

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертацию Федорова Владимира Викторовича
«ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ РОСТА, СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ
СВОЙСТВ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ
ФТОРИДОВ (CaF_2 ; MnF_2) И МЕТАЛЛОВ (Co ; Ni)»,
представленную на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук
по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Исследование магнитных явлений в низкоразмерных системах является важной фундаментальной задачей. Например, магнитные наночастицы с размером менее некоторой критической величины могут быть однодоменными, а при дальнейшем уменьшении их размера может возникать суперпарамагнетизм. Массивы таких наночастиц с заданными свойствами представляют практический интерес, например, в качестве материала для магнитной записи информации. С уменьшением размера объектов возрастает роль поверхностных эффектов. При исследовании магнитоупорядоченных гетероструктур представляет интерес изучение так называемых эффектов магнитной близости - явлений, которые могут проявляться на границе раздела различных магнитных фаз, например однонаправленная магнитная анизотропия в системах ферромагнетик (ФМ) / антиферромагнетик (АФМ), известная как “обменное смещение” петли магнитного гистерезиса ФМ. Этот эффект был обнаружен в 1956 году, но до сих пор нет полного понимания механизмов взаимодействия между слоями ФМ и АФМ. Исследование эффектов “магнитной близости”, представляет как фундаментальный, так и практический интерес, в частности для спинтроники, а эффект обменного смещения петли гистерезиса уже используется в целом ряде устройств: магнитных головках чтения, магниторезистивной оперативной памяти и др. Актуальность работы Федорова В.В. как раз и состоит в том, что в ней ставится задача по созданию и исследованию свойств нано- и гетероструктур

со слоями и наночастицами ферромагнитных металлов Co и Ni и антиферромагнитного MnF₂.

В работе представлены новые данные о процессах формирования эпитаксиальных наночастиц металлов на диэлектриках - кобальта и никеля на поверхности буферного слоя CaF₂ на подложке Si. Предложена теоретическая модель, описывающая закономерности роста нанобъектов. Изучены процессы самоупорядочения, связанные с преимущественным зарождением островков металлов на границах атомных террас CaF₂, чего в более ранних работах других авторов наблюдать не удавалось. Такого рода структуры с линейными массивами ферромагнитных островков Co и Ni получены впервые. Изучена природа магнитной анизотропии линейных массивов наночастиц. Показано, что при эпитаксиальном росте Co на поверхности CaF₂ наблюдается стабилизация кубической фазы. В работе были получены новые данные о процессах образования дефектов, связанных с чередованием кубической и гексагональной упаковок в растущих островках Co в зависимости от температуры роста.

В работе впервые были созданы гетероструктуры типа ФМ/АФМ: Co/MnF₂ и Ni/MnF₂ с эпитаксиальными слоями MnF₂ с орторомбической структурой α -PbO₂. При охлаждении гетероструктур со скомпенсированным интерфейсом АФМ MnF₂(111) ниже температуры Нееля (T_N) обнаружено дополнительное увеличение коэрцитивной силы ФМ, а при охлаждении в приложенном магнитном поле эффект отрицательного обменного смещения. Уникальным результатом является обнаружение на гетерогранице ФМ/АФМ «эффекта близости», проявляющегося как выше, так и ниже T_N . Установлено и убедительно доказано, что в результате антиферромагнитного обменного взаимодействия на гетерогранице между магнитными моментами ФМ и магнитными моментами ионов Mn²⁺, на поверхности слоя АФМ формируется нескомпенсированный магнитный момент, антипараллельный намагниченности ФМ и приложенному полю.

Практическую значимость работы могут представлять впервые созданные в работе массивы эпитаксиальных наноразмерных островков Co и

Ni с заданной ориентацией плоскости слоя (111), (110), (001), а также разработанная ростовая технология с использованием затравочного слоя, позволяющая независимо контролировать поверхностную плотность и размер частиц. Последнее может быть использовано для создания массивов ориентированных наночастиц без использования методов литографии.

