

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ
СВОЙСТВА

УДК 539.216.2

МОДИФИКАЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ
СВЕРХРЕШЕТОК Fe/Gd В РЕЗУЛЬТАТЕ ГИДРИРОВАНИЯ

© 2023 г. И. А. Лихачёв^{a,*}, И. А. Субботин^a, Ю. М. Чесноков^a, Д. И. Девятериков^b,
О. А. Кондратьев^a, А. А. Рыжова^b, Ю. А. Саламатов^b, М. А. Миляев^{b,c}, А. Л. Васильев^a,
Е. А. Кравцов^{b,c}, Э. М. Пашаев^a

^aНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

^bИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

^cУральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: likhachev82@mail.ru

Поступила в редакцию 06.09.2023 г.

После доработки 19.09.2023 г.

Принята к публикации 28.09.2023 г.

Проведены структурные исследования многослойных магнитных наноструктур, образованных чередующимися слоями переходного (Fe) и редкоземельного (Gd) металлов, помещенных в атмосферу водорода при температуре 100°C. При поглощении водорода редкоземельными металлами образуются кристаллические фазы GdH_x, особенности микроструктуры которых исследованы методами рентгеновской диагностики и электронной микроскопии.

Ключевые слова: рентгеновские методы, электронная микроскопия, магнитные сверхрешетки

DOI: 10.31857/S0015323023601745, EDN: CJKMKH

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных направлений современной наноспинтроники является изготовление магнитных наноструктур, магнитное упорядочение в которых можно контролируемо изменять без использования магнитного поля, например, при приложении электрического поля, изменении температуры и др. Еще одним из таких способов является контролируемое и обратимое насыщение наноструктур водородом, позволяющее управлять их магнитным состоянием [1–4].

Многослойные периодические магнитные наноструктуры – сверхрешетки (СР), образованные чередующимися слоями переходных (Fe, Ni, Co) и тяжелых редкоземельных (от Gd до Tm) металлов – искусственные антиферромагнетики, гелимагнетики и ферримагнетики, в которых могут реализовываться сложные типы внутрислойного и межслойного магнитного упорядочения. Такие наноструктуры представляют большой интерес как с фундаментальной точки зрения, так и ввиду возможного прикладного их использования в материалах спинтроники следующего поколения. Магнитная структура таких сверхрешеток определяется конкуренцией различных механизмов – внутрислойного и межслойного обменного взаимодействия, а также размерными эффектами, эффектами близости, эпитаксиальными напряжениями, структурными особенностями и др.

Система Fe/Gd является одной из наиболее важных и хорошо исследованных сверхрешеток типа редкоземельный металл/переходный металл (РЗМ/ПМ). Магнитное упорядочение в этой системе определяется сильным антиферромагнитным обменным взаимодействием Fe–Gd, сильным ферромагнитным обменным взаимодействием Fe–Fe и сравнительно слабым взаимодействием Рудермана–Киттеля–Касуя–Иосиды (РККИ) Gd–Gd, что приводит к наличию сложной магнитной фазовой диаграммы в зависимости от температуры и магнитного поля [2].

Известно, что в отличие от ферромагнитных 3d-металлов (Fe, Ni, Co), редкоземельные металлы легко поглощают водород из окружающей атмосферы даже при малых давлениях водорода, и можно ожидать, что при помещении сверхрешеток в атмосферу водорода при малых давлениях, водород будет концентрироваться в слоях редкоземельных металлов. Переход металл–полупроводник–диэлектрик в редкоземельных объемных металлах и пленках по мере насыщения водородом сопровождается изменением кристаллической структуры и магнитного состояния РЗМ. Варьируя давление водорода и температуру, мож-

но контролируемым образом изменять концентрацию водорода в слоях редкоземельных металлов, изменяя их структурные, магнитные и электронные свойства, как это описано, например, в работе [5]. Однако при этом остаются неизученными процессы поглощения водорода в тонких (10–100 Å) пленках РЗМ и зависимость этих процессов от толщины пленок.

В случае тонких пленок структурные свойства и магнитное поведение может существенно отличаться от свойств объемного материала [6, 7]. Известно, что влияние гидрирования на магнитную структуру тонких пленок гольмия [8] и сверхрешеток Ho/Y [9] при малых концентрациях водорода приводит к увеличению периода магнитного геликоида в пленках и слоях гольмия. Данные о микроструктуре гидрированных тонких пленок и сверхрешеток на основе Dy и Gd отсутствуют. В работе [5] утверждается, что пленка Gd толщиной 5 нм при переходе в бета и гамма-фазы при гидрировании остается ферромагнитной с уменьшенной температурой Кюри и намагниченностью насыщения. Авторы предполагают, что в пленке остаются ненасыщенные водородом области, которые могут располагаться вблизи межслойных границ либо в геометрическом центре пленки. В [10] делается аналогичный вывод о том, что в тонких пленках Gd, выращенных на подложке W (110), существует неоднородное по объему распределение водорода при гидрировании. В целом, магнетизм тонких пленок гидридов гадолиния остается малоизученным, необходимы систематические исследования его зависимости от толщины пленок и концентрации водорода.

Существенное влияние на магнитные свойства сверхрешеток оказывает структура полученных гетерокомпозиций и отдельных слоев РЗМ, прежде всего, насыщаемых водородом. В работе [11] есть упоминание о гидрировании сверхрешеток Fe/Gd, которое привело к увеличению толщины слоев Gd на 18–31%, однако информация о толщинах слоев и магнитных свойствах сверхрешеток Fe/Gd–H в работе не приводится.

В представленной работе рассмотрено влияние гидрирования сверхрешеток ПМ/РЗМ (а именно, Fe/Gd) на реальную структуру слоев РЗМ. Методами разномасштабной рентгеновской и электронно-микроскопической диагностики показаны структурные особенности процесса насыщения водородом слоев сверхрешетки Fe/Gd, а также изучено влияние толщины слоев на формирование различных кристаллических фаз в сверхрешетках.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследуемые образцы представляли собой многослойные периодические структуры, состо-

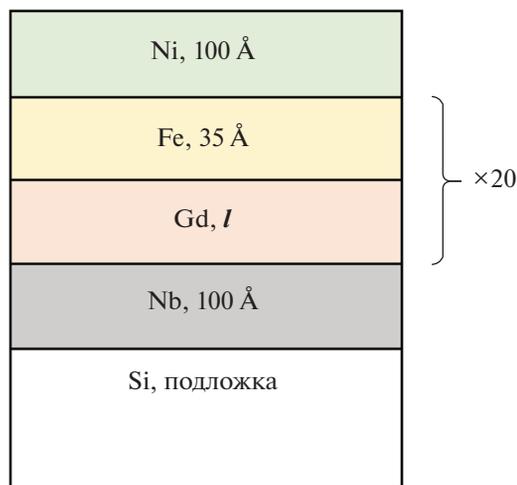


Рис. 1. Схема исследуемых образцов до гидрирования.

