



**Lokalna struktura i własności
magnetyczne epitaksjalnych
warstw Mn_5Ge_3 domieszkowanych
węglem**

mgr Roger Kalvig

Rozprawa doktorska
wykonana w Oddziale Fizyki Magnetyzmu

pod kierunkiem
dr hab. Ewy Jędryki

Warszawa 2018

Podziękowania

*Serdecznie dziękuję mojej Promotor **dr hab. Ewie Jędryce** za opiekę naukową oraz wszechstronną pomoc przy realizacji pracy doktorskiej.*

*Bardzo dziękuję **dr hab. Markowi Wójcikowi** za liczne dyskusje naukowe, cenne uwagi, wsparcie oraz wszelką pomoc otrzymaną w czasie pracy nad dysertacją.*

*Dziękuję **dr hab. Lizie Michez** za wyhodowanie epitaksjalnych warstw $Mn_5Ge_3C_x$ do moich badań, a także wprowadzenie mnie w tajniki techniki epitaksji z wiązki molekularnej.*

***Dr Pavlo Aleshkevychowi** dziękuję za pomoc przy pomiarach rezonansu ferromagnetycznego w paśmie X oraz naukowe dyskusje.*

***Dr hab. Waldemarowi Bednarskiemu** dziękuję za pomoc przy pomiarach rezonansu ferromagnetycznego w paśmie Q.*

***Dr Giuseppe Allodiemu** bardzo dziękuję za ogromną pomoc przy pomiarach jądrowego rezonansu magnetycznego w zewnętrznym polu magnetycznym.*

Pragnę również podziękować mojej najbliższej Rodzinie i Przyjaciółom za wyrozumiałość, cierpliwość i okazane wsparcie.

Streszczenie

Przedmiotem rozprawy są badania lokalnych właściwości strukturalnych i magnetycznych epitaksjalnych warstw Mn_5Ge_3 oraz domieszkowanych węglem warstw $Mn_5Ge_3C_x$. Ferromagnetyczny związek Mn_5Ge_3 krystalizujący w strukturze heksagonalnej (grupa przestrzenna $P6_3/mcm$) jest niezwykle obiecującym materiałem do zastosowań spintronicznych jako potencjalne źródło wysoko spolaryzowanych spinowo nośników prądu do Ge. Oprócz wysokiej polaryzacji spinowej elektronów przewodnictwa, zaletami tego układu są kompatybilność z konwencjonalną elektroniką opartą na Si/Ge oraz wysoka temperatura Curie, która dodatkowo ulega znacznemu podwyższeniu do temperatury 430 K przy wprowadzeniu niewielkich domieszek węgla. Innym parametrem umożliwiającym techniczne wykorzystanie opisywanych układów jest prostopadła anizotropia magnetokrystaliczna, która może znaleźć zastosowanie zarówno w spintronice jak i w magnetycznym zapisie danych.

Sondowanie rozkładu lokalnych własności magnetycznych przy wykorzystaniu spektroskopii ^{55}Mn NMR (jądrowego rezonansu magnetycznego) stanowi podstawowy kierunek badań niniejszej pracy doktorskiej. Drugim, pomocniczym kierunkiem było zbadanie makroskopowych własności magnetycznych tych materiałów. Wykorzystano technikę rezonansu ferromagnetycznego (FMR) oraz symulacje mikromagnetyczne (OOMMF) do określenia struktury domenowej w funkcji grubości warstwy oraz wyznaczenia stałych anizotropii magnetokrystalicznej w funkcji koncentracji węgla.

Jednym z najważniejszych wyników badań przeprowadzonych w niniejszej pracy było wykazanie istnienia silnej anizotropii pól nadsubtelnych na jądrach ^{55}Mn w epitaksjalnych warstwach Mn_5Ge_3 . W obu położeniach krystalograficznych manganu: 4(d) oraz 6(g) zaobserwowano różnicę pól nadsubtelnych pomiędzy namagnesowaniem zorientowanym w płaszczyźnie warstwy epitaksjalnej a kierunkiem c , prostopadłym do warstwy. Ponadto zaobserwowano, że krystalograficznie równoważne położenia 6(g) atomów Mn wykazują silną anizotropię pola nadsubtelnego w płaszczyźnie warstwy, związaną z sześciokrotną osią symetrii tego położenia. Obserwowaną anizotropię pól nadsubtelnych powiązano z orbitalnym wkładem do pola nadsubtelnego, wynikającym z niewygaszonego orbitalnego momentu pędu Mn. Zaproponowano, że anizotropia

orbitalnego momentu pędu Mn jest również źródłem silnej jednoosiowej anizotropii magnetokrystalicznej charakterystycznej dla tych materiałów i odpowiedzialnej za powstawanie paskowej struktury domenowej powyżej grubości 20 nm.

Charakter zmian rozkładu pól nadsubtelnych na jądrach ^{55}Mn pod wpływem domieszkowania węglem świadczy o wbudowywaniu się atomów węgla w bezpośrednim sąsiedztwie manganu w położeniu 6(g), potwierdzając, że węgiel zajmuje luki międzywęzłowe 2(b) w tej strukturze. Ponadto wykazano, że domieszkowanie węglem zmienia lokalnie moment magnetyczny atomów manganu znajdujących się w położeniu 6(g), w których sąsiedztwie wbudowała się domieszka oraz obniża anizotropię pól nadsubtelnych w obu położeniach manganu. Obniżona anizotropia pól nadsubtelnych może z kolei być powiązana z osłabieniem jednoosiowej anizotropii magnetokrystalicznej obserwowanym makroskopowo w przeprowadzonych badaniach FMR.

Abstract

The main objective of this study is to investigate the local structural and magnetic properties of thin epitaxial films of Mn_5Ge_3 as well as carbon-doped epitaxial films of $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$. Mn_5Ge_3 is a metallic ferromagnet crystallizing in hexagonal structure (space group $\text{P6}_3/\text{mcm}$). It is a new prospective spintronic material, a potential source of spin polarized carriers into Ge. This is due to the high spin polarization of the conduction electrons, compatibility with conventional Si/Ge electronics and high Curie temperature that can be further increased up to 430 K by adding a small amount of carbon. Another possible route of exploitation of this material is related to its strong uniaxial anisotropy, leading to potential applications in both, emerging spintronics and next-generation data storage technologies.

A strong modification of the material properties as a result of carbon-doping, in particular a considerable drop of the uniaxial magnetocrystalline anisotropy that regrettably goes along with the benefit of increasing the Curie temperature, raised the question as to the role played by carbon in this system. The main idea of this study is based on probing the local magnetic properties by means of ^{55}Mn NMR spectroscopy. A complementary FMR study has also been performed, supported by the OOMMF calculations, aimed at understanding the domain structure as a function of the film thickness and determination of the anisotropy constant as a function of carbon concentration.

One of the main results of this study was a demonstration of significant anisotropy of hyperfine fields on ^{55}Mn nuclei in epitaxial films of Mn_5Ge_3 . In the two Mn crystallographic sites of Mn_5Ge_3 structure: 4(d) and 6(g), a significant difference of hyperfine field strengths was found between the hexagonal c -direction and the c -plane. Moreover, it was found that in the 6(g) sites the magnitude of hyperfine field difference between the c -plane and the c -direction is strongly modulated due to the presence of an additional six-fold anisotropy in the c -plane. The observed anisotropy of hyperfine fields was attributed to the anisotropic orbital term due to the unquenched orbital momentum of Mn. It was proposed that the difference between the orbital momentum along the c -axis and that in the c -plane is also the most probable source of the observed

uniaxial magnetocrystalline anisotropy in this compound, and accounts for the formation of the stripe domain structure in films thicker than 20 nm.

The carbon-induced modification of ^{55}Mn hyperfine field distribution indicates that carbon enters as a nearest neighbor of Mn in the 6(g) position, confirming that it occupies the interstitial voids 2(b) in this structure. It was found that the presence of carbon dopant changes locally the magnetic moment on the neighboring Mn atoms and lowers the anisotropy of hyperfine fields in the two crystallographic sites of Mn. The decreased anisotropy of hyperfine fields may in turn account for the decreased uniaxial magnetocrystalline anisotropy observed in the macroscopic experiment of FMR.

Spis treści

Podziękowania	i
Streszczenie	ii
Abstract	iv
1. Wprowadzenie	1
1.1 Wstęp i cel rozprawy	1
1.2 Struktura i właściwości Mn_5Ge_3	4
2. Techniki eksperymentalne oraz stosowana aparatura badawcza	9
2.1 Jądrowy rezonans magnetyczny (NMR)	9
2.1.1 Zjawisko jądrowego rezonansu magnetycznego	9
2.1.2 Spektrometr NMR wykorzystany w badaniach	15
2.1.3 Metodyka pomiarów NMR	17
2.2 Rezonans ferromagnetyczny (FMR)	20
2.2.1 Zjawisko rezonansu ferromagnetycznego	20
2.2.2 Spektrometr FMR wykorzystany w badaniach	25
3. Jednoosiowa anizotropia magnetokrystaliczna oraz struktura domenowa epitaksjalnych warstw Mn_5Ge_3	27
3.1 Badanie rozkładu momentów magnetycznych - mikromagnetyczne symulacje struktury domenowej za pomocą oprogramowania OOMMF	27
3.2 Analiza widm FMR z epitaksjalnych warstw Mn_5Ge_3 w kontekście wyników badań pętli histerezy	33
4. Lokalne właściwości magnetyczne epitaksjalnych warstw Mn_5Ge_3 badane metodą ^{55}Mn NMR	42
4.1 Interpretacja widma ^{55}Mn NMR – przyporządkowanie linii NMR dwóm nierównoważnym położeniom krystalograficznym manganu oraz określenie głównego wkładu do pola nadsubtelnego na jądrach ^{55}Mn	42
4.2 Anizotropia pól nadsubtelnych na jądrach ^{55}Mn - badania NMR w polu zewnętrznym przykładanym w płaszczyźnie warstwy Mn_5Ge_3	48
4.3 Spontaniczna zmiana kierunku namagnesowania w funkcji grubości warstwy obserwowana w badaniach ^{55}Mn NMR	54

5. Wpływ domieszkowania węglem na lokalne właściwości epitaksjalnych warstw $Mn_5Ge_3C_x$	57
5.1 Interpretacja widma ^{55}Mn NMR zarejestrowanego z warstwy $Mn_5Ge_3C_{0,2}$	57
5.2 Wpływ domieszki węgla na pola nadsubtelne na jądrach ^{55}Mn w poszczególnych położeniach manganu - badania NMR w polu zewnętrznym przykładanym w płaszczyźnie warstwy	61
5.2.1 Położenia Mn_{II} bez węgla w najbliższym otoczeniu	63
5.2.2 Położenia Mn_{II} bezpośrednio sąsiadujące z atomem węgla	68
5.2.3 Położenia Mn_I	70
Podsumowanie	73
Bibliografia	77
Załącznik A: Wyprowadzenie wzoru na zależność częstotliwości rezonansu jądrowego od zewnętrznego pola magnetycznego przyłożonego w płaszczyźnie warstwy poniżej pola nasycenia.....	82
Załącznik B: Wyprowadzenie wzoru na zależność częstotliwości rezonansu jądrowego od kąta między wybranym kierunkiem w płaszczyźnie a zewnętrznym polem magnetycznym przyłożonym w płaszczyźnie warstwy	86
Załącznik C: Dorobek naukowy autora.....	88

1. Wprowadzenie

1.1 Wstęp i cel rozprawy

Wykorzystanie spinowego stopnia swobody elektronu jest obecnie jednym z głównych wyzwań technologicznych stojących przed światem nauki, jako że miniaturyzacja konwencjonalnych urządzeń elektronicznych osiąga już swoje granice [ITRS]. Interesującym podejściem jest rozwijanie urządzeń, których zasada działania oparta jest o spin elektronu. Głównym zadaniem takich urządzeń jest przesyłanie prądu spinowo spolaryzowanego z materiału ferromagnetycznego do półprzewodnika, zwłaszcza do półprzewodników grupy IV. Umożliwi to bezpośrednio zintegrowanie urządzeń spintronicznych z szeroko rozpowszechnioną obecnie technologią opartą o krzem i german.

Wśród konwencjonalnych półprzewodników german wydaje się najbardziej perspektywiczny ze względu na swoje powinowactwo do Si, wąską przerwę energetyczną oraz dużą ruchliwość nośników. Potwierdzeniem tych oczekiwań są doniesienia dotyczące realizacji tunelowania spolaryzowanych elektronów do Ge przez barierę izolacyjną w złączu tunelowym [Saito 2011, Hanbicki 2012, Zhou 2011, Fischer 2013, Tang 2013]. Ponadto wykazano jego potencjał w przetwarzaniu informacji kwantowej [Vrijen 2000, Rahman 2009, Witzel 2012]. Stwarza on możliwości zaprojektowania urządzeń nowej generacji, cechujących się wysoką szybkością przetwarzania danych oraz łatwością miniaturyzacji, a także niskim zużyciem energii [Scappucci 2011, Kamata 2008, Shang 2006].

Stworzenie bariery tunelowej Schottky'ego opartej o ferromagnetyk i german (FM/Ge) stwarza jednak duże trudności: tlenkowe ferromagnetyki nie zdają egzaminu, ze względu na łatwość tworzenia tlenków germanu. Natomiast metaliczny ferromagnetyk Mn_5Ge_3 jest bardzo dobrym kandydatem, spełniającym wszelkie warunki potrzebne do realizacji urządzeń wymagających wstrzykiwania spinowo spolaryzowanych elektronów do Ge. Charakteryzuje się on wysoką polaryzacją spinową [Picozzi 2004, Panguluri 2005], wysoką jakością kryształów, tworzeniem ostrej międzywierzchni na granicy z Ge(111) oraz, co bardzo istotne, wysoką temperaturą Curie, która może być podniesiona aż do 430 K przez domieszkowanie węglem. Z tego powodu układ $Mn_5Ge_3C_x$ stał się w przeciągu kilku ostatnich lat obiektem

intensywnych badań, zarówno w postaci cienkowarstwowej jak również nanowydzieleń w Ge, jako jedna z form szeroko badanej klasy rozcieńczonych magnetycznych półprzewodników (DMS). Dodatkową zaletą tego materiału jest silna jednoosiowa anizotropia magnetokrystaliczna, co otwiera możliwości zastosowania zarówno w spintronice jak i w nowoczesnych urządzeniach nowej generacji służących do zapisu i gromadzenia informacji [Shaw 2012, Michez 2015a]. W tym kontekście cienkie warstwy epitaksjalne Mn_5Ge_3 mają przewagę nad innymi materiałami magnetycznymi ze względu na możliwość hodowania wysokiej jakości cienkich warstw Mn_5Ge_3 bezpośrednio na germanie [Zeng 2003, Zeng 2004]. Pozwala to na uniknięcie niemagnetycznej międzywierzchni, jaka tworzy się w procesie osadzania np. związków kobaltu, gdzie na podłożu germanowym stosunkowo łatwo formuje się niemagnetyczny tlenek germanu.