Обнаруженный в работе эффект близости, может иметь применение с точки зрения возможности получения в наноразмерных объектах и гетероструктурах, новых не наблюдаемых в объемных материалах, уникальных свойств. Полученные в работе результаты по исследованию процессов перемагничивания и природы магнитной анизотропии ФМ слоев Co и Ni в зависимости от их структуры и морфологии, могут быть в дальнейшем использованы при создании функциональных гетероструктур с заданными магнитными свойствами.

Обзор литературы, проведенный автором в первой главе, позволяет ему четко сформулировать цели и задачи исследования. Отдельная глава посвящена подробному описанию используемых экспериментальных методик. В конце каждой из трех последующих глав формулируются основные результаты и выдвигаемые на защиту положения, сводка которых дана в заключении, что вполне оправдано из-за большого объема диссертации, в конце которой приведен внушительный список использованной литературы из 369 ссылок.

Объекты исследования диссертационной работы Федорова В.В. можно разделить на две группы. В качестве первой можно выделить структуры с отдельно стоящими наноразмерными островками металлов Co и Ni, выращенными на поверхности буферных слоев CaF₂ на подложке из кремния, исследованию процессов роста и структуры которых посвящена первая глава диссертации. Особенностью является выбранный способ получения массивов наночастиц – за счет реализации механизма роста Фольмера – Вебера при молекулярно-лучевой эпитаксии. Преимуществом метода является возможность получения ориентированных массивов наночастиц, однако сам метод мало используется, судя по литературе.

Процессы роста исследовались в достаточно широком диапазоне условий роста (температура подложки, экспозиция и скорость нанесения материала), что позволило получить массивы островков с поверхностной плотностью от ~ 1 до 5000 мкм^{-2} , и размером частиц от 5 до 200 нм. Для того чтобы объяснить полученные зависимости плотности и размеров островков от ростовых параметров автором предлагается теоретическая модель. Вторую группу объектов исследования составляют более сложные гетероструктуры типа ферромагнетик (ФМ)/антиферромагнетик (АФМ), изучению процессов формирования и структуры, которых посвящена вторая глава диссертации. В качестве ФМ материала использованы все также металлы Co и Ni, однако более высокая плотность и малый размер частиц образующих слой ФМ, приближали его по своим свойствам к сплошному, в качестве же АФМ использовался фторид марганца MnF_2 . Рост также осуществлялся методом МЛЭ на поверхности буферных слоев CaF_2 на кремнии. Выбор данных материалов представляется достаточно обоснованным, в первую очередь с технологической точки зрения – обычно при эпитаксиальном росте выбранных фторидов путем термического испарения, сохраняется их стехиометрия. Кроме того использование буферных слоев CaF_2 решает проблему образования силицидов металлов при росте Co или Ni на Si, а также позволяет получать как атомно-гладкие слои CaF_2 с ориентацией (111), так и текстурированные слои – CaF_2 (110). Поскольку подложкой служил кремний, то использованные технологические наработки могут найти применение в полупроводниковой промышленности. Фторид марганца хорошо исследован, однако в настоящей работе были получены и исследуются пленки с MnF_2 в метастабильной орторомбической модификации, что, безусловно, представляет дополнительный интерес. Известно, что магнитные свойства системы могут существенно зависеть от кристаллической структуры, ориентации слоев, деформаций, размера кристаллических доменов или наличия ряда различных дефектов. По этой причине к исследованию кристаллической структуры, в особенности структуры эпитаксиальных наночастиц металлов Co и Ni, в работе уделено особое внимание. Для этих целей автором совместно используются метод

дифракции быстрых электронов (ДБЭ), позволяющий получить информацию in-situ, а также рентгеновская дифракция при скользящем падении с использованием синхротронного излучения (СИ). Из данных ДБЭ в работе воссоздаются карты обратного пространства, что важно для проведения последующих рентгеноструктурных исследований. Использование геометрии скользящего падения, а также СИ с высокой интенсивностью позволяет достичь чрезвычайно высокой чувствительности, необходимой для исследования наноразмерных объектов. Результаты исследования формы Брэгговских рефлексов, а также анализ картин малоуглового рассеяния, позволил точно определить огранку наночастиц, впоследствии подтвержденную методами СЭМ и ПЭМ микроскопии. Поскольку в работе исследуются эффекты, связанные с взаимодействиями на интерфейсе гетероструктур, особое внимание уделено выяснению особенностей поверхности и границ раздела гетероструктур. Морфология и шероховатость поверхности контролировалась методами как атомно-силовой микроскопии, так и рентгеновской рефлектометрии, были подготовлены структуры, демонстрирующие различный масштаб поверхностного рельефа.

