электрон не локализуется на свободной f-орбитали РЗ-иона, как это случилось бы при легировании редкоземельной примесью слоев CaF_2 , а обобществляется ближайшими соседними для редкоземельной примеси ионами (12 для кадмия, 10 для рутила и 6 для $\alpha\text{-PbO}_2$). Энергия связи такого электрона - около 0.1 эВ (у кремния аналогичная энергия связи - около 0.05 эВ). Эта величина достаточно мала для отрыва электрона и его перемещения по зоне проводимости даже при комнатной температуре. При легировании металлическим эрбием механизм - сходный, однако кулоновский центр притяжения образуется сразу, т. к. отсутствует межузельный фтор. Представленный механизм – весьма упрощенный. При достаточно высоких концентрациях легирующей примеси возможно образование примесной зоны, см. [272]. В этом случае энергия активации примеси уменьшается.

7.4. Процессы эпитаксиального роста и свойства наноструктур кобальта на CaF_2/Si

Гетероструктуры CaF_2/Si и $\text{MnF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}$ могут быть использованы для дальнейшего эпитаксиального наращивания на них различных магнитных материалов. В частности, MnF_2 может послужить основой пары ферромагнетик-антиферромагнетик, проявляющей эффект

обменного смещения. В данном пункте описаны результаты изучения процессов роста и свойств эпитаксиальных ферромагнитных слоев кобальта на CaF_2 и MnF_2 . Особый интерес представляют анизотропные гетероструктуры на основе гофр $\text{CaF}_2(110)/\text{Si}$, поскольку, как будет показано, они позволяют формировать квазинитевидные металлические структуры с анизотропными магнитными свойствами.

7.4.1. Структурные и электронные свойства гетероструктур $\text{Co}/\text{CaF}_2/\text{Si}$ и $\text{Co}/\text{MnF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}$

Гетероструктуры $\text{Co}/\text{CaF}_2(110)/\text{Si}$ выращивались в диапазоне температур от комнатной до 500°C . На рисунке 7.32 (а) представлена картина АСМ слоя Co , нанесенного при температуре 300°C . Количество материала (экспозиция) в данном случае – около 6 монослоев. Под количеством материала, выраженным в монослоях, как и ранее, понимается толщина планарного слоя, сформированного при нанесении такого же количества материала на планарную поверхность. Из рисунка видно, что материал находится в канавках между гофрами и образует квази-нити, состоящие из близко расположенных островков одинакового латерального размера, около 10-15 нм, что весьма близко к величине разрешения атомно-силового микроскопа. При увеличении покрытия (рисунок 7.32 (б), экспозиция 10-12 нм) различимая средствами АСМ анизотропия эпитаксиального слоя все еще сохраняется, однако островки увеличиваются в размерах (примерно до 20 нм на рисунке), приобретая треугольную форму. Также показано, что высокотемпературный отжиг улучшает кристаллическое качество образцов.

Формирование островков небольшого размера характерно для эпитаксиального выращивания металлов на диэлектриках. Свободная энергия поверхности (111) CaF_2 составляет $450\text{-}550$ эрг/ см^2 , тогда как свободная энергия Co составляет (см. [273]) $2500\text{-}2900$ эрг/ м^2 , то есть примерно в 5 раз больше. Поэтому при нанесении металлов на диэлектрик энергетически выгодно образование островков с минимальной площадью поверхности. Также известно [274], что кобальт в объемных кристаллах при нормальных условиях образует ГПУ структуру, тогда как при эпитаксиальном выращивании возможна стабилизация метастабильных ГЦК и ОЦК структур. В силу показанной в п. 7.2 и 7.3 способности буферного слоя CaF_2 стабилизировать метастабильные кристаллические модификации, допускалась реализация одного из двух последних вариантов в гетероструктурах $\text{Co}/\text{CaF}_2(110)/\text{Si}$. На рисунке 7.33 (а) представлена рентгенодифракционная θ - 2θ кривая слоя кобальта толщиной 30 нм. Виден четкий рефлекс 220, соответствующий ГЦК кристаллической структуре.

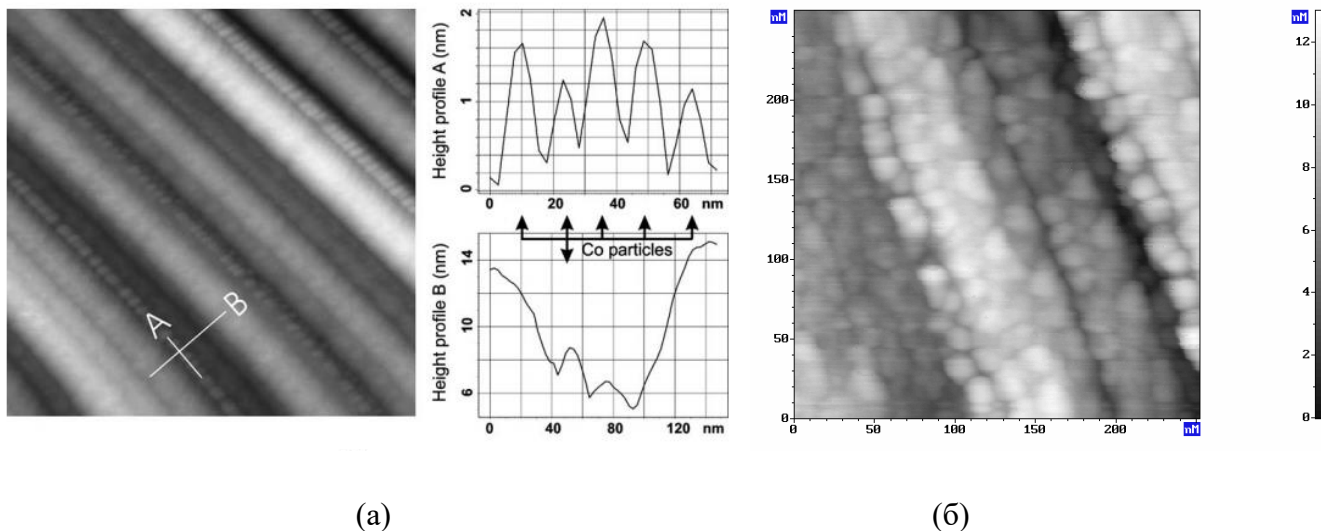


Рис. 7.32. (а) - морфология поверхности и высотные профили эпитаксиального слоя Co, нанесенного при температуре 300°C (экспозиция – около 6 монослоев). Материал образует островки одинакового размера, расположенные между гофрами. (б) - увеличение экспозиции до 10-12 нм.

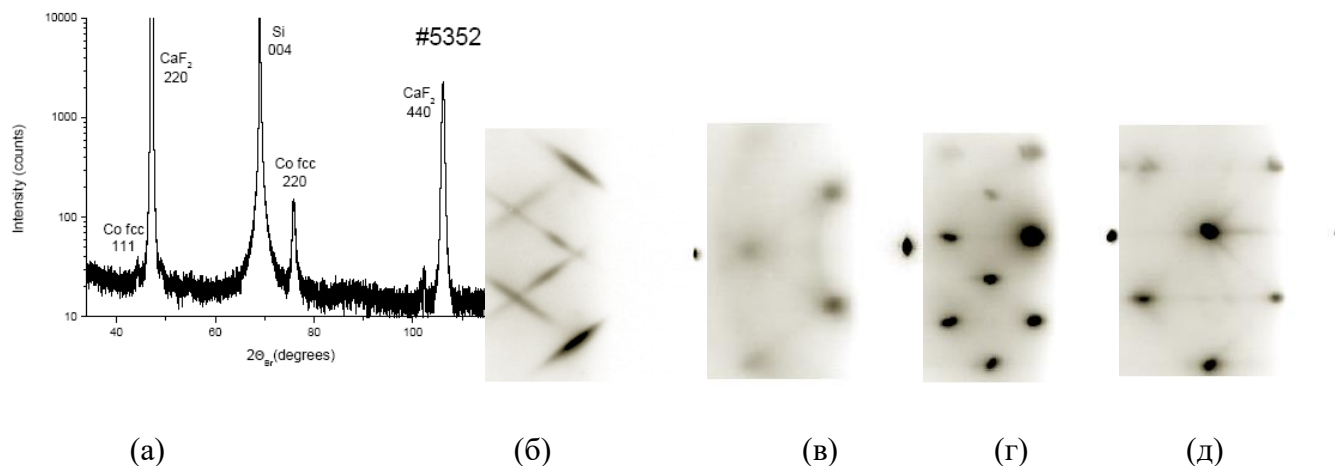


Рис. 7.33. (а) - рентгеноструктурная кривая в режиме θ - 2θ слоя кобальта толщиной 30 нм. Картины ДБЭ эпитаксиального слоя Co в азимуте электронного луча вдоль (в) и поперек (д) гофр буферного слоя фторида кальция, и соответствующие им (б, г) картины ДБЭ слоя CaF₂ в том же азимуте.

Эпитаксиальная стабилизация ГЦК структуры кобальта на кремнии, вероятно, объясняется, как и для случая выращивания MnF₂ и ZnF₂, влиянием буферного слоя, большим несоответствием

параметров решеток, порождающим напряжения в слое, а также тем, что образование зародышей Co происходит при условиях, далеких от термодинамического равновесия. Каких-либо следов ГПУ или ОЦК структур в рассматриваемом слое не обнаружено. Измерения ДБЭ позволили выявить эпитаксиальные соотношения. На рисунке 7.33 (в, д) представлены картины ДБЭ эпитаксиального слоя Co в азимуте электронного луча вдоль и поперек гофр CaF₂, соответственно, а на рисунке 7.45 (б, г) – соответствующие им картины ДБЭ слоя CaF₂, соответствующие ГЦК кристаллической решетке флюорита с осями зоны [1 $\bar{1}$ 0] и [001] соответственно. Признаки наклонных тяжей свидетельствуют о фасетировании островков Co. Данные картины ДБЭ подтверждают формирование ГЦК структурной модификации с простыми эпитаксиальными соотношениями типа “куб на кубе”: $(110)_{Co} \parallel (110)_{CaF_2}$; $[1\bar{1}0]_{Co} \parallel [1\bar{1}0]_{CaF_2} \parallel [1\bar{1}0]_{Si}$; $[001]_{Co} \parallel [001]_{CaF_2}$. Увеличение расстояний между рефлексами Co по отношению к расстоянию между соответствующими рефлексами CaF₂ в 1.54 раза соответствует отношению параметров *a* решеток 5.46:3.54 этих материалов. В изотропных (рисунок 7.34 (а)) слоях Co, выращенных на поверхности CaF₂(111)/Si, также подтверждена стабилизация метастабильной ГЦК структуры путем анализа картин ДБЭ (рисунок 7.34 (б-д)) и данных РДА. Эпитаксиальные соотношения в этом случае также имеют простой вид “куб на кубе”: $(111)_{Co} \parallel (111)_{CaF_2}$; $[\bar{1}10]_{Co} \parallel [\bar{1}10]_{CaF_2}$; $[11\bar{2}]_{Co} \parallel [11\bar{2}]_{CaF_2}$.

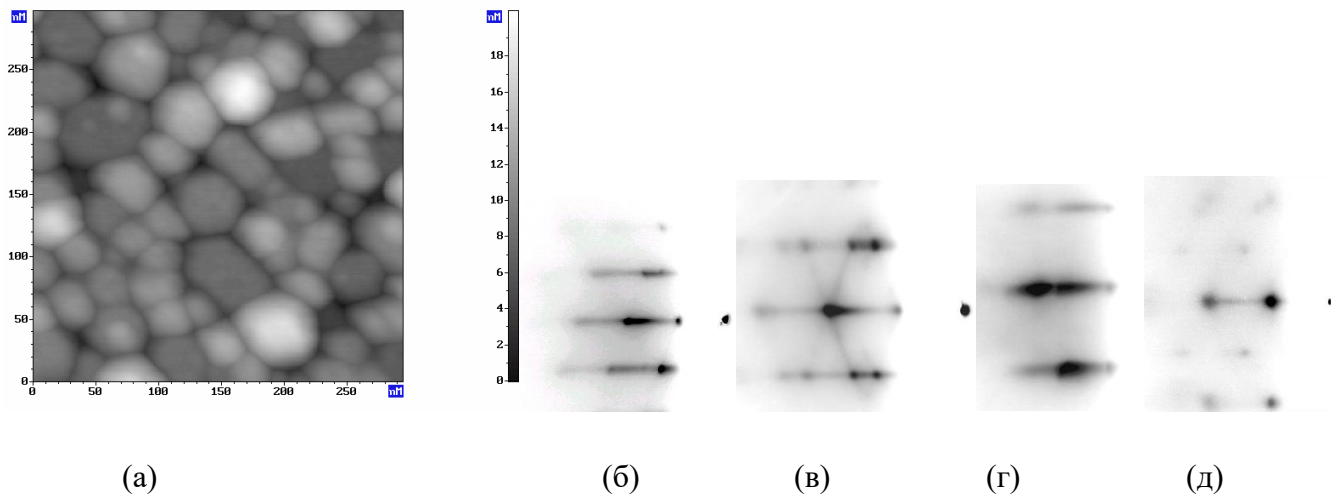


Рис. 7.34. (а) – изотропная морфология поверхности эпитаксиального слоя Co/CaF₂(111). Картины ДБЭ эпитаксиального слоя Co в азимуте электронного луча $[\bar{1}10]$ (в) и $[11\bar{2}]$ (д) CaF₂, и соответствующие им (б, г) картины ДБЭ слоя CaF₂ в том же азимуте.

Зеркальная симметрия картины, представленной на рисунке 7.47 (б) по отношению к рисунку 7.47 (а) свидетельствует о присутствии в эпитаксиальном слое кобальта двойников, развернутых на

180° вокруг направления [111], что характерно для кубических структур с поверхностью роста (111). В частности, наличие двух типов эпитаксиальных соотношений (эпитаксия типа А и В) характерно для выращивания CaF_2 на Si, однако в последнем случае одновременного сосуществования этих типов не наблюдается в силу планарного характера роста пленки, образующей единый монокристаллический слой. Тогда как существование разделенных границами островков кобальта дает возможность независимого формирования интерфейсов.

Еще одним подтверждением гетероэпитаксиальной стабилизации метастабильной ГЦК фазы Co/CaF_2 является анализ спектров $\chi(E)$ рентгеновского поглощения (рисунок 7.35 (а)) в области К-края (уровня 1s) $\text{Co}/\text{CaF}_2(110)$ путем Фурье-преобразования (рисунок 7.35 (б)).

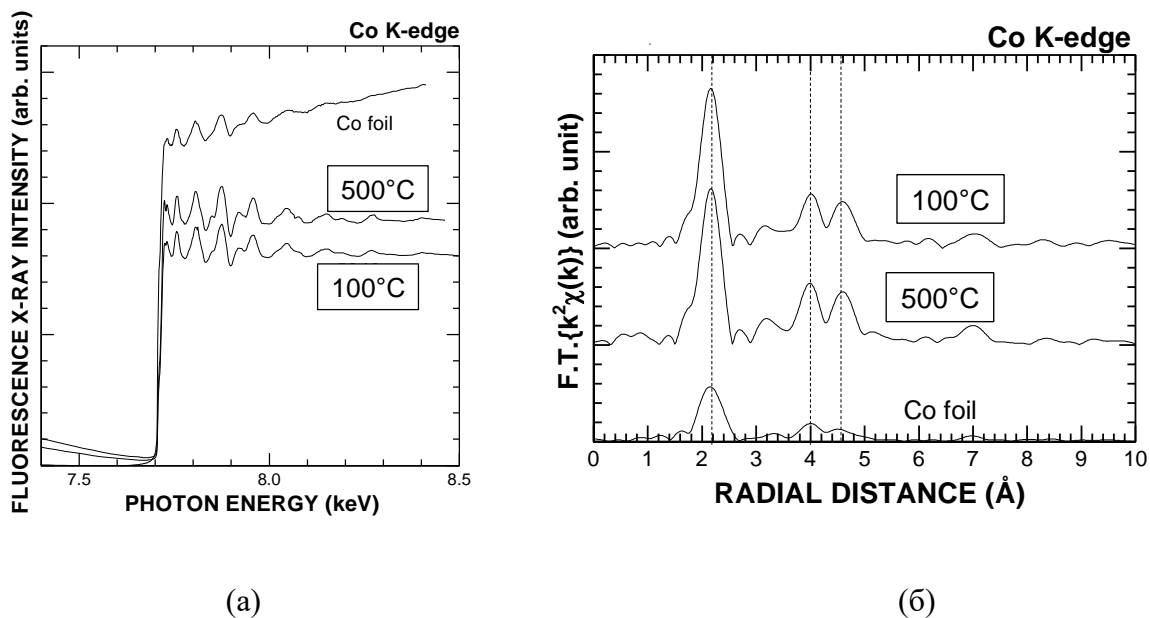


Рис. 7.35. (а) - спектры рентгеновского поглощения (EXAFS) К-края эпитаксиальных слоев кобальта толщиной 15 нм, выращенных при различных температурах, а также объемного кобальта. (б) - результаты Фурье-преобразования этих спектров.

Перед осуществлением Фурье-преобразования спектральная зависимость $\chi(E)$ переводилась в зависимость $\chi(k)$, где $k=(2m(E-E_{\text{края}}))^{1/2}/\hbar$. Далее осуществлялось Фурье-преобразование величины $k^2\chi(k)$. Максимумы на графике этого преобразования (см. рисунок 7.35 (б)), соответствуют координационным сферам, окружающим поглощающий атом, поскольку периодические осцилляции спектров $\chi(E)$ связаны с периодичностью кристаллической решетки. Форма и положение пиков от эпитаксиальных пленок на данном графике совпадает с известными

результатами [275] для ГЦК структуры кобальта в пленках, выращенных на алмазных подложках с ориентацией (100) ростовой поверхности.