ящие из 20 пар чередующихся слоев гадолиния и железа, выращенных на установке прецизионного магнетронного напыления MPS 4000 C6 (ULVAC, Япония) на монокристаллических подложках из кремния ориентацией (100) с буферным слоем ниобия толщиной 100 Å (рис. 1). Для обеспечения эффективного гидрирования структура была закрыта каталитическим слоем никеля толщиной 100 Å. Толщина слоев железа была постоянной и составляла 35 Å. Заданная технологически толщина гадолиния l в исследуемых образцах составляла 10, 20, 50 и 100 Å (образцы 1, 2, 3 и 4 соответственно).

Для гидрирования использовали установку химического газофазного осаждения, размещенную в Институте физики металлов УрО РАН (г. Екатеринбург). Установка оснащена горизонтальным реактором вытесняющего типа с горячими стенками. Нагрев осуществляется трехзонной резистивной печью. Для размещения образцов предусмотрен горизонтальный кварцевый столик, не требующий дополнительных креплений.

Каждый из исследуемых образцов был разрезан на две равные части. Одну часть использовали для исследования исходного состояния. Вторую часть (будем их обозначать как 1Н, 2Н, 3Н и 4Н, соответственно) помещали в реактор, который откачивали до давления <1 торр и продували аргоном для полного удаления молекул остаточных газов. Далее реактор нагревался до 100°C, а затем заполнялся аргон-водородной смесью (50% аргона, 50% водорода). По достижении атмосферного давления (на момент проведения эксперимента примерно 730 торр) поток аргона прекращался, и примерно через 5 мин в реакторе устанавливалась атмосфера чистого молекулярного водорода. Для ее поддержания через реактор непрерывно пропусклся поток водорода со скоростью 1 литр/мин под

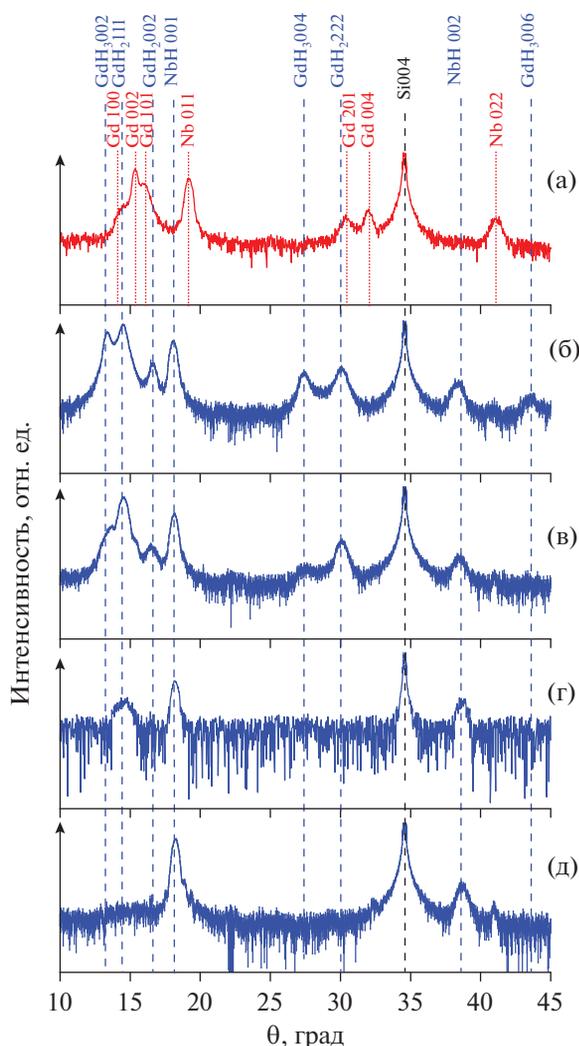


Рис. 2. КДО от исследованных образцов. (а) Кривая от негидрированного образца 4, (б)–(д) кривые от гидрированных образцов 4Н, 3Н, 2Н и 1Н соответственно. Вертикальные пунктирные линии указывают положение пиков на всех кривых на рисунке.

давлением 2.6 атм. Это позволяет избежать истощения концентрации водорода и проникновения в реактор атмосферного воздуха. Повышенная температура во время эксперимента облегчает диффузию водорода, благодаря чему он проникает вглубь образца, а не накапливается в приповерхностных слоях.

Все образцы проходили описанную выше процедуру гидрирования одновременно, в одинаковых условиях. Длительность выдержки образцов в чистом водороде составила 5 ч.

Структурные исследования проводились методами рентгеновской диагностики (рефлектометрии и дифрактометрии) и электронной микроскопии. Измерения кривых рентгеновской рефлектометрии (КРР) и кривых дифракционного

отражения (КДО) проводились на лабораторном рентгеновском дифрактометре с вращающимся анодом Rigaku Smartlab [12] с использованием характеристического медного излучения $\text{CuK}\alpha_1$. Рентгенооптическая схема эксперимента состояла из фокусирующего параболического зеркала Гёбеля, двукратного монохроматора рентгенового излучения Ge(220) в схеме Бартеляса, системы коллимирующих щелей и точечного сцинтилляционного детектора. Образец был установлен на горизонтальный θ – θ -гонометр. Запись КРР и КДО осуществлялась в пошаговом режиме с использованием стандартной моды ω – 2θ сканирования с накоплением полезного сигнала, обеспечивающего ошибку измерения интенсивности рентгеновского излучения на “хвостах” кривых не хуже 10%. При измерении КРР образец был установлен вдоль пучка. Размеры щелей составляли 0.1–0.2–0.3 мм для рефлектометрических исследований и 0.4–0.6–0.6 мм – для дифракционных исследований.

