Письма в ЖЭТФ, том 83, вып. 4, с. 185 – 188 © 2006 г. 25 февраля

Магнитный порядок в эпитаксиальном слое MnF_2 с орторомбической структурой

И. В. Голосовский[1)], *Н. С. Соколов*[+], *А. К. Кавеев*[+], *M. Boehm*[*], *J. Nogués*[△], *S. Nannarone*[□]

Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова РАН, 188300 Гатчина, Россия

[+]*Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия*

[*]*Institut Laue-Langevin, BP 15, 38042 Grenoble, France*

[△]*Institució Catalana de Recerca i Estudis Avançats (ICREA) and Departament de Fisica, Universitat Autònoma de Barcelona 08193 Bellaterra, Spain*

[□]*TASC CNR-INFM e Dipartimento Ingegneria dei Materiali e ambiente, Università di Modena e R. Emilia, 41100 Modena, Italy*

Поступила в редакцию 10 января 2006 г.

Методом дифракции нейтронов определена магнитная структура MnF_2 в метастабильной орторомбической фазе, выращенной в виде тонкой (~ 1 мк) пленки на буферном слое CaF_2 методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Магнитные моменты Mn^{++} образуют простую, двухподрешеточную антиферромагнитную структуру и направлены вдоль кристаллографической оси c, параллельной плоскости пленки. Из температурной зависимости магнитных рефлексов определена температура Нееля 67.19(7) К и критический индекс 0.50(2), который соответствует приближению среднего поля.

PACS: 61.12.Ld, 75.25.+z, 75.70.Ak

В последнее время наблюдается большой интерес к магнитным пленкам из-за необычных магнитных свойств многослойных гетероструктур и их возможного применения в быстро развивающейся области спинтроники [1]. В этой связи классический антиферромагнетик фторид марганца (MnF_2) привлекает заметное внимание. Во-первых, показана возможность получения высококачественных многослойных гетероструктур MnF_2/CaF_2 [2]. Во-вторых, обнаружено влияние схлопывания магнитных подрешеток (spin-flop transition) на обменное смещение (exchange bias) в гетероструктурах MnF_2/Fe [3].

Недавно было продемонстрировано, что толстые, до 1 мк, монокристаллические слои MnF_2 могут быть выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на кремниевой подложке с буферным слоем CaF_2 [4].

Известно, что MnF_2 в стабильной тетрагональной структуре рутила, характерной для обычных образцов, можно вырастить на кристаллических подложках ZnF_2 [3] или на буферном слое аморфной окиси кремния. При использовании в качестве подложки кристаллического кремния с буферным слоем CaF_2 тонкие, до трех атомных слоев, пленки MnF_2 кристаллизуются в кубической структуре флюорита, тогда как толстые слои уже имеют орторомбическую структуру α-PbO_2 [2]. Орторомбическая и флюоритная модификации MnF_2 являются метастабильными и реализуются только при высоком давлении и температуре [5, 6].

Оптические эксперименты [7] и электронный парамагнитный резонанс [8] на толстых пленках показали, что при низких температурах в орторомбической фазе возникает дальний магнитный порядок. Очевидно, что определение магнитной структуры в необычной структурной модификации классического антиферромагнетика представляет самостоятельный интерес. Более того, без знания реальной спиновой структуры в эпитаксиальных слоях фторида марганца невозможно понимание природы обменного взаимодействия в гетероструктурах на его основе.

Рассеяние тепловых нейтронов (в том числе поляризованных) при скользящем падении на поверхность пленок – часто используемый метод для исследования магнитного упорядочения (см., например, [9]). Однако классическая дифракция (wide-angle diffraction) на тонких пленках используется редко (например, на тонких пленках $FePt_3$ [10]), поскольку обычно сигнал очень слабый.

В представленной работе сообщаются первые результаты нейтрон-дифракционных исследований магнитного порядка в эпитаксиальной пленке MnF_2 с орторомбической структурой.