Liczne zalety Mn_5Ge_3 powodują, że staje się on przedmiotem badań coraz większej grupy naukowców zajmujących się nowoczesnymi materiałami. Szczególnie interesujących informacji na temat własności strukturalnych, elektronowych i magnetycznych, niedostępnych innymi metodami, może dostarczyć metoda ^{55}Mn NMR, wykorzystana jako mikroskopowa sonda najbliższych otoczeń manganu. Dotychczasowe badania NMR dotyczyły materiałów polikrystalicznych Mn_5Ge_3 [Jackson 1965, Panissod 1984], co uniemożliwiało badania w zewnętrznym polu magnetycznym zorientowanym w ściśle określonych kierunkach krystalograficznych i doprowadziło do błędnej interpretacji pól nadsubtelnych [Panissod 1984]. Dopiero przedstawione w niniejszej rozprawie badania NMR w cienkich warstwach epitaksjalnych pozwoliły poprawnie wyjaśnić nietypowe zachowanie linii NMR w tym materiale.

Inne kontrowersje literaturowe dotyczyły orientacji namagnesowania w funkcji grubości w tym układzie. Z jednej strony analiza pętli histerezy magnetycznej wskazywała na przeorientowanie namagnesowania od leżącego w płaszczyźnie warstwy o grubości poniżej 10 nm do orientacji prostopadłej w warstwach o grubości powyżej 20 nm [Spiesser 2012, Michez 2015a], prowadząc do struktury paskowej opisanej przez Saito [Saito 1964]. Z drugiej strony pojawiła się praca, która w oparciu o badania FMR sugerowała, że namagnesowanie leży całkowicie w płaszczyźnie nawet przy 30 nm grubości [Truong 2014]. Dlatego jednym z celów tej pracy było określenie przestrzennego rozkładu momentów magnetycznych i jednoznaczne określenie orientacji namagnesowania w funkcji grubości warstwy. Do tego celu została użyta

technika rezonansu ferromagnetycznego, a otrzymane rezultaty zostały wsparte wynikami symulacji mikromagnetycznych struktury domenowej w zewnętrznym polu magnetycznym za pomocą oprogramowania OOMMF. Badania te pomogły w interpretacji wyników zasadniczej części rozprawy, jaką są badania NMR.

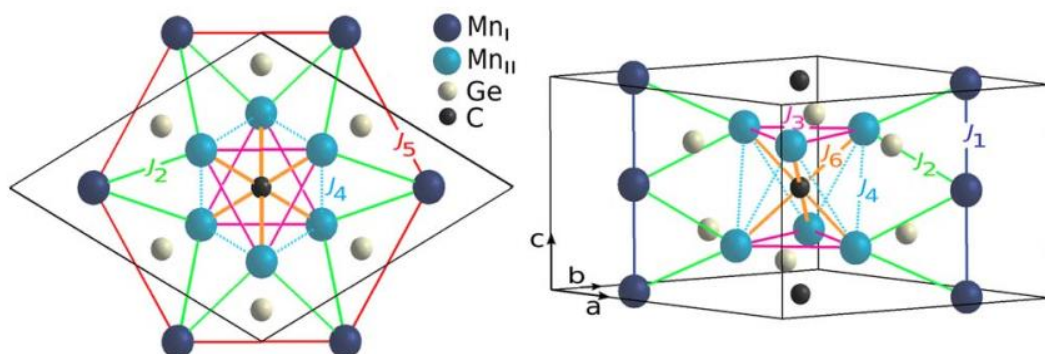
Cienkie warstwy Mn_5Ge_3 są ferromagnetycznym metalem, w którym atomy Mn zajmują dwa nierównoważne krystalicznie i magnetycznie położenia oznaczane jako Mn_I i Mn_{II} . Warstwy te cechują się wysoką temperaturą Curie (296 K) [Zeng 2003], która może być podniesiona nawet do 430 K [Spiesser 2011], poprzez domieszkowanie węglem. Z drugiej strony wyniki badań wskazują, że domieszkowanie węglem obniża namagnesowanie nasycenia oraz anizotropię magnetokrystaliczną [Spiesser 2011, Michez 2015b]. Teoretyczne obliczenia struktury elektronowej oraz momentów magnetycznych w warstwach Mn_5Ge_3 domieszkowanych węglem [Slipukhina 2009] wykazały, że węgiel zajmuje pozycję międzywęzłowe 2(b) i w wyniku hybrydyzacji orbitali C 2p z orbitalami 3d sąsiadujących z węglem atomów Mn_{II} obniża ich moment magnetyczny. Dotychczas brak było na to eksperymentalnego dowodu a jądrowy rezonans magnetyczny ze względu na swój lokalny charakter jest idealną metodą do badania efektów zależnych od najbliższego otoczenia. Badania wpływu węgla na właściwości magnetyczne warstw Mn_5Ge_3 dostarczyły kolejnego pytania co do mechanizmu odpowiedzialnego za obniżenie anizotropii magnetokrystalicznej. Dlatego wykonano badania jądrowego rezonansu magnetycznego w zewnętrznym polu magnetycznym zorientowanym zarówno wzdłuż heksagonalnej osi c , jak i w płaszczyźnie warstwy Mn_5Ge_3 .

Rozprawa składa się z pięciu rozdziałów, z których dwa pierwsze wprowadzają czytelnika w świat cienkich warstw Mn_5Ge_3 i Mn_5Ge_3 domieszkowanych węglem oraz zapoznają z badanymi w niniejszej rozprawie zjawiskami oraz użytymi w tym celu technikami eksperymentalnymi. Rozdział trzeci opisuje wyniki badań rozkładu przestrzennego momentów magnetycznych w strukturze domenowej oraz prezentuje zależność stałej magnetokrystalicznej anizotropii jednoosiowej w funkcji grubości warstwy Mn_5Ge_3 jak i w funkcji koncentracji węgla. Rozdział czwarty dotyczy badań warstw Mn_5Ge_3 niedomieszkowanych węglem za pomocą jądrowego rezonansu magnetycznego na jądrach ^{55}Mn . Opisane w nim zostało pochodzenie pola nadsubtelnego w obu położeniach manganu a także jego anizotropia ujawniona w zewnętrznym polu magnetycznym. Najważniejszym wnioskiem z tych badań jest wykazanie istnienia anizotropowego niewygaszonego momentu pędu Mn. Rozdział ten

podsumowują wyniki badań NMR na serii warstw Mn_5Ge_3 w funkcji grubości, gdzie pokazano, że spontaniczne przeorientowanie namagnesowania w funkcji grubości warstwy potwierdza wnioski dotyczące anizotropii pól nadsubtelnych. Wreszcie rozdział piąty i ostatni poświęcony jest analizie wpływu węgla na anizotropię pola nadsubtelnego dla każdego z położań atomów manganu oddzielnie, badanego również za pomocą jądrowego rezonansu magnetycznego. Standardowo rozprawa na końcu podsumowana jest najważniejszymi wynikami i wnioskami. Dysertację zamyka spis źródeł bibliograficznych. W załączniku A zawarto wyprowadzenie wyrażenia na zależność częstotliwości jądrowego rezonansu magnetycznego od zewnętrznego pola magnetycznego przyłożonego w płaszczyźnie poniżej pola nasycenia. Załącznik B natomiast przedstawia wyprowadzenie wyrażenia na zależność częstotliwości jądrowego rezonansu magnetycznego od kąta między wyróżnionym kierunkiem w płaszczyźnie warstwy a zewnętrznym polem magnetycznym przyłożonym w płaszczyźnie warstwy.

1.2 Struktura i właściwości Mn_5Ge_3

Związek Mn_5Ge_3 krystalizuje w strukturze heksagonalnej typu D_{8h} (grupa przestrzenna $P6_3/mcm$) zawierającej dwa nierównoważne położenia atomów manganu. W komórce elementarnej wyróżniamy Mn_I w pozycjach 4(d) oraz Mn_{II} w pozycjach 6(g), co przedstawiono na rys. 1 [Slipukhina 2009, Castelliz 1953, Parthe 1965]. Komórka elementarna ma następujące wymiary: $a = b = 7,184 \text{ \AA}$, $c = 5,053 \text{ \AA}$.



Rys 1.1 Struktura krystalograficzna $Mn_5Ge_3C_x$ (na zdjęciu $x=1$) Mn_I – granatowe kule, Mn_{II} – błękitne kule, Ge – białe kule, C – czarne kule; a) rzut na płaszczyznę x - y b) widok z boku [Slipukhina 2009].

Położenia atomów w strukturze Mn_5Ge_3 są następujące:

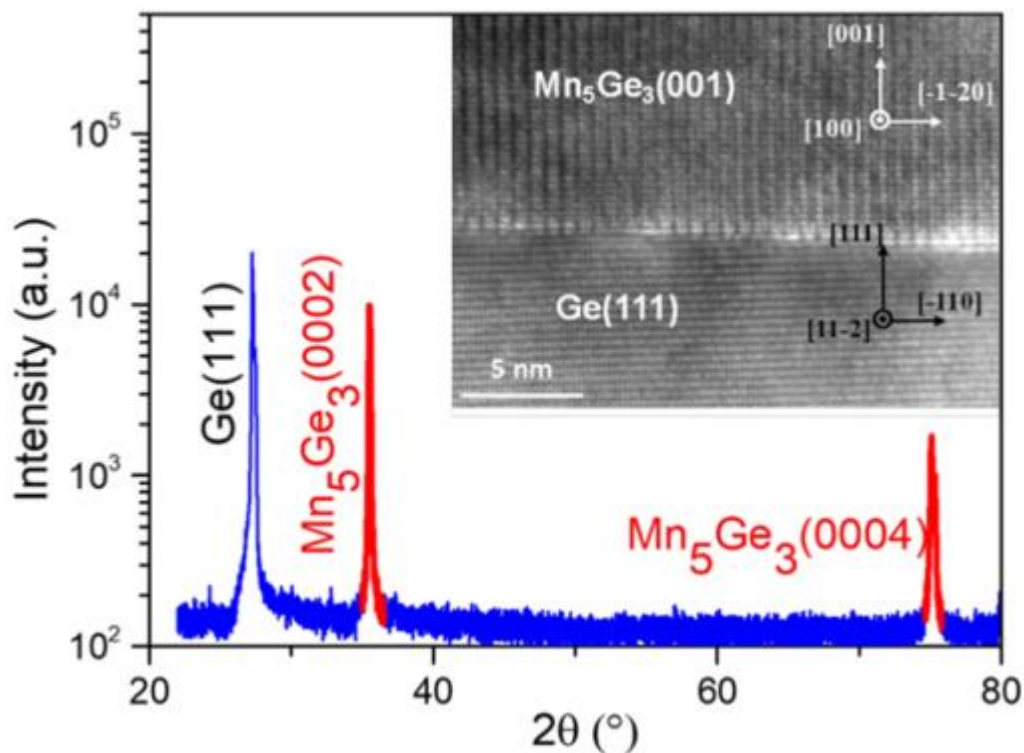
Mn_I w pozycjach 4(d) : $\pm \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} \right)$,

Mn_2 w pozycjach 6(g) : $\pm \left(x, 0, \frac{1}{4}; 0, x, \frac{1}{4}; -x, -x, \frac{1}{4} \right)$, gdzie $x = 0,2397$,

Ge w pozycjach 6(g): $\pm \left(x, 0, \frac{1}{4}; 0, x, \frac{1}{4}; -x, -x, \frac{1}{4} \right)$, gdzie $x = 0,603$ [Picozzi 2004].

Najbliższe otoczenie atomu Mn_I to 2 atomy Mn_I odległe o $2,53 \text{ \AA}$ w kierunku osi c , ponadto znajduje się sześć atomów Mn_{II} w odległości $3,06 \text{ \AA}$ a także sześć atomów germanu w odległości $2,54 \text{ \AA}$. Z kolei najbliższe otoczenie atomu Mn_{II} to dwa atomy germanu w odległości $2,49 \text{ \AA}$, następnie jeden atom germanu w odległości $2,61 \text{ \AA}$, kolejnie dwa atomy germanu w odległości $2,77 \text{ \AA}$, dalej dwa atomy Mn_{II} w odległości $2,98 \text{ \AA}$, cztery atomy Mn_{II} odległe o $3,06 \text{ \AA}$ oraz cztery atomy Mn_I w odległości $3,06 \text{ \AA}$.

W niniejszej pracy badane były cienkie warstwy Mn_5Ge_3 , które hodowane były na podłożach Ge(111) o grubości $500 \mu\text{m}$ za pomocą techniki epitaksji z fazy stałej w komorze epitaksji z wiązki molekularnej (MBE). Wstępna charakteryzacja wytworzonych warstw za pomocą techniki XRD wykazuje, że w widmie $\theta - 2\theta$ obecne są dwa sygnały: (0002) i (0004) pochodzące z fazy Mn_5Ge_3 co jest przedstawione na rys. 1.2. Szerokość połówkowa refleksu (0002) wynosi około $0,116^\circ$ [Michez 2015a]. Uwzględniając poszerzenie refleksu wywołane niewielką grubością warstwy, wartość ta jest bardzo zbliżona do szerokości połówkowej refleksu Ge (111) co potwierdza wysoką jakość strukturalną badanych próbek [Michez 2015a]. Ponadto rezultaty badań RHEED wraz ze zdjęciami HRTEM potwierdzają znakomitą jakość strukturalną badanych próbek, a także wskazują na fakt, że heksagonalna oś c (0001) jest równoległa do kierunku (111) podłoża germanowego [Olive-Mendez 2008, Spiesser 2011, Petit 2015].



