

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе
Санкт-Петербургского
государственного Университета,
С.П. Туник

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Федорова Владимира Викторовича «ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ РОСТА, СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ФТОРИДОВ (CaF₂; MnF₂) И МЕТАЛЛОВ (Co; Ni)», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа Федорова В.В. посвящена исследованию процессов формирования магнитоупорядоченных эпитаксиальных нано- и гетероструктур на основе ферромагнитных (ФМ) переходных металлов (Co; Ni) и антиферромагнитного (АФМ) фторида марганца на подложках кремния с использованием буферных слоев фторида кальция при молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). Особое внимание в работе уделено исследованию процессов формирования самоорганизованных массивов эпитаксиальных наночастиц кобальта и никеля на поверхности фторидов. Проведено комплексное исследование структуры и магнитных свойств гетероструктур с использованием методов рентгеноструктурного анализа, малоуглового рентгеновского рассеяния в геометрии падения под скользящим углом,

рентгеновской спектроскопия поглощения. Продемонстрировано, что результаты проведенного в работе исследования процессов роста магнитоупорядоченных эпитаксиальных гетероструктур описываются в рамках разработанной модели.

Гетероструктуры ФМ/АФМ представляют собой класс новых искусственных материалов, проявляющих при охлаждении ниже $T_{\text{Нееля}}$ АФМ, однонаправленную магнитную анизотропию или так называемый эффект обменного смещения петли гистерезиса ФМ, что представляет практический интерес при создании функциональных устройств на основе спиновых клапанов, например таких как магниторезистивная оперативная память. Рост гетероструктур на основе материалов, рассматриваемых в данной работе, в частности тема, связанная с исследованием процессов формирования эпитаксиальных ферромагнитных наночастиц металлов на поверхностях диэлектриков, на настоящий момент относительно мало изучена. Таким образом, настоящая работа является практически значимой с точки зрения исследования механизмов эпитаксиального роста, кристаллической структуры и магнитных свойств новых наноразмерных гетероструктур.

Актуальность темы:

Актуальность представленного Федоровым В.В. диссертационного исследования определяется как выбором объекта исследования - эпитаксиальных магнитоупорядоченных гетероструктур ферромагнетик (ФМ) / антиферромагнетик (АФМ), так и методами исследования структурных и магнитных свойств полученных гетероструктур. В работе затрагиваются так называемые “эффекты магнитной близости” – класс явлений, проявляющихся в результате возможных взаимодействий на границе раздела отличных магнитных фаз. Частным случаем проявления эффекта магнитной близости является эффект “обменного смещения”, наблюдаемый при охлаждении системы ФМ/АФМ ниже температуры антиферромагнитного упорядочения ($T_{\text{Нееля}}$) АФМ в приложенном магнитном

поле. Хотя эффект обменного смещения был обнаружен Мейкельджоном и Бином еще в 1956 году и на настоящий момент нашел ряд практических применений, до сих пор отсутствует единая картина описывающая механизмы взаимодействия между слоями ФМ и АФМ.

Для исследования межслоевого магнитного взаимодействия в настоящей работе применяются современные элементно-селективные методики с использованием СИ: рентгеновский магнитно циркулярный дихроизм (XMCD: X-ray magnetic circular dichroism) и рентгеновская резонансная магнитная рефлектометрия (XRMR: X-ray resonant magnetic reflectometry), что позволяет исследовать поведение каждого из слоев структуры в отдельности, и дает возможность выполнить исследование на качественно новом уровне. Значительное внимание в настоящей работе уделено исследованию эффектов близости в системе ФМ/АФМ при температурах, превышающих температуру АФМ упорядочения, что также мало освещено в литературе.

Соотношение свободных энергий поверхности выбранных в качестве ферромагнетиков переходных металлов (кобальта и никеля) и фторидов (CaF_2 , MnF_2) должно способствовать росту кобальта и никеля на поверхности фторида в виде отдельных наноразмерных островков. Создание и исследование гетероструктур, в которых ФМ слой представлен в виде упорядоченного массива эпитаксиальных наночастиц с заданными размерами и плотностью, а также контролируемой магнитной анизотропией, представляет интерес с точки зрения получения функциональных устройств без применения сложных и дорогостоящих литографических процедур. Кроме того, исследование эффектов близости в системах с эпитаксиальными наночастицами на поверхности АФМ, на настоящий момент мало освещено в литературе.