Экспериментальные результаты и обсуждение. Нейтронографические эксперименты

[1)]e-mail: golosov@mail.pnpi.spb.ru

были выполнены на спектрометре IN3 Института Лауэ–Ланжевена (Гренобль, Франция) с длиной волны 2.36 Å. Мы исследовали пленку MnF_2 с размерами $22\times14\times0.001$ мм, выращенную методом молекулярно-лучевой эпитаксии на кремниевой подложке с буферным слоем CaF_2 толщиной около 270 Å. Плоскость пленки была перпендикулярна кристаллографическому направлению [110]. В работе [4] методом дифракции быстрых электронов было показано, что в пленке образуются два типа кристаллографических двойников, получающиеся поворотом на 180° вокруг нормали к пленке (ось [110]).

Пленка была прикреплена к "холодному пальцу" стандартного криостата замкнутого цикла "Displex". Из-за отсутствия 4-кружного гониометра мы могли сканировать весьма ограниченное число рефлексов при двух возможных ориентациях пленки, когда ее ось вращения совпадала с кристаллографической осью $[1\bar{1}0]$ или [001]. Тем не менее, это оказалось достаточным, чтобы определить магнитную структуру.

Анализ кристаллических структур тетрагональной и орторомбической модификации показывает, что, несмотря на различную упаковку октаэдров и их разную деформацию, расстояния между ионами Mn и ближайшими лигандами практически одинаковы. Так, в тетрагональной модификации расстояния между ближайшими ионами с параллельными спинами 3.31 Å и ионами с антипараллельными спинами 3.82 Å меняются в орторомбической модификации на расстояния 3.29 Å и 3.81 Å, соответственно. В то же время, углы обменных связей между ионами Mn с противоположным направлением спинов Mn↑-F-Mn↓ меняются с 129.1 на 99.8 градусов, соответственно. Это дает основание предполагать, что магнитные структуры в двух модификациях не должны сильно отличаться.

Действительно, сканирование узлов с полуцелыми индексами $0\,\frac{1}{2}\,0$, $\frac{1}{2}\,0\,0$ и $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0$ не показало какого-либо когерентного вклада. Также не было обнаружено каких-либо сателлитов вокруг ядерных узлов. Поэтому мы предположили, что, как и в тетрагональном MnF_2, вектор распространения магнитной структуры в орторомбической модификации $\mathbf{k} = [000]$.

Для этого вектора мы провели теоретико-групповой анализ возможных магнитных структур [11] в пространственной группе $Pbcn$ (D_{2h}^{14}), к которой принадлежит орторомбическая модификация MnF_2 – структура α-PbO_2 [12]. Анализ показал, что в магнитном представлении содержатся 12 одномерных неприводимых представлений. Из них четыре представления дважды вырождены, поэтому возможны 8 различных вариантов магнитного упорядочения, а именно, G_y, A_y, C_y, F_y, G_xF_z, A_xC_z, C_xA_z и F_xG_z. Здесь использованы стандартные обозначения типов антиферромагнитного упорядочения (или мод) с разным чередованием направления моментов для четырехкратной позиции [13] (см. рис.1). F соответствует ферромагнитному упорядочению; x, y и z обозначают проекции на оси координат.

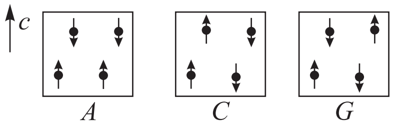

Рис.1. Магнитные моды в орторомбической структуре. Направление спинов условное

При сканировании обратной решетки при температуре 15 K были обнаружены сильные рефлексы 010 и 100. При температуре 100 K они отсутствуют, что подтверждает их магнитное происхождение. Анализ магнитных структурных факторов для всех возможных типов упорядочения показывает, что типы G_y, A_y, C_y и F_y не дают вклада в рефлекс 010, тогда как типы G_xF_z, A_xC_z, C_xA_z не дают вклада в рефлекс 100. Таким образом, в концепции одного неприводимого представления, необходимого для описания магнитной структуры [11], единственно возможным остается упорядочение типа F_xG_z.

Из общей теории магнитной дифракции [14] следует, что в магнитное рассеяние дает вклад только компонента момента, перпендикулярная вектору рассеяния. Мы не обнаружили изменений в интенсивности рефлекса 111 при понижении температуры из-за возможного вклада ферромагнитной компоненты F_x. Следовательно, в пределах точности эксперимента ферромагнитной компонентой следует пренебречь. Таким образом, наблюдаемый магнитный порядок соответствует антиферромагнитной структуре типа G с моментами вдоль оси c.