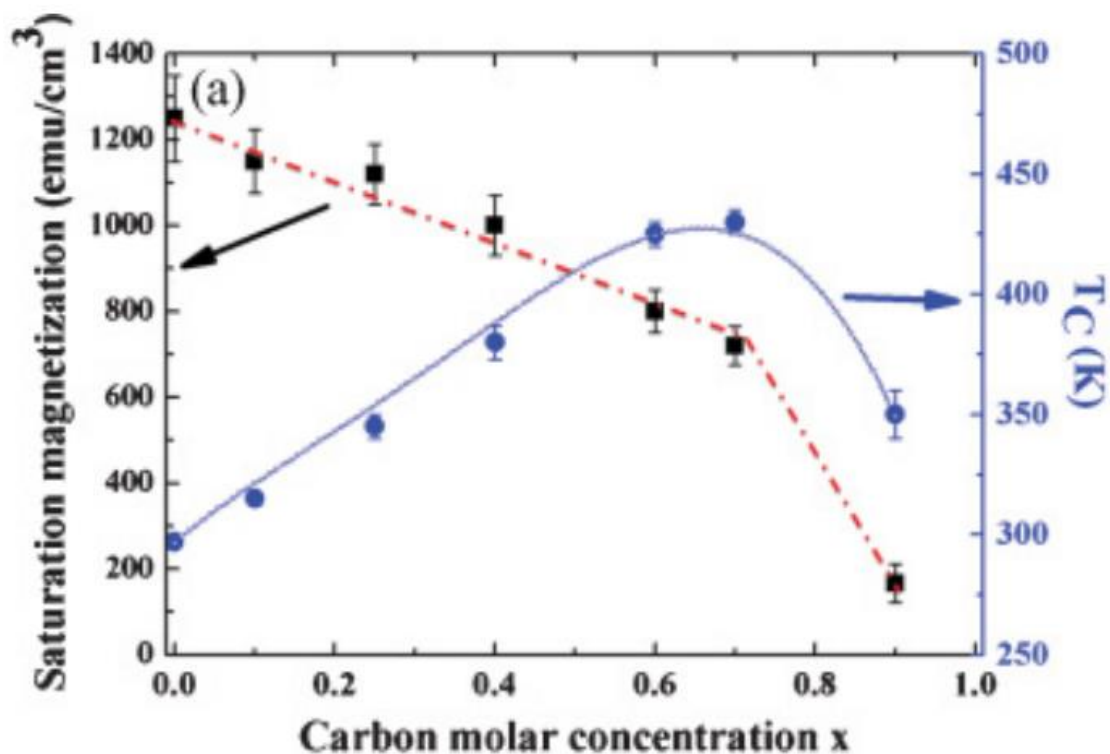
Rys 1.2 Widmo XRD w geometrii $\theta - 2\theta$ z warstwy Mn_5Ge_3 wyhodowanej epitaksjalnie na podłożu Ge (111). Wstawka obrazuje zdjęcie TEM interfejsu $Mn_5Ge_3/Ge(111)$ [Kalvig 2018].

Mn_5Ge_3 jest związkiem ferromagnetycznym o temperaturze Curie równej 296 K [Panguluri 2005, Michez 2015a]. Zmierzone za pomocą dyfrakcji neutronów wartości momentów magnetycznych wynoszą około $2\mu_B$ oraz $3,3\mu_B$ na atomach Mn_I i Mn_{II} , odpowiednio [Forsyth 1990]. Badania zachowania namagnesowania w zewnętrznym polu magnetycznym wykazały że istnieje silna zależność od grubości warstwy. Zaobserwowano, że w przypadku warstw o grubości poniżej 10 nm namagnesowanie znajduje się w płaszczyźnie warstwy, grubsze warstwy powyżej 20 nm cechują się prostopadłym do warstwy namagnesowaniem, natomiast obszar przeorientowania namagnesowania znajdują się między 10 a 20 nm. [Spiesser 2012, Michez 2015a]. Materiał ten cechuje się jednoosiową anizotropią magnetokrystaliczną z osią łatwą równoległą do heksagonalnego kierunku wzrostu (osi c) [Tawara 1963]. Wartości stałej anizotropii dochodzą do $4,3 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$ w 15 K [Spiesser 2012].

Zaobserwowano, że dodanie niewielkiej ilości atomów węgla istotnie modyfikuje właściwości magnetyczne Mn_5Ge_3 . Gajdzik [Gajdzik 2000] raportował podwyższenie temperatury Curie do ok. 445 K oraz zmniejszenie uśrednionego momentu magnetycznego do ok. $1\mu_B$ pod wpływem domieszkowania węglem w

polikrystalicznych warstwach $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,75}$ o grubości 100 nm uzyskanych za pomocą techniki napyłania magnetronowego. Wysłunięto hipotezę, że atomy węgla zajmują pozycję międzywęzłowe 2(b) a także obserwowano niewielką kompresję sieci krystalicznej. Wynika to z faktu, że energia obsadzenia pozycji 2(b) przez węgiel jest niższa o ponad 2eV w porównaniu z podstawianiem atomów Mn lub Ge w strukturze krystalograficznej Mn_5Ge_3 [Spiesser 2011]. Ponadto zajmowanie przez węgiel pozycji międzywęzłowych 2(b) jest najbardziej prawdopodobne ze względu na prawie dwukrotnie mniejszy promień atomowy, wynoszący 0,77 Å w porównaniu do 1,22 Å dla atomów Ge oraz 1,37 Å w przypadku atomów Mn co pokazuje rys. 1.1. Wysoką jakość strukturalną badanych warstw sugerują zdjęcia powierzchni wykonane techniką RHEED [Spiesser 2011].

W epitaksjalnych warstwach $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ podobnie jak w przypadku warstw polikrystalicznych temperatura Curie rośnie wraz koncentracją węgla (x) od 296 K ($x = 0$) do ok. 430 K w przypadku warstw o koncentracji węgla $x = 0,6\sim 0,7$ co pokazuje rys. 1.3. Efekt ten tłumaczony jest hybrydyzacją orbitali 2p atomów węgla oraz orbitali 3d atomów Mn w położeniu Mn_{II} [Slipukhina 2009]. Istotną rolę odgrywa tutaj struktura elektronowa węgla co wykazały symulacje Monte Carlo, w których założenie zajmowania pozycji międzywęzłowych nie przez atomy węgla a przez puste sfery nie posiadające struktury elektronowej prowadziło do całkowitego usunięcia porządku magnetycznego w materiale. Zależność siły oddziaływania wymiennego od odległości międzyatomowych jest silniejsza w przypadku podsieci Mn_{II} ze względu na ich bliskie sąsiedztwo (2,98 – 3,058 Å) niż w przypadku Mn_{I} . Symulacje i obliczenia z pierwszych zasad pokazują, że obecne w niedomieszkowanym Mn_5Ge_3 antyferromagnetyczne oddziaływanie J_3 między sąsiednimi atomami Mn_{II} leżącymi na tej samej płaszczyźnie heksagonalnej prostopadłej do osi c w komórce elementarnej po pojawieniu się w sąsiadującej pozycji 2(b) atomu węgla przekształca się w oddziaływanie ferromagnetyczne w wyniku niewielkiego zwiększenia odległości między atomami Mn_{II} po domieszkowaniu węglem [Slipukhina 2009].



Rys 1.3 Zależność temperatury Curie epitaksjalnych warstw $Mn_5Ge_3C_x$ w funkcji koncentracji węgla (niebieskie koła oraz prawa skala) oraz zależność namagnesowania nasycenia w funkcji koncentracji węgla (czarne kwadraty oraz lewa skala) [Spiesser 2011].

Kolejnym efektem związanym z domieszkowaniem węglem jest zmniejszanie się namagnesowania nasycenia wraz z koncentracją węgla co także obrazują czarne punkty na rys. 1.3. Teoretycznie wyznaczone wartości momentów magnetycznych potwierdzają eksperymentalny wynik i wskazują na istotnie obniżony moment magnetyczny do wartości ok. $2,14 \mu_B$ atomów Mn_{II} w pobliżu których atom węgla obsadził pozycję międzywęzłową 2(b) [Slipukhina 2009, Michez 2015b]. Analiza pętli histerezy [Michez 2015b] w warstwach $Mn_5Ge_3C_{0,7}$ odpowiadających maksymalnej temperaturze Curie 430 K wskazuje na obniżoną stałą anizotropii magnetokrystalicznej do wartości ok. $6 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$ w 15 K a także modyfikację struktury domenowej w funkcji grubości. Zmodyfikowany model zachowania struktury domenowej w funkcji grubości w warstwie domieszkowanej węglem $Mn_5Ge_3C_{0,7}$ wskazuje, że poniżej 28 nm namagnesowanie zorientowane jest w płaszczyźnie warstwy, natomiast w warstwach o grubości powyżej 44 nm obserwuje się magnetyczną strukturę paskową.

2. Techniki eksperymentalne oraz stosowana aparatura badawcza

2.1 Jądrowy rezonans magnetyczny (NMR)

2.1.1 Zjawisko jądrowego rezonansu magnetycznego

Spin jądra określony jest przez jego spinową liczbę kwantową I . Jeżeli spinowa liczba kwantowa I danego jądra jest różna od zera, to jądro można traktować jako dipol magnetyczny posiadający moment magnetyczny μ . Wielkość jądrowego momentu magnetycznego μ jest bezpośrednio związana ze spinem jądrowym I wyrażeniem [Abragam 1961, Stankowski 2005, Blundell 2001, Fukushima 1981, Szewczyk 2012]:

$$\mu = \gamma I = \frac{g_N \mu_N}{\hbar} I, \quad (2.1)$$

gdzie $\gamma = g_N \frac{e}{2m_p}$ to stosunek żyromagnetyczny, który przyjmuje charakterystyczne wartości dla różnych jąder atomowych, μ_N to magneton jądrowy a $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ to zredukowana stała Plancka. Hamiltonian H_Z , który uwzględnia oddziaływanie zeemanowskie między jądrowym momentem magnetycznym μ a przyłożonym zewnętrznym polem magnetycznym $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$ zapisujemy:

$$H_Z = -\mu \cdot B_0 = -\gamma I_Z B_0. \quad (2.2)$$

Zewnętrzne pole magnetyczne \vec{B}_0 znosi degenerację poziomów spinu jądrowego ze względu na magnetyczną liczbę kwantową m , która określa wartości własne operatora I_Z przyjmując wartości $m = +I, +(I-1), \dots, -(I-1), -I$ co obrazuje rys. 2.1. W rezultacie poziom energetyczny spinu jądrowego ulega rozszczepieniu na $2I + 1$ poziomów energetycznych o energiach, które są stanami własnymi hamiltonianu H_Z :

$$E_m = -m\gamma\hbar B_0. \quad (2.3)$$

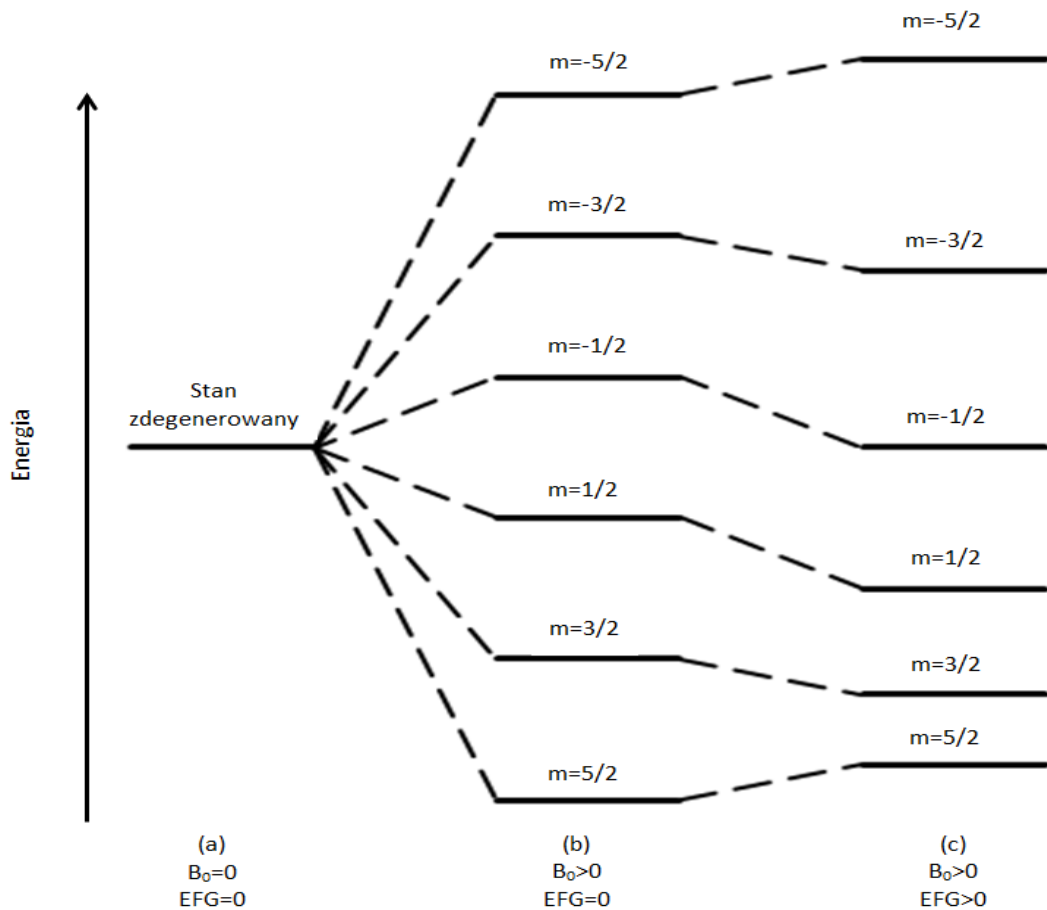
Reguły wyboru dla przejść dipolowych pozwalają jedynie przejścia między poziomami spełniającymi warunek $\Delta m = \pm 1$. Różnica energii pomiędzy sąsiadującymi poziomami energii spinu jądrowego wynosi:

$$\Delta E = E_m - E_{m-1} = -\gamma\hbar B_0. \quad (2.4)$$

Przejścia pomiędzy sąsiadującymi poziomami można indukować przykładając zmienne pole magnetyczne o częstotliwości Larmora, co definiuje zjawisko jądrowego rezonansu magnetycznego (JRM):

$$\omega_L = \gamma B_0. \quad (2.5)$$

W literaturze zwyczajowo zjawisko to określane jest skrótem NMR (Nuclear Magnetic Resonance) [Fukushima1981].



Rys. 2.1 Energia $2I+1$ poziomów zeemanowskich jądra atomowego o spinie $I=5/2$. (a) Pod nieobecność zewnętrznego pola magnetycznego struktura poziomów energetycznych spinu jądrowego jest zdegenerowana. (b) W zewnętrznym polu magnetycznym degeneracja poziomów energetycznych jest zniesiona i pojawia się rozszczepienie na $2I+1$ równoodległych poziomów zeemanowskich. (c) W obecności zewnętrznego pola magnetycznego oraz gradientu pola elektrycznego (EFG) oddziaływanie kwadrupolowe przesuwa poziomy $\pm 5/2$ w stronę wyższych energii, natomiast poziomy $\pm 3/2$ oraz $\pm 1/2$ zostają przesunięte w stronę niższych energii, co prowadzi do różnych odległości między poziomami energetycznymi na skali energii.

