

## Магнитный порядок в эпитаксиальном слое $\text{MnF}_2$ с орторомбической структурой

И. В. Голосовский<sup>1)</sup>, Н. С. Соколов<sup>+</sup>, А. К. Кавеев<sup>+</sup>, М. Boehm\*, J. Nogués<sup>△</sup>, S. Nannarone<sup>□</sup>

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

<sup>+</sup> Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Institut Laue-Langevin, BP 15, 38042 Grenoble, France

<sup>△</sup> Institució Catalana de Recerca i Estudis Avançats (ICREA) and Departament de Física, Universitat Autònoma de Barcelona 08193 Bellaterra, Spain

<sup>□</sup> TASC CNR-INFN 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  $\text{MnF}_2$  в метастабильной орторомбической фазе, выращенной в виде тонкой ( $\sim 1$  мк) пленки на буферном слое  $\text{CaF}_2$  методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Магнитные моменты  $\text{Mn}^{2+}$  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 ( $\text{MnF}_2$ ) привлекает заметное внимание. Во-первых, показана возможность получения высококачественных многослойных гетероструктур  $\text{MnF}_2/\text{CaF}_2$  [2]. Во-вторых, обнаружено влияние схлопывания магнитных подрешеток (spin-flop transition) на обменное смещение (exchange bias) в гетероструктурах  $\text{MnF}_2/\text{Fe}$  [3].

Недавно было продемонстрировано, что толстые, до 1 мк, монокристаллические слои  $\text{MnF}_2$  могут быть выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на кремниевой подложке с буферным слоем  $\text{CaF}_2$  [4].

Известно, что  $\text{MnF}_2$  в стабильной тетрагональной структуре рутила, характерной для обычных образцов, можно вырастить на кристаллических подложках  $\text{ZnF}_2$  [3] или на буферном слое аморфной окиси кремния. При использовании в качестве подложки кристаллического кремния с буферным слоем  $\text{CaF}_2$  тонкие, до трех атомных слоев, пленки  $\text{MnF}_2$  кристаллизуются в кубической структуре флюорита, тогда как толстые слои уже имеют орторомбическую структуру  $\alpha\text{-PbO}_2$  [2]. Орторомбическая и флюорит-

ная модификации  $\text{MnF}_2$  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  $\text{FePt}_3$  [10]), поскольку обычно сигнал очень слабый.

В представленной работе сообщаются первые результаты нейтрон-дифракционных исследований магнитного порядка в эпитаксиальной пленке  $\text{MnF}_2$  с орторомбической структурой.

**Экспериментальные результаты и обсуждение.** Нейтронографические эксперименты

<sup>1)</sup> 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  $\text{MnF}_2$  с размерами  $22 \times 14 \times 0.001$  мм, выращенную методом молекулярно-лучевой эпитаксии на кремниевой подложке с буферным слоем  $\text{CaF}_2$  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  $180^\circ$  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 [110] 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  $\text{Mn}\uparrow\text{-F-Mn}\downarrow$  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  $\text{MnF}_2$ , вектор распространения магнитной структуры в орторомбической модификации  $\mathbf{k} = [000]$ .

Для этого вектора мы провели теоретическую групповую анализ возможных магнитных структур [11] в пространственной группе  $Pbcn$  ( $D_{2h}^{14}$ ), к которой принадлежит орторомбическая модификация  $\text{MnF}_2$  – структура  $\alpha\text{-PbO}_2$  [12]. Анализ показал, что в магнитном представлении содержатся 12 одномерных неприводимых представлений. Из них четыре представления дважды вырождены, поэто-

му возможны 8 различных вариантов магнитного упорядочения, а именно,  $G_y$ ,  $A_y$ ,  $C_y$ ,  $F_y$ ,  $G_x F_z$ ,  $A_x C_z$ ,  $C_x A_z$  и  $F_x G_z$ . Здесь использованы стандартные обозначения типов антиферромагнитного упорядочения (или мод) с разным чередованием направления моментов для четырехкратной позиции [13] (см. рис.1).  $F$  соответствует ферромагнитному

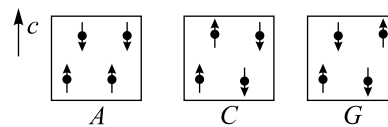


Рис.1. Магнитные моды в орторомбической структуре. Направление спинов условное

упорядочению;  $x$ ,  $y$  и  $z$  обозначают проекции на оси координат.