В сравнительных экспериментах по нанесению Ni на гофрированную поверхность $\text{CaF}_2(110)/\text{Si}$ было продемонстрировано формирование стабильной для Ni ГЦК структуры, а также склонность к формированию островков не в ямках, ближе к вершинам, что оворит о наличии меньшего барьера для диффузии атомов Ni.

Помимо гетероструктур $\text{Co}/\text{CaF}_2/\text{Si}$, также была создана гетероструктура $\text{Co}/\text{MnF}_2(110)/\text{CaF}_2(110)/\text{Si}(001)$ и изучена морфология ее поверхности (рисунок 7.36).

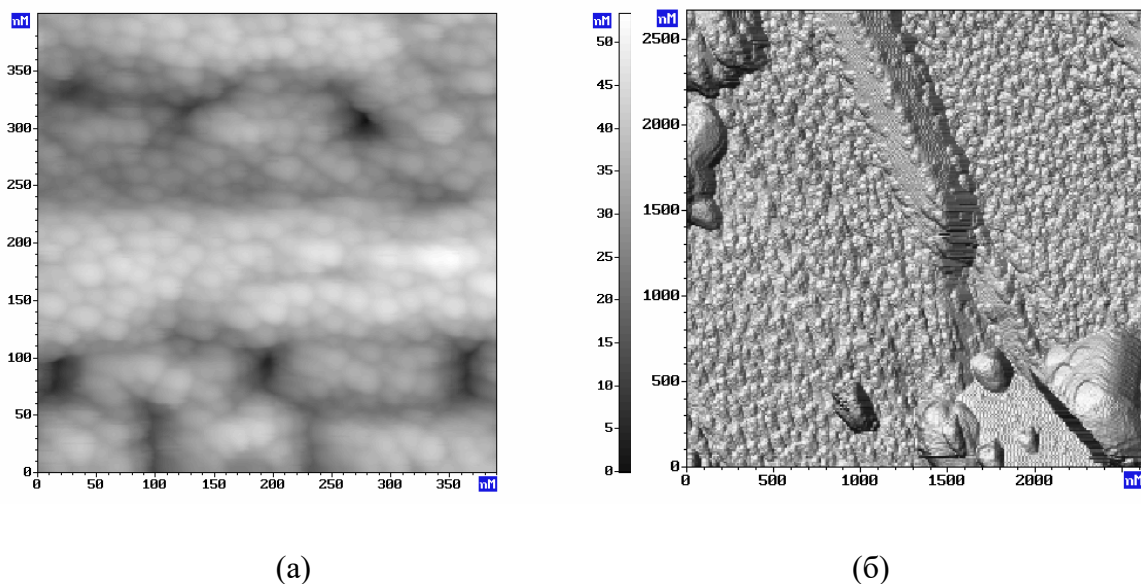


Рис. 7.36. (а) - морфология поверхности гетероструктуры $\text{Co}/\text{MnF}_2/\text{CaF}_2(110)/\text{Si}$, выращенной при температуре 300°C , (б) - декорирование ребер нанокристаллов MnF_2 островками кобальта при температуре 500°C .

Из рисунка видно, что кобальт располагается на поверхности MnF_2 в виде небольших близко расположенных друг к другу островков, имеющих латеральный размер около 20 нм, равномерно покрывающих подстилающий слой. При повышении температуры роста MnF_2 до 500°C плоская поверхность $\text{MnF}_2(110)$ исчезает (см. п. 7.2.1), большая часть нанокристалла фасетируется плоскостями $\{111\}$. При последующем наращивании кобальта наблюдается эффект декорирования ребер нанокристаллов MnF_2 островками кобальта, имеющими латеральный размер около 50 нм (см. рисунок 7.36 (б)). Этот эффект, по-видимому, можно отнести к большей длине

диффузии Co по поверхности CaF_2 по сравнению с MnF_2 , что позволяет адатомам легко пробегать расстояние 300 нм, соответствующее средней ширине грани $\{111\}$ микрокристаллита MnF_2 .

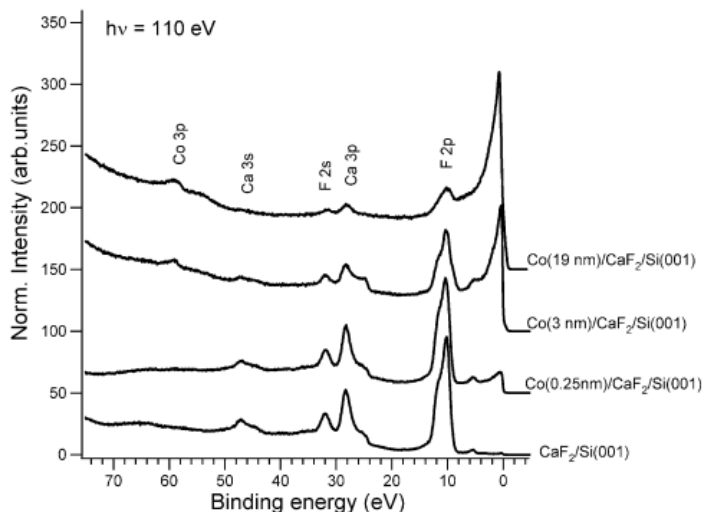


Рис. 7.37. Спектры РФЭС Co/ $\text{CaF}_2(110)$ /Si по мере нанесения Co на гофрированную поверхность CaF_2 .

Следует отметить (см. рисунок 7.37), что спектры РФЭС для гетероструктур Co/ CaF_2 /Si продемонстрировали отсутствие химических сдвигов, что свидетельствует об том, что химическая реакция на интерфейсе Co- CaF_2 в то числе при повышенных температурах не происходит. Напротив, измерения РФЭС уровня Co 2p для гетероструктур Co/ $\text{MnF}_2(110)$ / $\text{CaF}_2(110)$ /Si показали наличие химической реакции с замещением марганца кобальтом. Из рисунка 7.38 (а) видно, что при малых покрытиях (около 6 монослоев) наблюдаются дополнительные пики на уровне Co 2p, сдвинутые на 7 эВ в область больших энергий связи. Таким образом, в гетероструктуре существует два сорта атомов кобальта, объемные и интерфейсные. Последние вступают в химическую реакцию с MnF_2 . Кроме сдвига уровней Co 2p, о химической реакции свидетельствует изменение формы $L_{2,3}$ -края рентгеновского поглощения уровня Mn 2p.

На рисунке 7.38 (б) представлены спектры поглощения этого уровня для покрытия 0 и 6 монослоев Co. При отсутствии кобальта форма спектра характерна для объемной рутиловой модификации MnF_2 . При наличии кобальта наблюдается уменьшение интенсивности I_{L_3} по сравнению с I_{L_2} . Поскольку незаполненная 3d-орбиталь кобальта имеет структуру d^7 , электронная плотность на этой орбитали у кобальта выше, чем у марганца. При замещении иона марганца ионом Co общая электронная плотность на интерфейсе смещается к ионам марганца, и уровень $3d^{5/2}$ оказывается более заселен. При этом количество возможных переходов с подуровня $2p^{3/2}$

сокращается в силу квантово-механических правил отбора, согласно которым при переходе между электронными орбиталями квантовые числа, соответствующие суммарному магнитному моменту, а также проекции магнитного момента на ось намагничивания, должны увеличиваться не более чем на единицу. Наличие химической реакции на интерфейсе позволяет предположить существование переходного слоя, который может оказывать влияние на магнитные свойства данной системы ФМ-АФМ.

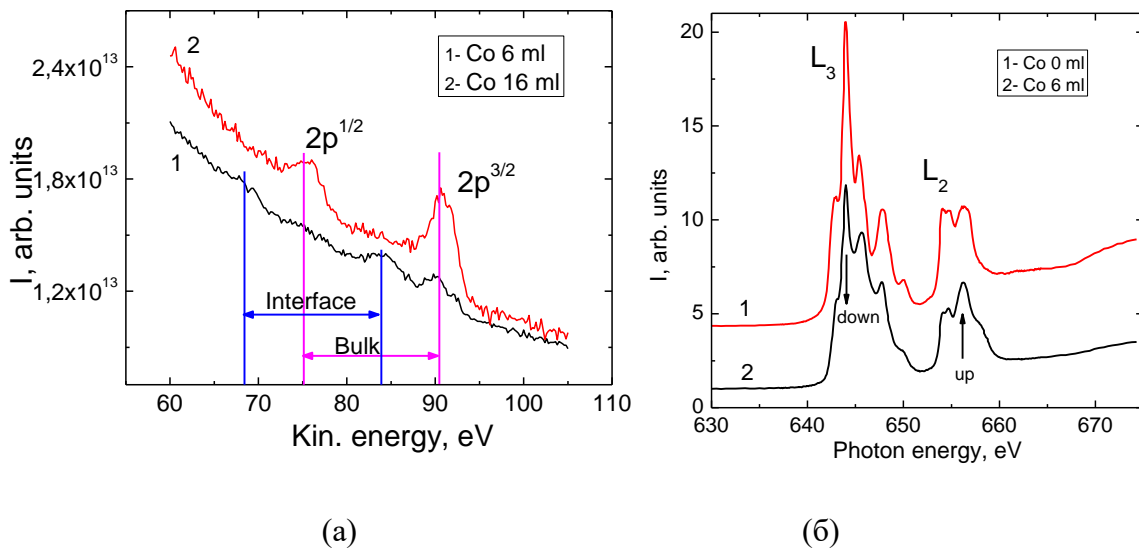


Рис. 7.38. (а) - спектры РФЭС уровня Co 2p при покрытии 6 и 16 монослоев кобальта в гетероструктуре Co/MnF₂(110)/CaF₂(110)/Si. (б) - спектры рентгеновского поглощения уровня Mn 2p при покрытии 0 и 6 монослоев кобальта. При наличии кобальта наблюдается перераспределение интенсивности между полосами L₃ и L₂ за счет большей заселенности уровня 3d^{5/2} в силу смещения электронной плотности к Mn на интерфейсе.

7.4.2. Магнитные свойства гетероструктур Co/CaF₂/Si

В эпитаксиальных слоях кобальта, выращенных на буферном слое CaF₂(111), вид петли гистерезиса меридианального эффекта Керра не зависит от ориентации магнитного поля в плоскости образца. Зависимость полярного МОЭК имеет безгистерезисный характер. При этом был обнаружен эффект интерференционного усиления полярного МОЭК.

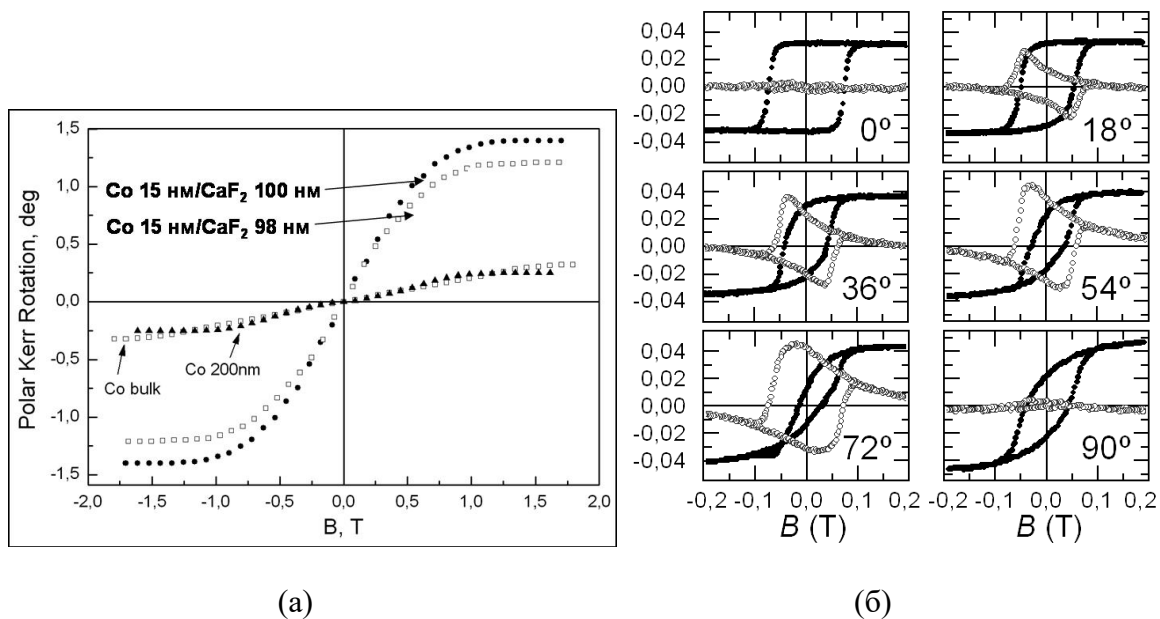


Рис. 7.39. (а) - полярный МОЭК для гетероструктур Co/CaF₂(111)/Si, в зависимости от толщины подслоя CaF₂ (98 и 100 нм, соответственно), а также МОЭК для поликристаллической кобальтовой пленки толщиной 200 нм, и объемного кобальта. (б) - зависимость формы петель гистерезиса для меридианального (заполненная кривая) и экваториального МОЭК (незаполненная кривая) для Co на гофрах CaF₂(110)/Si, от угла между направлением магнитного поля и направлением гофр.

На рисунке 7.39 (а) представлены полевые зависимости этого эффекта для двух разных гетероструктур Co/CaF₂(111)/Si, поликристаллической кобальтовой пленки толщиной 200 нм, а также объемного кобальта. Максимальная величина $4\pi M_S$ в исследованных наноструктурах данного типа – около 1 Тл. Максимальная величина эффекта Керра $\alpha = -1.5^\circ$ наблюдалась при толщине планарного буферного слоя CaF₂ 100 нм и толщине слоя кобальта 15 нм. Эта величина более чем в три раза выше наблюдаемой в объемных кристаллах. Подобное интерференционное усиление МОЭК в ферромагнитных эпитаксиальных пленках с оптически прозрачным буферным слоем, либо слоем, покрывающем магнитную пленку сверху, описано, например, в [276]. Экспериментальная зависимость знака и величины эффекта от толщины буферного слоя изображена точками на рисунке 7.40 (а) для пленки кобальта толщиной около 20 нм. Для аппроксимации данной зависимости можно использовать простую модель интерференции (см. [277]), основанную на суммировании амплитуд волн, прошедших каждый из слоев гетероструктуры, и отраженных от каждого из интерфейсов. Результат моделирования

представлен на рисунке 7.40 (б). Толщина кобальта в модели – около 7 нм. Отклонение экспериментального результата от модели можно отнести к тому, что слой кобальта в рассматриваемой гетероструктуре – не планарный, а островковый, что приводит к не учитываемому в модели рассеянию света на интерфейсе.

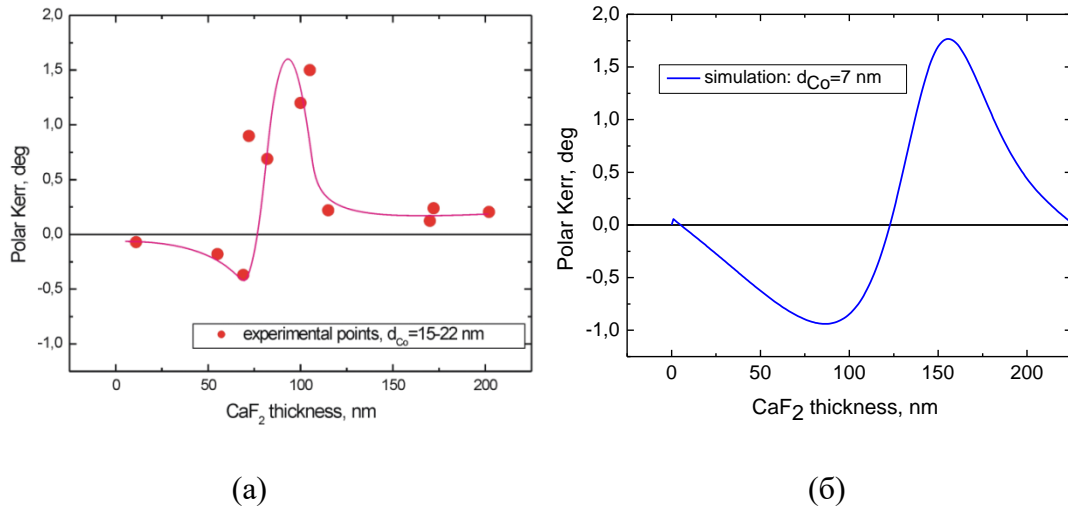


Рис. 7.40. Экспериментальная (а) и модельная (б) зависимости величины полярного эффекта Керра от толщины буферного слоя CaF₂.