Ponadto, jądra o spinie $I > 1/2$ posiadają niezerowy moment kwadrupolowy związany z niesferycznym rozkładem ładunku elektrycznego, który można wyrazić poprzez spin jądrowy I . Całkowity hamiltonian H opisujący oddziaływanie nadształtne jądra atomowego posiadającego niezerowy spin $I \neq 0$ oraz niezerowy elektryczny moment kwadrupolowy $Q \neq 0$ można zapisać jako sumę:

$$H = H_Z + H_Q, \quad (2.6)$$

gdzie H_Z to hamiltonian opisujący oddziaływanie jądrowego momentu magnetycznego z efektywnym polem magnetycznym obecnym w obszarze jądra atomowego a H_Q to hamiltonian opisujący oddziaływanie kwadrupolowe z gradientem pola elektrycznego. Hamiltonian kwadrupolowy H_Q opisujący oddziaływanie kwadrupolowego momentu elektrycznego jądra z gradientem pola elektrycznego (EFG) obecnym w miejscu jądra atomowego i w układzie osi własnych X, Y, Z tensora gradientu pola elektrycznego przyjmuje postać [Abragam 1961]:

$$H_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I - 1)} \left[3I_Z^2 - I(I + 1) + \frac{1}{2} \eta (I_+^2 + I_-^2) \right], \quad (2.7)$$

gdzie $eq = V_{ZZ}$, $\eta = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}}$, $0 \leq \eta \leq 1$ oraz $|V_{ZZ}| \geq |V_{YY}| \geq |V_{XX}|$.

W przypadku dostatecznie silnych pól magnetycznych działających na jądra atomowe, oddziaływanie kwadrupolowe traktuje się jako zaburzenie, które wnosi jedynie poprawkę do energii wyznaczonej z hamiltonianu magnetycznego. Wartości własne hamiltonianu H_Q , czyli energie poszczególnych stanów spinu jądrowego określonych magnetyczną liczbą kwantową m wynoszą:

$$E_m = E_m^{(0)} + E_m^{(1)} + E_m^{(2)} + \dots, \quad (2.8)$$

gdzie $E_m^{(p)}$ reprezentuje wkład do energii od zaburzenia rzędu p .

Dla przejrzystości zapisu wprowadźmy:

$$v_Q = \frac{3e^2 q Q}{h2I(2I - 1)}, \quad a = I(I + 1), \quad \mu = \cos\theta, \quad v_L = \frac{\gamma B_0}{2\pi}.$$

Na podstawie rachunku zaburzeń ograniczając się do poprawki pierwszego rzędu:

$$\begin{aligned} E_m^{(0)} &= -\gamma\hbar B_0 m = -h\nu_L m, \\ E_m^{(1)} &= \frac{1}{4} h\nu_Q (3\mu - 1) \left(m^2 - \frac{1}{3} \right). \end{aligned} \quad (2.9)$$

Z powodu przesunięcia poziomów energetycznych spinu jądrowego poprawką $E_m^{(1)}$ zamiast jednej częstotliwości rezonansowej:

$$\nu_L = \frac{E_{m-1}^{(0)} - E_m^{(0)}}{h}, \quad (2.10)$$

obserwuje się kilka częstotliwości rezonansowych:

$$\nu_m = \frac{E_{m-1} - E_m}{h} = \nu_L + \nu_m^{(1)} + \dots \quad (2.11)$$

W wyniku tego zmiana częstotliwości rezonansowej $\nu_m^{(1)}$ obliczona w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń wynosi:

$$\nu_m^{(1)} = \frac{E_{m-1}^{(1)} - E_m^{(1)}}{h} = -\nu_Q \left(m - \frac{1}{2} \right) \frac{3\mu^2 - 1}{2}. \quad (2.12)$$

W pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń przesunięcie energii dla $m = 1/2$ (przejście centralne) jest równe zero i w związku z tym częstotliwość rezonansowa odpowiadająca temu przejściu nie ulega zmianie. Częstotliwości rezonansowe odpowiadające pozostałym przejściom są przesunięte i w widmie NMR pojawiają się linie satelitarne odpowiadające przejściom $m \leftrightarrow (m - 1)$ dla $m \neq 1/2$ symetrycznie po obu stronach linii centralnej dla $m = 1/2$ zdefiniowanej częstotliwością Larmora. Należy zauważyć, że współistnienie oddziaływania spinu jądrowego z polem magnetycznym oraz oddziaływania kwadrupolowego wprowadza zależność poziomów energetycznych spinu jądrowego oraz związanych z nimi częstotliwości rezonansowych od kąta jaki tworzy kierunek pola magnetycznego z kierunkiem osi głównej tensora gradientu pola elektrycznego.

W materiale uporządkowanym magnetycznie w obszarze jądra jest obecne silne pole magnetyczne rzędu kilkudziesięciu Tesli będące wynikiem silnych oddziaływań nadsubtelnych. W tym przypadku hamiltonian zeemanowski H_Z jest zależny od efektywnego pola magnetycznego działającego na jądro i przyjmuje postać:

$$H_Z = -\mu \cdot B_{eff} = -\gamma\hbar I B_{eff}, \quad (2.13)$$

gdzie B_{eff} jest efektywnym polem magnetycznym w obszarze jądra atomowego zawierającym następujące składowe [Rado 1965, Wurmehl 2008]:

$$\vec{B}_{eff} = \vec{B}_0 + \vec{B}_{dem} + \vec{B}_{hf}, \quad (2.14)$$

gdzie \vec{B}_0 jest zewnętrznym polem magnetycznym, \vec{B}_{dem} jest polem odmagnesowania, natomiast \vec{B}_{hf} jest polem nadsubtelnym. Pole nadsubtelne jest dominującym wkładem do pola efektywnego.

Pole odmagnesowania jest wynikiem długo-zasięgowego oddziaływania dipolowego i związane jest ściśle z kształtem próbki. Jest ono z reguły anizotropowe za wyjątkiem materiałów o sferycznym kształcie. Ponadto pole odmagnesowania jest niejednorodne dla wszystkich kształtów próbek poza idealnymi elipsoidami. W przypadku cienkich warstw magnetycznych pole odmagnesowania zależy od kąta między namagnesowaniem a normalną do powierzchni.

Pole nadsubtelne \vec{B}_{hf} jest głównym wkładem do pola efektywnego na jądrze w materiałach ferromagnetycznych a jego źródłem jest oddziaływanie nadsubtelne jądrowego momentu magnetycznego z polem magnetycznym pochodzącym od spinowego i orbitalnego prądu elektronów znajdujących się w rozpatrywanym atomie. Pole nadsubtelne \vec{B}_{hf} można przedstawić jako sumę trzech członów [Watson 1961, Narath 1967, Turow 1969]:

$$\vec{B}_{hf} = (\vec{B}_{hf,dip} + \vec{B}_{hf,orb} + \vec{B}_{hf,cf}) \sim \left(\frac{3\vec{r}(\vec{s} \cdot \vec{r})}{r^5} + \frac{\vec{l} - \vec{s}}{r^3} + \frac{8}{3}\pi\vec{s}\delta(\vec{r}) \right). \quad (2.15)$$

Pierwszy człon $\vec{B}_{hf,dip}$ jest polem dipolowym sprowadzającym się do oddziaływania dipolowego pomiędzy jądrowym momentem magnetycznym a gęstością spinową niezapełnionej powłoki d rozważanego atomu i można go zapisać jako $\vec{B}_{hf,dip} = \hat{A}_{dip}\vec{\mu}_{loc}^s$. Wielkość i kierunek tego wkładu zależy od symetrii orbitali elektronowych 3d. Orbitalne pole nadsubtelne $\vec{B}_{hf,orb} = \hat{A}_{orb}\vec{\mu}_{loc}^l$ wynika natomiast z niewygaszonego momentu orbitalnego elektronów walencyjnych. Składowe tensora oddziaływania nadsubtelnego \hat{A}_{orb} są dodatnie co wskazuje na równoległość omawianego wkładu orbitalnego i orbitalnego momentu magnetycznego. Trzeci człon $\vec{B}_{hf,cf}$ nazywany jest polem kontaktowym Fermiego, który jest szczególnie istotny w metalach z niezapełnioną powłoką 3d i można go wyrazić jako $\vec{B}_{hf,cf} = \hat{A}_{core}\vec{\mu}_{loc}^s$. Jego źródłem

jest spinowa polaryzacja wszystkich elektronów mających niezerowe prawdopodobieństwo znalezienia się w obszarze jądra atomowego za pośrednictwem oddziaływania wymiennego z elektronami niezapełnionej powłoki 3d. Człon ten jest niezerowy jedynie w przypadku elektronów, które mają niezerową gęstość spinową w obszarze jądra, czyli elektronów z powłok s:

$$|\psi_{s\uparrow}(0)|^2 - |\psi_{s\downarrow}(0)|^2 \neq 0. \quad (2.16)$$

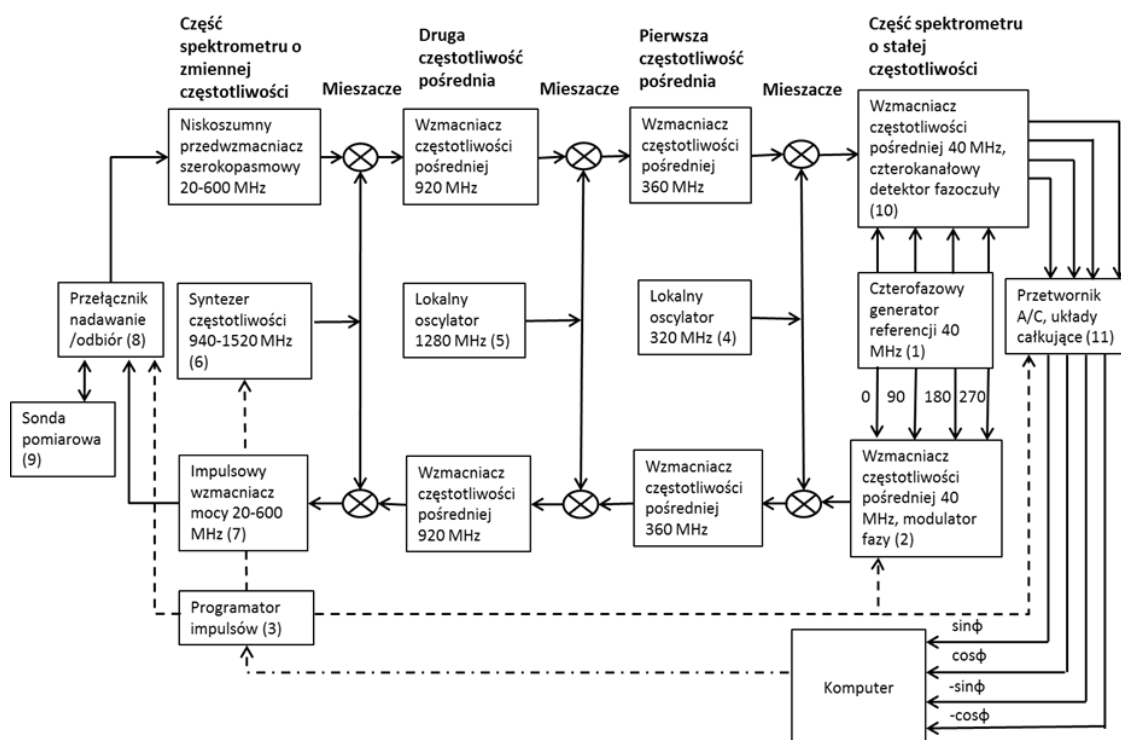
Pole kontaktowe Fermiego jest izotropowe i tensor łączący je z lokalnym spinowym momentem magnetycznym \hat{A}_{core} redukuje się do stałej oddziaływania nadsubtelnego A_{core} , która jest ujemna w przypadku metali 3d. Dlatego człon ten jest przeciwny do lokalnego magnetycznego momentu spinowego. Człon kontaktowy Fermiego można dalej rozłożyć [Wurmehl 2008]:

$$\vec{B}_{hf,cf} = \vec{B}_{hf,core} + \vec{B}_{hf,cond} + \vec{B}_{hf,transferred}. \quad (2.17)$$

Człon $\vec{B}_{hf,core}$ określa polaryzację elektronów rdzenia w wyniku oddziaływania wymiany pomiędzy momentem magnetycznym elektronów powłoki 3d oraz elektronami 1s. Drugi człon - $\vec{B}_{hf,cond}$ związany jest z polaryzacją spinową elektronów przewodnictwa w wyniku oddziaływania z własnym momentem magnetycznym. Ponadto, trzeci człon $\vec{B}_{hf,transferred}$ pochodzi od spolaryzowanych elektronów walencyjnych s zhybryzowanych z orbitalami d bezpośrednio sąsiadujących atomów magnetycznych. W ogólności pierwsze dwa człony w równaniu (2.17): $\vec{B}_{hf,core}$ i $\vec{B}_{hf,cond}$ są proporcjonalne do własnego momentu magnetycznego atomu, trzeci człon $\vec{B}_{hf,transferred}$ natomiast zależy od liczby sąsiednich atomów magnetycznych i wielkości ich momentów magnetycznych. To wyjaśnia dlaczego pole \vec{B}_{hf} zależy także od sąsiednich atomów magnetycznych oraz dlaczego zmiany w polu nadsubtelnym są głównie wywołane zmianami w najbliższym sąsiedztwie.

2.1.2 Spektrometr NMR wykorzystany w badaniach

Badania jądrowego rezonansu magnetycznego zostały wykonane za pomocą impulsowego, szerokopasmowego, koherentnego i fazoczułego spektrometru echa spinowego. Spektrometr został zbudowany w laboratorium NMR Oddziału Fizyki Magnetyków IF PAN. Schemat blokowy omawianego spektrometru został przedstawiony na rys. 2.2 a zasada działania spektrometru przedstawiona jest poniżej [Nadolski 1995, Nadolski 2003, Meny 1994, Jay 1995].



Rys. 2.2 Schemat blokowy spektrometru jądrowego rezonansu magnetycznego użytego w badaniach cienkich warstw $Mn_5Ge_3C_x$.