Для исследования образцов методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ), аналогичных [13], были приготовлены поперечные срезы. Ламели (фольги) производились в двухлучевой системе Versa 3D (ThermoFisher Scientific) методом lift-out с помощью сфокусированного ионного пучка Ga^+ с энергией от 30 до 2 кэВ, с поэтапным снижением энергии и тока. Для защиты поверхности создавался слой Pt с помощью газо-инжекторной системы, а для переноса ламели использовался микроманипулятор Easylift. ПЭМ/ПРЭМ исследования проводились в просвечивающем/растровом электронном микроскопе Osiris (ThermoFisher Scientific) при ускоряющем напряжении 200 кэВ. Микроскоп оборудован высокоугловым кольцевым темнопольным детектором (Fischione, США) и энергодисперсионным рентгеновским спектрометром Super-X (Bruker, Германия). Программное обеспечение Digital Micrograph (Gatan, США) и TIA (ThermoFisher Scientific, США) использовались для обработки изображений.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для структурных исследований были проведены измерения как от исходных, так и гидрированных образцов сверхрешеток. КДО в широком угловом диапазоне от гидрированных СР представлены на рис. 2. Для наглядности значения интенсивности на графиках ограничены 100 импульсами в секунду. В качестве примера и для демонстрации отличий КДО от исходных и гидрированных СР представлена КДО от образца 4 (рис. 2а). КДО от других негидрированных образцов демонстрируют те же особенности, что и кри-

вая на рисунке 2а, отличаясь только интенсивностью дифракционных пиков.

Помимо высокоинтенсивного пика от подложки кремния при $\theta = 34.565^\circ$ на КДО от гидрированного образца 4 на кривой 2а при $\theta = 19.27^\circ$ и 41.3° присутствуют дифракционные пики от буферного слоя ниобия (пространственная группа (пр. гр.) $Im\bar{3}m$, $a = 3.3012 \text{ \AA}$ [14, 15]), а в случае гидрированных образцов при $\theta = 18.12^\circ$ и 38.34° — гидрида ниобия (пр. гр. $I4/mmm$, $a = 3.21393 \text{ \AA}$, $b = 3.21393 \text{ \AA}$, $c = 3.96860 \text{ \AA}$ [14]). Помимо этого, на КДО (рис. 2а) наблюдаются дифракционные пики от различных фаз кристаллического гадолиния (пр. гр. $P6_3/mmc$, $a = 3.636 \text{ \AA}$, $c = 5.7826 \text{ \AA}$ [14]), что говорит о том, что слои СР представляют собой поликристаллический материал.

КДО от гидрированных образцов 4Н и 3Н с исходными толщинами слоев Gd 100 и 50 \AA (рис. 2б, 2в) содержат пики как от дигирида гадолиния GdH_2 (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 5.3012 \text{ \AA}$ [14, 16]), так и тригирида гадолиния GdH_3 (пр. гр. $P6_3/mmc$, $a = 3.7218 \text{ \AA}$, $c = 6.7085 \text{ \AA}$ [14]). При этом для некоторых фаз на кривых присутствуют отражения как второго, так и третьего порядков, позволяя с большой уверенностью идентифицировать кристаллические фазы. Дигидрид гадолиния образуется преимущественно с ориентацией кристаллитов по [111] в направлении роста СР, а тригидрид гадолиния — по [001]. На КДО от образца 2Н (рис. 2г) при наличии пика от GdH_2 пики от фаз GdH_3 отсутствуют.

Из рис. 2 видно, что насыщение водородом в исследованных структурах приводит к образованию не только гидридов гадолиния, но и к образованию гидрида ниобия. Почти полное исчезновение пиков от чистого ниобия и появление пиков от NbH свидетельствует, что водород проникает на всю глубину во всех исследованных в данной работе СР. Слои железа при выбранных условиях гидрирования химически с водородом не взаимодействуют. Пики от Gd в образцах 2Н–4Н полностью исчезают, что свидетельствует о том, что весь или практически весь гадолиний прореагировал с водородом.

На КДО от образца 1Н (рис. 2д), как и на непоказанной на рисунке 2 КДО от образца 1, не наблюдается пиков, связанных с гадолинием, что означает полное или почти полное отсутствие кристаллических фаз в слоях, содержащих гадолиний. Мы предполагаем, что это связано с тем, что геометрические размеры кристаллической решетки как чистого гадолиния, так и его гидридов сравнимы с толщиной слоя. Дифракционный пик в используемой стандартной геометрии out-of-plane формируется за счет когерентного отражения от кристаллографических плоскостей, параллельных поверхно-

сти. А при толщине слоя 10 \AA таких плоскостей может быть недостаточно для формирования ярко-выраженного дифракционного максимума. Однако дифракционные пики от гадолиния или его гидридов не наблюдаются и при измерениях в геометрии скользящего падения in-plane $\varphi-2\theta\varphi$ (GI-XRD), проведенных также как в [7]. Можно предположить, что кристаллическая решетка в подобных слоях не формируется, и слой, содержащий гадолиний, остается рентгеноаморфным. Мы предполагаем, что реакция гадолиния с водородом все же происходит, что подтверждается приведенными ниже данными анализа кривых рентгеновской рефлектометрии.

Отметим, что кристаллические фазы появляются в слоях, содержащих гадолиний, начиная с толщины $l = 20 \text{ \AA}$ (образцы 2 и 2Н (рис. 2г)). При этом в слоях 2Н формируется только кристаллическая решетка GdH_2 при полном отсутствии GdH_3 . Заметим, что при насыщении слоев водородом, по-видимому [17, 18], сначала образуется GdH_2 , а затем начинается формирование фазы GdH_3 . Можно также предположить, что влияние “эффекта толщины” слоя на гексагональную кристаллическую решетку GdH_3 сильнее, чем на кубическую GdH_2 . Вероятно, важную роль играет объем элементарной ячейки кристаллической решетки, существенно больший для GdH_3 (234.2 \AA^3 против 143.1 \AA^3 для GdH_2). Поэтому пики от кристаллографических фаз GdH_3 в исследованных образцах появляются на КДО, только начиная с толщины слоя Gd, равной 50 \AA .