В противоположность изотропным гетероструктурам Co/CaF₂(111)/Si, для наноструктур Co/CaF₂(110)/Si с гофрированным буферным слоем выявлена существенная анизотропия магнитных свойств (см. рисунок 7.39 (б)). Форма петли гистерезиса меридианального эффекта Керра демонстрирует существенную зависимость от направления магнитного поля. Незаполненными точками представлено изменение интенсивности отраженного света в экваториальном эффекте Керра от угла φ между направлением магнитного поля и направлением гофр буферного слоя. В этом случае интенсивность пропорциональна M_y , то есть проекции намагниченности на направление в плоскости пленки, перпендикулярное направлению \mathbf{H} магнитного поля. Величина коэрцитивной силы достигает максимального значения при ориентации магнитного поля вдоль направления гофр буферного слоя \mathbf{r} . Наличие ненулевого экваториального эффекта Керра для данного образца свидетельствует о наличии ненулевой компоненты M_{\perp} вектора намагниченности, перпендикулярной направлению магнитного поля в процессе разворота вектора намагниченности, т.е. процесс перемагничивания определяется главным образом разворотом вектора намагниченности, а не движения доменной стенки, что является характерным

для мелкодоменных структур. Поэтому можно предположить, что каждый отдельно взятый островок S_0 сопоставим по размерам с уединенным магнитным доменом.

В упрощенной модели Стоунера-Вольфарта ($m_z = u_z = 0$, где \mathbf{m} – единичный вектор в направлении намагниченности) свободная энергия исследуемой системы, связанная с ее магнитными свойствами, описывается путем упрощения выражения (5.1), которое в данном содержит только два члена: $\varepsilon = -(\mathbf{H} \cdot \mathbf{M}) - \delta W_a$. Первый член этого выражения представляет собой энергию взаимодействия магнитного поля с магнитным моментом образца. Член δW_a представляет собой энергию анизотропии формы образца, и может быть представлен в данном случае как $-K_{ul}(\mathbf{m}\mathbf{u})^2$, где K_{ul} – параметр одноосной анизотропии, \mathbf{u} – единичный вектор в направлении легкой оси намагничивания в плоскости образца. Направления векторов \mathbf{u} и \mathbf{r} в идеальной нитевидной структуре должны совпадать, однако форма петли гистерезиса в случае направления магнитного поля перпендикулярно направлению гофр не соответствует простой модели одноосной анизотропии. Согласно же этой модели для случая $\mathbf{B} \perp \mathbf{u}$ величина коэрцитивной силы должна быть равна нулю. Следовательно, в кобальтовых наноструктурах можно допустить наличие областей, в которых имеется множество легких осей намагничивания \mathbf{u} , имеющих некоторый разброс около среднего направления \mathbf{r} , соответствующего направлению гофр. Если предположить случайное распределение направлений \mathbf{u} по Гауссу, максимальный угловой разброс этих направлений около направления гофр \mathbf{r} для адекватного воспроизведения экспериментальной петли составит около 30° . Причиной наличия множества легких осей является островковый характер роста кобальта, с образованием не единственной одномерной цепочки, аппроксимируемой бесконечной магнитной нитью, а “пучка” одномерных нитей, поскольку при увеличении покрытия кобальтом часть островков располагается не только на дне канавок, но и в области, более близкой к вершинам гофр. Поэтому нет такого значения угла φ , при котором бы строго выполнялось соотношение $\mathbf{B} \perp \mathbf{u}$, обнуляющее остаточную намагниченность.

7.5. Выводы

Методом традиционной МЛЭ на подложках Si(001) и Si(111) с использованием буферного слоя CaF_2 выращены слои MnF_2 толщиной до 1.5 мкм. Согласно результатам измерений ДБЭ и РДА, в данных слоях впервые продемонстрирован эффект гетероэпитаксиальной стабилизации и получена структурно упорядоченная метастабильная в нормальных условиях ромбическая структурная модификация типа $\alpha\text{-PbO}_2 \text{ MnF}_2$, и определены эпитаксиальные соотношения. Таким

образом, создан новый материал, привлекательный как с точки зрения изучения его структуры, так и оптических и магнитных свойств. Выяснено влияние кристаллической структуры на собственную ФЛ иона Mn^{2+} , проявляющееся в сдвиге фононной полосы, а также края поглощения в коротковолновую область для ромбической структуры. Особенности спектров собственной ФЛ в сходных спектрах ФЛ как рутиловой, так и ромбической структуры, связанные с образованием магнонов, свидетельствуют в пользу антиферромагнитной природы ромбической модификации MnF_2 . Примесная ФЛ при легировании трехвалентной примесью Sm^{3+} эпитаксиальных слоев ромбической модификации MnF_2 , соответствует двум типам излучательных центров. Образование центров в MnF_2 происходит только с участием компенсатора заряда. Тип центров в ромбической структуре определяется взаимным расположением иона Sm и фтора-компенсатора. Для структуры типа рутила обнаружен единственный центр ФЛ, отличный от центров, обнаруженных в ромбической модификации. С помощью методики РДА высокого разрешения измерена температурная зависимость постоянной a решетки $\alpha-PbO_2 MnF_2$, что позволило оценить температуру Нееля как $T_N=65-70$ К, что близко к значению для структуры типа рутила. Более точно $T_N=67.2$ К была определена с помощью анализа температурной зависимости магнитного момента, измеренного с помощью дифракции нейтронов. Исследована начальная стадия роста MnF_2 на поверхности $CaF_2(111)$ и продемонстрирована гетероэпитаксиальная стабилизация при комнатной температуре флюоритоподобного кристаллического окружения в первых трех монослоях MnF_2 , составляющих как часть гетероструктуры $MnF_2/CaF_2/Si(111)$, так и подслоя (в пределах трех монослоев) каждого периода короткопериодных сверхрешеток $MnF_2 - CaF_2$.

Аналогично случаю MnF_2 , методом МЛЭ на подложках $Si(001)$ и $Si(111)$ с использованием буферного слоя CaF_2 эпитаксиально выращены слои ZnF_2 толщиной до 1 мкм, в которых также впервые продемонстрирован эффект гетероэпитаксиальной стабилизации и получены структурно упорядоченные слои метастабильной структурной модификации типа $\alpha-PbO_2 ZnF_2$, также являющейся новым материалом. Вместе с тем, имеется и ряд отличий от случая MnF_2 . При эпитаксиальном росте на $CaF_2/Si ZnF_2$ может образовывать также и характерную для объемных кристаллов рутиловую структуру. В зависимости от ориентации ростовой поверхности буферного слоя эта модификация может расти как самостоятельно, так и сосуществовать с полиморфной ромбической модификацией. При сохранении эпитаксиальных соотношений в основном слое, аналогичных случаю MnF_2 , имеется ряд особенностей организации приповерхностного слоя кристаллитов $ZnF_2/CaF_2(110)/Si$, выявляемых с помощью ДБЭ и проявляющихся в повороте оси $[100]$ элементарной ячейки $\alpha-PbO_2$ на 90° вокруг оси $[010]$. При этом поворот кристаллических

решеток происходит не в плоскости роста, а в плоскости, ей перпендикулярной. Фронт роста соответственно меняется с (110) на (011) или близкую к ней плоскость (067) при сохранении плоскости роста (110) в основном объеме кристаллита. Эффект переориентации верхней части кристаллитов в процессе роста при сохранении иной кристаллографической ориентации в основном объеме является весьма интересным с точки зрения прикладной кристаллографии.

В ZnF_2 , также как и для случая MnF_2 , обнаружено несколько типов центров примесной ФЛ Sm^{3+} . Однако тип центра определяется не только типом кристаллической структуры, в которую он внедрен, но и способом компенсации избыточного положительного заряда иона. В слоях ZnF_2 образование ФЛ центров ионов Sm^{3+} возможно как при наличии специальных компенсаторов, так и без них, тогда как в случае MnF_2 образование излучательных центров происходит только с участием компенсатора заряда. Данная особенность связана с особенностями электронной структуры: путем легирования в процессе выращивания ионами редкоземельных элементов Sm^{3+} и Er^{3+} эпитаксиальные пленки ZnF_2 и CdF_2 соответственно могут быть превращены из широкозонных диэлектриков в полупроводники n-типа со значениями удельного сопротивления, не превышающими единиц-десятков Ом·см.

Методом МЛЭ на подложках $\text{Si}(001)$ и $\text{Si}(111)$ с использованием немагнитного буферного слоя CaF_2 выращены ферромагнитные эпитаксиальные слои кобальта. В зависимости от морфологии поверхности буферного слоя и режимов роста материалов возможно получение нитевидных структур либо изолированных кластеров Co . Показано, что кобальт наследует ГЦК структуру CaF_2 и имеет аналогичные эпитаксиальные соотношения с кремнием. ГЦК структура является для кобальта метастабильной в нормальных условиях и в данном случае стабилизируется с помощью гетероэпитаксии, что подчеркивает важную роль буферного слоя CaF_2 в стабилизации метастабильных фаз. В гетероструктуре $\text{Co}/\text{CaF}_2(110)/\text{Si}(001)$ с гофрированной поверхностью CaF_2 выявлена преимущественная одноосная магнитная анизотропия с разбросом легких осей в диапазоне до 30° . В изотропных гетероструктурах $\text{Co}/\text{CaF}_2(111)/\text{Si}(111)$ продемонстрировано интерференционное усиление полярного МОЭК. На гофрированном буферном слое CaF_2 также эпитаксиально выращена пара $\text{Co}-\text{MnF}_2$, выявлено наличие химического сдвига уровня $\text{Co } 2p$ в спектрах РФЭС, свидетельствующее о химической реакции на интерфейсе $\text{Co}-\text{MnF}_2$, при отсутствии таковой на интерфейсе $\text{Co}-\text{CaF}_2$.

Заключение

1) Разработан оригинальный способ формирования энергетической щели в области точки Дирака топологических изоляторов путем создания разбавленного магнитного приповерхностного слоя. Данный способ реализован для топологического изолятора BiSbTeSe_2 путем прецизионного осаждения субмонослойных количеств магнитных атомов кобальта или марганца при температурах 300 - 330°C. Определяющим фактором является встраивание атомов магнитной примеси в решетку BiSbTeSe_2 при определенных концентрациях, около 1 атома и менее, на поверхностную элементарную ячейку BiSbTeSe_2 . Таким образом, создается магнитный порядок, который, в случае сопутствующего разворота магнитных моментов вне плоскости, приводит к снятию топологической защищенности поверхностных состояний и раскрытию энергетической щели магнитной природы. Данный результат радикально отличается от результатов известных работ по осаждению атомов магнитных 3d-металлов на поверхность изоструктурного BiSbTeSe_2 топологического изолятора Bi_2Se_3 , где раскрытия энергетической щели не наблюдалось. Исходя из результатов моделирования зонной структуры, в рассматриваемом случае упорядочение ферромагнитных атомов происходило путем замещения атомов пниктогенов в поверхностном слое BiSbTeSe_2 . Таким образом, формируется двумерная магнитная фаза с ненулевой проекцией намагниченности вне плоскости. Осаждение магнитных атомов при температурах ниже требуемого диапазона приводит к прогрессирующему разупорядочению поверхности, что подтверждается деградацией картин ДМЭ и спектров ФЭСУР. Также показано, что при увеличении количества осаждаемого кобальта происходит формирование маттагамитоподобной кристаллической фазы парамагнетика $\text{CoTe}_x\text{Se}_{2-x}$, что является прямым следствием упорядоченного встраивания ферромагнитной примеси.

Выявление нового механизма раскрытия щели расширяет возможности по созданию различных вариантов материалов для наблюдения квантового аномального эффекта Холла и позволяет перейти к дальнейшим экспериментам по поверхностному легированию немагнитных топологических изоляторов.

2) Продемонстрирована возможность выращивания методом МЛЭ упорядоченных тонких пленок $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(001)/\text{Si}(111)$ без переходного буферного слоя. Показана достаточно хорошая планарность и сплошность пленок. Продемонстрировано, что путем изменения ростовой температуры можно управлять характером морфологии и степенью планарности поверхности этих

пленок, что имеет важное значение для дальнейших транспортных измерений поверхности (001) пленок топологического изолятора на базе соединения $Pb_{1-x}Sn_xTe$.

Проведена оптимизация ростовых режимов и подобраны технологические параметры эпитаксиального роста трехслойной гетероструктуры $Pb_{1-x}Sn_xTe(111):In/BaF_2/CaF_2/Si(111)$. Продемонстрирован эффект “вымораживания”, т.е. уменьшения проводимости данного слоя при пониженных температурах для составов, соответствующих $x = 0.2-0.3$. Полученный слой $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ в данной гетероструктуре обладает высокой планарностью поверхности, что является необходимым для последующего гомоэпитаксиального наращивания $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с повышенным значением параметра $x > 0.3-0.4$ с целью получения поверхностного топологического состояния. Продемонстрировано наличие поверхностного состояния дираковского типа в гомоэпитаксиально наращенном на данную трехслойную гетероструктуру слое $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ ($x = 0.4$). Таким образом, создана гомоэпитаксиальная структура на базе соединения $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ с переменным стехиометрическим составом, обеспечивающая улучшенные диэлектрические свойства в объеме и при этом наличие поверхностного топологического состояния.

3) Впервые были получены структурно упорядоченные ферромагнитные пленки с ОЦК структурой на поверхностях ТИ в системе Me/ТИ на основе $CoFeV/Pb_{1-x}Sn_xTe(111)$, $CoFe(V)/Bi_2Te_3(0001)$, а также $CoFe/ViTeI(0001)$, и исследованы их структурные и магнитные свойства. Данные объекты, в отличие от аморфных и поликристаллических пленок, более привлекательны в силу однодоменной структуры и более совершенной границы раздела, что должно приводить к меньшему рассеянию спин-поляризованных носителей заряда, что важно для возможного наблюдения и улучшения спин-орбитального торк-эффекта. Были определены эпитаксиальные соотношения и показано, что плоскость (111) $CoFe(V)$ является наиболее выгодной плоскостью роста благодаря совпадению ее симметрии с симметрией подложки, а также благодаря близости параметров решеток. Показана возможность формирования поликристаллической пленки $CoFeV$ на подложках Bi_2Se_3 с помощью предварительно сформированного высокотемпературного зародышевого слоя. В результате измерений РФЭС была выявлена разница в химических состояниях в случаях роста $CoFeV$ на подложках Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 : во втором случае слой $CoFeV$ более устойчив к окислению в атмосфере, что, по-видимому, связано с различием в эффективной площади кристаллитов, а также их ориентацией для указанных двух случаев. Рассчитанные по результатам измерений РМЦД значения спиновых и орбитальных моментов Co и Fe в слоях $CoFeV$, выращенных на подложках Bi_2Te_3 , $ViTeI$ и Bi_2Se_3 ,

позволили сделать сравнение их величин во всех трех случаях. При этом показано, что наименьшее значение спинового момента Fe по сравнению со значением для объемного металлического Fe достигается в присутствии большего количества окисла, т.е. в случае роста $\text{CoFeV}/\text{Bi}_2\text{Se}_3$, что согласуется с данными РФЭС.

4) Показано, что в мультиконтактных наноструктурах на основе слоев топологического кристаллического изолятора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{In}$ с нанесенными эпитаксиальными магнитными контактами наблюдается выраженный эффект ГМС в геометрии локального расположения контактов, а также в нелокальной геометрии, при составах, соответствующих $x=0.31-0.34$. При этом эффект ГМС наблюдается при расположении ферромагнитных контактов на расстоянии 30 мкм и более. Наиболее ярко эффект проявляется в системе $\text{Co-CoFeV-Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{In}$ в диапазоне температур по крайней мере до 30 К, и в широком диапазоне расстояний между контактами. Большая длина спиновой диффузии при этом свидетельствует о существенной роли сильного СОВ в процессах токопротекания. Показано, что в качестве металлических контактов также допустимо использование CoFe . При этом измерения магнитосопротивления на контактах $\text{Co} - \text{CoFe}$, нанесенных на топологический изолятор, выявили гистерезисный характер зависимости в диапазоне квадратичной области ВАХ, что также свидетельствует о признаках эффекта ГМС в указанной системе. Величина эффекта связана с качеством контактов. Полученные результаты открывают дальнейшие перспективы для изучения и использования систем с управляемым спин-поляризованным током на базе монокристаллических ферромагнетиков и топологических изоляторов.

В целом, были систематически исследованы объекты “ферромагнитный металл – топологический изолятор” на базе как известных бинарных топологических изоляторов, так и более сложных тройного и четверного соединений $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ и BiSbTeSe_2 , с точки зрения структурных, электронных и магнитных свойств. Показано, что соединения $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ и BiSbTeSe_2 являются перспективными объектами с точки зрения применения в приборной спинтронике, благодаря возможности получения на базе данных соединений систем, обладающих высоким кристаллическим качеством, а также в силу наблюдаемых спин-зависимых эффектов, таких, как эффект ГМС, а также раскрытие энергетической щели в области точки Дирака.

5) Выявлено индуцирование локального структурного фазового перехода в поверхностном слое рашбовского полупроводникового монокристалла $\text{BiTeI}(0001)$ путем отжига в вакууме. При этом отжиг приводит к изменению стехиометрии и кристаллической структуры в

приповерхностной области и переходу от нецентросимметричного BiTeI к тетрадимитоподобной структуре. Результаты расчетов и измерений РФЭС данной приповерхностной тетрадимитоподобной структуры позволяют сделать вывод о наиболее вероятном формировании структуры типа $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{I}$. Изменение кристаллической структуры приводит к модификации топологии поверхностной зонной структуры, в результате чего формируются топологические поверхностные состояния. Полученный результат в целом является новым способом модификации топологических свойств в электронной структуре слоистых материалов с сильным СОВ за счет локальных структурных изменений, например, как в данном случае, изменения последовательности укладки атомов и чередования атомных слоев. Полученные результаты позволяют рассчитывать на наблюдение и исследование спин-зависимых транспортных эффектов, а также эффектов гибридизации спин-поляризованных состояний, возникающих в силу нетривиальной топологии поверхностной зонной структуры либо спин-орбитального взаимодействия типа Рашбы.