Generator referencyjny częstości radiowej (1) zapewnia ciągły, stały sygnał o częstości 40 MHz. Generator ten ma cztery wyjścia, na których sygnał jest przesunięty w fazie o 90 stopni względem kanału poprzedniego. Tym czterem kanałom można przypisać cztery kierunki zmiennego pola magnetycznego B_1 w wirującym układzie współrzędnych: x (0°), y (90°), -x (180°), -y (270°). Następnie w modulatorze fazy (2) sterowanym za pomocą programatora impulsów (3) formowane są impulsy fali elektromagnetycznej o zadanych fazach i czasie trwania. Dostępnych jest szesnaście kombinacji sekwencji dwuimpulsowych o fazach przesuniętych względem siebie o 0, 90, 180 lub 270 stopni. W związku z tym, że spektrometr posiada potrójną przemianę częstości, pożądana częstość pracy spektrometru uzyskiwana jest w trzech

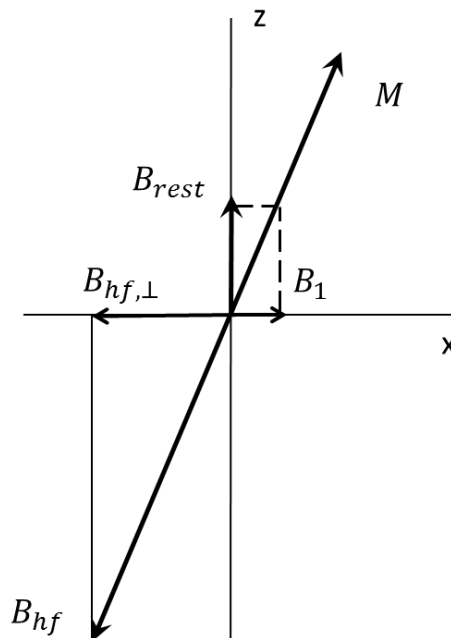
etapach. Częstotliwościami pośrednimi są, 360 MHz, powstała w wyniku zmieszania sygnału 40 MHz z sygnałem 320 MHz (oscylator 4), oraz 920 MHz - w wyniku zmieszania z sygnałem 1280 MHz (oscylator 5) . Otrzymany w wyniku tej przemiany sygnał o częstotliwości 920 MHz jest następnie zmieszany z sygnałem o zmiennej częstotliwości pochodzącym z syntezy (6), który pracuje w zakresie 940 - 1520 MHz. Taki proces zapewnia pracę spektrometru w zakresie od 20 do 600 MHz. Amplituda pola pobudzającego B_1 na danej częstotliwości pracy spektrometru jest następnie ustalana przez impulsowy wzmacniacz dostarczający na wyjściu sygnał wzmocniony do mocy 200 W (7). Następnie pożądana w danym eksperymencie wielkość amplitudy sygnału jest dobierana poprzez ustawienie odpowiedniego tłumienia mocy wyjściowej za pomocą tłumika decybelowego na wyjściu wzmacniacza. Wzmocnione impulsy kierowane są poprzez przełącznik nadawanie/odbiór (8) do cewki znajdującej się w sondzie pomiarowej (9), w której umieszczona jest próbka. Cewka pełni rolę układu nadawczo/odbiorczego. Odbierany sygnał echa spinowego (modulacja amplitudy sygnału o częstotliwości pracy spektrometru) jest następnie transformowany w torze odbiorczym do sygnału o częstotliwości 40 MHz, za pomocą procedury odwrotnej do zastosowanej w torze nadawczym. Ta potrójna przemiana częstotliwości umożliwia odrzucanie fałszywych sygnałów o częstościach harmonicznym względem podstawowej częstotliwości rezonansowej. Sygnał echa spinowego o częstotliwości fali nośnej 40 MHz trafia następnie do detektora fazoczułego (10), gdzie w każdym z czterech kanałów porównywany jest z sygnałem referencyjnym 40 MHz z generatora referencyjnego (1). Procedura mnożenia sygnału echa spinowego przez sygnał referencyjny a następnie odcięcie składowej zmiennej za pomocą filtra zapewnia stałą różnicę faz obu sygnałów pod warunkiem, że zapewniona jest stałość fazy sygnału referencyjnego a to oznacza że spektrometr jest koherentny. Przetwornik analogowo cyfrowy (11) pracujący z częstotliwością 10 MHz odpowiada za zamianę sygnału analogowego w postaci zależności napięcia w cewce od czasu, na ciąg cyfr określających amplitudę sygnału echa spinowego próbkowanego z rozdzielczością 10 próbkowań/mikrosekundę. Każdy z sygnałów odebranych w czterech ortogonalnych kanałach odbiorczych można traktować jako rzuty wektora namagnesowania jądrowego na osie w wirującym układzie współrzędnych. Sygnały echa z detektorów o fazie odpowiadającej kierunkom 0 i 180 oraz 90 i 270 stopni są odejmowane parami i dzielone przez dwa w celu uzyskania uśrednionych składowych sygnału echa spinowego S_x oraz S_y .

Ostatecznie amplituda sygnału jądrowego rezonansu magnetycznego S na zadanej częstotliwości wyznaczana jest ze wzoru:

$$S(B_1, \omega) = \sqrt{S_x^2 + S_y^2} \quad (2.18)$$

2.1.3 Metodyka pomiarów NMR

W materiałach magnetycznych zmienne pole magnetyczne o amplitudzie B_1 tylko pośrednio jest źródłem pobudzenia rezonansu [Turow 1969]. Związane jest to ze stanem magnetycznym badanego materiału. W materiałach ferromagnetycznych pole pobudzające zmiennej częstości B_1 oddziałuje z namagnesowaniem elektronowym, które znajduje się w pewnym polu magnetycznym B_{rest} . Jest to wypadkowe wewnętrzne pole magnetyczne, obecne w materiale i odpowiedzialne za orientację namagnesowania. Zmienne pole B_1 wywołuje oscylacje namagnesowania wokół kierunku równowagi ustalonego przez B_{rest} , a to z kolei przekłada się na oscylacje wektora pola nadsubtelnego na jądrze (B_{hf}).



Rys. 2.3 Schemat relacji między namagnesowaniem M a polem nadsubtelnym B_{hf} oraz składową prostopadłą $B_{hf,\perp}$ pola nadsubtelnego odpowiedzialną za przejścia rezonansowe.

W rezultacie pojawia się składowa pola nadsubtelnego w kierunku pola zmiennego B_1 drgająca z częstotliwością wywołującego ją zewnętrznego pola B_1 . Amplituda tej składowej jest znacznie większa niż amplituda pola B_1 i jest ona odpowiedzialna za przejścia rezonansowe między poziomami energetycznymi spinu jądrowego w polu nadsubtelnym. Schematycznie jest to pokazane na rys. 2.3. Związek między zmiennym polem częstości radiowej B_1 a składową poprzeczną pola nadsubtelnego $B_{hf,\perp}$ odpowiedzialną za przejścia rezonansowe można zapisać:

$$B_{hf,\perp} = B_1 \frac{B_{hf}}{B_{rest}} \quad (2.19)$$

Stosunek $B_{hf,\perp}/B_1$ (równy B_{hf}/B_{rest}) jest definicją współczynnika wzmocnienia η [Gossard 1959]. Współczynnik wzmocnienia η nie jest wielkością stałą dla danego materiału. W rzeczywistym materiale istnieje szereg źródeł niejednorodności współczynnika wzmocnienia. Po pierwsze, w cewce znajduje się rozkład przestrzenny pola B_1 wynikający z geometrii cewki. Pole B_1 zależy od odległości między rozważanym miejscem w próbce a osią cewki. Po drugie, w stanie poniżej pola nasycenia w próbce istnieje struktura domenowa, a co za tym idzie - rozkład orientacji kierunków domen i ścian domenowych względem kierunku pola B_1 . Po trzecie w próbce i na zewnątrz próbki istnieje rozkład pól odmagnesowania, który przenosi się na rozkład pola B_1 związany z kształtem próbki. Po czwarte niektóre ściany domenowe nawet o tej samej orientacji względem pola B_1 mogą być związane z różnymi defektami sieci i dlatego będą one oscylować z różną amplitudą. Czynniki te składają się na niejednorodny rozkład pola $B_{hf,\perp}$ w próbce. Pole to, będące złożeniem kilku rozkładów można przedstawić jako rozkład logarymiczno-normalny na podstawie centralnego twierdzenia granicznego [Malinowska 1999, Panissod 2000, Meny 1994, Jay 1995]. Dlatego intensywność sygnału echa spinowego $S(B_1, \omega)$ na każdej badanej częstotliwości może być wyrażona jako funkcja amplitudy pola pobudzającego B_1 następującym wzorem [Malinowska 1999, Panissod 2000]:

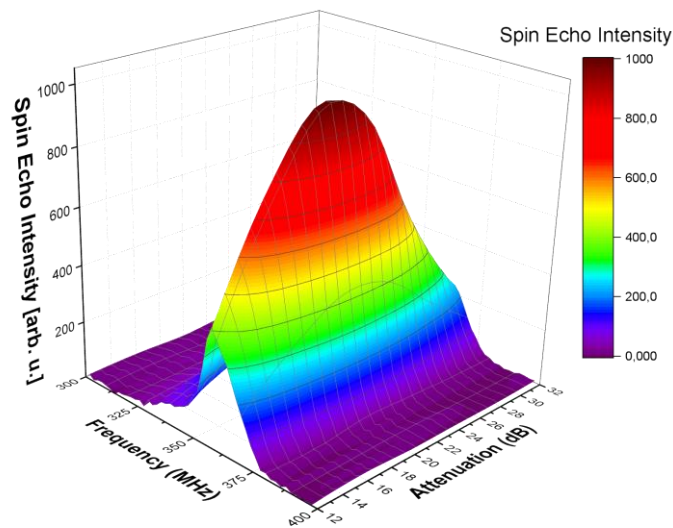
$$S(B_1, \omega) = \eta(\omega) I_0(\omega) \omega^2 \exp \left[-\log^2 \left(\frac{B_1}{B_{1opt}(\omega)} \right) / 2\sigma(\omega)^2 \right] \quad (2.20)$$

gdzie I_0 jest „prawdziwą” amplitudą sygnału NMR – proporcjonalną do liczby jąder dających wkład do rezonansu na danej częstotliwości, B_{1opt} jest optymalną amplitudą pola

pobudzającego, czyli taką, dla której amplituda sygnału echa spinowego osiąga wartość maksymalną, η jest współczynnikiem wzmocnienia sygnału echa spinowego, a σ jest szerokością rozkładu amplitudy sygnału echa spinowego w funkcji $\log(B_1)$. Teoria sygnału echa spinowego przewiduje, że maksymalny sygnał jądrowego rezonansu magnetycznego jest obserwowany wtedy kiedy amplituda pola pobudzającego B_1 jest taka, że namagnesowanie jądrowe obraca się dokładnie o 90° w stosunku do początkowego położenia równowagi wzdłuż kierunku pola B_{hf} . Warunek ten jest spełniony wtedy gdy $B_{hf,\perp}$ osiąga wartość $B_{hf,\perp opt}$ taką, że $\pi/2 = \gamma B_{hf,\perp opt} \tau$, gdzie γ jest stosunkiem żyromagnetycznym dla badanych jąder a τ jest czasem trwania impulsów zastosowanych w eksperymencie. Na tej podstawie wartość pola B_{rest} może być wyznaczona bezpośrednio z równania (2.19):

$$B_{rest} = B_{hf} \frac{B_{1 opt}}{B_{hf,\perp opt}} = B_{hf} \frac{B_{1 opt}}{\pi} (2\tau\gamma) = \omega \frac{2\tau}{\pi} B_{1 opt} = \beta B_{1 opt} \quad (2.21)$$

Powyższa relacja ukazuje związek między wielkością pola B_{rest} a optymalną amplitudą pola pobudzającego $B_{1 opt}$. Optymalne pole pobudzające $B_{1 opt}$ nigdy nie jest dokładnie znane z góry. Dlatego eksperyment NMR wykonywany jest dla kilku wartości amplitudy pola B_1 w okolicy optymalnego pobudzenia i na każdej częstotliwości dopasowywana jest krzywa dana równaniem (2.20) za pomocą metody najmniejszych kwadratów. Optymalne pole pobudzające $B_{1 opt}$ oraz odpowiadająca mu maksymalna amplituda sygnału jak również szerokość rozkładu normalnego σ wyznaczone są jako parametry dopasowania.



Rys. 2.4 Trójwymiarowa ilustracja zależności amplitudy sygnału echa spinowego od częstotliwości oraz amplitudy pola zmiennego B_1 .

Przykładowa trójwymiarowa zależność sygnału NMR od częstotliwości ω oraz pola pobudzającego B_1 przedstawiona jest na rysunku 2.4. Parametry B_{1opt} oraz σ wyznaczone z dopasowania służą następnie do korekcji eksperymentalnej amplitudy w celu otrzymania rzeczywistego rozkładu sygnału NMR $I_0(\omega)$.

2.2 Rezonans ferromagnetyczny (FMR)

2.2.1 Zjawisko rezonansu ferromagnetycznego

Jak wiadomo na pojedynczy moment magnetyczny $\vec{\mu}$ umieszczony w stałym polu magnetycznym \vec{H} działa moment siły $\vec{\tau}$ dany równaniem [Blundell 2001]

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{H}. \quad (2.22)$$

W związku z tym, że moment siły $\vec{\tau}$ w każdej chwili czasu jest prostopadły do płaszczyzny na której leżą wektory $\vec{\mu}$ i \vec{H} będzie on wywoływał precesję momentu magnetycznego dookoła wektora pola magnetycznego. Częstość precesji $\vec{\omega}$, nazywana częstością precesji Larmora, można zapisać [Stankowski 2005]:

$$\vec{\omega} = \gamma \vec{H}, \quad (2.23)$$

gdzie $\gamma = g\mu_B\hbar^{-1}$ to współczynnik żyromagnetyczny (g jest spektroskopowym czynnikiem rozszczepienia) a \hbar to stała Plancka. Podczas precesji kąt między wektorami $\vec{\mu}$ i \vec{H} oraz jej częstość pozostają stałe.

W przypadku badanej warstwy ferromagnetycznej mamy do czynienia z ogromną liczbą atomowych momentów magnetycznych, których wektorowa suma podzielona przez objętość warstwy daje wypadkowe namagnesowanie \vec{M} . To wypadkowe namagnesowanie precesuje dookoła wypadkowego pola magnetycznego, na które składa się pole zewnętrzne \vec{H} , oraz pola wewnętrzne takie jak pole anizotropii i pole odmagnesowania. W czasie pomiaru rezonansu ferromagnetycznego pola wewnętrzne pozostają stałe, natomiast pole zewnętrzne \vec{H} jest zmieniane w pewnym zakresie. Dlatego też częstość precesji namagnesowania także ulega zmianie zgodnie z równaniem (2.23). Ponadto, do próbki przykładane jest zmienne pole mikrofalowe o stałej częstości w kierunku prostopadłym do pola zewnętrznego. Rezonans spinowy w materiałach ferromagnetycznych nazywany rezonansem ferromagnetycznym (FMR) polega na rezonansowej absorbcji energii zmiennego pola mikrofalowego, jedynie gdy

częstość pola mikrofalowego jest równa częstości precesji namagnesowania dookoła wypadkowego pola magnetycznego. Równanie ruchu namagnesowania wokół położenia równowagi w zewnętrznym polu magnetycznym opisuje równanie Landaua – Lifszycy – Gilberta [Farle 1998]:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma[\vec{M} \times \vec{H}_{eff}] + \frac{G}{\gamma M^2} \left(M \times \frac{\partial \vec{M}}{\partial t} \right). \quad (2.24)$$

Pierwszy człon opisuje moment siły wywołujący precesję namagnesowania dookoła pola efektywnego \vec{H}_{eff} , zawierającego zewnętrzne pole magnetyczne, mikrofalowe pole pobudzające o częstości $\omega/2\pi$, pole odnamagnesowania oraz pole anizotropii magnetokrystalicznej, $\gamma = g\mu_B\hbar^{-1}$ to współczynnik żyromagnetyczny (g jest spektroskopowym czynnikiem rozszczepienia) a \hbar to stała Plancka. Drugi człon opisuje tłumienie (G to parametr tłumienia Gilberta) precesji wektora namagnesowania po ustąpieniu czynnika wywołującego precesję.