Эти же образцы были исследованы методом рентгеновской рефлектометрии. Анализ полученных экспериментальных кривых проводился аналогично методике, описанной в [19, 20] согласно формализму Абея [21, 22] с использованием ламельного подхода, в котором многослойная система разбивается на ламели (полоски) малой толщины, параметры которых ($\delta^i = Re(\chi_0^i)$ и $\beta^i = Im(\chi_0^i)$, где χ_0^i — диэлектрическая восприимчивость материала слоя) плавно изменяются по определенному закону [23, 24]. Минимальные толщины ламелей выбирались из расчета, чтобы они имели физический смысл (в нашем случае их размер был не менее 2 \AA). Результатом анализа является профиль распределения поляризуемости по глубине образца. В рентгеновском диапазоне длин волн поляризуемость является комплексной величиной. Для используемого в работе излучения $CuK_{\alpha 1}$ значение мнимой части поляризуемости для элементов, составляющих слои в исследуемых многослойных периодических системах, на порядок меньше действительной. Поэтому в дальнейшем мы будем говорить только о действительной части поляризуемости. В результате ана-

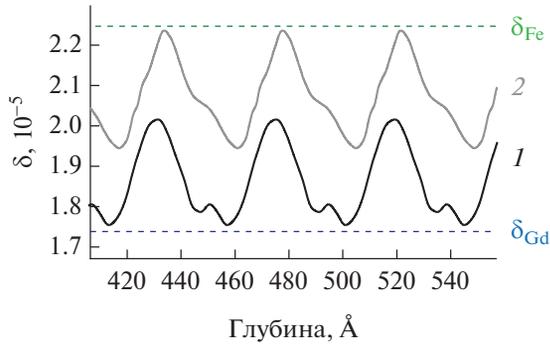


Рис. 3. Фрагмент профиля распределения поляризуемости по глубине образца 1, рассчитанный в рамках двух моделей структуры: 1 – модель, в рамках которой нижняя граница профиля близка к поляризуемости Gd; 2 – модель, в рамках которой верхняя граница профиля близка к поляризуемости Fe.

лиза кривых рентгеновской рефлектометрии исследуемых образцов получены профили распределения поляризуемости структуры по глубине (пример анализа КРР от образца 1 приведен на рис. 3). Однако в результате анализа было обнаружено, что профили с кардинально различным распределением поляризуемости по периоду многослойной структуры показывают схожее согласие теоретических и экспериментальных кривых, что, вероятно, связано с формированием волноводной структуры между оптически плотными слоями никеля и ниобия. Модель 1 характеризуется распределением поляризуемости в среднем ближе к поляризуемости чистого Gd, что можно описать диффузией атомов гадолиния в слой железа, приводящей к понижению оптической плотности слоев железа. Модель 2 характеризуется распределением поляризуемости сверхрешетки ближе к поляризуемости железа, что может соответствовать отсутствию диффузии гадолиния в слой железа.

Мы считаем, что в исследуемых образцах реализуется модель 2, поскольку, во-первых, если бы исследуемые образцы отвечали модели 1, то при увеличении толщины слоя гадолиния должна увеличиваться его концентрация, которая должна приводить к увеличению количества внедренных атомов гадолиния в слоях железа. Это должно приводить к уменьшению оптической плотности слоя железа (или его поляризуемости), а, следовательно, и к уменьшению контраста поляризуемостей слоев железа с внедренными атомами гадолиния и слоев гадолиния. Но такой зависимости оптической плотности железа от толщины слоев, содержащих гадолиний, не наблюдается. Кроме того, данные распределения элементов, полученные методом электронной микроскопии и приведенные ниже, также не подтверждают реальность модели 1. Также, несмотря на то, что редкозе-

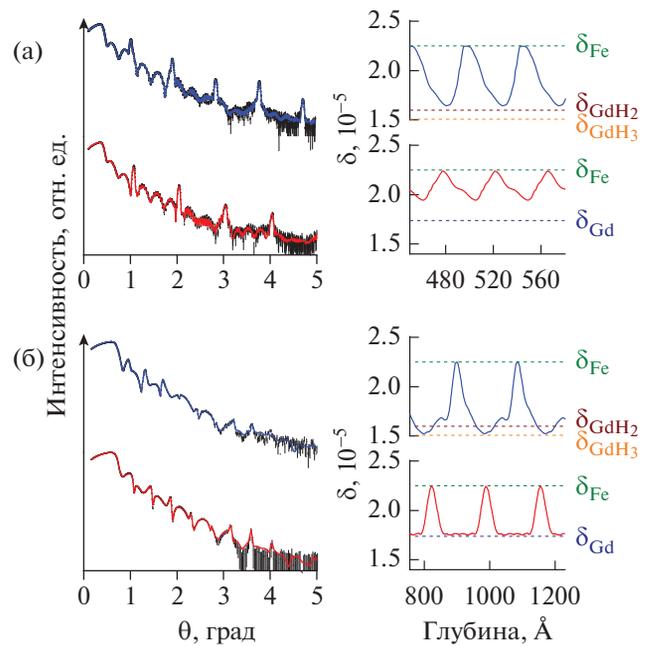


Рис. 4. КРР от образцов 1, 1Н (а) и 4, 4Н (б). Верхние кривые на каждом рисунке соответствуют образцам, выдержанным в атмосфере водорода, нижние – изначальным образцам. В правой части рисунка представлены участки профилей распределения поляризуемости по глубине образца, рассчитанные для соответствующей кривой в левой части рисунка и демонстрирующие поведение поляризуемости в периоде СР.

мельные элементы довольно легко окисляются, имеются данные [25, 26], согласно которым из-за высокой плотности, плотноупакованной кристаллической решетки, высокой температуры плавления и других факторов диффузия гадолиния в другие металлы затруднена.

Таким образом, можно предположить, что диффузии гадолиния в соседние слои не происходит. Поведение профиля поляризуемости в таком случае можно объяснить особенностями роста слоя железа на слое гадолиния – несогласованность их решеток может приводить к островковому росту тонких слоев, формированию протяженных интерфейсов и отсутствию сплошных слоев с постоянными структурными характеристиками. Для образцов 3 и 4 из-за большой толщины слоев, содержащих гадолиний, островковый рост переходит к послойному, что проявляется на профиле в виде областей с постоянной поляризуемостью (см., например, нижнюю пару кривых на рис. 4б).