б) Продемонстрирована возможность формирования упорядоченной эпитаксиальной системы CoFeV/MgO в противоположность традиционно применяемой в МТП поликристаллической или текстурированной. Методом лазерной МЛЭ получены эпитаксиальные кристаллические пленки CoFeV на поверхностях MgO (001) и (111) в одностадийном (безотжиговом) режиме, при повышенной температуре роста. Кристаллическая структура и магнитные свойства пленок существенно отличаются от таковых в традиционных МТП-структурах на базе CoFeV/MgO , получаемых в прежних работах обычным двухстадийным (рост и отжиг) методом. Измерениями ДБЭ и РДА подтверждена ОЦК структура CoFeV и определены эпитаксиальные соотношения типа “куб на кубе” с разворотом 45° . При этом на поверхности $\text{CoFeV}(001)$ обнаружена сверхструктура $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45$. При нанесении CoFeV на поверхность $\text{MgO}(111)$ наблюдался более сложный случай трехдоменного эпитаксиального роста с нетривиальными эпитаксиальными соотношениями.

Кристаллические эпитаксиальные наноструктуры $\text{CoFeV}/\text{MgO}(001)$ демонстрируют двухосную магнитную анизотропию в плоскости, без признаков одноосной анизотропии, характерной для поликристаллических пленок, полученных двухстадийным методом. Показано, что процесс перемагничивания в плоскости пленки в зависимости от ориентации магнитного поля сопровождается поворотом намагниченности с двумя необратимыми скачками. Скачки намагниченности соответствуют переходам в метастабильное или стабильное состояние и

происходят за счет зарождения и движения доменных стенок. Измерение и моделирование угловых зависимостей ФМР позволило определить магнитные параметры $4\pi M_{\text{eff}}$ и k_{c1} для данной системы. Подходы, предложенные в диссертации, позволяют рассчитывать на создание МТП с улучшенным кристаллическим качеством, в частности, за счет улучшения кристаллического качества диэлектрика при его росте на структурно упорядоченном слое ФМ.

7) Проведено исследование процессов эпитаксиального роста многослойных магнитных гетероструктур, состоящих из ферромагнитных 3d-металлов Co, Fe, Ni и сплава CoFeB, нанесенных на магнитоупорядоченные оксиды Fe_3O_4 и семейство Fe_2O_3 . Показано, что на интерфейсе происходит окислительно-восстановительная реакция, протекающая при осаждении 3d-металлов на поверхность оксидов железа. Причиной реакции является избыток атомов 3d-металла на начальной стадии осаждения. При этом ионы Fe^{3+} в слое оксида железа имеет тенденцию к восстановлению до состояния Fe^{2+} , что приводит к трансформации кристаллической структуры приповерхностного слоя оксида с формированием кубической кристаллической структуры типа каменной соли MeO , где Me соответствует атомам железа из оксида, а также атомам осаждаемого 3d-металла. Изученная химическая реакция и связанная с ней структурная трансформация на границе раздела ферромагнитных 3d-металлов и магнитоупорядоченных оксидов железа важны при дальнейшем изучении магнитных эффектов близости в этих системах. Полученные результаты имеют важное значение в области, связанной с созданием многослойных ферромагнитных гетероструктур для различных приложений спинтроники.

8) Разработана и оптимизирована технология получения методом лазерной МЛЭ пленок феррита-граната $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}/\text{GaN}$, как без прослойки, так и с немагнитной прослойкой MgO . Оптимизация ростовых параметров позволяет получить качественные поликристаллические пленки $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, не содержащие примеси посторонних паразитных структурных фаз, соответствующих простым оксидам или ортоферриту. Статические магнитные измерения выявили наличие анизотропии типа "легкая плоскость" в данных пленках. Успешное получение поликристаллического слоя $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ на подложках GaN, описанное в диссертации, позволит в дальнейшем интегрировать ферритовые СВЧ-устройства на базе $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ с полупроводниковыми устройствами на полупроводниковых подложках.

9) Показана критическая важность быстрого термического отжига для повышения кристаллического качества тонких пленок феррошпинели NiFe_2O_4 , выращенных методом лазерной МЛЭ на подложках SrTiO_3 . Применение комплексного подхода, включающего в себя

измерения методами ДБЭ, РДА, РМЦД и рентгеновского поглощения, подтвердило формирование полностью инвертированной монокристаллической шпинели в данном случае. Показано, что высокотемпературный отжиг, проводимый последовательно *in situ* в кислороде (в ростовой камере) и *ex situ* на воздухе, приводит к существенному улучшению магнитных свойств пленок NiFe_2O_4 , делая их близкими к таковым для объемных кристаллов NiFe_2O_4 . В частности, измерения ФМР в пленках $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SrTiO}_3$, полученных в оптимизированных условиях, продемонстрировали наличие узкой линии, по ширине совпадающей с таковой для объемных кристаллов данного материала. Дополнительное окисление при отжиге, улучшающее стехиометрию, не приводит к возникновению паразитных позиций ионов Fe^{2+} (T_d) и Ni (T_d), нарушающих полную инверсию шпинели. Статические магнитные измерения подтвердили наличие двухосной магнитной анизотропии и двухскачковый механизм переключения в плоскости пленки, аналогично случаю $\text{CoFeB}/\text{MgO}(001)$. Вычисленное значение намагниченности насыщения образцов, полученных в оптимизированных условиях, близко к таковому в объемных кристаллах этого материала. В данных образцах зафиксировано распространение спиновых волн. Таким образом, продемонстрировано, что достижение хороших магнитных параметров в тонких пленках NiFe_2O_4 возможно с использованием не экзотических, а более простых и коммерчески доступных подложек SrTiO_3 . Гетероструктуры, приготовленные с применением высокотемпературного отжига, являются перспективными с точки зрения устройств СВЧ-электроники и спинтроники.

10) Показано, что на коммерчески доступных подложках SrTiO_3 и $\text{MgO}(001)$ возможно эпитаксиальное выращивание не только отдельных пленок, но и многослойных упорядоченных гетероструктур на основе различных шпинелей. В частности, показана возможность создания эпитаксиальных мультиферромагнитных наноструктур на основе $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, а также системы $\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{CoFeB} - \text{MgO}$.

11) Показана возможность использования ионов Cr^{3+} в качестве “зондовых” люминесцентных центров, чувствительных к изменению кристаллического окружения в тонких пленках $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{SrTiO}_3(001)$, полученных методом лазерной МЛЭ. Вид спектров флуоресценции ${}^2\text{E} - {}^4\text{A}_2$ ионов Cr^{3+} свидетельствует о формировании инвертированной феррошпинели в полученных данным способом пленках. Наблюдаемое сокращение излучательного времени жизни перехода ${}^2\text{E} - {}^4\text{A}_2$ в тонких пленках $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ по сравнению с синтезированными объемными кристаллами можно объяснить сильным искажением октаэдрического окружения ионов Cr^{3+} . Высокая чувствительность наблюдаемых спектров к технологическим режимам синтеза

нанопленок MgAl_2O_4 позволяет в будущем рассчитывать на нахождение условий синтеза, при которых могут быть получены тонкие пленки со структурой нормальной (неинвертированной) шпинели с характерным для объемных природных кристаллов узколинейчатым спектром флуоресценции.

12) Структурные исследования эпитаксиальных слоев MnF_2 и ZnF_2 , выращенных на подложках Si с использованием буферного слоя CaF_2 с ориентацией поверхности роста (110), (111) и (001), показали возможность эффективной эпитаксиальной стабилизации метастабильных в объемных кристаллах фаз фторида марганца и фторида цинка. На начальных стадиях роста MnF_2 на поверхности $\text{CaF}_2(111)$ обнаружено формирование метастабильного флюоритоподобного кристаллического окружения, которое при увеличении толщины слоя до 4 монослоев переходит в метастабильную ромбическую кристаллическую фазу со структурой типа $\alpha\text{-PbO}_2$. Критическая толщина эпитаксиальной стабилизации ромбической фазы MnF_2 в ряде случаев превышает 1-1.5 мкм, что значительно превосходит соответствующую величину для ранее изученных систем. Измерения дифракции нейтронов, а также температурной зависимости постоянных решетки ромбической фазы MnF_2 с помощью РДА позволили вычислить температуру Нееля данной фазы $T_N=67.2$ К, близкую к значению, известному для стабильной тетрагональной фазы типа рутила, характерной для объемных кристаллов. В случае роста ZnF_2 в ряде случаев помимо метастабильной ромбической фазы также формируется и тетрагональная фаза. Продемонстрирована существенная роль поверхности CaF_2 для стабилизации метастабильных фаз различных материалов: помимо ромбической и флюоритоподобной фаз MnF_2 , и ромбической фазы ZnF_2 , на поверхности CaF_2 гетероэпитаксиально стабилизирована структурно упорядоченная метастабильная ГЦК фаза кобальта. Продемонстрировано влияние анизотропной гофрированной поверхности $\text{CaF}_2(110)$ на наличие магнитной анизотропии выращенных на ней материалов. Выявлено наличие химической реакции на интерфейсе Co- MnF_2 в гетероструктурах Co/ MnF_2 / CaF_2 /Si.

13) Впервые исследованы фотолюминесцентные свойства ромбической структуры MnF_2 и ZnF_2 . Вид спектров экситонной фотолюминесценции ромбической фазы MnF_2 указывает на антиферромагнитную природу этой фазы. При легировании самарием эпитаксиальных слоев MnF_2 и ZnF_2 , имеющих ромбическую структуру, обнаружено два вида излучательных центров, характерных для этой фазы и имеющих в качестве компенсатора избыточного положительного заряда ион фтора. Помимо этого в слоях ZnF_2 обнаружен дополнительный тип центров, имеющий

в качестве компенсатора электрон, заряд которого распределен между ионом самария и ближайшими катионами. Кроме того, путем легирования в процессе выращивания ионами Sm^{3+} и Er^{3+} эпитаксиальные пленки ZnF_2 и CdF_2 превращены из широкозонных диэлектриков в полупроводники n-типа с минимальным удельным сопротивлением, не превышающим единиц Ом·см.

В заключение автор благодарит сотрудников лаборатории Спектроскопии твердого тела, оказавших неоценимую помощь при выполнении данной работы: Н.С. Соколова, А.Г. Банщикова и С.М. Сутурина за ценные консультации и научные дискуссии, Е.А. Исаченкову и Н.В. Глебову - за помощь в подготовке образцов. Автор выражает благодарность коллегам из ИФП СО РАН и ИГМ им. В.С. Соболева СО РАН (г. Новосибирск) за предоставление материалов для проведения ростовых экспериментов. Работа по измерению и анализу спектров ФЭСУР была выполнена во взаимодействии с коллегами из ИФП СО РАН частично во время совместных плодотворных командировок в г. Хиросима, где помощь оказали также Е. Schwier и Д. Естюнин (СПбГУ). Часть работы, связанная с изучением ФЛ эпитаксиальных слоев, была выполнена во взаимодействии с А.Б. Кулинкиным и С.П. Феофиловым, а также с С.В. Гастевым, а измерения магнитно-оптического эффекта Керра – с С.В. Гастевым, Б.Б. Кричевцовым и коллегами из ИФП СО РАН. Измерение спектров ФМР выполнено во взаимодействии с В.Э. Бурсианом. Моделирование спектров ФЭСУР было проведено с коллегами из ИФПМ СО РАН (г. Томск). Исследования РФЭС и рентгеновского поглощения были проведены совместно с итальянскими коллегами L. Pasquali, M. Montekki и V. Doyle во время ряда плодотворных командировок в г. Триест. Часть рентгенодифракционных измерений была сделана в сотрудничестве с М.А. Яговкиной, Р.Н. Кюттом и Н.Ф. Картенко. Автор также благодарен за сотрудничество Л.В. Луцеву, В.П. Улину, Т.Б. Поповой и С.П. Воскобойникову (СПбПУ Петра Великого) и М. И. Векслеру.

Список литературы

- [1] M.N. Baibich, J.M. Broto, A.Fert, F. Nguen Van Dau, F. Petroff, P.Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices // Phys. Rev. Lett. – 1988 – Vol. 61 - №21 - P. 2472-2475
- [2] Оптическая ориентация // Ред. Б.П. Захарченя, Ф.Майер. - Л.: Наука, 1989. - 408 с

-
- [3] S. Datta, B. Das. Electronic analog of the electro-optic modulator // *Appl. Phys. Lett.* – 1990 – Vol. 56 – №7 – P. 665-667
- [4] G. Schmidt, D. Ferrand, L. Molenkamp *et al.* Fundamental obstacle for electrical spin injection from a ferromagnetic metal into a diffusive semiconductor // *Phys. Rev. B: Condensed Matter and Materials Physics* – 2000 – Vol. 62 – №8 – P. R4790-R4793
- [5] E. Y. Tsymbal, Igor Zutic. Handbook on spin transport and magnetism // Boca Roton - 2012 – 774 p.
- [6] Raghu S., Chung S.B., Qi X-L. & Zhang S-C. Collective modes of a helical liquid // *Phys. Rev. Lett.* – 2010 – Vol.104 – P.116401
- [7] Li C.H. *et al.* Electrical detection of charge-current-induced spin polarization dueto spin-momentum locking in Bi_2Se_3 // *Nature Nanotech.* – 2014 – Vol. 9 – P. 218-224
- [8] L.A Wray, S.-Y. Xu, Y. Xia, D. Hsieh *et al.* A topological insulator surface under strong Coulomb, magnetic and disorder perturbations // *Nature Phys.* – 2011- Vol.7 – P. 32-37
- [9] P. Hai, S. Ohya, M. Tanaka, S. Barnes and S. Maekawa. Electromotive force and huge magnetoresistance in magnetic tunnel junctions // *Nature* – 2009 – Vol. 458 – P.489-492
- [10] Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten *et al.* Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure // *Nature* – 1999 – Vol. 402 – № 6763 – P. 790-792
- [11] A. Fert, H. Jaffrès. Conditions for efficient spin injection from a ferromagnetic metal into a semiconductor // *Phys. Rev. B: Cond. Mat. Mater. Phys.* – 2001 – Vol. 64 – № 18 – P. 1-9
- [12] N. A. Viglin, V. V. Ustinov, S. O. Demokritov *et al.* Electric measurement and magnetic control of spin transport in InSb-based lateral spin devices // *Phys. Rev. B* – 2017 – Vol. 96 – № 23 – P. 1-10
- [13] V. V. Volobuev, P. S. Mandal, M. Galicka *et al.* Giant Rashba Splitting in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ (111) Topological Crystalline Insulator Films Controlled by Bi Doping in the Bulk // *Advanced Materials* – 2017 – Vol. 29 – № 3 – P. 1-9
- [14] R. Zhong, X. He, J. A. Schneeloch *et al.* Surface-state-dominated transport in crystals of the topological crystalline insulator In-doped $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ // *Phys. Rev. B: Condensed Matter and Materials Physics* – 2015 – Vol. 91 – № 19 – P. 1-5
- [15] A. Shikin, I. Klimovskikh, S. Eremeev *et al.* Electronic and spin structure of the topological insulator $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* – 2014 – Vol. 89 – P. 125416 1-8
- [16] V. Golyashov, K. Kokh *et al.* Inertness and degradation of (0001) surface of Bi_2Se_3 topological insulator // *J. Appl. Phys.* – 2012 - Vol. 112 -№11 – P. 113702

-
- [17] I. Klimovskikh, A. Shikin, M. Otrokov, A. Ernst *et al.* Giant Magnetic Band Gap in the Rashba-Split Surface State of Vanadium-Doped BiTeI: A Combined Photoemission and Ab Initio Study // *Sci. Rep.* – 2017 – Vol. 7 – P. 3353
- [18] S. Shi, A. Wang, Y. Wang, R. Ramaswamy, Lei Shen, J. Moon, D. Zhu, J. Yu, S. Oh, Y. Feng and H. Yang. Efficient charge-spin conversion and magnetization switching through the Rashba effect at topological-insulator/Ag interfaces // *Phys. Rev. B* – 2018 – Vol.97 – P. 041115(R)
- [19] X.-L. Qi, T. L. Hughes, and S.-C. Zhang. Topological field theory of time-reversal invariant insulators // *Phys. Rev. B* – 2008 – Vol.78 – P. 195424
- [20] X.-L. Qi, T. L. Hughes, and S.-C. Zhang. Chiral topological superconductor from the quantum Hall state // *Phys. Rev. B* – 2010 – Vol.82 – P. 184516
- [21] Q. L. He, L. Pan, A. L. Stern, E. C. Burks, X. Che *et al.* Chiral Majorana fermion modes in a quantum anomalous Hall insulator–superconductor structure // *Science* – 2017 – Vol.357 – P. 294
- [22] M. M. Otrokov, I. I. Klimovskikh, H. Bentmann, D. Estyunin, A. Zeugner, Z. S. Aliev, S. Gaß, A. U. B. Wolter *et al.* Prediction and observation of an antiferromagnetic topological insulator // *Nature* – 2019 – Vol. 576 – P. 416
- [23] Y. L. Chen, J.-H. Chu, J. G. Analytis, Z. K. Liu, K. Igarashi, H.-H. Kuo, X. L. Qi, S. K. Mo, R. G. Moore, D. H. Lu, M. Hashimoto, T. Sasagawa, S. C. Zhang, I. R. Fisher, Z. Hussain, and Z. X. Shen. Massive Dirac fermion on the surface of a magnetically doped topological insulator // *Science* – 2010 – Vol. 329 – P. 659
- [24] C.-Z. Chang, J. Zhang, X. Feng, J. Shen, Z. Zhang, M. Guo, K. Li, Y. Ou, P. Wei, L.-L. Wang, Z.-Q. Ji, Y. Feng, S. Ji, X. Chen, J. Jia, X. Dai, Z. Fang, S.-C. Zhang, K. He, Y. Wang *et al.* Experimental observation of the quantum anomalous Hall effect in a magnetic topological insulator // *Science* – 2013 – Vol. 340 – P. 167
- [25] J. G. Checkelsky, R. Yoshimi, A. Tsukazaki, K. S. Takahashi, Y. Kozuka, J. Falson, M. Kawasaki, and Y. Tokura. Trajectory of the anomalous Hall effect towards the quantized state in a ferromagnetic topological insulator // *Nat. Phys.* – 2014 – Vol. 10 – P. 731
- [26] C.-Z. Chang, P. Tang, Y.-L. Wang, X. Feng, K. Li, Z. Zhang, Y. Wang, L.-L. Wang, X. Chen, C. Liu, W. Duan, K. He, X.-C. Ma, and Q.-K. Xue. Chemical-Potential-Dependent Gap Opening at the Dirac Surface States of Bi₂Se₃ Induced by Aggregated Substitutional Cr Atoms // *Phys. Rev. Lett.* – 2014 – Vol. 112 – P. 056801
- [27] X. Kou, S.-T. Guo, Y. Fan, L. Pan, M. Lang, Y. Jiang, Q. Shao, T. Nie, K. Murata, J. Tang, Y. Wang, L. He, T.-K. Lee, W.-L. Lee, and K. L. Wang. Scale-Invariant Quantum Anomalous Hall Effect in