Магнитная структура орторомбического MnF_2 показана на рис.2b. На этом же рисунке показан магнитный порядок в обычном тетрагональном MnF_2 со структурой рутила [15]. Обе структуры состоят из искаженных октаэдров атомов фтора, в центре которых находится магнитный ион Mn^{++}. Хотя структуры различаются способом упаковки октаэдров, как в тетрагональной, так и в орторомбической фазах наблюдается двухподрешеточное антиферромагнитное упорядочение. Как уже упоминалось выше, геометрия обменных связей в двух модификациях очень

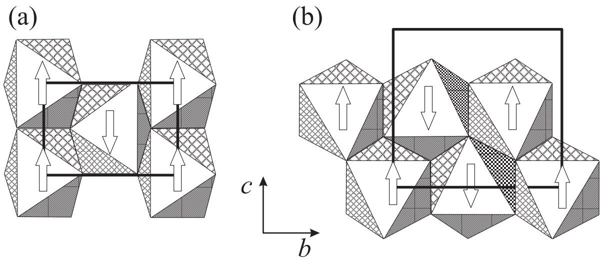

Рис.2. Магнитное упорядочение в MnF_2: (a) тетрагональная структура; (b) орторомбическая структура

близка, что и приводит к похожим магнитным структурам.

В одной установке, при ориентации пленки таким образом, чтобы кристаллографическая ось [001] MnF_2 совпадала с осью вращения, были надежно измерены три магнитных рефлекса 100, 010, 300 и ядерный рефлекс 200. Используя интегральные интенсивности этих рефлексов, мы определили величину магнитного момента [16], которая составила величину 4.9(5) μ_B/ион, то есть очень близко к моменту свободного иона. Наблюдаемые и расчетные значения квадратов формфакторов приведены в таблице. Поскольку структурное совершенство пленки хуже, чем у обычных монокристаллов, экстинкция мало влияет на результат, что и обеспечивает хорошее совпадение расчетных и экспериментальных интенсивностей даже без ее учета.

Температурная зависимость магнитного момента была рассчитана из интенсивности магнитного рефлекса 100 и показана на рис.3. Аппроксимация этой

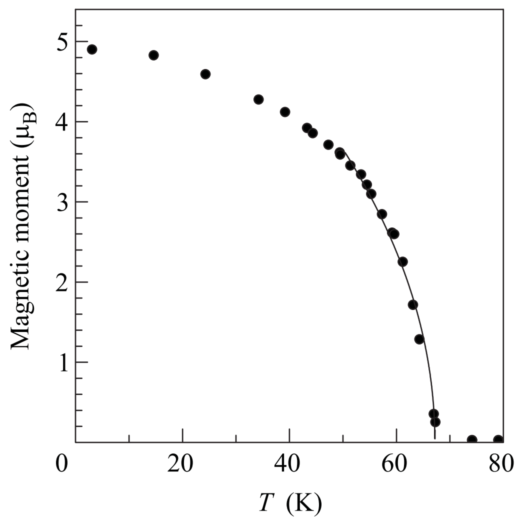

Рис.3. Температурная зависимость магнитного момента в MnF_2 в орторомбической модификации и его аппроксимация степенной зависимостью

зависимости степенным законом $m \sim (T_N - T)^{-\beta}$ дает $T_N = 67.19(7)$ K, что очень близко к температуре Нееля для обычного MnF_2 67.3 K [17]. Наблюдаемый критический индекс $\beta = 0.50(2)$ практически совпадает с $\frac{1}{2}$ – критическим индексом в приближении среднего поля [18].

Последнее означает слабую анизотропию в пленке, что довольно удивительно. Дело в том, что при росте на буферном слое CaF_2 с ориентацией поверхности (110) фторид марганца кристаллизуется в фазе α-PbO_2 также с ориентацией плоскости (110) параллельно границе раздела. Это означает, что магнитные моменты Mn, ориентированные вдоль орторомбической оси c, параллельны плоскости пленки и влияние анизотропии должно быть ощутимым. По-видимому, слабая анизотропия обусловлена большой толщиной пленки. В пользу этого свидетельствует отсутствие каких-либо аномалий на температурной зависимости параметра решетки вдоль оси a в пределах экспериментальной точности $\Delta d/d = 0.0004$.