КРР от исследованных структур представлены на рис. 4 для пар образцов 1, 1Н (структуры с наиболее тонкими слоями из рассмотренных) и 4, 4Н (с самыми толстыми слоями). Таким же образом выглядят КРР от других пар образцов. На КРР наблюдаются сверхструктурные пики, свидетель-

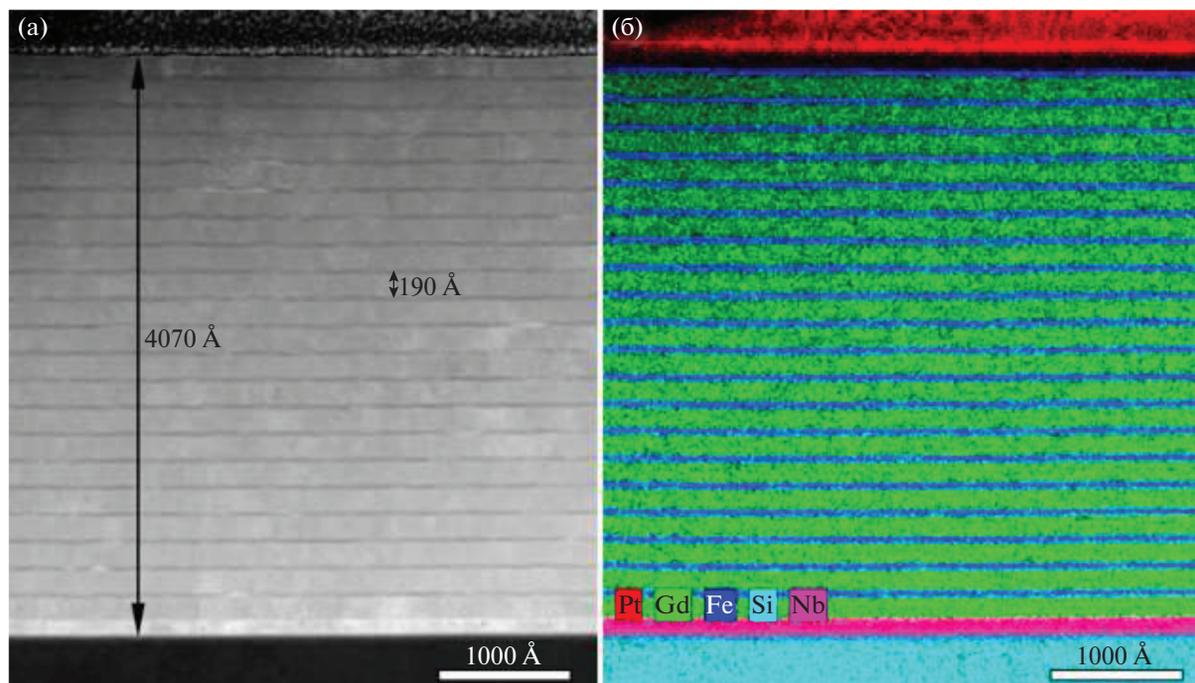


Рис. 5. Темнопольное ПРЭМ-изображение поперечного среза гидрированного образца 4Н — а; карта распределения элементов в образце — б.

ствующие о сформированной сверхрешетке, а также наборы осцилляций с различными периодами, связанными с интерференцией рентгеновского излучения на верхнем слое никеля и всей напыленной на поверхность кремния многослойной системе. При этом, КРП от гидрированных образцов демонстрируют интенсивность зеркального отражения в области полного внешнего отражения в несколько раз меньшую, чем от образцов до воздействия водорода. По-видимому, это связано с нарушениями, вносимыми водородом в кристаллическую решетку слоев и интерфейсов при диффузии, а также нарушением поверхности образца при диффузии водорода.

Также на рис. 4 изображены фрагменты профилей распределения поляризуемости по глубине исследованных образцов. Эти профили позволяют оценить толщины слоев исследованных образцов.

Для гидрированных СР минимум поляризуемости в периодической части структуры наблюдается в диапазоне между поляризуемостями GdH_2 и GdH_3 (см. рис. 4), что хорошо согласуется с дифракционными данными. Для гидрированного образца 1Н, в силу малости толщины исходного слоя гадолиния, подъем поляризуемости над уровнем поляризуемости GdH_2 связан с широким присутствием областей, содержащих атомы железа внутри слоя, из-за отмеченных выше островковых особенностей.

Обсчет КРП позволил установить значения толщин слоев исследованных образцов. Для негидрированных образцов были получены следующие средние значения толщины слоя Gd: $6.90 \pm 0.12 \text{ \AA}$ для образца 1, $18.8 \pm 0.2 \text{ \AA}$ для образца 2, $51.05 \pm 0.18 \text{ \AA}$ для образца 3 и $113.45 \pm 0.22 \text{ \AA}$ для образца 4. Для образца 1Н средняя толщина слоя, содержащего Gd, составила $9.10 \pm 0.15 \text{ \AA}$, 2Н — $23.70 \pm 0.02 \text{ \AA}$, 3Н — $72.7 \pm 0.3 \text{ \AA}$, 4Н — $150.55 \pm 0.05 \text{ \AA}$. При этом средняя толщина слоя Fe остается постоянной и равной $35 \pm 1 \text{ \AA}$ для всех образцов, как и было задано по технологическим условиям изготовления образцов.

Таким образом, в результате численного моделирования КРП было установлено, что слои сверхрешеток, в которых произошло гидрирование в результате насыщения водородом, существенно увеличились по толщине. Для образца 1Н толщина слоя, содержащего Gd, после выдержки в атмосфере водорода увеличилась на 32% по сравнению с толщиной слоя Gd в образце 1, для образца 2Н — на 26%, для образца 3Н — на 42%, для образца — на 33%.

На рис. 5 представлено темнопольное изображение ПРЭМ с Z-контрастом и карта распределения элементов для соответствующей области гидрированного образца 4Н. На карте распределения элементов наблюдается многослойная структура с толщиной периода около 190 \AA , а общая толщина такой структуры вместе с буферным и покровным слоем около 407 нм.