Magnetic Topological Insulators Beyond the Two Dimensional Limit // *Phys. Rev. Lett.* – 2014 – Vol. 113 – P. 137201

[28] A. Kandala, A. Richardella, S. Kempinger, C.-X. Liu, and N. Samarth. Giant anisotropic magnetoresistance in a quantum anomalous Hall insulator // *Nat. Commun.* – 2015 – Vol. 6 – P. 7434

[29] X. Kou, L. Pan, J. Wang, Y. Fan, E. S. Choi, W.-L. Lee, T. Nie, K. Murata, Q. Shao, S.-C. Zhang, and K. L. Wang. Metal-to-insulator switching in quantum anomalous Hall states // *Nat. Commun.* – 2015 – Vol. 6 – P. 8474

[30] Y. Feng, X. Feng, Y. Ou, J. Wang, C. Liu, L. Zhang, D. Zhao, G. Jiang, S.-C. Zhang, K. He, X. Ma, Q.-K. Xue, and Y. Wang. Observation of the Zero Hall Plateau in a Quantum Anomalous Hall Insulator // *Phys. Rev. Lett.* – 2015 – Vol. 115 – P. 126801

[31] A. J. Bestwick, E. J. Fox, X. Kou, L. Pan, K. L. Wang, and D. Goldhaber-Gordon. Precise Quantization of the Anomalous Hall Effect Near Zero Magnetic Field // *Phys. Rev. Lett.* – 2015 – Vol. 114 – P. 187201

[32] S. Grauer, S. Schreyeck, M. Winnerlein, K. Brunner, C. Gould and L. W. Molenkamp. Coincidence of superparamagnetism and perfect quantization in the quantum anomalous Hall state // *Phys. Rev. B* – 2015 – Vol. 92 – P. 201304(R)

[33] C.-Z. Chang, W. Zhao, D. Y. Kim, H. Zhang, B. A. Assaf, D. Heiman, S.-C. Zhang, C. Liu, M. H. W. Chan, and J. S. Moodera. High-precision realization of robust quantum anomalous Hall state in a hard ferromagnetic topological insulator // *Nat. Mater.* – 2015 – Vol. 14 – P.473

[34] D. Zhang, A. Richardella, D. W. Rench, S.-Y. Xu, A. Kandala, T. C. Flanagan, H. Beidenkopf, A. L. Yeats, B. B. Buckley, P. V. Klimov, D. D. Awschalom, A. Yazdani, P. Schiffer, M. Z. Hasan, and N. Samarth. Interplay between ferromagnetism, surface states, and quantum corrections in a magnetically doped topological insulator // *Phys. Rev. B* – 2012 – Vol. 86 – P. 205127

[35] Y. S. Hor, P. Roushan, H. Beidenkopf, J. Seo, D. Qu, J. G. Checkelsky, L. A. Wray, D. Hsieh, Y. Xia, S.-Y. Xu, D. Qian, M. Z. Hasan, N. P. Ong, A. Yazdani, and R. J. Cava. Development of ferromagnetism in the doped topological insulator $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ // *Phys. Rev. B* – 2010 – Vol. 81 – P. 195203

[36] H. J. von Bardeleben, J. L. Cantin, D. M. Zhang, A. Richardella, D. W. Rench, N. Samarth, and J. A. Borchers. Ferromagnetism in $\text{Bi}_2\text{Se}_3:\text{Mn}$ epitaxial layers // *Phys. Rev. B* – 2013 – Vol. 88 – P. 075149

[37] R. Tarasenko, M. Vališka, M. Vondráček, K. Horáková, V. Tkáč, K. Carva, P. Baláž, V. Holý, G. Springholz, V. Sechovský, and J. Honolka. Magnetic and structural properties of Mn-doped Bi_2Se_3 topological insulators // *Phys. B: Condens. Matter* – 2016 – Vol. 481 – P. 262

-
- [38] J. Henk, M. Flieger, I. V. Maznichenko, I. Mertig, A. Ernst, S. V. Eremeev, and E. V. Chulkov. Topological Character and Magnetism of the Dirac State in Mn-Doped Bi_2Te_3 // *Phys. Rev. Lett.* – 2012 – Vol. 109 – P. 076801
- [39] K. Carva, J. Kudrnovský, F. Máca, V. Drchal, I. Turek, P. Baláž, V. Tkáč, V. Holý, V. Sechovský, and J. Honolka. Electronic and transport properties of the Mn-doped topological insulator Bi_2Te_3 : A first-principles study // *Phys. Rev. B* – 2016 – Vol. 93 – P. 214409
- [40] J. Henk, A. Ernst, S. V. Eremeev, E. V. Chulkov, I. V. Maznichenko, and I. Mertig. Complex Spin Texture in the Pure and Mn-Doped Topological Insulator Bi_2Te_3 // *Phys. Rev. Lett.* – 2012 – Vol. 108 – P. 206801
- [41] J. A. Haggmann, X. Li, S. Chowdhury, S.-N. Dong, S. Rouvimov, S. J. Pookpanratana, K. Man Yu, T. A. Orlova, T. B. Bolin, C. U. Segre, D. G. Seiler, C. A. Richter, X. Liu, M. Dobrowolska, and J. K. Furdyna. Molecular beam epitaxy growth and structure of self-assembled $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Bi}_2\text{MnSe}_4$ multilayer heterostructures // *New J. Phys.* – 2017 – Vol. 19 – P. 085002
- [42] E. D. L. Rienks, S. Wimmer, J. Sánchez-Barriga, O. Caha, P. S. Mandal, J. Ruzicka, A. Ney, H. Steiner, V. V. Volobuev, H. Groiss, M. Albu, G. Kothleitner, J. Michalicka, S. A. Khan, J. Minár, H. Ebert, G. Bauer, F. Freyse, A. Varykhalov, O. Rader *et al.* Large magnetic gap at the Dirac point in $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ heterostructures // *Nature* – 2019 – Vol. 576 – P. 423
- [43] R. Lu, H. Sun, S. Kumar, Y. Wang, M. Gu, M. Zeng, Y.-J. Hao, J. Li, J. Shao, X.-M. Ma, Z. Hao, K. Zhang, W. Mansuer, J. Mei, Y. Zhao, C. Liu, K. Deng, W. Huang, B. Shen, K. Shimada *et al.* Half-Magnetic Topological Insulator with Magnetization-Induced Dirac Gap at a Selected Surface // *Phys. Rev. X* – 2021 – Vol. 11 – P. 011039
- [44] T. Hirahara, S. V. Eremeev, T. Shirasawa, Y. Okuyama, T. Kubo, R. Nakanishi, R. Akiyama, A. Takayama, T. Hajiri, S.-i. Ideta, M. Matsunami, K. Sumida, K. Miyamoto, Y. Takagi, K. Tanaka, T. Okuda, T. Yokoyama, S.-i. Kimura, S. Hasegawa, and E. V. Chulkov. Large-gap magnetic topological heterostructure formed by subsurface incorporation of a ferromagnetic layer // *Nano Lett.* – 2017 – Vol. 17 – P. 3493
- [45] M. M. Otrokov, T. V. Menshchikova, M. G. Vergniory, I. P. Rusinov, A. Yu Vyazovskaya, Y. M. Koroteev, G. Bihlmayer, A. Ernst, P. M. Echenique, A. Arnau, and E. V. Chulkov. Highly-ordered wide bandgap materials for quantized anomalous Hall and magnetoelectric effects // *2D Mater.* – 2017 -Vol. 4 – P. 025082
- [46] S. V. Eremeev, M. M. Otrokov, and E. V. Chulkov. New universal type of interface in the magnetic insulator/topological insulator heterostructures // *Nano Lett.* -2018 – Vol. 18 – P. 6521

-
- [47] T. Hirahara, M. M. Otrokov, T. T. Sasaki, K. Sumida *et al.* Fabrication of a novel magnetic topological heterostructure and temperature evolution of its massive Dirac cone // *Nat. Commun.* – 2020 – Vol. 11 – P. 4821
- [48] L. R. Shelford, T. Hesjedal, L. Collins-McIntyre, S. S. Dhesi, F. Maccherozzi, and G. van der Laan. Electronic structure of Fe and Co magnetic adatoms on Bi_2Te_3 surfaces // *Phys. Rev. B* – 2012 – Vol. 86 – P. 081304(R)
- [49] J. Honolka, A. A. Khajetoorians, V. Sessi, T. O. Wehling, S. Stepanow, J.-L. Mi, B. B. Iversen, T. Schlenk, J. Wiebe, N. B. Brookes, A. I. Lichtenstein, P. Hofmann, K. Kern, and R. Wiesendanger. In-Plane Magnetic Anisotropy of Fe Atoms on $\text{Bi}_2\text{Se}_3(111)$ // *Phys. Rev. Lett.* – 2012 – Vol. 108 – P. 256811
- [50] D. West, Y. Y. Sun, S. B. Zhang, T. Zhang, X. Ma, P. Cheng, Y. Y. Zhang, X. Chen, J. F. Jia, and Q. K. Xue. Identification of magnetic dopants on the surfaces of topological insulators: Experiment and theory for Fe on $\text{Bi}_2\text{Te}_3(111)$ // *Phys. Rev. B* – 2012 – Vol. 85 – P. 081305(R)
- [51] M. Ye, S. V. Eremeev, K. Kuroda, E. E. Krasovskii, E. V. Chulkov, Y. Takeda, Y. Saitoh, K. Okamoto, S. Y. Zhu, K. Miyamoto, M. Arita, M. Nakatake, T. Okuda, Y. Ueda, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, and A. Kimura. Quasiparticle interference on the surface of Bi_2Se_3 induced by cobalt adatom in the absence of ferromagnetic ordering // *Phys. Rev. B* – 2012 -Vol. 85 – P. 205317
- [52] M. R. Scholz, J. Sánchez-Barriga, D. Marchenko, A. Varykhalov, A. Volykhov, L. V. Yashina, and O. Rader. Tolerance of Topological Surface States Towards Magnetic Moments: Fe on Bi_2Se_3 // *Phys. Rev. Lett.* – 2012 – Vol. 108 – P. 256810
- [53] M. Scholz, M. Sanchez-Barriga, D. Marchenko, A. Varykhalov, A. Volykhov, L. Yashina, and O. Rader, Intact Dirac cone of Bi_2Te_3 covered with a monolayer Fe, *Physica Status Solidi RRL* – 2013 – Vol. 7 - №(1-2) – P. 139
- [54] T. Valla, Z.-H. Pan, D. Gardner, Y. S. Lee, and S. Chu. Photoemission Spectroscopy of Magnetic and Nonmagnetic Impurities on the Surface of the Bi_2Se_3 Topological Insulator, *Phys. Rev. Lett.* – 2012 – Vol. 108 – P. 117601
- [55] I. Vobornik, G. Panaccione, J. Fujii, Z.-H. Zhu, F. Offi, B. Salles, F. Borgatti, P. Torelli, J. Rueff, D. Ceolin, A. Artioli, M. Unnikrishnan, G. Levy, M. Marangolo, M. Eddrief, D. Krizmancic, H. Ji, A. Damascelli, G. van der Laan, R. Egdell *et al.* Observation of distinct bulk and surface chemical environments in a topological insulator under magnetic doping // *J. Phys. Chem. C* – 2014 – Vol. 118 – P. 12333

-
- [56] A. Polyakov, H. L. Meyerheim, E. D. Crozier, R. A. Gordon, K. Mohseni, S. Roy, A. Ernst, M. G. Vergniory, X. Zubizarreta, M. M. Otrokov, E. V. Chulkov, and J. Kirschner. Surface alloying and iron selenide formation in Fe/Bi₂Se₃(0001) observed by x-ray absorption fine structure experiments // *Phys. Rev. B* – 2015 – Vol. 92 – P. 045423
- [57] J. Sánchez-Barriga, A. Varykhalov, G. Springholz, H. Steiner, R. Kirchschrager, G. Bauer, O. Caha, E. Schierle, E. Weschke, A. A. Ünal, S. Valencia, M. Dunst, J. Braun, H. Ebert, Minár, E. Golias, L. V. Yashina, A. Ney, V. Holý, and O. Rader. Nonmagnetic band gap at the Dirac point of the magnetic topological insulator (Bi_{1-x}Mn_x)₂Se₃, *Nat. Commun.* – 2016 – Vol. 7 – P. 10559
- [58] E. Golias, E. Weschke, T. Flanagan, E. Schierle, A. Richardella, E. D. L. Rienks, P. S. Mandal, A. Varykhalov, J. SánchezBarriga, F. Radu, N. Samarth, and O. Rader. Magnetization relaxation and search for the magnetic gap in bulk-insulating V-doped (Bi, Sb)₂Te₃ // *Appl. Phys. Lett.* – 2021 – Vol. 119 - P. 132404
- [59] L. Bainsla, K. G. Suresh, A. K. Nigam, M. M. Raja, B. S. D. Ch. S. Varaprasad, Y. K. Takahashi, and K. Hono. High spin polarization in CoFeMnGe equiatomic quaternary Heusler alloy // *J. Appl. Phys.* – 2014 – Vol. 116 – P. 203902
- [60] A. McNichol Boldin. Analysis of Spin Polarization in HalfMetallic Heusler Alloys // *Macalester J. Phys. Astron.* – 2015 – Vol.3 – P. 3
- [61] S. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P. Rice, B. Hughes, M. Samant, and See-Hun Yang. Giant tunnelling magnetoresistance at room temperature with MgO (100) tunnel barriers // *Nat. Mater.* – 2004 – Vol. 3 – P. 862
- [62] J. Fabian, A. Matos-Abiaguea, C. Ertlera, P. Stano, and I. Zuti. Semiconductor spintronics // *Acta Phys. Slovaca* – 2007 – Vol. 57 – P. 565
- [63] J. F. Gregg, R. P. Borges, E. Jouguelet, C. L. Dennis, I. Petej, S. M. Thompson, and K. Ounadjela. Spin injection efficiency in spin electronic devices // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2003 – Vol. 265 – P. 274
- [64] S. Pandharpure. Process development for integration of CoFe(B)/MgO-based magnetic tunnel junction (MTJ) device on silicon. MSc thesis // Rochester Institute of Technology - 2007 – Rochester.
- [65] A. Conca, J. Greser, T. Sebastian, S. Klingler, B. Obry, B. Leven, and B. Hillebrands. Low spin-wave damping in amorphous Co₄₀Fe₄₀B₂₀ thin films // *J. Appl. Phys.* – 2013 – Vol. 113 – P. 213909
- [66] S. Ikeda, J. Hayakawa, Y. M. Lee, T. Tanikawa, F. Matsukura, and H. Ohno. Tunnel magnetoresistance in MgO-barrier magnetic tunnel junctions with bcc-CoFe(B) and fcc-CoFe free layers // *J. Appl. Phys.* – 2006 – Vol. 99 – P. 08A907