В первой части главы, посвященной исследованию магнитных свойств гетероструктур, результаты исследования магнитных свойств гетероструктур магнитооптическими методами автор сопоставляет с соответствующими данными об их структуре и морфологии. Количественный анализ проведен с использованием данных вибрационной и СКВИД- магнитометрии. Сделаны выводы о природе наблюдаемой анизотропии и процессах перемагничивания массивов эпитаксиальных наночастиц и гетероструктур ФМ/АФМ. Во второй части главы подробно изучаются особенности магнитных свойств структур ФМ/АФМ, связанные с взаимодействием между ФМ и АФМ слоями. В системе $\text{Co}(\text{Ni})/\text{MnF}_2(111)$ со скомпенсированным интерфейсом АФМ обнаружен эффект отрицательного обменного смещения петли гистерезиса ФМ. На основе температурных зависимостей коэрцитивной силы и поля смещения дается оценка энергии обменной связи на интерфейсе, а также константы магнитной анизотропии АФМ. Следует отметить, что полученное значение ($\sim 3 \times 10^4$ эрг/см³) оказалось на два порядка меньше константы

магнитной анизотропии объемных кристаллов MnF_2 (4.5×10^6 эрг/см³). Для изучения намагниченности и поведения каждого из слоев гетероструктур в отдельности, автор использовал методы, имеющие избирательную чувствительность к химическим элементам: рентгеновский магнитный циркулярный дихроизм (XMCD) и рентгеновская резонансная магнитная рефлектометрия (XRMR). Из данных XRMR и XMCD следует, что на гетерограницах Co/MnF_2 и Ni/MnF_2 в приграничной области слоя MnF_2 существует нескомпенсированный магнитный момент ионов Mn^{2+} , направленный противоположно внешнему магнитному полю и пропорциональный слоя ФМ. При 300 К эффективная толщина ферромагнитно упорядоченного слоя Mn составляет 0.5 монослоя и возрастает в 2-3 раза при охлаждении до 20 К, хотя АФМ порядок в MnF_2 возникает при ($T_N \sim 67$ К). На основе полученных данных автор делает вывод, что наблюдаемый эффект связан с антиферромагнитным обменным взаимодействием между ФМ и АФМ слоями. Любопытно, что не наблюдается зависимости от ориентации плоскости слоя MnF_2 – (111), (110), (100).

Выдвигаемые соискателем на защиту положения ясно и четко сформулированы и достаточно обоснованы. В работе используются передовые методики, обладающие высокой чувствительностью. Ряд выводов работы получен за счет совместного использования различных методик результаты, которых дополняют и не противоречат друг другу. Согласно автору наблюдается воспроизводимость наблюдаемых результатов. Отмеченные ранее особенности работы позволяют уверенно утверждать, что методологическая и технологическая составляющие работы представлены на высоком уровне. Таким образом, достоверность полученных результатов не вызывает сомнений.

Оформление диссертации можно считать вполне удачным. Фотографии, рисунки и графики наглядно иллюстрируют содержание текста. Однако в тексте диссертации и автореферата встречаются опечатки, а в рисунках присутствуют мелкие неточности, которые, впрочем, не затрудняют правильное понимание. В качестве замечаний можно отметить следующие:

1. Важным результатом работы, является создание наногетероструктур ферромагнетик (ФМ) / антиферромагнетик (АФМ) с массивами отдельностоящих эпитаксиальных ФМ наночастиц Co с высоким кристаллическим качеством, выращенных на поверхности АФМ $\text{MnF}_2(001)$. Однако в третьей главе их магнитные свойства, в сравнении с другими структурами, подробно не рассматриваются.