Для определения кристаллической структуры эпитаксиальных слоев использовались *in-situ* метод дифракции быстрых электронов (ДБЭ) и *ex-situ* метод рентгеновской дифракции в геометрии падения излучения под

скользящим углом (Grazing incidence X-ray diffraction). Особенностью методов является высокая поверхностная чувствительность. Для исследования морфологии поверхности и границ раздела применялись микроскопические методы: атомно-силовая (АСМ), сканирующая и просвечивающая электронные микроскопии (СЭМ, ПЭМ), а также методы, основанные на рассеянии рентгеновского излучения и дающие интегральную оценку геометрических параметров гетероструктуры: малоугловое рентгеновское рассеяние в геометрии падения излучения под скользящим углом (Grazing-incidence small-angle x-ray scattering) и рентгеновская рефлектометрия (X-ray Reflectometry).

Таким образом, имеются достаточные основания считать тему представленной диссертации актуальной, как с точки зрения фундаментального исследования, так и с точки зрения решения практических задач.

Новизна исследований:

Методом молекулярно-лучевой эпитаксии были созданы новые магнитоупорядоченные гетероструктуры со слоями переходных металлов (Co, Ni) и фторидов (CaF_2 ; MnF_2). Полученные результаты, как в области исследования процессов формирования гетероструктур, так и по исследованию структурных и магнитных свойств были получены впервые, в частности:

- Методом молекулярно-лучевой эпитаксии впервые получены самоорганизованные массивы ферромагнитных эпитаксиальных наночастиц кобальта и никеля на поверхностях CaF_2 (111), (110) и (001). Продемонстрирована возможность эпитаксиальной стабилизации в наноразмерных островках кобальта метастабильной кубической фазы. Изучены закономерности образования дефектов, связанных с чередованием кубической и гексагональной упаковок. Исследована форма и огранка

наночастиц. Процесс роста наночастиц металла описан в рамках предложенной теоретической модели.

- В гетероструктурах ферромагнетик / антиферромагнетик на основе фторидов и металлов обнаружен проявляющийся в широком диапазоне температур (как ниже, так и выше $T_{\text{Нееля}}$ АФМ) эффект магнитной близости: установлено, что магнитные моменты Co (Ni) и ионов Mn^{2+} находящиеся на гетерограницах Co/ MnF_2 и Ni/ MnF_2 связаны обменным взаимодействием антиферромагнитного типа, в результате которого в слое фторида-антиферромагнетика формируется нескомпенсированный магнитный момент ионов Mn^{2+} , пропорциональный намагниченности слоя ФМ.

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

Первая глава представляет собой обзор литературы, отражающий современное состояние в области создания гетероструктур со слоями фторидов и эпитаксиальных магнитных наночастиц, а также в области исследования магнитных эффектов близости. Сформулированы задачи диссертационного исследования.

Во второй главе описаны: устройство технологической установки, а также методы, используемые в настоящей работе для исследования морфологии поверхности и границ раздела гетероструктур, их кристаллической структуры и магнитных свойств.

Третья глава посвящена исследованию процессов формирования эпитаксиальных наночастиц металлов кобальта и никеля на поверхности буферных слоев CaF_2 на подложке кремния. Методами малоуглового рассеяния рентгеновского излучения и рентгеноструктурного анализа изучены кристаллическая структура, форма и огранка островков. Дано

описание процессов формирования наночастиц в рамках предложенной теоретической модели.

В четвертой главе исследуются магнитоупорядоченные гетероструктуры ФМ/АФМ на основе антиферромагнитного фторида MnF_2 и ферромагнитных металлов Co и Ni (системы Co/MnF_2 Ni/MnF_2). Изучаются процессы эпитаксиального роста и кристаллическая структура ФМ и АФМ слоев. Также в главе отражены результаты исследования морфологии слоев и границ раздела. В ходе выполненного исследования впервые были получены массивы эпитаксиальных наночастиц ФМ (Co) на поверхности АФМ MnF_2 .

Пятая глава посвящена исследованию особенностей магнитных свойств полученных гетероструктур. Результаты исследования магнитных свойств магнитооптическим методом (эффект Керра) сопоставляются с результатами исследования их структуры и морфологии. Обсуждается природа наблюдаемой в гетероструктурах ФМ/ $\text{MnF}_2(110)$ одноосной магнитной анизотропии. В системах $\text{Co(Ni)/MnF}_2(111)$ обнаружен и исследован эффект отрицательного обменного смещения. Применение методов с элементной селективностью – рентгеновский магнитный циркулярный дихроизм поглощения и отражения – позволило исследовать влияние структуры и морфологии, а также роль взаимодействия на границе раздела между слоями с различным магнитным порядком, на магнитные свойства гетероструктур.