-
- [67] G. Viaud and N. A. Pertsev. Dynamic converse magnetoelectric effect in ferromagnetic nanostructures with electric-field-dependent interfacial anisotropy // *Phys. Rev. B* – 2014 – Vol. 90 – P. 064429
- [68] S. Rizwan, G. Q. Yu, S. Zhang, Y. G. Zhao, and X. F. Han. Electric-field control of CoFeB/IrMn exchange bias system // *J. Appl. Phys.* – 2012 – Vol. 112 – P. 064120
- [69] Xu Zhang, Y. Zhang, and J. W. Cai. Large Perpendicular Exchange Bias in CoFeB/MgO Systems Pinned by a Bottom IrMn Layer via an Interfacial CoFe/Ta Composite Layer // *IEEE Trans. Magn.* – 2015 – Vol. 51 - P.4800604
- [70] M. Munakata, Shin-Ichi Aouki, and M. Yagi. B-concentration dependence on anisotropy field of CoFeB thin film for gigahertz frequency use // *IEEE Trans. Magn.* – 2005 – Vol. 41 – P. 3262-3264
- [71] V. Harnchana, A. T. Hindmarch, M. C. Sarahan, C. H. Marrows, A. P. Brown, and R. M. D. Brydson. Evidence for boron diffusion into sub-stoichiometric MgO (001) barriers in CoFeB/MgO - based magnetic tunnel junctions // *J. Appl. Phys.* – 2013 – Vol. 113 – P. 163502
- [72] S. Mukherjee, R. Knut, S. M. Mohseni *et al.* Role of boron diffusion in CoFeB/MgO magnetic tunnel junctions // *Phys. Rev. B* – 2015 – Vol. 91 – P. 085311
- [73] A. Verma, B. Ghosh, B. Awadhiya, and T. Kumar. Ab Initio Modeling of Effect of Boron and Phosphorus Doping in CoFe/MgO Magnetic Tunnel Junctions // *J. Low Power Electr.* – 2014 – Vol. 10 – P. 361
- [74] W. Butler. Tunneling magnetoresistance from a symmetry filtering effect // *Sci. Technol. Adv. Mater.* – 2008 – Vol. 9 – P. 014106
- [75] J. Y. Bae, W. C. Lim, H. J. Kim, T. D. Lee, K. W. Kim, and T. W. Kim. Compositional change of MgO barrier and interface in CoFeB/MgO/CoFeBCoFeB/MgO/CoFeB tunnel junction after annealing // *J. Appl. Phys.* – 2006 – Vol. 99 – P. 08T316
- [76] S. Yuasa, Y. Suzuki, T. Katayama, and K. Ando. Characterization of growth and crystallization processes in CoFeB/MgO/CoFeBCoFeB/MgO/CoFeB magnetic tunnel junction structure by reflective high-energy electron diffraction // *Appl. Phys. Lett.* – 2005 – Vol. 87 – P. 242503
- [77] Pichon B. P., Gerber O., Lefevre C., Florea I., Fleutot S., Baaziz W., Pauly M., Ohlmann M., Ulhaq C., Ersen O., Pierron-Bohnes V., Panissod P., Drillon M. and Begin-Colin S. Microstructural and Magnetic Investigations of Wüstite-Spinel Core-Shell Cubic-Shaped Nanoparticles // *Chem. Mater.* – 2011 – Vol. 23 – P. 2886–2900

-
- [78] Lee K. S., Anisur R. M., Kim K. W., Kim W. S., Park T. J., Kang E. J. and Lee I. S. Seed Size-Dependent Formation of Fe₃O₄/MnO Hybrid Nanocrystals: Selective, Magnetically Recyclable Catalyst Systems // Chem. Mater. – 2012 – Vol. 24 – P. 682–687
- [79] Berkowitz A. E., Rodriguez G. F., Hong J. I., An K., Hyeon T., Agarwal N., Smith D. J. and Fullerton E. E. Antiferromagnetic MnO nanoparticles with ferrimagnetic Mn₃O₄ shells: Doubly inverted core-shell system // Phys. Rev. B – 2008 – Vol. 77 – P. 024403
- [80] Catlow C. R. A., Fender B. and Muxworthy D. G. Defect interactions and order-disorder in transition metal oxides // J. Phys. Colloq. – 1977 – Vol. 38 – P. C7-67–C7-71
- [81] Brambilla A., Sessi P., Cantoni M., Duo L., Finazzi M. and Ciccacci F. Epitaxial growth and characterization of CoO/Fe(001) thin film layered structures // Thin Solid Films – 2008 – Vol. 516 – P. 7519–7524
- [82] Młynczak E., Gurgul J., Przewoźnik J., Wilgocka-Słezak D., Freindl K., Spiridis N. and Korecki J. Effect of interfacial iron oxidation on the exchange bias in CoO/Fe bilayers // Appl. Surf. Sci. – 2014 – Vol. 304 – P. 86–90
- [83] Młynczak E., Matlak B., Koziół-Rachwał A., Gurgul J., Spiridis N. and Korecki J. Fe/CoO(001) and Fe/CoO(111) bilayers: Effect of crystal orientation on the exchange bias // Phys. Rev. B – 2013 – Vol. 88 – P. 085442
- [84] Luches P., Benedetti S., di Bona A. and Valeri S. Magnetic couplings and exchange bias in Fe/NiO epitaxial layers // Phys. Rev. B – 2010 – Vol. 81 – P. 054431
- [85] Parkinson G. S. Iron oxide surfaces // Surf. Sci. Rep. – 2016 – Vol. 71 – P. 272–365
- [86] Tahir M. N., Herzberger J., Natalio F., Köhler O., Branscheid R., Mugnaioli E., Ksenofontov V., Panthofer M., Kolb U., Frey H. and Tremel W. Hierarchical Ni@Fe₂O₃ superparticles through epitaxial growth of γ -Fe₂O₃ nanorods on *in situ* formed Ni nanoplates // Nanoscale – 2016 – Vol. 8 – P. 9548–9555
- [87] Bezencenet O., Magnan H., Mocuta C., Fonda E., Stanescu S., Ohresser P., Belkhou R. and Barbier A. Multiscale investigation of the structure and morphology of the Co/Fe₂O₃(0001) interface // Phys. Rev. B 2010 – Vol. 81 – P. 085419
- [88] L.V. Lutsev. Dispersion relations and low relaxation of spin waves in thin magnetic films // Phys. Rev. B – 2012 – Vol. 85 – P. 214413
- [89] G. Dionne. High magnetization limits of spinel ferrite // J. Appl. Phys. - 1987 - Vol. 61 - №15 - P.3865-3867
- [90] М. Харинская. Микроволновые ферритовые материалы // Электроника: наука, техника, бизнес – 2000 - №1 - стр. 24-27

-
- [91] M. Bohra, S. Prasad. Narrow Ferromagnetic Resonance Linewidth Polycrystalline Zn-Ferrite Thin Films // IEEE Transactions on Magnetics – 2011 – Vol. 47 - №2 – P. 345 - 348
- [92] N. Pachauri. Fabrication and ferromagnetic resonance study of epitaxial spinel ferrite films for microwave device applications. PhD thesis // University of Alabama Libraries – 2014 - Tuscaloosa, Alabama, USA
- [93] M.Pardavi-Horvath. Microwave applications of soft ferrites // J. Magn. Mater. – 2000 – Vol. 215-216 - P. 171-183
- [94] G. Kumar *et al.* Mixed Mg–Mn ferrites for high frequency applications processed by citrate precursor technique // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2009 – Vol. 42 - №15 – P. 155001
- [95] K.Praveena, K. Sadhana. Ferromagnetic Properties of Zn substituted Spinel Ferrites for High Frequency Applications // Int. J. Scient. and Res. Publ. – 2015 – Vol. 5 - № 4 – P. 1-21
- [96] R. Valenzuela. Novel applications of the ferrites // Phys. Res. Int. – 2012 – Vol. 2012 – P. 591839 1-10
- [97] S. Yamamoto, H. Kuniki, H. Kurisu, M. Matsuura and P. Jang P. Post-annealing effect of YIG ferrite thin-films epitaxially grown by reactive sputtering // Phys. Status Solidi (a) – 2004 – Vol. 201 – P. 1810-1814
- [98] A.I. Stognij, L.V. Lutsev, V.E. Bursian, and N.N. Novitskii. Growth and spin-wave properties of thin $Y_3Fe_5O_{12}$ films on Si substrates // J. Appl. Phys. 2015 – Vol. 118 – P. 023905
- [99] A. Stognij, L. Lutsev, N. Novitskii *et al.* Synthesis, magnetic properties and spin-wave propagation in thin $Y_3Fe_5O_{12}$ films sputtered on GaN-based substrates // J. Phys. D: Appl. Phys. 2015 – Vol. 48 – P. 485002
- [100] M.C. Onbasli, A. Kehlberger, D.H. Kim *et al.* Pulsed laser deposition of epitaxial yttrium iron garnet films with low Gilbert damping and bulk-like magnetization // APL Mater. – 2014 – Vol. 2 – P. 106102
- [101] L.V. Lutsev, A. M. Korovin, V.E. Bursian, S.V. Gastev, V.V. Fedorov, S.M. Sutturin, and N.S. Sokolov. Low-relaxation spin waves in laser-molecular-beam epitaxy grown nanosized yttrium iron garnet films // Appl. Phys. Lett. 2016 – Vol. 108 – P. 182402
- [102] X. Ma, D. Mazumdar, G. Kim, H. Sato, N. Z. Bao, and A. Gupta. A robust approach for the growth of epitaxial spinel ferrite films // J. Appl. Phys. – 2010 – Vol. 108 – P. 063917
- [103] R. F. C. Farrow, P. W. Sullivan, G. M. Williams, G. R. Jones and D. C. Cameron. MBE-grown fluoride films: A new class of epitaxial dielectrics // J. Vac. Sci. Technol. – 1981 – Vol. 19 - № 3 - P. 415

-
- [104] L.J.Schowalter, R.W.Fathauer. Growth and characterization of single crystal insulators on silicon // CRC Crit. Rev. in Solid State and Mater.Sci. – 1989 – Vol. 15 - №4 – P. 367-421
- [105] А.А.Величко, С.К.Ноак. Структура и свойства эпитаксиальных пленок фторидов, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии // Обзоры по электронной технике, М.-ЦНИИ “Электроника”– 1988 - Серия 3.- Вып. 7
- [106] Б.В.Синицин, Т.В.Уварова. Фториды щелочноземельных элементов (Обзор литературы) // М. ГИРЕДМЕТ -1973 - № 51.
- [107] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела // М. Наука -1978 - стр. 543
- [108] S. Hufner. Optical spectroscopy of magnetic insulators // J. de Physique – 1971 – Vol. 32 – P. 710
- [109] R. Greene, D. Sell, R. Feigelson, G. Imbusch, H. Guggenheim. Impurity-Induced Optical Fluorescence in MnF_2 // Phys.Rev. – 1968 – Vol. 171 – P. 600
- [110] Л. Литягина, С. Кабалкина, Л. Верещагин. Условия образования и существования фазы MnF_2 со структурой $\alpha-PbO_2$ // ЖЭТФ – 1972 – Том 62 - №2 – Стр. 669
- [111] С. Кабалкина, Л. Верещагин, Л. Литягина. Фазовые переходы в MnF_2 , CoF_2 , NiF_2 и ZnF_2 при высоком давлении (до 160 кбар) // ФТТ – 1969 – Том 11 - Стр. 1040.
- [112] С. Кабалкина, С. Попова. Фазовый переход во фторидах цинка и марганца при высоких давлениях и температурах // Доклады Академии Наук СССР – 1963 - Том. 153 - №6 - Стр. 1310-1312.
- [113] N. Miura, T. Ishikawa, T. Sasaki, T. Oka, H. Ohata, H. Matsumoto and R. Nakano. Several Blue-Emitting Thin-Film Electroluminescent Devices // Jpn. J. Appl. Phys. – 1992 - Vol. 31 - Pt. 2 - № 1A/B - L46
- [114] N.S.Sokolov, N.L.Yakovlev, J.Almeida. Photoluminescence of Eu^{2+} and Sm^{2+} ions in CaF_2 pseudomorphic layers grown by MBE on Si (111) // Solid State Commun. – 1990 – Vol. 76 – P. 883-885
- [115] N. Yamashita, T. Sumi, K. Nakamura, S. Asano. Photoluminescence Properties of $ZnF_2:Mn^{2+}$, $(Zn, Mn)F_2$ and MnF_2 // J. Phys. Soc. Jpn. – 1991 - Vol. 60 - №3 - P. 1105-1114
- [116] T. Senda, Y.-J. Cho, T. Hirakawa, H. Okamoto, H. Takakura, Y. Hamakawa. Development of Full-Color Display Combined with Ultraviolet-Electroluminescence/Photoluminescence Multilayered Thin Films // Jpn. J. Appl. Phys. – 2000 – Vol. 39 - P. 4716
- [117] R. McFarlane, M. Lui and D. Yap. Rare earth doped fluoride waveguides fabricated using molecular beam epitaxy // IEEE J. of Sel. Top. in Q. Electr. – 1995 – Vol. 1- P. 82-91
- [118] M. Lui, R. McFarlane, D. Yap and D. Lederman. Upconversion luminescence of Er-doped ZnF_2 channel waveguides grown by MBE // Electr. Lett. – 1993 – Vol. 29 - №2 – P. 172-173

-
- [119] C. Ramos, M. Caceres, D. Lederman. X-ray scattering in disordered superlattices: Theory and application to $\text{FeF}_2/\text{ZnF}_2$ superlattices // *Phys. Rev. B* – 1996 – Vol. 53 – P. 7890
- [120] J. Nogues, I. Schuller. Exchange bias // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1999 – Vol. 192 – P. 203-232
- [121] C. Leighton, J. Nogues, B. Jonsson-Akerman, I. Schuller. Coercivity Enhancement in Exchange Biased Systems Driven by Interfacial Magnetic Frustration // *Phys. Rev. Lett.* – 2000 – Vol. 84 – P. 3466
- [122] M. Shojiya, S. Takahashi, M. Teramoto, A. Konishi, Y. Kawamoto. Preparation of amorphous fluoride films by electron cyclotron resonance plasma-enhanced chemical vapor deposition // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2001 – Vol. 284 – P. 153-159
- [123] S. M. Sutorin, A. M. Korovin, V. V. Fedorov, G. A. Valkovsky, M. Tabuchi, and N. S. Sokolov. An advanced three-dimensional RHEED mapping approach to the diffraction study of $\text{Co}/\text{MnF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}(001)$ epitaxial heterostructures // *J. Appl. Crystallogr.* – 2016 – Vol. 49 – P. 1532
- [124] R.W. Damon, J.R.Eshbach. Magnetostatic modes of a ferromagnet slab // *J. Phys. Chem. Solids* – 1961 – Vol. 19 – P. 308-320
- [125] E.Stavitski, F.M.F de Groot. The CTM4XAS program for EELS and XAS spectral shape analysis of transition metal L edges // *Micron.* – 2010 – Vol. 41 – P. 687–694
- [126] Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals // *Phys. Rev. B* – 1993 – Vol. 48 – P. 13115
- [127] Kresse G., Furthmuller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set // *Comput. Mater. Sci.* – 1996 – Vol. 6 – P. 15-50
- [128] Kresse G., Joubert J. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // *Phys. Rev. B* – 1999 – Vol. 59 – P. 1758
- [129] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* – 1996 – Vol. 77 – P. 3865
- [130] M. Z. Hasan and C. L. Kane. Colloquium: Topological insulators // *Rev. Mod. Phys.* – 2010 – Vol. 82 – P. 3045
- [131] Y. Xu, I. Miotkowski, C. Liu, J. Tian, H. Nam, N. Alidoust, J. Hu, C.-K. Shih, M. Z. Hasan, and Y. P. Chen. Observation of topological surface state quantum Hall effect in an intrinsic three-dimensional topological insulator // *Nat. Phys.* – 2014 – Vol. 10 – P. 956
- [132] A. Sulaev, M. Zeng, S.-Q. Shen, S. K. Cho, W. G. Zhu, Y. P.Feng, S. V. Eremeev, Y. Kawazoe, L. Shen, and L. Wang, Electrically tunable in-plane anisotropic magnetoresistance in topological insulator BiSbTeSe_2 nanodevices, *Nano Lett.* **15**,2061 (2015).