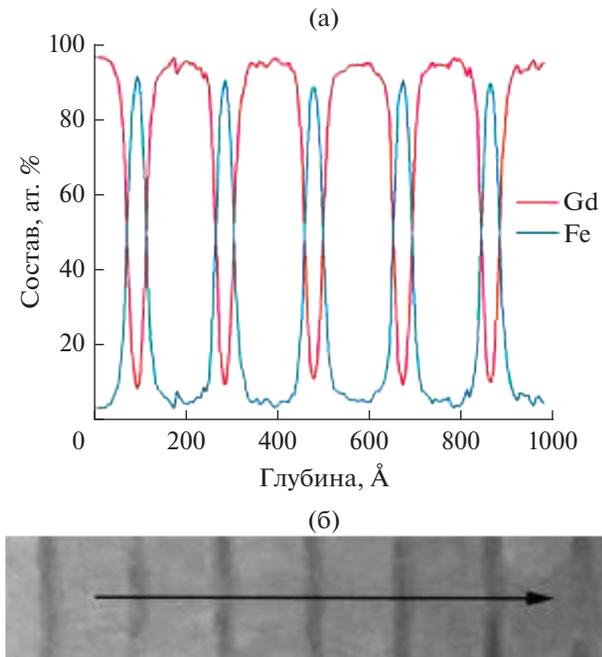


Рис. 6. Профиль распределения элементов гидрированного образца 4Н в атомных % – а. Соответствующее ПРЭМ-изображение. Профиль (вдоль стрелки) по направлению от подложки к поверхности – б.

Для центральной части многослойной структуры был построен профиль распределения элементов в атомных % в направлении от подложки к поверхности (рис. 6а). Заметно, что содержание Gd и Fe в центральных областях слоев практически достигает 100%. Небольшое отклонение от 100% может быть связано с флуоресценцией соседних слоев.

На рис. 7а показана электронограмма от образца 4Н, а на рис. 7б – область, от которой эта электронограмма получена. Эта область, ограниченная селективной апертурой ПЭМ, включает в себя только центральную область многослойной структуры Fe/GdH_x, без подложки, покрывного и буферного слоев.

Электронограмма однозначно указывает на текстуру кристаллических слоев СР. В области больших межплоскостных расстояний (меньших углов) наблюдаются три группы рефлексов (дуги), которые соответствуют межплоскостным расстояниям 3.45, 3.12 и 2.70 Å (диаметр рефлексов близок к 0.1 Å). Кроме того, проявляются отдельные рефлексы, соответствующие межплоскостным расстояниям 3.7 Å. Оказалось, что такая электронограмма не может быть связана с одной структурной фазой, а только со смесью кубического GdH₂ и гексагонального GdH₃ гидридов гадолиния. Межплоскостное расстояние 3.12 ± 0.05 Å может соответствовать отражению от плоскостей (1 1 1) GdH₂, 2.70 ± 0.05 Å – (0 0 2) GdH₂; $3.45 \pm$

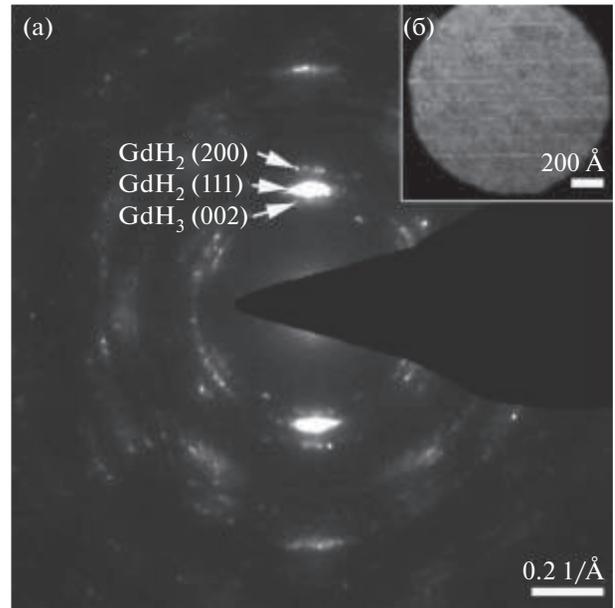


Рис. 7. Дифракционная картина от выделенной области гидрированного образца 4Н (а); анализируемая область СР (б). Ось Z направлена вверх перпендикулярно слоям на 7б.

± 0.05 Å – (0 0 2) GdH₃. В последнем случае определенные для GdH₃ рефлексы (кольца) указывают на несколько большие значения параметров элементарной ячейки по сравнению с данными из кристаллографических баз данных [14], или значением, определенным из положения дифракционного пика на КДО (3.34 Å).

Тогда пику, отвечающему межплоскостному расстоянию около 3.12 Å, может соответствовать набор плоскостей GdH₃ (1 1 –2 1). Следует отметить, что дифракционные кольца на рис. 7 довольно широкие, вероятно, из-за разориентации кристаллитов, попавших в селективную апертуру. Поэтому для уточнения зарегистрированных значений межплоскостных расстояний для различных отражений от GdH₃ необходимо проводить исследование отдельных кристаллитов методом высокоразрешающей ПЭМ (ВР ПЭМ).

ВР ПЭМ-изображение многослойной структуры образца 4Н представлено на рис. 8. Толщина кристаллического α-Fe составляет около 25 Å, а толщина слоя гидридов гадолиния – около 165 Å. Латеральные размеры кристаллитов GdH₂ и GdH₃ не превышают величины, соответствующей толщине слоя гидрированного гадолиния.

На рис. 9 представлено ВР ПЭМ-изображение участков слоя GdH_x образца 4Н. Анализ этого и подобных изображений показал, что размер кристаллитов GdH₃ и GdH₂ в направлении, перпендикулярном границе раздела – от трети до всей толщины слоя. Мы не наблюдали внутри слоев с

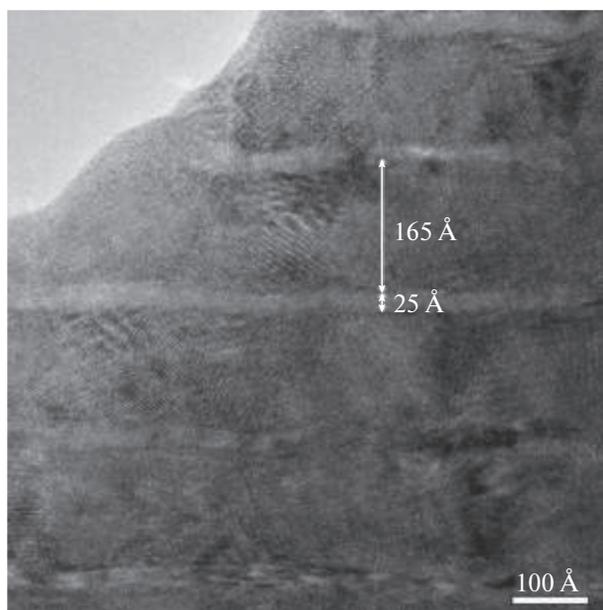


Рис. 8. ВР ПЭМ-изображение многослойной структуры гидрированного образца 4Н.