При сканировании обратной решетки при температуре 15 К были обнаружены сильные рефлексы 010 и 100. При температуре 100 К 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  $G_x F_z$ ,  $A_x C_z$ ,  $C_x A_z$  не дают вклада в рефлекс 100. Таким образом, в концепции одного неприводимого представления, необходимого для описания магнитной структуры [11], единственно возможным остается упорядочение типа  $F_x G_z$ .

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  $\text{MnF}_2$  показана на рис.2b. На этом же рисунке показан магнитный порядок в обычном тетрагональном  $\text{MnF}_2$  со структурой рутила [15]. Обе структуры состоят из искаженных октаэдров атомов фтора, в центре которых находится магнитный ион  $\text{Mn}^{++}$ . 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

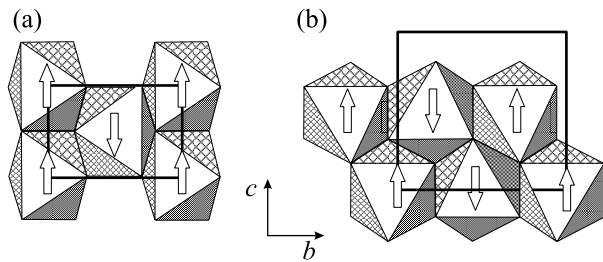


Рис.2. Магнитное упорядочение в  $MnF_2$ : (а) тетрагональная структура; (б) орторомбическая структура

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  $4.9(5) \mu_B$ /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

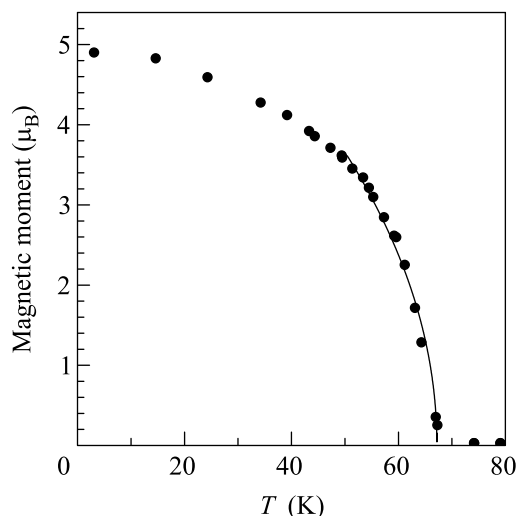


Рис.3. Температурная зависимость магнитного момента в  $MnF_2$  в орторомбической модификации и его аппроксимация степенной зависимостью

зависимости степенным законом  $m \sim (T_N - T)^{-\beta}$  дает  $T_N = 67.19(7)$  К, что очень близко к температуре Нееля для обычного  $MnF_2$  67.3 К [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  $\alpha$ - $PbO_2$  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	$F_{(obs)}^2$	error	$F_{(calc)}^2$	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 ( $\sim 1$  мкм) 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 К, соответственно. Рассчитанный критический индекс  $\beta = 0.50(2)$  соответствует приближению среднего поля.

Наблюдение сильных магнитных отражений (до 30 импульсов/с) при длине волны  $2.36 \text{ \AA}$  с отношением сигнал/фон  $\sim 25$  означает, что классическая ди-

фракция 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. Nogués 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. Bانشchikov et al., *Appl. Surf. Sci.* **162–163**, 469 (2000).
3. J. Nogués, L. Morellon, C. Leighton et al., *Phys. Rev. B* **61**, R6455 (2000).
4. A. K. Kaveev, O. V. Anisimov, A. G. Bانشchikov et al., *J. Appl. Phys.* **98**, 013519 (2005).
5. L. M. Azzaria and F. Dacheille, *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, *Нейтронграфия 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 нейтронграфия*, 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. Stanley, *Introduction to phase transitions and crytical phenomena*, Clarendon Press, Oxford, 1971.