-
- [133] M. F. Islam, C. M. Canali, A. Pertsova, A. Balatsky, S. K. Mahatha, C. Carbone, A. Barla, K. A. Kokh, O. E. Tereshchenko, E. Jimenez, N. B. Brookes, P. Gargiani, M. Valvidares, S. Schatz, T. R. F. Peixoto, H. Bentmann, F. Reinert, J. Jung, T. Bathon, K. Fauth, M. Bode and P. Sessi. Systematics of electronic and magnetic properties in the transition metal doped Sb_2Te_3 quantum anomalous Hall platform // *Phys. Rev. B* – 2018 – Vol. 97 – P. 155429
- [134] Y. Tokura, K. Yasuda, and A. Tsukazaki. Magnetic topological insulators // *Nat. Rev. Phys.* – 2019 – Vol. 1 – P. 126
- [135] R. P. Gupta, O. D. Iyore, K. Xiong, J. B. White, K. Cho, H. N. Alshareef, and B. E. Gnade. Interface characterization of cobalt contacts on bismuth selenium telluride for thermoelectric devices // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 2009 – Vol. 12 - H395
- [136] R. R. Biswas and A. V. Balatsky. Impurity-induced states on the surface of three-dimensional topological insulators // *Phys. Rev. B* - 2010 – Vol. 81 – P. 233405
- [137] A. M. Black-Schaffer and A. V. Balatsky. Subsurface impurities and vacancies in a three-dimensional topological insulator // *Phys. Rev. B* – 2012 – Vol. 86 – P. 115433
- [138] L. Miao, Y. Xu, W. Zhang, D. Older, S. A. Breitweiser, E. Kotta, H. He, T. Suzuki, J. D. Denlinger, R. R. Biswas, J. G. Checkelsky, W. Wu, and L. A. Wray. Observation of a topological insulator Dirac cone reshaped by nonmagnetic impurity resonance // *NJP Quantum Mater.* – 2018 – Vol. 3 – P. 29
- [139] T. R. F. Peixoto, H. Bentmann, P. Rüßmann, A.-V. Tcakaev, M. Winnerlein, S. Schreyeck, S. Schatz, R. C. Vidal, F. Stier, V. Zabolotnyy, R. J. Green, C. H. Min, C. I. Fornari, H. Maaß, H. B. Vasili, P. Gargiani, M. Valvidares, A. Barla, J. Buck, M. Hoesch *et al.* Non-local effect of impurity states on the exchange coupling mechanism in magnetic topological insulators // *HJP Quantum Mater.* – 2020 – Vol. 5 – P. 87
- [140] R. Shi, X. Liu, Y. Shi, R. Ma, B. Jia, H. Zhang, and G. Qui. Selective synthesis and magnetic properties of uniform CoTe and CoTe_2 nanotubes // *J. Mater. Chem.* – 2010 – Vol. 20 – P. 7634
- [141] K. Persson, Materials Data on CoTe_2 (SG:58) by Materials Project (2016) // <https://materialsproject.org/materials/mp-9945/> , DOI: 10.17188/1317003
- [142] K. Persson, Materials Data on CoSe_2 (SG:58) by Materials Project (2015) // <https://materialsproject.org/materials/mp-20862/> , DOI: 10.17188/1196058
- [143] D. O'Hara, T. Zhu, A. Trout, A. Ahmed, Y. Luo, C. Lee, M. Brenner, S. Rajah, J. Gupta, D. McComb, and R. Kawakami. Room temperature intrinsic ferromagnetism in epitaxial manganese selenide films in the monolayer limit // *Nano Lett.* – 2018 – Vol. 18 – P. 3125

-
- [144] L. A. Walsh, C. M. Smyth *et al.* Interface Chemistry of Contact Metals and Ferromagnets on the Topological Insulator Bi_2Se_3 // *J. Phys. Chem. C* – 2017 – Vol. 121 – P. 23551-23563
- [145] Y. Tanaka, Z. Ren, T. Sato *et al.* Experimental realization of a topological crystalline insulator in SnTe // *Nature Physics*. – 2012 – Vol. 8 – № 11 – P. 800-803
- [146] J. Wang, J. Liu, Y. Xu *et al.* Structural stability and topological surface states of the SnTe (111) surface // *Phys. Rev. B* – 2014 – Vol. 89 – № 12 – P. 1-6
- [147] C. Yan, J. Liu, Y. Zang *et al.* Experimental observation of dirac-like surface states and topological phase transition in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ (111) films // *Phys. Rev. Lett.* – 2018 – Vol. 112 – № 18 – P. 1-5
- [148] He M., Sun H. and He Q. L. Topological insulator: Spintronics and quantum computations // *Front. Phys.* – 2019 – Vol. 14 – P. 43401
- [149] Y. Tanaka, T. Shoman, K. Nakayama *et al.* Two types of Dirac-cone surface states on the (111) surface of the topological crystalline insulator SnTe // *Phys. Rev. B* – 2013 – Vol. 88 – № 23 – P. 1-6
- [150] S. Safaei, P. Kacman, R. Buczko. The topological-crystalline-insulator $(\text{Pb}, \text{Sn})\text{Te}$ - surface states and their spin-polarisation // *Phys. Rev. B* – 2013 – Vol. 88 – № 4 – P. 1-8.
- [151] Y. Tanaka, T. Sato, K. Nakayama *et al.* Tunability of the k-space location of the Dirac cones in the topological crystalline insulator $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ // *Phys. Rev. B* – 2013 – Vol. 87 – № 15 – P. 1-5
- [152] Akimov A., Belenchuk A., Klimov A., Kachanova M., Neizvestny I., Suprun S., Shapoval O., Sherstyakova V. and Shumsky V. Thin-film $\text{PbSnTe}:\text{In}/\text{BaF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}$ structures for monolithic matrix photodetectors operating in the far infrared range // *Tech. Phys. Lett.* – 2009 – Vol. 35 – P. 524-527
- [153] Springholz G. Molecular beam epitaxy of IV-VI semiconductors: multilayers, quantum dots and device applications // *Molecular beam epitaxy, Austria: Elsevier* – 2013 - Chapter 13 – P. 263-310
- [154] Boschetti C., Bandeira I., Closs H., Ueta A., Rappl P., Motisuke P. and Abramof E. Molecular beam epitaxial growth of PbTe and PbSnTe on $\text{Si}(100)$ substrates for heterojunction infrared detectors // *Infr. Phys. And Techn.* – 2001 – Vol. 42 - P. 91-99
- [155] Walsh L. A. and Hinkle C. L. Van der Waals epitaxy: 2D materials and topological insulators // *Appl. Mater. Today* – 2017 – Vol. 9 – P. 504-515
- [156] Chen-Hui Y. *et al.* Growth of topological crystalline insulator SnTe thin films on $\text{Si}(111)$ substrate by molecular beam epitaxy // *Surf. Sci.* – 2014 – Vol. 621 – P. 104-108
- [157] Lucas C., Loretto D. and Wong G. Epitaxial growth mechanisms and structure of $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ // *Phys. Rev. B* – 1994 – Vol. 50 – P. 14340
- [158] Illarionov Y., Banshchikov A., Polyushkin D., Watcher S., Knobloch T., Thesberg M., Mennel L.,

-
- Paur M., Stoger-Pollach M., Steiger-Thirsfeld A., Vexler M., Walzl M., Sokolov N., Mueller T. and Grasser T. Ultrathin calcium fluoride insulators for two-dimensional field-effect transistors // *Nat. Electr.* – 2019 – Vol. 2 – P. 230-235
- [159] P. Sessi, R.R. Biswas, T. Bathon, O. Storz, S. Wilfert, A. Barla, K.A. Kokh, O. E. Tereshchenko, K. Fauth, M. Bode, A.V. Balatsky. Dual nature of magnetic dopants and competing trends in topological insulators // *Nat. Commun.* – 2016 – Vol. 7 – P. 12027
- [160] R. Ramaswamy, J. M. Lee, K. Cai, H. Yang. Recent advances in spin-orbit torques: moving towards device applications // *Appl. Phys. Rev.* – 2018 – Vol. 5 – P. 031107
- [161] M.G. Vergniory, T.V. Menshchikova, S.V. Eremeev, E.V. Chulkov, Ab initio study of 2DEG at the surface of topological insulator Bi_2Te_3 // *JETP Lett.* – 2012 – Vol. 95 – P. 213–218
- [162] A. Ishida, H. Fujiyasu, M. Aoki. Sn diffusion effects on x-ray diffraction patterns of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}-\text{PbSe}_y\text{Te}_{1-y}$ superlattices // *J. Appl. Phys.* – 1985 – Vol. 58 – P. 797–801
- [163] H. Ch. Koo, H. Yi, J.-B. Ko, J. Chang, S.-H. Han, D. Jung, S.-G. Huh, and J. Eom. Electrical spin injection and detection in an InAs quantum well // *Appl. Phys. Lett.* – 2007 – Vol. 90 – P. 022101
- [164] J. Tian, I. Childres, H. Cao *et al.* Topological insulator based spin valve devices: evidence for spin polarized transport of spin- momentum-locked topological surface states // *Solid state commun.* – 2009 – Vol. 585 – P. 1-10
- [165] Hoyer A. Spin and Charge transport in Dirac Materials // A. Hoyer –2016 - Lausanne.
- [166] G. M. Stephen, A. T. Hanbicki, T. Schumann, *et al.* Room-Temperature Spin Transport in Cd_3As_2 // *ACS Nano.* – 2021. – Vol. 15. – № 3. – P. 5459-5466.
- [167] M. Sohail, R. Uhrberg. Umklapp induced surface band structure of $\text{Ag}/\text{Ge}(111)6 \times 6$ // *Surf. Sci.* – 2015 – Vol. 635 – P. 55-60
- [168] J. Nogami, *et al.* $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \rightarrow 6 \times 6$ phase transition on the $\text{Au}/\text{Si}(111)$ surface // *Phys. Rev. Lett.* - 1990 – Vol. 65 – P. 1611
- [169] N. Sokolov, *et al.* Cobalt epitaxial nanoparticles on $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$: Growth process, morphology, crystal structure, and magnetic properties // *Phys. Rev. B* – 2013 – Vol. 87 – P. 125407
- [170] J. Stohr. Exploring the microscopic origin of magnetic anisotropies with X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) spectroscopy // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1999 – Vol. 200 – P. 470-497
- [171] H. Park, T. Koo, T. H. Jang and J. Kang. Effects of cation site disorder on the magnetic properties of the chain compounds Ca_3CoXO_6 ($X = \text{Co}, \text{Rh}$) // *J. Korean Phys. Soc.* – 2015 – Vol. 66 – P. 1541-1548

-
- [172] R. Desautels, C. Shueh, K. Lin, J. Freeland and J. van Lierop. Interface driven magnetic interactions in nanostructured thin films of iron nanocrystallites embedded in a copper matrix // *J. Appl. Phys.* – 2015 – Vol. 117 – P. 17A723
- [173] S. Assa Aravindh, S. Mathi Jaya, M. Valsakumar and C. Sundar. Compositional variation of magnetic moment, magnetic anisotropy energy and coercivity in $\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Co/Ni}$) nanowires: an ab initio study // *Appl. Nanosci.* – 2012 Vol. 2 – P. 409-415
- [174] C. Wagner, W. Riggs, L. Davis and J. Moulder. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* // Perkin-Elmer, 1st ed. - 1979 - Eden Prairie, MN.
- [175] Yamada S. Quantum transport analysis and narrow-gap heterojunction growth for Rashba-type spintronics devices // *Sci. and Techn. of Adv. Mater.* – 2005 – Vol. 6 – P. 406-410
- [176] Rashba E. I. Properties of semiconductors with an extremum loop. I. Cyclotron and combinational resonance in a magnetic field perpendicular to the plane of the loop // *Sov. Phys. Solid State* – 1960 – Vol. 2 – P. 1109-1122
- [177] Sinova J. *et al.* Universal Intrinsic Spin Hall Effect // *Phys. Rev. Lett.* – 2004 – Vol. 92 – P. 126603
- [178] Ganichev S. D. *et al.* Spin-galvanic effect // *Nature* – 2002 – Vol. 417 – P. 153-156
- [179] H. Maaß, H. Bentmann, C. Seibel *et al.* // Spin-texture inversion in the giant Rashba semiconductor BiTeI // *Nature Commun.* – 2016 – Vol. 7 – P. 11621
- [180] A. Kuibarov, A. Fedorov, V. Bezguba, H. Berger, A. Yaresko, V. Voroshnin, A. Kordyuk, P. Baumgärtel, B. Büchner, and S. Borisenko. Isolated fourfold fermion in BiTeI // *Phys. Rev. B* – 2022 – Vol. 105 – P. 235112
- [181] Bahramy M. S., Arita R. and Nagaosa N. Origin of giant bulk Rashba splitting: Application to BiTeI // *Phys. Rev. B* – 2011 – Vol. 84 – P. 041202(R)
- [182] Bahramy M. S., Yang B.-J., Arita R. and Nagaosa N. Emergence of non-centrosymmetric topological insulating phase in BiTeI under pressure // *Nature Commun.* – 2011 – Vol. 3 – P. 679
- [183] Ereemeev S. V., Nechaev I. A. and Chulkov E. V. Two- and three-dimensional topological phases in BiTeX compounds // *Phys. Rev. B* – 2017 – Vol. 96 – P. 155309
- [184] Chen Y. L., Kanou M., Liu K. *et al.* Discovery of a single topological Dirac fermion in the strong inversion asymmetric compound BiTeCl // *Nature Phys.* – 2013 – Vol. 9 – P. 704-708
- [185] Fiedler S., Bathon T., Ereemeev S. *et al.* Termination-dependent surface properties in the giant-Rashba semiconductors BiTeX ($\text{X}=\text{Cl, Br, I}$) // *Phys. Rev. B* – 2015 – Vol. 92 – P. 235430
- [186] Ereemeev S. V., Tsirkin S., Nechaev I. *et al.* New generation of two-dimensional spintronic systems realized by coupling of Rashba and Dirac fermions // *Scient. Rep.-2015* – Vol. 5 – P. 12819

-
- [187] Fiedler S., El-Kareh L., Ereemeev S. *et al.* Defect and structural imperfection effects on the electronic properties of BiTeI surfaces // *New J. Phys.* – 2014 – Vol. 16 – P. 075013
- [188] Shevelkov A. V., Dikarev E. V. *et al.* Crystal Structures of Bismuth Tellurohalides BiTeX (X = Cl, Br, I) from X-Ray Powder Diffraction Data // *J. Solid State Chem.* – 1995 – Vol. 114 – P. 379-384
- [189] Petasch U., Hennig C., Oppermann H. Untersuchungen zum quasibinaren system Bi₂Te₃/BiCl₃ // *Z. Naturforsch.* – 1999 – Vol. 54b – P.234-238
- [190] Crepaldi A., Moreschini I., Autes G. *et al.* Giant Ambipolar Rashba Effect in the Semiconductor BiTeI // *Phys. Rev. Lett.* – 2012 – Vol. 109 – P. 096803
- [191] Koshaka Y., Kanou M. *et al.* Imaging ambipolar two-dimensional carriers induced by the spontaneous electric polarization of a polar semiconductor BiTeI // *Phys. Rev. B* – 2015 – Vol. 91 – P. 245312
- [192] Scholz M. R., Sanchez-Barriga J., Braun J. *et al.* Reversal of the Circular Dichroism in Angle-Resolved Photoemission from Bi₂Te₃ // *Phys. Rev. Lett.* – 2013 – Vol. 110 – P. 216801
- [193] Herdt A., Plucinski L., Bihlmayer G. *et al.* Spin-polarization limit in Bi₂Te₃ Dirac cone studied by angle- and spin-resolved photoemission experiments and ab initio calculations // *Phys. Rev. B* – 2013 – Vol. 87 – P. 035127
- [194] Wang Y. H., Hsieh D., Pilon D. *et al.* Observation of a Warped Helical Spin Texture in Bi₂Se₃ from Circular Dichroism Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy // *Phys. Rev. Lett.* – 2011 – Vol. 107 – P. 207602
- [195] H. S. Craft, J. F. Ihlefeld *et al.* MgO epitaxy on GaN (0002) surfaces by molecular beam epitaxy // *Appl. Phys. Lett.* – 2006 – Vol. 88 – P. 212906
- [196] T. Takeuchi, K. Tsunekava, Young-suk Choi, Y. Nagamine, D. D. Djayaprawira, A. Gensek, Y. Hoshi, and Y. Kitamoto. Crystallization of Amorphous CoFeB Ferromagnetic Layers in CoFeB/MgO/CoFeB Magnetic Tunnel Junctions // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2007 – Vol. 46 - L623
- [197] K. H. J. Buschow, P. G. van Engen, and R. Jongebreur. Magneto-optical properties of metallic ferromagnetic materials // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1983 – Vol. 38 – P. 1
- [198] I. Khan and J. Hong. Magnetic anisotropy of C and N doped bulk FeCo alloy: A first principles study // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2015 – Vol. 388 – P. 101
- [199] D. M. Forrester, F. V. Kusmartsev, and E. Kovács. Designing magnetic superlattices that are composed of single domain nanomagnets // *Beilstein J. Nanotechnol.* – 2014 – Vol. 5 – P. 956
- [200] Xuan-Zhang Wang, Quan Liu, Shu-Chang Wang, and Yan Zhao. Magnetic properties of antiferromagnetic superlattices // *J. Phys.: Condens. Matter* – 1993 – Vol. 5 – P. 3443

-
- [201] M. Losego. Interfacing Epitaxial Oxides to Gallium Nitride. Ph.D. Thesis // Raleigh - 2008 - North Carolina, USA.
- [202] X. Liu, W. Zhang, M. J. Carter, and G. Xiao. Ferromagnetic resonance and damping properties of CoFeB thin films as free layers in MgO-based magnetic tunnel junctions // J. Appl. Phys. – 2011 – Vol. 110 – P. 033910
- [203] G. V. Swamy, R. K. Rakshit, R. P. Pant, and G. A. Basheed. Origin of “in-plane” and “out-of-plane” magnetic anisotropies in as-deposited and annealed CoFeB ferromagnetic thin films // J. Appl. Phys. – 2015 - Vol. 117 – P. 17A312
- [204] S. Iihama, S. Mizukami, H. Naganuma, M. Oogane, Y. Ando, and T. Miyazaki. Gilbert damping constants of Ta/CoFeB/MgO(Ta) thin films measured by optical detection of precessional magnetization dynamics // Phys. Rev. B – 2014 – Vol. 89 – P. 174416
- [205] C. J. Gutierrez, G. A. Prinz, J. J. Krebs, M. E. Filihkowski, V. G. Harris, and W. T. Elam. Magnetic and structural studies of epitaxial (001) Fe and (001) $\text{Fe}_x\text{Co}_{(1-x)}$ alloy film structures // J. Magn. Magn. Mater. – 1993 – Vol. 126 – P. 232
- [206] Z. Miao-Ling, J. Ye, R. Liu, Sh. Mi, Y. Xie, Hao-ling Liu, C. Van Haesendonck, and Zi-Yu Chen. Study of magnetization reversal and anisotropy of single crystalline ultrathin Fe/MgO (001) film by magneto-optic Kerr effect // Chin. Phys. B – 2016 – Vol. 25 – P. 047503
- [207] V. B. Naik, H. Meng, and R. Sbiaa. Thick CoFeB with perpendicular magnetic anisotropy in CoFeB-MgO based magnetic tunnel junction // AIP Adv. – 2012 – Vol. 2 – P. 042182
- [208] B. Heinrich and J. F. Cochran. Ultrathin metallic magnetic films: Magnetic anisotropies and exchange interactions // Adv. Phys. – 1993 – Vol. 42 – P. 523- 639
- [209] A. A. Rzhevsky, B. B. Krichevtsov, D. E. Bürgler, and C. M. Schneider. Magnetization dynamics induced by ultrashort optical pulses in Fe/Cr thin films // Phys. Rev. B – 2007 - Vol. 75 – P. 224434
- [210] Sokolov N. S., Fedorov V. V., Korovin A. M., Suturin S. M., Baranov D. A., Gastev S. V., Krichevtsov B. B., Maksimova K. Y., Grunin A. I., Bursian V. E., Lutsev L. V. and Tabuchi M. Thin yttrium iron garnet films grown by pulsed laser deposition: Crystal structure, static, and dynamic magnetic properties // J. Appl. Phys. – 2016 – Vol. 119 – P. 023903
- [211] Suturin S., Korovin A., Gastev S., Volkov M., Tabuchi M. and Sokolov N. Tunable polymorphism of epitaxial iron oxides in the four-in-one ferroic-on-GaN system with magnetically ordered α -, γ -, ϵ - Fe_2O_3 and Fe_3O_4 layers // ArXiv, 1712.05632 (2017)
- [212] Voogt F. C., Hibma T., Zhang G. L., Hoefman M. and Niesen L. Growth and characterization of non-stoichiometric magnetite $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ thin films // Surf. Sci. – 1995 – Vol. 331–333 – P. 1508–1514