Zaobserwowano, że na pole rezonansowe istotny wpływ ma kształt badanej próbki [Kittel 1948]. Wewnętrzne pole magnetyczne H^i w hipotetycznej próbce izolatora ferromagnetycznego w kształcie elipsoidy, której osie główne pokrywają się z osiami x, y, z prostokątnego układu współrzędnych ma składowe [Kittel 1948]:

$$H_x^i = H_x - N_x M_x, \quad (2.25)$$

$$H_y^i = H_y - N_y M_y, \quad (2.26)$$

$$H_z^i = H_z - N_z M_z, \quad (2.27)$$

gdzie N_x, N_y, N_z to współczynniki odnamagnesowania, H_x, H_y, H_z to zewnętrzne pole magnetyczne a M_x, M_y, M_z to składowe namagnesowania.

Po uwzględnieniu pola odnamagnesowania w spinowym równaniu ruchu (2.24) dla przypadku bez tłumienia ($G = 0$) otrzymuje się ferromagnetyczną częstość rezonansową:

$$\omega^2 = \gamma^2 [H + (N_y - N_z)M][H + (N_x - N_z)M]. \quad (2.28)$$

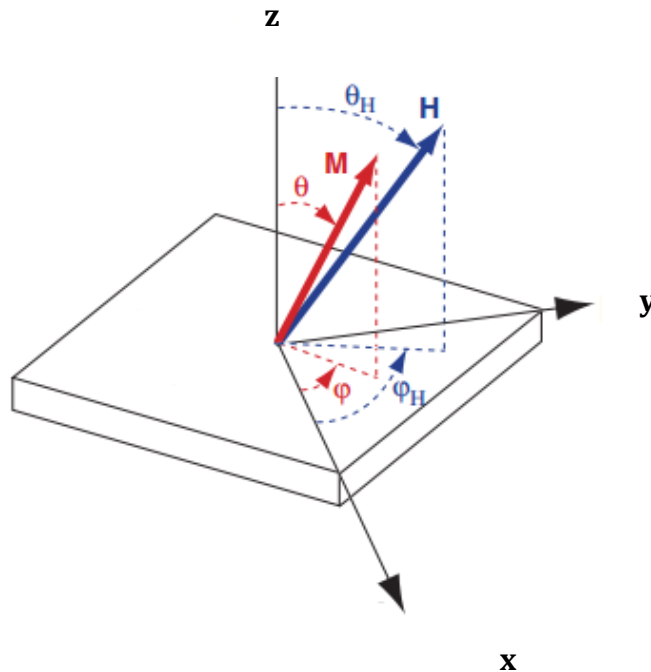
W przypadku takiej jednorodnie namagnesowanej ferromagnetycznej cienkiej warstwy w polu H przyłożonym prostopadle do płaszczyzny warstwy współczynniki odnamagnesowania wynoszą $N_x = N_y = 0, N_z = 4\pi$. Na tej podstawie łatwo otrzymać warunek rezonansowy dla pola prostopadłego do próbki:

$$\frac{\omega}{\gamma} = H_{\perp} - 4\pi M_S + \frac{2K_u}{M_S}, \quad (2.29)$$

a w sytuacji, gdy pole magnetyczne przyłożone jest w płaszczyźnie warstwy,

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = H_{\parallel} \left(H_{\parallel} + 4\pi M_S - \frac{2K_u}{M_S} \right). \quad (2.30)$$

W powyższych wyrażeniach (2.29) i (2.30) wielkości H_{\perp} oraz H_{\parallel} oznaczają pola rezonansowe w przypadku pola magnetycznego skierowanego - odpowiednio - prostopadle do warstwy oraz w płaszczyźnie warstwy, M_S oznacza namagnesowanie nasycenia, a K_u oznacza stałą magnetokrystalicznej anizotropii jednoosiowej. Równania (2.29) i (2.30) znane są jako równania Kittel'a [Kittel 1970].



Rys. 2.5 Ferromagnetyczna warstwa Mn_5Ge_3 – heksagonalna oś „c” pokrywa się z osią „z” prostokątnego układu współrzędnych. Czerwonym kolorem zaznaczono wektor namagnesowania wraz z odpowiadającymi kątami (θ, φ) , kolorem niebieskim natomiast oznaczono wektor zewnętrznego pola magnetycznego przyłożonego pod kątami (θ_H, φ_H) .

Równoważnym podejściem do wyprowadzenia równań Kittel'a jest wyjście z modelu Stonera – Wolfharta zakładającego, że badana warstwa materiału ferromagnetycznego jest pojedynczą jednorodną domeną magnetyczną. Schematycznie jest to ukazane na rys. 2.5, gdzie badana próbka znajduje się prostokątnym układzie współrzędnych w którym oś z pokrywa się z osią c heksagonalnej warstwy Mn_5Ge_3 .

W tym założeniu gęstość energii swobodnej F może być zapisana jako suma trzech wkładów [Liu 2006]:

$$F = -\vec{M} \cdot \vec{H} + 2\pi M^2 \cos^2 \theta - K_u \cos^2 \theta, \quad (2.31)$$

gdzie pierwszy człon to energia Zeemana wyrażona jako iloczyn skalarny wektora namagnesowania \vec{M} oraz wektora zewnętrznego pola magnetycznego \vec{H} , drugi człon to przybliżenie pola odnamagnesowania dla nieskończonej płaszczyzny, trzeci człon natomiast to energia anizotropii magnetokrystalicznej dla układu heksagonalnego wyrażona poprzez stałą anizotropii jednoosiowej K_u . Częstość rezonansowa precesji dana jest poprzez drugie pochodne cząstkowe anizotropowej części magnetycznej energii swobodnej F po współrzędnych θ oraz φ (kąty jakie tworzy wektor namagnesowania z osiami wybranego układu współrzędnych) [Smit 1955]:

$$\omega_{res} = \frac{\gamma}{M \sin \theta} (F_{\theta\theta} F_{\varphi\varphi} - F_{\theta\varphi}^2)^{1/2}. \quad (2.32)$$

Wyznaczenie minimum energii swobodnej dla namagnesowania w stanie równowagi ($\partial F / \partial \theta = 0$ oraz $\partial F / \partial \varphi = 0$) danej równaniem (2.31) przy określonych orientacjach zewnętrznego pola magnetycznego prowadzi do uzyskania warunku na pole rezonansowe czyli równań Kittel'a danych wzorami (2.29) i (2.30).

W sytuacji gdy pole rezonansowe dla danej orientacji zewnętrznego pola magnetycznego znajduje poniżej pola nasycenia istotne jest przeanalizowanie z jakich obszarów struktury domenowej pochodzi obserwowany sygnał FMR. Punktem wyjścia do analizy sygnału FMR poniżej nasycenia magnetycznego jest najprostsza paskowa struktura Kittel'a [Kittel 1946] składająca się jedynie z naprzemiennie zorientowanych domen „w górę” i „w dół” wzdłuż osi łatwej c . Taka struktura zakładana jest w przypadku materiałów cechujących się wysokim czynnikiem Q ($Q > 1$) zdefiniowanym jako:

$$Q = \frac{K_u}{2\pi M_s^2}. \quad (2.33)$$

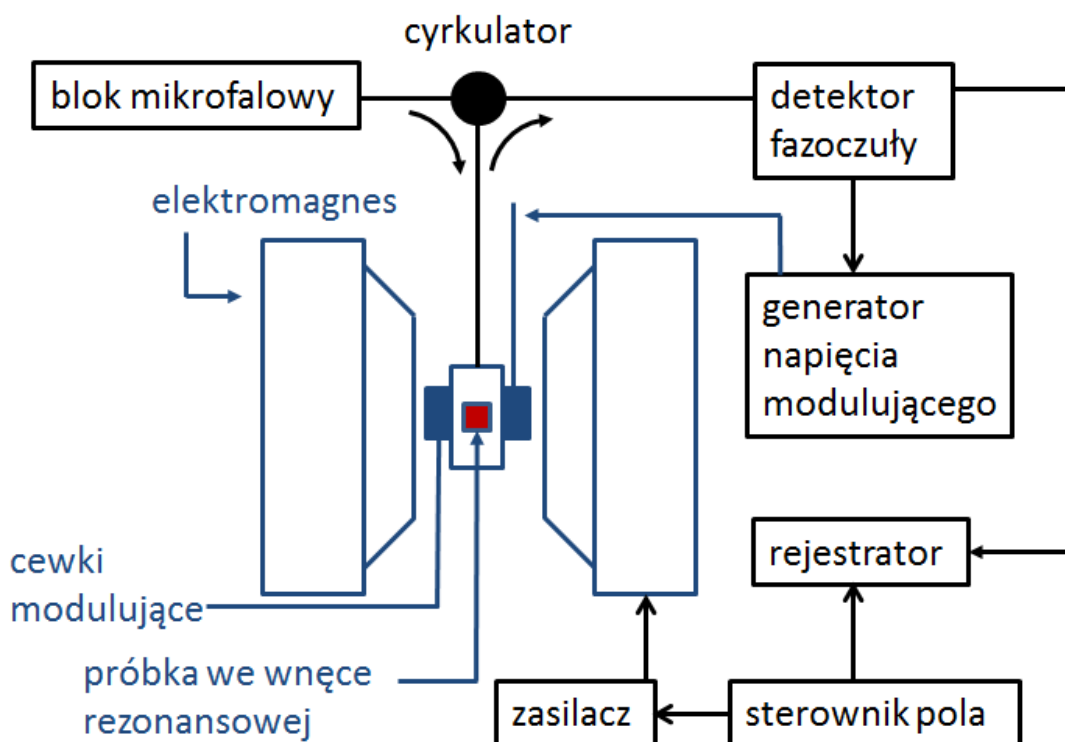
W takiej strukturze rezonanse momentów magnetycznych znajdujących się w przyległych domenach (z namagnesowaniem „w górę” i „w dół”), oddzielonych ścianami Blocha, są sprzężone dzięki dipolowemu polu odnamagnesowania. Z tego powodu sygnał FMR rozdziela się na dwie składowe: mod „w fazie” oznaczany jako ω^+ (nazywany modem akustycznym), oraz drugi mod „nie w fazie” oznaczony jako ω^- (nazywany też modem optycznym) [Artman 1957], obserwowany był w szczególności

w wyższych polach [Smit 1955, Artman 1978]. Nazewnictwo modów zostało zapożyczone od fononów, gdzie drgania w fazie nazywane są akustycznymi a drgania przesunięte w fazie określane są mianem optycznych. Istotną cechą modu akustycznego jest fakt, że powyżej pola nasycenia przechodzi on w mod jednorodny, co można zaobserwować wykonując eksperyment FMR kolejno dla coraz wyższej częstotliwości mikrofal. Teoretyczne obliczenia Vukadinovica i innych [Vukadinovic 1995] w przypadku wysokiego czynnika Q , wykazały zależność obu modów: akustycznego i optycznego od parametrów magnetycznych takich jak, czynnik Q , odmagnesowanie czy parametr tłumienia, dając dobrą zgodność z danymi doświadczalnymi uzyskanymi na cienkich warstwach granatów. Ponadto, właśnie w cienkich warstwach granatów zaobserwowano także trzeci sygnał rezonansowy, mający swoje pochodzenie w oscylacjach ścian domenowych (Domain Wall Resonance - DWR) [Ramesh 1985, Luhrmann 1993]. Sygnał DWR jest wzbudzany przez składową pola pobudzającego równoległą do namagnesowania w domenach wzdłuż osi c i w szczególnych przypadkach może występować w tym samym zakresie częstotliwości co FMR. Wyczerpujący przegląd badań FMR w materiałach o wysokim czynniku Q oraz sprzężonych oscylacjach FMR – DWR został przedstawiony w pracy [Vukadinovic 2000].

Jeszcze bardziej złożona sytuacja ma miejsce w przypadku materiałów o $Q < 1$, gdzie obserwowano bogactwo nawet do siedmiu modów w zależności od konfiguracji zewnętrznego pola magnetycznego np. w cienkich epitaksjalnych warstwach $\text{Co}(0001)$ [Ebels 1999, Ebels 2001]. Ponadto w tego typu materiałach struktura domenowa zmienia się w funkcji grubości warstwy - poniżej grubości krytycznej namagnesowanie leży w płaszczyźnie warstwy tworząc obszerne domeny zorientowane w płaszczyźnie i oddzielone od siebie ścianami Neela. Powyżej drugiej grubości krytycznej obserwuje strukturę paskową w której obecne są także domeny domykające z namagnesowaniem w płaszczyźnie warstwy, które są źródłem dodatkowych modów obserwowanych w widmach FMR – dokładniejszy opis znajdują się w rozdziale dotyczącym wyników eksperymentalnych.

2.2.2 Spektrometr FMR wykorzystany w badaniach

Do pomiarów rezonansu ferromagnetycznego użyty został spektrometr elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) Bruker EMX pracujący w paśmie X (wnęka rezonansowa dostrojona do częstości 9.38 GHz) mikrofal. Do najważniejszych elementów takiego spektrometru należą: blok mikrofalowy składający się ze źródła mikrofal, rezonatora oraz detektora mikrofal, układ modulacji oraz detekcji fazoczułej, a także elektromagnes generujący zewnętrzne pole magnetyczne. Schemat blokowy omawianego spektrometru przedstawiony jest na rys. 2.6.



Rys. 2.6 Schemat spektrometru EPR użytego do pomiarów rezonansu ferromagnetycznego w paśmie X na cienkich warstwach Mn_5Ge_3 .

Eksperyment FMR przeprowadzany jest przy stałej częstości zmiennego pola mikrofalowego ($\omega_0 = 9.38 \text{ GHz}$) a zewnętrzne pole magnetyczne prostopadłe do pola mikrofalowego, wytwarzane w elektromagnesie, zmieniane jest w zakresie od zera do ok. 1,7 Tesli. Dzięki obecności cewek modulacyjnych, które generują zmienne pole magnetyczne o niewielkiej amplitudzie (ok. 10 Oe) i częstości rzędu $10^4 - 10^5 \text{ Hz}$, zorientowane w kierunku pola zewnętrznego, w eksperymencie obserwujemy pochodną zaabsorbowanej mocy promieniowania mikrofalowego P po polu czyli dP/dH . Zmiana natężenia zewnętrznego pola magnetycznego powodują zmianę częstości precesji wektora namagnesowania dookoła wypadkowego pola magnetycznego. W momencie

gdy częstość precesji pokrywa się z częstością zmian pola mikrofalowego zachodzi zjawisko rezonansu, w którym pole mikrofalowe jest zaabsorbowane przez badany materiał.