Экспериментально наблюдаемые величины квадратов форм-факторов для разных hkl, ошибки (estimated standard deviation), расчетные значения и отношение разницы экспериментального и расчетного значения к ошибке

h	k	l	$F^2_{(obs)}$	error	$F^2_{(calc)}$	Difference/error
0	1	0	8.71	0.19	10.68	-0.60
1	0	0	34.85	0.73	38.847	-0.64
2	0	0	60.16	1.69	60.17	0.0005
3	0	0	14.08	1.28	8.12	2.09

Заключение. Методом дифракции тепловых нейтронов определен магнитный порядок в метастабильной орторомбической модификации антиферромагнетика MnF_2, выращенной в виде тонкой (~ 1 мк) пленки на буферном слое CaF_2 методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Магнитные моменты Mn^{++} образуют простую, двухподрешеточную антиферромагнитную структуру и направлены вдоль оси c, параллельно плоскости пленки. Наблюдаемая магнитная структура похожа на структуру в обычной, тетрагональной фазе MnF_2, что связано с близостью геометрий обменных связей в двух модификациях. Об этом свидетельствуют и практически одинаковые температуры Нееля для орторомбической и тетрагональной модификаций, 67.19(7) и 67.3 K, соответственно. Рассчитанный критический индекс $\beta = 0.50(2)$ соответствует приближению среднего поля.

Наблюдение сильных магнитных отражений (до 30 импульсов/с) при длине волны 2.36 Å с отношением сигнал/фон ~ 25 означает, что классическая дифракция нейтронов может быть с успехом использована для исследования магнетизма в тонких, менее 1 мк, пленках и гетероструктурах.

Работа была поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований # 04-02-16550, грантом "Научная школа" # 1671-2003.2 и программой Президиума РАН "Влияние атомно-кристаллической и электронной структуры на свойства конденсированных сред", J. Nogues благодарен за финансовую поддержку от Catalan DGR (2005SGR-00401) и CYCIT (MAT-2004-01679).

---

1. V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang et al., Nature **423**, 850 (2003).
2. N. S. Sokolov, Y. Takeda, A. G. Banshchikov et al., Appl. Surf. Sci. **162–163**, 469 (2000).
3. J. Nogues, L. Morellon, C. Leighton et al., Phys. Rev. B **61**, R6455 (2000).
4. A. K. Kaveev, O. V. Anisimov, A. G. Banshchikov et al., J. Appl. Phys. **98**, 013519 (2005).
5. L. M. Azzaria and F. Dachille, J. Phys. Chem. **65**, 889 (1961).
6. S. S. Kabalkina, L. F. Vereshchagin, and L. M. Lityagina, Soviet Phys.-JETP **29**, 803 (1969).
7. R. J. Reeves, X. Wang, W. M. Yen et al., J. Lumin. **94–95**, 207 (2001).
8. S. Kuroda, K. Marumoto, H. Kihara et al., Jpn. J. Appl. Phys. **40**, L1151 (2001).
9. C. Fermon, F. Ott, B. Gilles et al., Physica B **267-268**, 162 (1999).
10. S. Maat, O. Hellwig, G. Zeltzer, and Eric E. Fullerton, Phys. Rev. B **63**, 134426 (2001).
11. Ю. А. Изюмов, В. Е. Найш, Р. П. Озеров, *Нейтронография магнетиков*, М.: Атомиздат, 1981.
12. Л. М. Литягина, С. С. Кабалкина, Л. Ф. Верещагин, ЖЭТФ **62**, 669 (1972).
13. E. F. Bertaut, *Spin Configurations in Ionic Structures: Theory and Practice*, in *Magnetism*, vol. 3, Eds. G. T. Rado and H. Suhl, Academic Press, 1963.
14. Ю. А. Изюмов, Р. П. Озеров, *Магнитная нейтронография*, М.: Наука, 1966.
15. R. A. Erickson, Phys. Rev. **90**, 3942 (2000).
16. J. Rodriguez-Carvajal, Physica B **192**, 55 (1993).
17. Y. Shapira and S. Foner, Phys. Rev. B **1**, 3083 (1970).
18. H. Stanly, *Introduction to phase transitions and crytical phenomena*, Clarendon Press, Oxford, 1971.