-
- [213] Suturin S. M., Fedorov V. V., Korovin A. M., Valkovskiy G. A., Konnikov S. G., Tabuchi M. and Sokolov N. S. A look inside epitaxial cobalt-on-fluorite nanoparticles with three-dimensional reciprocal space mapping using GIXD, RHEED and GISAXS // *J. Appl. Cryst.* – 2013 – Vol. 46 – P. 874–881
- [214] Regan T. J., Ohldag H., Stamm C., Nolting F., Luning J., Stohr J. and White R. L. Chemical effects at metal/oxide interfaces studied by x-ray-absorption spectroscopy // *Phys. Rev. B* – 2001 – Vol. 64 – P. 214422
- [215] Hibberd A. M., Doan H. Q., Glass E. N., de Groot F. M. F., Hill C. L. and Cuk T. Co Polyoxometalates and a Co_3O_4 Thin Film Investigated by L-Edge X-ray Absorption Spectroscopy // *J. Phys. Chem. C* – 2015 – Vol. 119 – P. 4173–4179
- [216] Kuepper K., Balasz I., Hesse H., Winiarski A., Prince K. C., Matteucci M., Wett D., Szargan R., Burzo E. and Neumann M. Electronic and magnetic properties of highly ordered $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ // *Phys. Status Solidi A* – 2004 – Vol. 201 – P. 3252–3256
- [217] Preda I., Abbate M., Gutierrez A., Palacin S., Vollmer A. and Soriano L. Study of the growth of NiO on highly oriented pyrolytic graphite by X-ray absorption spectroscopy // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* – 2007 – Vol. 156–158 – P. 111–114
- [218] E. Popova and N.E. Keller. Structure and magnetic properties of yttrium–iron–garnet thin films prepared by laser deposition // *J. Appl. Phys.* – 2001 – Vol. 90 - P. 1422
- [219] В. В. Рандошкин, А. Я. Червоненкис. Прикладная магнитооптика // М. Энергоатомиздат - 1990 - 320 с.
- [220] B. A. Kalinikos, A. V. Ustinov, and S. A. Baruzdin. Spin-Wave Devices and Echo-Processors // Moscow, Radiotekhnika – 2013 - pp. 36, 118 [in Russian]
- [221] T. Liu, H. Chang, V. Vlaminck *et al.* Ferromagnetic resonance of sputtered yttrium iron garnet nanometer films // *J. Appl. Phys.* – 2014 – Vol. 115 – P. 17A501
- [222] N. Li, S. Schafer, R. Datta, T. Mewes, T.M. Klein, A. Gupta. Microstructural and ferromagnetic resonance properties of epitaxial nickel ferrite films grown by chemical vapor deposition // *Appl. Phys. Lett.* – 2012 – Vol. 101 – P. 132409
- [223] H. Song, S. Mulley, N. Coussens, P. Dhagat, A. Jander, A. Yokochi. Effect of packing fraction on ferromagnetic resonance in NiFe_2O_4 nanocomposites // *J. Appl. Phys.* – 2012 – Vol. 111 - P. 07E348
- [224] U. Luders, A. Barthelemy, M. Bibes, K. Bouzehouane, S. Fusil, E. Jacquet, J. Contour, J. Bobo, J. Fontcuberta, A. Fert. NiFe_2O_4 : A Versatile Spinel Material Brings New Opportunities for Spintronics // *Adv. Mater.* – 2006 – Vol. 18 – P. 1733

-
- [225] S. Seifikar, B. Calandro, E. Deeb, E. Sacht, J. Yang, J. Maria, N. Bassiri-Gharb, J. Schwartz. Structural and magnetic properties of biaxially textured NiFe₂O₄ thin films grown on c-plane sapphire // J. Appl. Phys. – 2012 – Vol. 112 – P. 123910
- [226] C.N. Chinnasamy, S.D. Yoon, A. Yang, A. Baraskar, C. Vittoria, V.G. Harris. Effect of growth temperature on the magnetic, microwave, and cation inversion properties on NiFe₂O₄ thin films deposited by pulsed laser ablation deposition // J. Appl. Phys. – 2007 – Vol. 101 – P. 09M517
- [227] J. Shan, A.V. Singh, L. Liang, L.J. Cornelissen, Z. Galazka, A. Gupta, B.J. van Wees, T. Kuschel. Enhanced magnon spin transport in NiFe₂O₄ thin films on a latticematched substrate // Appl. Phys. Lett. – 2018 – Vol. 113 – P. 162403
- [228] Suzuki Y. Epitaxial Spinel Ferrite Thin Films // Annu. Rev. Mater. – 2001 - Vol. 31 - P. 65–89
- [229] Harris V. G., Geiler A., Chen Y., Yoon S. D., Wu M. *et al.* Recent advances in processing and applications of microwave ferrites // J. Magn. Mater. – 2009 - Vol. 321 – P. 2035–2047
- [230] Moussy J.-B. From epitaxial growth of ferrite thin films to spin-polarized tunneling // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2013 - Vol. 46 – P. 143001
- [231] Datta R., Kanuri S., Karthik S. V., Mazumdar D., Ma J., Gupta A. (2010). Formation of antiphase domains in NiFe₂O₄ thin films deposited on different substrates // Appl. Phys. Lett. – 2010 - Vol. 97 – P. 071907
- [232] Rigato F., Estradé S., Arbiol J. *et al.* Strain-induced stabilization of new magnetic spinel structures in epitaxial oxide heterostructures // Mat. Sci. and Engineering B: Solid-State Mater. for Adv. Techn. - 2007 - Vol. 144 – P. 43–48
- [233] M. C. Richter, J.-M. Mariot, O. Heckmann *et al.* NiFe₂O₄ and Fe₃O₄ studied by XMCD and resonant photoemission // The Eur. Phys. J. Spec. Topics – 2009 – Vol. 169 – P. 175-180
- [234] C. Klewe, M. Meinert *et al.* Physical characteristics and cation distribution of NiFe₂O₄ thin films with high resistivity prepared by reactive co-sputtering // J. Appl. Phys. – 2014 – Vol. 115 – P. 123903
- [235] V. K. Verma, V. R. Singh, K. Ishigami *et al.* Origin of enhanced magnetoelectric coupling in NiFe₂O₄/BaTiO₃ multilayers studied by x-ray magnetic circular dichroism // Phys. Rev. B – 2014 – Vol. 89 – P. 115128
- [236] R. Patrick, G. van der Laan *et al.* Cation site occupancy in spinel ferrites studied by X-ray magnetic circular dichroism: developing a method for mineralogist // Eur. J. Mineral. – 2002 – Vol. 14 – P. 1095–1102

-
- [237] M. Hoppe. Magnetic, structural, and electronic properties of NiFe₂O₄ ultrathin films // Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Schlüsseltechnologien/Key Technologies, Band, D 464 (Diss., Duisburg, Univ.)- 2015 -Vol. 118 - p.64
- [238] T. Kuschel, J. Hamrle, J. Piřstora, K. Saito, S. Bosu, Y. Sakuraba, K. Takanashi, J. Wollschlager. Magnetization reversal analysis of a thin B₂-type ordered Co₅₀Fe₅₀ film by magnetooptic Kerr effect // J. Phys. D. Appl. Phys. – 2012 – Vol. 45 – P. 205001.
- [239] Healy D. W. Ferromagnetic Resonance in Nickel Ferrite as a Function of Temperature // Phys. Rev. – 1952 - Vol. 86 – P. 1009–1013
- [240] Y.-M. Kang, S. H. Lee, T. C. Kim, J. Jeong, D. Yang, K.-S. Han, D. H. Kim. Magnetic property tuning of epitaxial spinel ferrite thin films by strain and composition modulation // Appl. Phys. A - 2017 – Vol. 123 – P. 648
- [241] Pachauri N., Khodadadi B., Singh A. V. *et al.* A comprehensive study of ferromagnetic resonance and structural properties of iron-rich nickel ferrite (Ni_xFe_{3-x}O₄, x≤1) films grown by chemical vapor deposition // J. Magn. Magn. Mater. - 2016 - vol. 417 – P. 137–142
- [242] Torres L., Zazo M., Iniguez J., de Francisco C., Munoz J. M. Effect of slowly relaxing impurities on ferrimagnetic resonance linewidths of single crystal nickel ferrites // IEEE Trans. on Magn. – 1993 - Vol. 29 – P. 3434–3436
- [243] Yager W. A., Galt J. K., and Merritt F. R. Ferromagnetic Resonance in Two Nickel-Iron Ferrites // Phys. Rev. – 1955 - Vol. 99 – P. 1203–1210
- [244] Singh A. V., Khodadadi B., Mohammadi J. B., Keshavarz S. *et al.* Bulk Single Crystal-Like Structural and Magnetic Characteristics of Epitaxial Spinel Ferrite Thin Films with Elimination of Antiphase Boundaries // Adv. Mater. – 2017 - Vol. 29 – P. 1701222
- [245] B. Heinrich. Ferromagnetic resonance in ultrathin film structures // In Ultrathin Magnetic Structures II, edited by B. Heinrich and J. A. C. Bland. Springer-Verlag – 1994 - Berlin/Heidelberg.
- [246] H. X. Yang, M. Chshiev, B. Dieny, J. H. Lee, A. Manchon, and K. H. Shin. First-principles investigation of the very large perpendicular magnetic anisotropy at Fe/MgO and Co/MgO interfaces // Phys. Rev. B – 2011 – Vol. 84 – P. 054401
- [247] Healy D. W., Johnson R. A. Anisotropy Constants and g Value of Nickel Ferrite // Phys. Rev. – 1956 - Vol. 104 - P. 634–636
- [248] P.J. Deren, M. Malinowski, W. Strek. Site selection spectroscopy of Cr³⁺ in MgAl₂O₄ green spinel // J. Lumin. – 1996 - Vol. 68 – P. 91–103

-
- [249] P. Głuchowski, R. Pazik, D. Hreniak, W. Strek. Luminescence studies of Cr³⁺ doped MgAl₂O₄ nanocrystalline powders // Chem. Phys. – 2009 - Vol. 358 – P. 52–56
- [250] G.H. Sun, Q.L. Zhang, J.Q. Luo, W.P. Liu, X.F. Wang, S. Han, L.L. Zheng, W.M. Li, D.L. Sun. Bulk crystal growth of Cr-doped MgAl₂O₄ spinel by Czochralski method and properties characterization // Mater. Chem. Phys. – 2018 – Vol. 204 – P. 277–281
- [251] W. Strek, P. Deren, B. Jezowska-Trzebiatowska. The nature of Cr(III) luminescence in MgAl₂O₄ spinel // J. Lumin. – 1988 – Vol. 40–41 – P. 421–422
- [252] K.H. Drexhage. Influence of a dielectric interface on fluorescence decay time // J. Lumin. – 1970 – Vol. (1–2) – P. 693–701
- [253] W. Mikenda, A. Preisinger. N-lines in the luminescence spectra of Cr³⁺- doped spinels (I) identification of N-Lines // J. Lumin. – 1981 – Vol. 26 – P. 53–66
- [254] D.L. Wood, G.F. Imbusch, R.M. Macfarlane, P. Kisliuk, D.M. Larkin. Optical spectrum of Cr³⁺ ions in spinels // J. Chem. Phys. - 1968 – Vol. 48 – P. 5255–5262
- [255] N. Sokolov, J. Alvarez, S. Gastev, Y. Shusterman *et al.* High quality CaF₂ layers on Si(111) with type-A epitaxial relation at the interface // J. Cryst. Gr. – 1996 – Vol. 169 – P. 40-50
- [256] D. Loretto, F.M. Ross, C.A. Lucas. Quasi-one-dimensional CaF₂ islands formed on Si(001) by molecular beam epitaxy // Appl. Phys. Lett. – 1996 – Vol. 68 – P. 2363
- [257] T. Asano, H. Ishiwara, and S. Furukawa. Flattening the Surface of CaF₂/Si(100) Structures by Post-Growth Annealing // Jpn. J. Appl. Phys. – 1988 – Vol. 27 - №7 – P. 1193
- [258] J.D. Denlinger, E. Rotenberg, U. Hessinger, M. Leskovar, M.A. Olmstead. Growth kinetics of CaF₂/Si(111) heteroepitaxy: An x-ray photoelectron diffraction study // Phys. Rev. B – 1995 – Vol. 51 – P. 5352
- [259] L. M. Azzaria and F. Dache. High Pressure polymorphism of manganous fluorite // J. Phys. Chem. – 1961 – Vol. 65 – P. 889-890
- [260] A. Izumi, Y. Hirai, K. Tsutsui, N. Sokolov. Study of band offsets in CdF₂/CaF₂/Si(111) heterostructures using x-ray photoelectron spectroscopy // Appl. Phys. Lett. – 1995 – Vol. 67 – P. 2792
- [261] R.N. Kyutt, P.V. Petrashen, L.M. Sorokin. Strain profiles in ion-doped silicon obtained from X-ray rocking curves // Phys. Stat. Sol. (a) – 1980 – Vol. 60 – P. 381-389.
- [262] B. Wilson, W. Yen, J. Hegarty, G. Imbusch. Luminescence from pure MnF₂ and from MnF₂ doped with Eu³⁺ and Er³⁺ // Phys. Rev. B – 1979 – Vol. 19 – P. 4238
- [263] Ю.А. Изюмов, В.Е. Найш, П. П. Озеров. Нейтроннография магнетиков // М.: Атомиздат - 1981.

-
- [264] E.F.Bertaut. Spin Configurations in ionic structures: theory and practice // in Magnetism, Eds. G.T.Rado and H.Suhl, Academic Press – 1963 - Vol. 3.
- [265] J. Rodriguez-Carvajal. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction // Physica B – 1993 – Vol. 192 – P. 55-69
- [266] Y. Shapira and S. Foner. Magnetic Phase Diagram of MnF_2 from Ultrasonic and Differential Magnetization Measurements // Phys. Rev. B - 1970 – Vol. 1 – P. 3083
- [267] C. Ramos, D. Lederman, A. King, V. Jaccarino. New antiferromagnetic insulator superlattices: Structural and magnetic characterization of $(\text{FeF}_2)_m(\text{CoF}_2)_n$ // Phys. Rev. Lett. – 1990 – Vol. 65 - №23 – P. 2913
- [268] N. Sokolov, S. Gastev, S. Novikov, N. Yakovlev, A. Izumi, S. Furukawa. Molecular beam epitaxy of CdF_2 layers on $\text{CaF}_2(111)$ and $\text{Si}(111)$ // Appl. Phys. Lett. – 1994 – Vol. 64 – P. 2964
- [269] S. Samoylenkov, O. Gorbenko, I. Graboy, A. Kaul, O. Stadel, G. Wahl, H. Zandbergen. Phase relations in thin epitaxial films of complex oxides prepared by MOCVD // J. de Physique IV – 1999 – Vol. 9 – P. 621-628
- [270] A. Sutton, R. Balluffi. Interfaces in crystalline materials // Calendron Press – 1995 – Oxford.
- [271] J. Prener, J. Kingsley. Mechanism of the Conversion of CdF_2 from an Insulator to a Semiconductor // J. Chem. Phys. – 1963 – Vol. 38 – P. 667-671
- [272] R.P. Khosla. Electrical Properties of Semiconducting $\text{CdF}_2\text{:Y}$ // Phys. Rev. – 1969 – Vol. 183 – P. 695
- [273] E. Bauer, J. Van der Merwe. Structure and growth of crystalline superlattices: From monolayer to superlattice // Phys. Rev. B – 1986 – Vol. 33 – P. 3657
- [274] Y. Yonamoto, T. Yokoyama, K. Amemiya, D. Matsumura *et al.* Magnetic Interaction between Adsorbed NO and fcc Co(001) Thin Films Studied by X-ray Magnetic Circular Dichroism // J. Phys. Soc. of Jpn. – 2002 – Vol. 71 – P. 607
- [275] K. Kemner, W. Elam, Y. Idzerda, J. Wolf, G. Prinz. Polarization-dependent extended x-ray absorption fine structure measurements of metastable fcc Co on (100) diamond // Appl. Phys. Lett. – 1996 – Vol. 68 - №24 – P. 3389-3391
- [276] M. Inoue, K. Arai, T. Fujii, M. Abe. One-dimensional magnetophotonic crystals // J. Appl. Phys. – 1999 – Vol. 85 – P. 5768
- [277] R. Wyckoff. Crystal structures // R. Krieger publishing Co. – 1982 - Malabar, Florida, 1, 261.