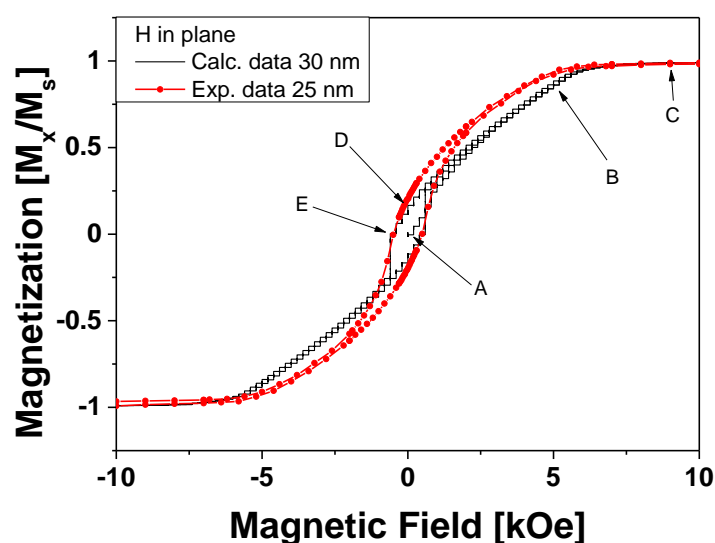
W związku z tym, że w eksperymencie FMR w paśmie X obserwowane pola rezonansowe leżały poniżej pola nasycenia, tzn. rezonans zachodził w warunkach struktury domenowej konieczne było także wykonanie eksperymentu FMR w paśmie Q (wnęka rezonansowa dostrojona do częstości 34 GHz). Dla tak wysokiej częstości mikrofal, pola rezonansowe znajdują się powyżej pola nasycenia i reprezentują mod jednoosiowej precesji umożliwiając zastosowanie równań Kittel'a do wyznaczenia stałej jednoosiowej anizotropii magnetokrystalicznej. Te pomiary zostały wykonane za pomocą spektrometru EPR BrukerElexSys E500 wyposażonego w przepływowy kriostat umożliwiający badania w zakresie temperatur 4 – 295 K. Zależności kątowe pola rezonansowego wykonywane były za pomocą goniometru, który obracał kwarcowy holder (pręt, do którego zamocowana jest próbka).

3. Jednoosiowa anizotropia magnetokrystaliczna oraz struktura domenowa epitaksjalnych warstw Mn_5Ge_3

3.1 Badanie rozkładu momentów magnetycznych - mikromagnetyczne symulacje struktury domenowej za pomocą oprogramowania OOMMF

Interpretacja wyników eksperymentalnych otrzymanych technikami rezonansowymi w obecności struktury domenowej wymaga dokładnej znajomości przestrzennego rozkładu momentów magnetycznych. W tym celu wykonane zostały symulacje mikromagnetyczne struktury domenowej za pomocą ogólnie dostępnego oprogramowania OOMMF [OOMMF]. Symulowaną objętością był prostopadłościan o wymiarach 150 nm na 150 nm na 30 nm a komórką dyskretyzacyjną był sześciąt o boku 1,5 nm. Namagnesowanie nasycenia: 1450 emu/cm^3 wyznaczono z pomiarów namagnesowania wykonanych przy pomocy magnetometru SQUID, a stała anizotropii magnetokrystalicznej $K_u = 5,66 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$ została określona z badań FMR w paśmie Q opisanych w następnym rozdziale. Wartość stałej wymiany $A = 1 \cdot 10^{-7} \text{ erg/cm}$ przyjęto na podstawie literaturowego dopasowania modelu opisującego zależność namagnesowania remanencji w funkcji grubości warstwy [Spiesser 2012]. Symulacje wykonane zostały za pomocą silnika minimalizującego całkowitą energię w każdej komórce dyskretyzacyjnej, natomiast zewnętrzne pole magnetyczne zostało przyłożone w płaszczyźnie warstwy i zwiększane z krokiem 200 Oe w zakresie od 0 do 10 kOe (kierunek x na rysunku 3.3), a następnie pole zmniejszono do 0, po czym kierunek pola został zmieniony na przeciwny („-x”) w zakresie od zera do -10 kOe. W końcowej części pętli histerezy wartość bezwzględnej pola magnetycznego zmniejszono od wartości -10 kOe do zera a następnie pole zostało ponownie przyłożone w kierunku „x” w zakresie od 0 do 10 kOe. Analogiczna procedura została użyta w przypadku przemiatania polem prostopadłym do warstwy. Rysunek 3.1 przedstawia teoretyczną krzywą namagnesowania obliczoną z użyciem powyższych procedur dla warstwy o grubości 30 nm a także eksperymentalnie zmierzoną pętlę histerezy w epitaksjalnej warstwie Mn_5Ge_3 o grubości 25 nm. Można zauważyć dużą zgodność eksperymentu z

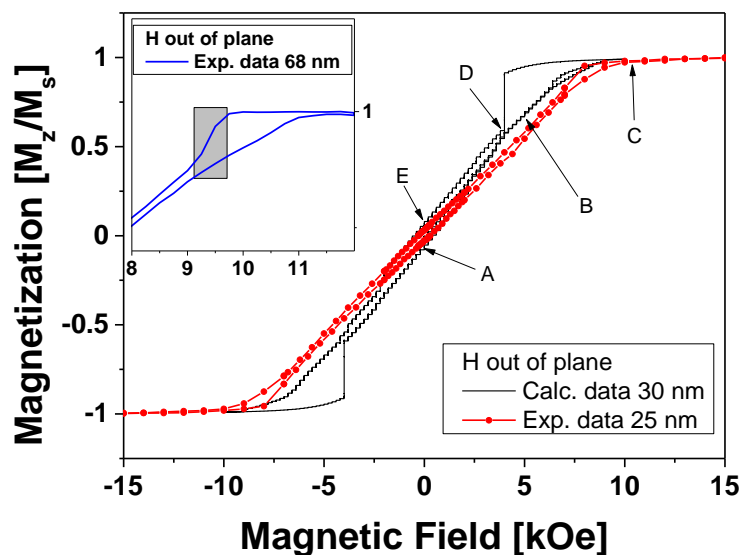
krzywą namagnesowania obliczoną teoretycznie. Drobne różnice wynikają częściowo z nieznaczonej różnicy grubości badanych warstw. Namagnesowanie nasycenia około 1450 emu/cm^3 osiągane jest gdy pole magnetyczne przyłożone w płaszczyźnie warstwy przekracza 6,3 kOe. Pole koercji wynosi ok. 500 Oe, natomiast magnetyzacja remanencji o wartości około 20% namagnesowania nasycenia, wskazuje na obecność składowej namagnesowania w płaszczyźnie warstwy przy nieobecności zewnętrznego pola magnetycznego.



Rys. 3.1 Ciągła – kropkowana linia (czerwona): eksperymentalna pętla histerezy zarejestrowana za pomocą magnetometru SQUID w epitaksjalnej warstwie Mn_5Ge_3 w 15 K, z polem magnetycznym przyłożonym w płaszczyźnie warstwy. Ciągła linia (czarna): teoretyczna krzywa uzyskana w wyniku symulacji za pomocą pakietu OOMMF. Litery A-E wskazują charakterystyczne punkty na krzywej - struktura domenowa dla tych wartości pola magnetycznego przedstawiona jest na rysunku 3.3.

Krzywe namagnesowania zarejestrowane przy przemiataaniu polem prostopadłym do płaszczyzny warstwy przedstawione są na rys. 3.2. Pole nasycenia w tej konfiguracji wynosi ok. 10,3 kOe. W pobliżu nasycenia można zaobserwować charakterystyczne małe pętliki – podczas zmniejszania wartości pola magnetycznego warstwa pozostaje nasycona do wartości pola niższej niż podczas zwiększania pola, a następnie około 8,1 kOe obserwuje się gwałtowny spadek namagnesowania. Jest to dobrze znany efekt wynikający z warunku stabilności domeny cylindrycznej o przeciwnie skierowanym namagnesowaniu, która musi osiągnąć pewną minimalną objętość. Ta niewielka pętla jest szczególnie dobrze widoczna w grubszych warstwach – w rysunku wklejonym na rys. 3.2 zaprezentowana została pętla uzyskana z warstwy o grubości 68 nm gdzie

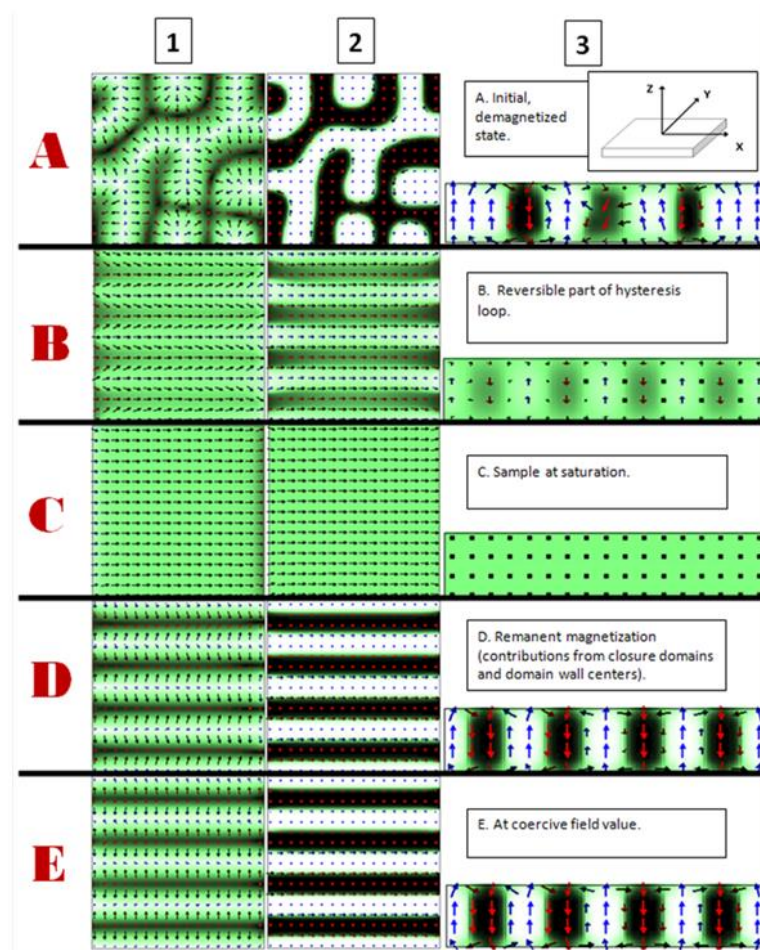
nukleacja domen odbywa się w zakresie 9,1 – 9,7 kOe. Podobne małe pętelki były także obserwowane w innych materiałach z paskową strukturą domenową – w heksagonalnych warstwach kobaltowych (0001) [Hehn 1996], a także w związkach Heuslera Co_2MnGa [Yu 2006]. Teoretyczna krzywa histerezy dla pola magnetycznego przyłożonego prostopadle do płaszczyzny warstwy wykazuje inne pole nukleacji domen oraz szersze trójkątne pętle w pobliżu nasycenia w porównaniu do eksperymentalnej krzywej zarejestrowanej na warstwie o grubości 25 nm. Wynika to z faktu, że w rzeczywistym materiale istnieje pewien rozkład pól odmagnesowania z powodu nierówności powierzchni oraz wpływu warstwy przykrywającej. Niemniej jednak, jakościowe zachowanie krzywych namagnesowania jest odwzorowane, co sugeruje, że uzyskany w wyniku symulacji rozkład momentów magnetycznych jest zbliżony do faktycznego stanu w rzeczywistym materiale.



Rys. 3.2 Ciągła – kropkowana linia (czerwona): eksperymentalna pętla histerezy zarejestrowana za pomocą magnetometru SQUID w epitaksjalnej warstwie Mn_5Ge_3 o grubości 25 nm w 15 K, z polem magnetycznym przyłożonym prostopadle do warstwy. Ciągła linia (czarna): teoretyczna krzywa uzyskana w wyniku symulacji za pomocą pakietu OOMMF. Litery A-E wskazują charakterystyczne punkty na krzywej-struktura domenowa dla tych wartości pola przedstawiona jest na ilustracji 3.4. Powiększony rysunek we wstawce prezentuje zakres pól przy których następuje nukleacja domen cylindrycznych w warstwie o grubości 68 nm.

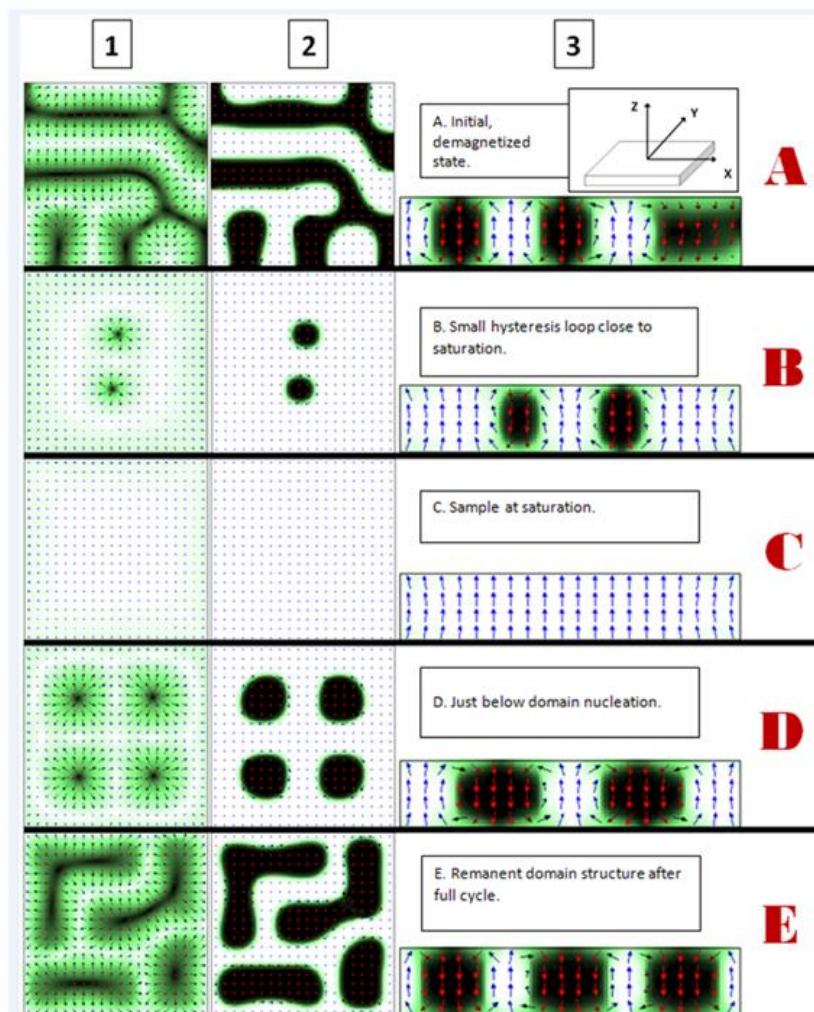
Rysunki 3.3 i 3.4 obrazują magnetyczną strukturę domenową uzyskaną w wyniku symulacji mikromagnetycznych z zewnętrznym polem magnetycznym przyłożonym w płaszczyźnie warstwy - wzdłuż osi x oraz prostopadle do warstwy - wzdłuż osi z

(zastosowany układ współrzędnych zaprezentowany jest w panelu A na rysunku 3.3). Poszczególne kolumny przedstawiają rozkład momentów magnetycznych w warstwie Mn_5Ge_3 o grubości 30 nm w trzech rzutach: (1) widok z góry na górną powierzchnię warstwy, (2) przekrój w płaszczyźnie x-y w połowie grubości warstwy, (3) przekrój w płaszczyźnie y-z. Rzędy oznaczone literami A – E odpowiadają charakterystycznym wartościom pola magnetycznego, które przedstawione są na rysunkach 3.1 i 3.2. Punkt A odpowiada sytuacji początkowej, gdzie materiał znajduje się w stanie równowagi magnetycznej przed przyłożeniem zewnętrznego pola magnetycznego. W panelu A na rys. 3.3 dobrze widoczne są dwa rodzaje domen magnetycznych, przeciwnie zorientowanych – „w górę” i „w dół” wzdłuż osi c, oddzielonych ścianami Blocha.