В конце каждой из глав диссертационной работы представлены основные результаты выполненного исследования.

В заключении сформулированы выводы диссертации. В конце диссертационной работы находится перечень публикаций, раскрывающий основное содержание диссертационной работы, а также представлен список использованной литературы.

Значимость для науки определяет ряд новых результатов полученных в диссертационной работе, представляющих интерес с позиции исследования фундаментальных свойств объектов физики конденсированного состояния.

Так в настоящей работе получены новые данные о процессах формирования и свойствах магнитоупорядоченных наногетероструктур образованных слоями фторидов (CaF_2 и MnF_2) и эпитаксиальными наночастицами металлов Co и Ni. Исследованы процессы эпитаксиального роста и эффект стабилизации метастабильных фаз в системах с сильным рассогласованием постоянных решетки: Co/ CaF_2 /Si и Co/ MnF_2 / CaF_2 /Si. В гетероструктурах «металл ферромагнетик - фторид антиферромагнетик» обнаружен «эффект магнитной близости»: образование ферромагнитного порядка ионов Mn^{2+} в приграничной области слоя MnF_2 в результате антиферромагнитного обменного взаимодействия со слоем ФМ. Данный результат демонстрирует проявление в магнитоупорядоченных гетероструктурах новых, не наблюдаемых в объемных материалах магнитных свойств.

Результаты работы также обладают потенциалом практического применения, что подтверждает **практическую значимость** настоящей работы. Разработанная в работе методика получения массивов ферромагнитных эпитаксиальных наночастиц Co или Ni с заданными размерами и плотностью, может быть использована при создании функциональных устройств без применения дополнительных литографических процедур. Полученные результаты демонстрируют возможность эффективного управления такими параметрами, характеризующими магнитные свойства гетероструктур, как энергия одноосной магнитной анизотропии и коэрцитивная сила, что также представляет интерес для практического применения.

Достоверность результатов диссертационного исследования подтверждается воспроизводимостью и непротиворечивостью результатов, всесторонним анализом с помощью различных методик, дающих как локальную (методы сканирующей зондовой и электронной микроскопии), так и интегральную оценку (методы, основанные на рассеянии рентгеновского

излучения), а также соответствием экспериментальных результатов с выполненными теоретическими оценками.

Результаты диссертации могут быть использованы в СПбГУ, СПбГПУ, МГУ, СПб АУ НОЦНТ РАН, ФТИ им. А.Ф.Иоффе, ФИ РАН, ПИЯФ и других научных институтах и центрах.

Замечания:

1. Преимуществом работы является то, что помимо микроскопических методов для исследования огранки наноразмерных островков в работе применен метод малоуглового рассеяния рентгеновского излучения. Однако численное моделирование картин рассеяния приводится лишь для некоторых случаев – $\text{Co}(110)/\text{CaF}_2(110)/\text{Si}(001)$ и $\text{Co}(001)/\text{CaF}_2(001)/\text{Si}(001)$, в остальных случаях форма и огранка оценивается лишь качественно по направлению характерных тяжей на картинах малоуглового рассеяния.
2. Анализ картин дифракции быстрых электронов (для примера, Рисунки 56 и 65) в предположении формирования гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки у наночастиц кобальта (Глава 3) выполнен не вполне корректно. Ошибочно идентифицировать дополнительные максимумы, присутствующие на дифрактограммах как рефлексы от двойников, так как межплоскостные расстояния в двойниках остаются одинаковыми для плоскостей с одинаковыми индексами Миллера, соответственно и положения их дифракционных рефлексов в обратном пространстве должны совпадать а не давать дополнительные максимумы. Дополнительные рефлексы представляют собой пересечения друг с другом «стержней» в обратном пространстве, появление которых вызвано нарушением чередования гексагональных плотноупакованных слоев атомов кобальта вдоль осей типа $\langle 111 \rangle$. Если сфера Эвальда сечет «стержень» под острым углом, тогда на дифрактограмме появляется тяж (или семейство тяжей). Если сфера Эвальда пересекает «стержень» по

прямым углом, или в месте его пересечения с другими «стержнями» (нарушение чередования гексагональных плотноупакованных слоев атомов вдоль 4 осей типа $\langle 111 \rangle$), на дифрактограмме появляются тяжи с хорошо выраженными на них максимумами интенсивности. Такая ситуация достаточно полно описана в научной литературе и должна быть применена здесь, тем более, что соискатель в параграфе 3.3.4 дает оценку содержания в структуре наночастиц кобальта в предположении существования трех фаз: два двойника с гранцентрированной кубической решеткой и фаза с гексагональной плотнейшей упаковкой (ГПУ).