гадолинием образования существенных неоднородностей. Из анализа КДО и КРР можно сделать вывод, что кристаллические фазы GdH_2 и GdH_3 в слоях сверхрешеток распределены равномерно как в латеральном, так и в нормальном к поверхности образца направлениях.

Вышеуказанная однородность, по-видимому, означает, что водород внутри слоев распределен равномерно в обоих направлениях, что противоречит данным, опубликованным, например, в [10].

ВЫВОДЫ

Сверхрешетки Fe/Gd, изготовленные методом магнетронного напыления и выдержанные после роста в атмосфере водорода, исследовались совместно локальными (электронная микроскопия) и интегральными (рентгеновская диагностика) методами структурного анализа. Было установлено, что водород проникает в данные образцы на всю глубину и взаимодействует не только с атомами Gd, но и с атомами буферного слоя Nb. При этом происходит увеличение толщины гидрированных слоев Gd в результате образования как кристаллических, так и некристаллических фаз гидридов гадолиния.

Показано, что не происходит диффузии атомов Gd в слой Fe. Поликристаллические слои гидридов гадолиния текстурированы — содержат кристаллиты с преимущественной ориентацией в направлении оси [0001] для GdH_3 и осей [111] и [002] для GdH_2 . В слоях, содержащих гадолиний, кристаллиты гидридов гадолиния образуются

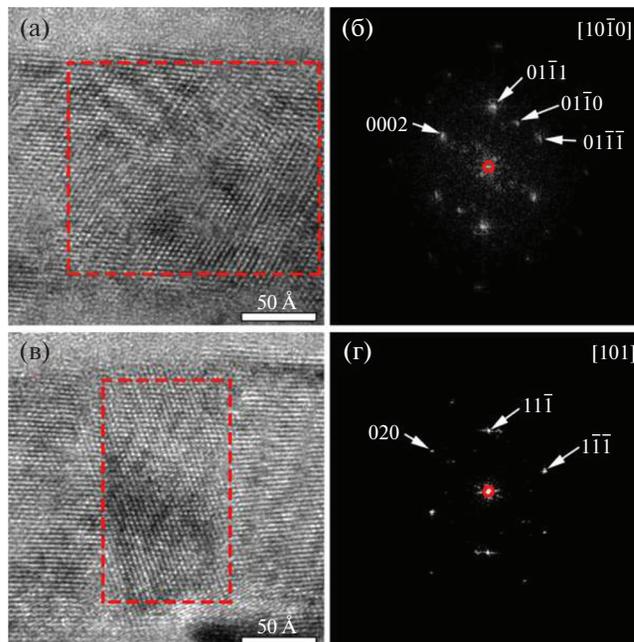


Рис. 9. ВР ПЭМ-изображение двух участков слоя GdH_x образца 4Н, содержащих кристаллиты (а) GdH_3 и (в) GdH_2 ; (б) и (г) — фурье-спектры от выделенной области на рис. 9а и 9в соответственно.

равномерно внутри слоя в латеральном направлении и в направлении нормали к поверхности образца. Размеры этих кристаллитов составляют от трети до полной толщины слоя. Толщина слоев с гадолинием в выращиваемых структурах оказывает важное влияние на формирование фаз гидридов гадолиния внутри них: в слоях с толщиной около 10 \AA кристаллические фазы не формируются, в слоях с толщинами равными 20 \AA и более формируются кристаллические фазы GdH_2 , в более толстых слоях (в нашем случае начиная с 50 \AA) формируются еще и кристаллические фазы GdH_3 .

Эксперименты по рентгеновской диагностике на оборудовании Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований НИЦ “Курчатовский институт” и анализ экспериментальных данных проведены при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Министерства науки и высшего образования, соглашение № 075-15-2021-1350 от 5 октября 2021 г. (внутренний номер 15.СИН.21.0004).

Исследования в Екатеринбурге выполнены в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема “Спин”, № 122021000036-3) и при финансовой поддержке ИФМ УрО РАН (молодежный проект ИФМ УрО РАН м 17-22). Работы по синтезу образцов выполнены при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Министерства науки и высшего образования, соглаше-