2. Одним из практических применений, предлагаемых для полученных в работе самоорганизованных ферромагнитных массивов наночастиц Co и Ni на поверхности CaF_2/Si , является использование их в качестве материалов для магнитных носителей информации. Однако, как показано в результатах работы, существенное влияние на магнитные свойства полученных массивов, оказывает магнитодипольное взаимодействие между частицами. Возникает вопрос, а можно ли использовать отдельную наночастицу, составляющую массив, для хранения отдельного бита информации.

3. На наблюдаемых картинах ДБЭ от наноразмерных островков металлов наблюдались исходящие из Брэгговских рефлексов в направлениях типа $\{111\}$ тяжи с высокой интенсивностью, протяженность которых была сопоставима с расстоянием между рефлексами. Автор показал, что для картин рентгеновской дифракции появление тяжей в аналогичных направлениях, связано с присутствием планарных дефектов упаковки. Но, как оказалось, интенсивность тяжей на картинах ДБЭ не зависит от плотности планарных дефектов, тогда какова природа наблюдаемых тяжей?

4. В работе показано, что при согласовании орторомбической решетки MnF_2 с кубической решеткой CaF_2 в слое фторида-антиферромагнетика реализуется ограниченный набор ориентационных доменов. Однако в работе не делается никаких выводов о том, как магнитные свойства гетероструктур зависят от числа или ориентации структурных доменов. Интересным продолжением работы было бы измерение азимутальных зависимостей величины эффекта близости и поля обменного смещения, в зависимости от ориентации поля в котором охлаждается гетероструктура.

Отмеченные недостатки не снижают качество работы и не влияют на результаты диссертации и основные выводы. Работа выполнена на высоком уровне с использованием современных методов исследования.

Полученные результаты можно рекомендовать для использования при проведении дальнейших фундаментальных исследований в области физики конденсированного состояния, связанных с изучением процессов формирования или выявлением механизмов магнитных взаимодействий в наноразмерных гетеросистемах. Также полученные результаты могут быть использованы и в практической научно-исследовательской деятельности, связанной с разработкой функциональных устройств на основе спиновых клапанов и других новых материалов для магнитной записи информации. Результаты диссертации могут быть использованы в ПИЯФ НИЦ «КИ», ФТИ им. А.Ф.Иоффе, ФИ РАН МГУ, СПб АУ НОЦНТ РАН и других научных институтах и центрах.

В работе и автореферате в полной мере отражен значительный личный вклад самого автора. Полученные автором результаты являются научно значимыми. Они существенно дополняют имеющиеся данные о наночастицах и гетероструктурах, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии.

Автореферат работы составлен в соответствии с требованиями ВАК и позволяет получить достаточно полное представление о содержании диссертации.

Материалы диссертации опубликованы в четырех работах, включенных в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, а также докладывались автором на многочисленных всероссийских и международных школах и конференциях.

В диссертации дано обоснованное решение для одной из фундаментальных проблем - установление влияния структуры и морфологии на магнитные свойства многослойных гетероструктур, в которых присутствует обменное взаимодействие на границе раздела между двумя различными по своим магнитным свойствам материалами.

Диссертационная работа Федорова В.В. «Изучение процессов роста, структуры и магнитных свойств эпитаксиальных гетероструктур на основе фторидов (CaF_2 ; MnF_2) и металлов (Co; Ni)» является законченным исследованием, характеризуется актуальностью выбранной темы исследований, высоким научным уровнем, содержит новые и интересные результаты. Работа удовлетворяет всем требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям 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.

Зав. лабораторией Физики кристаллов
Отделения нейтронных исследований
ФГБУ «Петербургский институт ядерной
физики им. Б.П. Константинова», НИЦ КИ
кандидат физико-математических наук

Черненко Юрий Петрович

25 сентября 2015 г.

188300 г. Гатчина, Ленинградская обл., Орлова роща,
yucher@pnpi.spb.ru, тел.: +7 81371 369 66

Подпись Ю.П. Черненкова заверяю
и.о. ученого секретаря ФГБУ «ПИАФ»
НИЦ "Курчатовский институт"

С.И. Воробьев

25.09.2015