Заметим, что такое «четкое» разделение структуры на три фазы также может быть поставлено под сомнение. Так как трудно в чередовании гексагональных плотноупакованных слоев атомов кобальта вдоль оси типа $\langle 111 \rangle$ выделить, какой из фрагментов принадлежит двойникам ГЦК, а какой - ГПУ структуре (последовательность для примера: ABCABCVASVAVASVAVASVAVASVAVASVAVASV...). Поэтому, в случае подобной сбивки чередования слоев, принято говорить о «случайной гексагональной плотнейшей упаковке (СГПУ)». Однако, хотелось бы положительно отметить попытку соискателя провести подобный расчет количества ГЦК-А, ГЦК-Б и ГПУ фаз (описание к рисункам 69, 73, 79 и 80), даже при том, что в модели не введен член, учитывающий конечное число слоев, чтоб было бы разумно при расчете наноразмерных кристаллитов.

3. Уширение рефлексов в радиальном направлении на дифрактограммах скорее всего связано с мозаичностью поликристаллических наночастиц кобальта и никеля в плоскости перпендикулярной падающему излучению (страница 95 диссертации).
4. На странице 158 при обсуждении рисунка 134 удивляет, что обсуждение механизма перемагничивания в зависимости ТОЛЬКО от типа подложки ведется на основании примера, в котором также заложена анизотропия гофрированного слоя. А именно, на одной из панелей рисунка представлен

- случай с направлением поля вдоль, на другой панели – поперек направлению вершин гофр. Следовало либо взять другой рисунок с одинаковой ориентацией внешнего магнитного поля по отношению к направлению гофр, либо ввести в рассмотрение влияние указанной анизотропии на механизм перемагничивания.
5. Сопоставляя результаты измерения абсолютного значения магнитного момента структур, с объемом нанесенного ферромагнитного материала автор приходит к выводу, что в слое ФМ существуют “магнитомертвые” слои, связанные с поверхностными эффектами, например окислением поверхности. Было бы любопытно попробовать восстановить магнитный профиль структур с использованием метода рефлектометрии поляризованных нейтронов, для того чтобы оценить месторасположение, толщину и характер “магнитомертвого” слоя.
 6. Метод рентгеновской резонансной магнитной рефлектометрии в работе используется лишь для качественного анализа, в то время как с его помощью можно было бы восстановить магнитный и структурный профили по толщине гетероструктуры. Моделирование кривых резонансной рефлектометрии позволило бы получить более подробную информацию о наведенном в результате эффекта близости магнитном моменте в слое АФМ, а также о наличии нескомпенсированных зафиксированных магнитных моментов, предположительно ответственных за обменное смещение петли гистерезиса ФМ.
 7. К недостаткам диссертация также можно отнести чрезмерно большой объем, так некоторые части работы можно представить более сжато - в виде таблиц, графиков, диаграмм и т.п., а не длинными рассуждениями. Также часть материала следовало перенести в приложение к работе.
 8. К несущественным замечаниям относятся отметки о небольшом количестве опечаток, список которых был передан автору.

Сделанные замечания не носят принципиального характера и не влияют на значимость работы. Работа выполнена на высоком уровне с использованием современных методов исследования.

В заключении следует отметить, что диссертационная работа Федорова В.В. является законченным исследованием, характеризуется актуальностью выбранной темы исследований, высоким научным уровнем, содержит новые и интересные результаты. Работа удовлетворяет всем требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 “Физика конденсированного состояния”, а ее автор – Федоров Владимир Викторович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук.

Результаты диссертационной работы представлены и обсуждены на семинаре кафедры ядерно – физических методов исследования физического факультета СПбГУ № 8 от 23 сентября 2015г.

Отзыв составлен ученым секретарем кафедры, к.ф.-м.н. Григорьевой Н.А.

Председательствующий

д.ф.-м.н., профессор

Тел.: 8(81371)461-65

e-mail: grigor@lns.pnpi.spb.ru

С.В. Григорьев

Ученый секретарь кафедры,

к.ф.-м.н., доцент

Тел.: +7(921) 746-94-88

e-mail: natali@lns.pnpi.spb.ru

Н.А. Григорьева