ние № 075-10-2021-115 от 13 октября 2021 г. (внутренний номер 15.СИН.21.0021).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wiesinger G., Hilscher G.* Magnetism of Hydrides / in Handbook series Magnetic Materials. 2007. V. 18. P. 293–456.
2. *Drovosekov A.B., Savitsky A.O., Kholin D.I., Kreines N.M., Proglyado V.V., Makarova M.V., Kravtsov E.A., Ustinov V.V.* Twisted magnetization states and inhomogeneous resonance modes in a Fe/Gd ferrimagnetic multilayer // *J. Magn. Magn. Mater.* 2019. V. 475. P. 668–674.
3. *Hjörvarsson B., Dura J.A., Isberg P., Watanabe T., Udovic T.J., Andersson G., Majkrzak C.F.* Reversible tuning of the magnetic exchange coupling in Fe/V(001) superlattices using hydrogen // *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 79. P. 901–904.
4. *Klose F., Rehm C., Nagengast D., Maletta H., Weidinger A.* Continuous and reversible change of the magnetic coupling in an Fe/Nb multilayer induced by hydrogen charging // *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 78. P. 1150–1153.
5. *Vincent Leiner, Murat Ay, Hartmut Zabel.* Hydrogen and the magnetic interlayer exchange coupling: Variable magnetic interlayer correlation in Ho/Y(00.1) superlattices // *Phys. Rev. B.* 2004. V. 70. P. 104429.
6. *Ik Jae Leea, Jae-Yong Kim, Chungjong Yu, Chang-Hwan Chang, Man-Kil Joo, Young Pak Lee, Tae-Bong Hur, Hyung-Kook Kim.* Morphological and structural characterization of epitaxial α -Fe₂O₃ (0001) deposited on Al₂O₃ (0001) by dc sputter deposition // *J. Vacuum Science & Technology.* 2005. V. A 23. P. 1450–1455.
7. *Andreeva M., Baulin R., Nosov A., Gribov I., Izyurov V., Kondratev O., Subbotin I., Pashaev E.* Mössbauer Synchrotron and X-ray Studies of Ultrathin YFeO₃ Film // *Magnetism.* 2022. V. 2. № 4. P. 328–339.
8. *Grier E.J., Kolosov O., Petford-Long A.K., Ward R.C.C., Wells M.R., Hjörvarsson B.* Structural changes to epitaxial (0001) holmium layers during hydrogen loading // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2000. V. 33. P. 894.
9. *Sutter C., Laberge D., Remhof A., Zabel H., Detlefs C., Grübel G.* X-ray magnetic-scattering study of magnetism in hydrogenated thin holmium films // *Europhysics Letters.* 2001. V. 53. P. 257.
10. *Manassen Y., Realpe H., Schweke D.* Dynamics of H in a Thin Gd Film: Evidence of Spinodal Decomposition // *J. Phys. Chem. C.* 2019. V. 123. P. 11933–11938.
11. *Yasuhiro Kamada, Akihiro Itoh, Daisuke Takama, Masahiko Yamamoto.* Effects of Hydrogenation on the Structure, Transport, and Magnetic Properties of Multilayers Composed of Transition Metals and Rare-Earth Metals // *Trans. Magn. Soc. Japan.* 2002. V. 2. P. 69–75.
12. *Aronzon B.A., Kovalchuk M.V., Pashaev E.M., Chuev M.A., Kvardakov V.V., Subbotin I.A., Rylkov V.V., Pankov M.A., Likhachev I.A., Zvonkov B.N., Danilov Yu.A., Vihrova O.V., Lashkul A.V., Laiho R.* Structural and transport properties of GaAs/ δ -Mn/GaAs/In_xGa_{1-x}As/ GaAs quantum well // *J. Phys.: Condensed Matter.* 2008. V. 20. № 145207. 9 p.
13. *Пашаев Э.М., Васильев А.Л., Субботин И.А., Прутков Г.В., Чесноков Ю.М., Ковальчук М.В., Антропов Н.О., Кравцов Е.А., Проглядю В.В., Устинов В.В.* Анализ структурных особенностей периодических многослойных систем Fe/Pd/Gd/Pd // *Кристаллография.* 2020. Т. 65. № 6. С. 943–952.
14. *Anubhav Jain, Shyue Ping Ong, Geoffroy Hautier, Wei Chen, William Davidson Richards, Stephen Dacek, Shreyas Cholia, Dan Gunter, David Skinner, Gerbrand Ceder, Kristin A. Persson* Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation // *APL Mater.* 2013. V. 1. P. 011002.
15. *Roberge R.* Lattice parameter of niobium between 4.2 and 300 K // *J. the Less-Common Metals.* 1975. V. 40. P. 161–164.
16. *Wyckoff R.W.G.* Sample at $T = 293$ K Hexagonal closest packed, hcp, structure / *Crystal Structures.* Second edition. Interscience Publishers, New York, 1963. V. 1. P. 7–83.
17. *Mordechai Brill, Itzhak Halevy, Giora Kimmel, Moshe H. Mintz, Joseph Bloch* The initial stage of the hydriding of gadolinium metal at 1008C and sub-ambient pressure // *J. Alloys Compounds.* 2002. V. 330–332. P. 93–98.
18. *Wanjelik S., Stolboushkina O., Königshofen S., Getzlaff M.* Initial step of hydride formation in single crystalline gadolinium thin films and islands studied on the nm-scale // *J. Alloys Compounds.* 2015. V. 645. P. S221–S224.
19. *Chesnokov Yu.M., Vasiliev A.L., Prutskov G.V., Pashaev E.M., Subbotin I.A., Kravtsov E.A., Ustinov V.V.* Microstructure of periodic metallic magnetic multilayer systems // *Thin Solid Films.* 2017. V. 632. P. 79–87.
20. *Subbotin I.A., Pashaev E.M., Vasilev A.L., Chesnokov Yu.M., Prutskov G.V., Kravtsov E.A., Makarova M.V., Proglyado V.V., Ustinov V.V.* The Influence of Microstructure on Perpendicular Magnetic Anisotropy in Co/Dy Periodic Multilayer Systems // *Physica B: Condensed Matter.* 2019. V. 573. P. 28–35.
21. *Born M., Wolf E.* Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light. Oxford: Pergamon Press, 1964.
22. *Florin Abelès.* La theorie g'en'erale des couches minces // *J. Phys. Radium.* 1950. V. 11. № 7. P. 307–309.
23. *Dalliant J., Gibaud A.* X-Ray and Neutron Reflectivity. Berlin: Springer, 2009.
24. *Yakunin S.N., Makhotkin I.A., Nikolaev K.V., van de Kruijs R.W.E., Chuev M.A., Bijkerk F.* Combined EUV reflectance and X-ray reflectivity data analysis of periodic multilayer structures // *Optics express.* 2014. V. 22. № 17. P. 20076–20086.
25. *Pearson W.B.* Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metal and Alloys. V. 2. Oxford: Pergamon Press, 1967.
26. *Moshe P. Dariel* Diffusion in rare earth metals / *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths,* 1978. V. 1. P. 847–875.

Modification of Fe/Gd Superlattices Crystal Structure by Hydrogenation

I. A. Likhachev^{1,*}, I. A. Subbotin¹, Yu. M. Chesnokov¹, D. I. Devyaterikov², O. A. Kondratev¹,
A. A. Ryzhova², Yu. A. Salamatov², M. A. Milyaev^{2,3}, A. L. Vasilev¹,
E. A. Kravtsov^{2,3}, and E. M. Pashaev¹

¹National Research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182 Russia

²Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia

³Ural Federal University Named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, 620102 Russia

*e-mail: likhachev82@mail.ru

Abstract—Structural studies of multilayer magnetic nanostructures formed by alternating layers of transition (Fe) and rare earth (Gd) metals placed in a hydrogen atmosphere at a temperature of 100°C have been carried out. When hydrogen is absorbed by rare earth metals, crystalline phases GdH_x arise (form), the microstructural features of which were studied by X-ray diagnostics and electron microscopy.

Keywords: X-ray diagnostics, electron microscopy, magnetic superlattices