Rys. 3.3 Diagramy obrazujące rozkład momentów magnetycznych w różnych obszarach warstwy Mn_5Ge_3 o grubości 30 nm, uzyskane za pomocą oprogramowania OOMMF. Wartości pola magnetycznego przyłożonego w płaszczyźnie, rzędy (A – E) odpowiadają charakterystycznym punktom na pętli histerezy ukazanej na rysunku 3.1. Kolumny przedstawiają odpowiednie rzuty: [1] widok z góry na płaszczyznę warstwy, [2] przekrój w płaszczyźnie x – y w połowie grubości warstwy oraz [3] przekrój y – z.

Biały kolor tła oraz niebieskie strzałki symbolizują momenty magnetyczne zorientowane w kierunku „+z” (domeny z namagnesowaniem skierowanym „w górę”), natomiast czarny kolor tła i czerwone strzałki obrazują domeny magnetyczne zorientowane „w dół” w kierunku „-z”. Zielone tło i czarne strzałki reprezentują frakcję momentów magnetycznych posiadających składową w płaszczyźnie warstwy. Można zauważyć, że domeny domykające w pobliżu płaszczyzny warstwy oraz środki ścian domenowych typu Blocha wewnątrz warstwy są głównymi źródłami namagnesowania remanencji w płaszczyźnie warstwy obserwowanej na rys. 3.1.



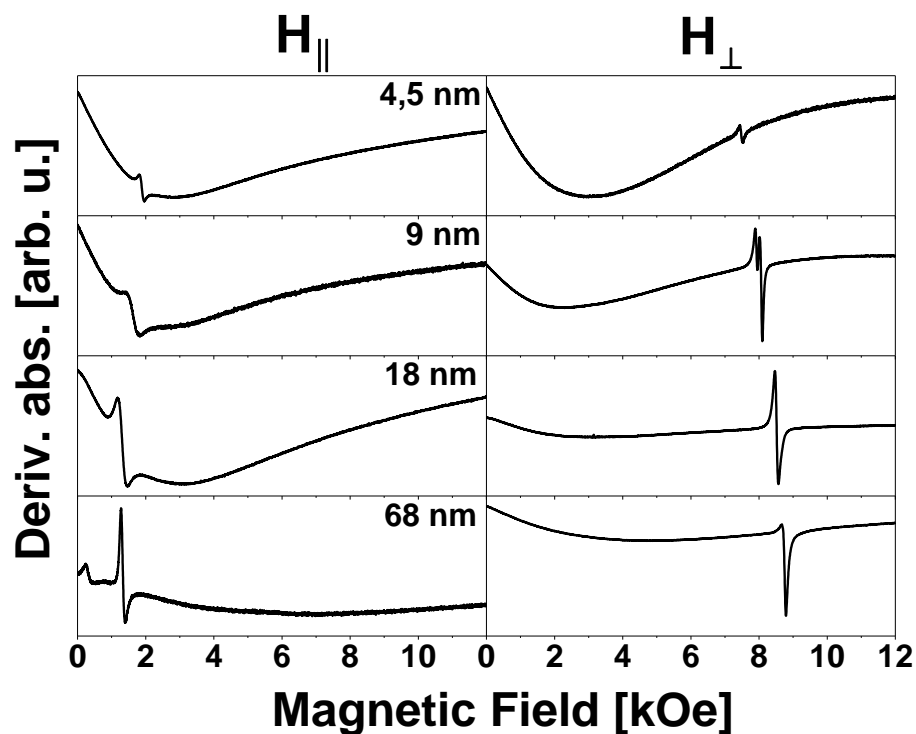
Rys. 3.4 Diagramy ukazujące rozkład momentów magnetycznych w różnych obszarach warstwy Mn_5Ge_3 , o grubości 30 nm, uzyskane za pomocą oprogramowania OOMMF. Pole magnetyczne przyłożone jest prostopadle do płaszczyzny warstwy, rzędy (A – E) odpowiadają charakterystycznym punktom na pętli histerezy przedstawionej na rysunku 3.2. Kolumny przedstawiają odpowiednie rzuty: [1] widok z góry na płaszczyznę warstwy, [2] przekrój w płaszczyźnie $x - y$ w połowie grubości warstwy oraz [3] przekrój $y - z$.

Wraz ze zwiększaniem wartości zewnętrznego pola magnetycznego w płaszczyźnie warstwy tj. przesuując się z punktu A do pkt. B na rys. 3.1 namagnesowanie w domenach podąża za kierunkiem zewnętrznego pola magnetycznego, tworząc charakterystyczną strukturę paskową, aż do momentu kiedy osiągnięte zostaje całkowite nasycenie (punkt C). W tym momencie wartość zewnętrznego pola magnetycznego zaczyna się zmniejszać, a struktura paskowa odbudowuje się i jest ona zachowana nawet w momencie gdy pole magnetyczne osiąga wartość równą zero w punkcie D. Następnie przyłożenie pola magnetycznego w przeciwnym kierunku („-x”) obraca momenty magnetyczne znajdujące się w płaszczyźnie warstwy jak pokazano w panelu E1 na rys. 3.3. Ewolucja struktury domenowej w przypadku gdy pole magnetyczne przyłożone jest prostopadle do warstwy, przedstawiona jest na rys. 3.4 w tej samej konwencji kolorów. Zaczynając od stanu rozmagnesowanej warstwy (panel A), która odpowiada punktowi A na pętli histerezy na rys. 3.2, obserwuje się stopniowe zanikanie domen skierowanych przeciwnie do kierunku pola magnetycznego. W punkcie B (5 kOe) pozostają jedynie dwie cylindryczne domeny skierowane wzdłuż kierunku „-z”, natomiast pełne nasycenie w kierunku „+z” obserwuje się w punkcie C. Punkt D jest charakterystycznym miejscem na krzywej histerezy gdzie następuje gwałtowna nukleacja przeciwnie skierowanych domen – obserwuje się cztery dobrze zdefiniowane domeny w kierunku „-z” (panel D) na rys. 3.4. Punkt E z kolei ukazuje sytuację już po wyłączeniu pola magnetycznego, gdzie przywrócona jest równowaga pomiędzy domenami z namagnesowaniem skierowanym „w górę” i „w dół” .

Podsumowując, mikromagnetyczne symulacje na warstwie Mn_5Ge_3 o grubości 30 nm dobrze odzwierciedlają eksperymentalne pętle histerezy i potwierdzają istnienie w tym materiale złożonej struktury paskowej z dużą ilością domen domykających, oczekiwanej dla materiałów, których paramter Q (tzw. „quality factor”), zdefiniowany równaniem (2.33) osiąga wartość mniejszą od 1. Dla badanego materiału czynnik Q wyznaczony w temperaturze w 15 K wynosi 0,6 [Michez 2015a]. Analiza krzywych namagnesowania w funkcji grubości warstwy przeprowadzona w pracy [Michez 2015a] pokazuje, że struktura paskowa obecna jest w zakresie grubości powyżej 20 nm. Dla cieńszych próbek postulowano przeorientowanie namagnesowania do płaszczyzny, co zostało potwierdzone w niniejszej pracy na podstawie badań NMR i opisane w dalszych rozdziałach.

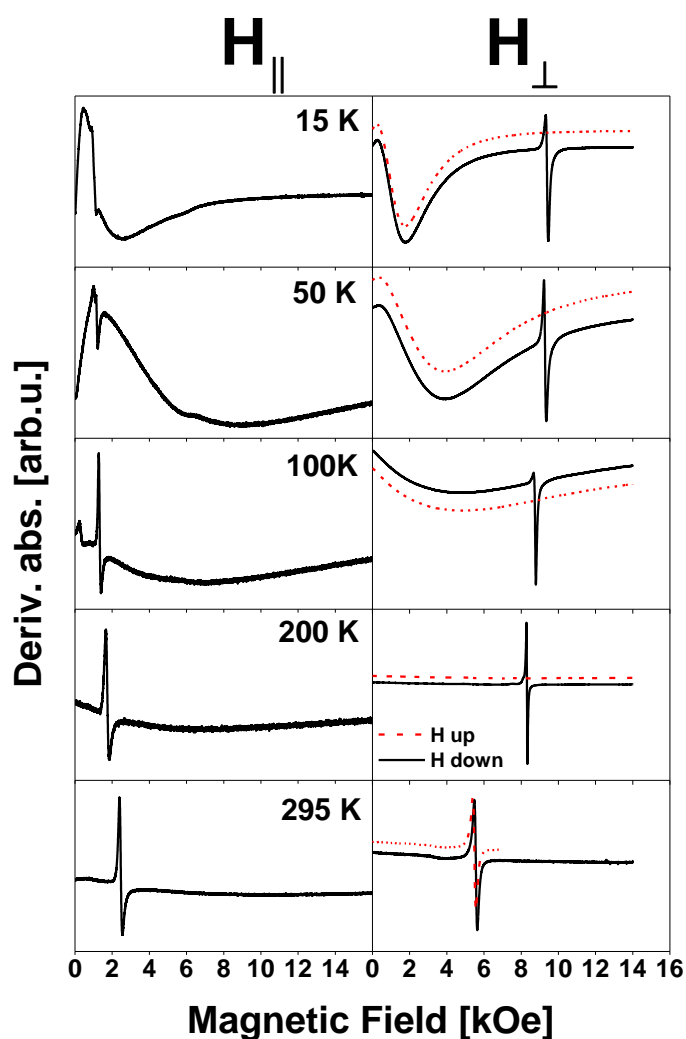
3.2 Analiza widm FMR z epitaksjalnych warstw Mn_5Ge_3 w kontekście wyników badań pętli histerezy

W celu zbadania makroskopowej anizotropii magnetokrystalicznej epitaksjalnych warstw Mn_5Ge_3 , a także rozstrzygnięcia sprzeczności literaturowych co do zakresu grubości w których namagnesowanie leży w płaszczyźnie warstwy [Truong 2014, Michez 2015a] przeprowadzono eksperymenty rezonansu ferromagnetycznego (FMR) w paśmie X (9,38 GHz) oraz w paśmie Q (34 GHz). Badania przeprowadzono na serii próbek o grubościach od 4,5 do 68 nm w zakresie temperatur 15-295 K, z polem magnetycznym przyłożonym w płaszczyźnie warstwy oraz prostopadłe do niej. Rysunek 3.5 przedstawia widma FMR, zarejestrowane w paśmie X (9,38 GHz) w temperaturze 100 K w warstwach epitaksjalnych o grubości od 4,5 do 68 nm, w polu magnetycznym przyłożonym w dwóch kierunkach. W widmach tych można wyróżnić dwa charakterystyczne składniki: wąską, dobrze zdefiniowaną linię rezonansową oraz bardzo szeroką absorbcję w niskich polach. W szczególności dla warstwy o grubości 4,5 nm większość natężenia widma stanowi szeroka absorbcja.



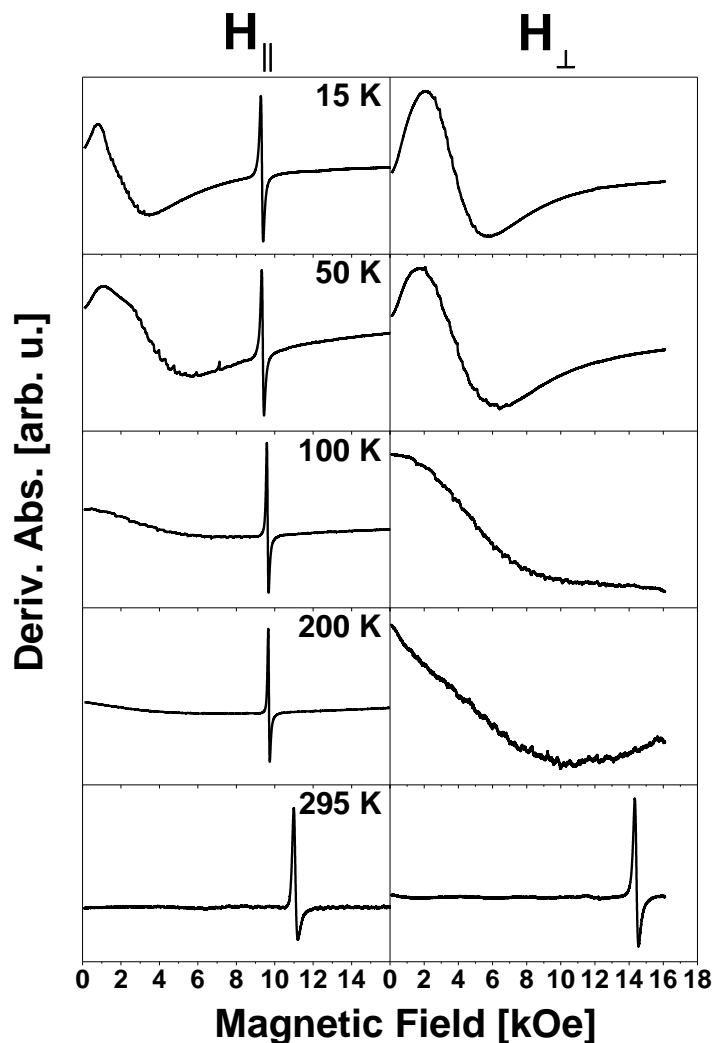
Rys. 3.5 Widma FMR zarejestrowane na warstwach Mn_5Ge_3 o grubości 4,5 – 68 nm. Eksperyment przeprowadzono w paśmie X (9,38 GHz) w 100 K z polem magnetycznym przyłożonym w płaszczyźnie warstwy (lewa kolumna) oraz w kierunku prostopadłym (prawa kolumna).

Interesującą obserwacją jest fakt, że w przypadku warstwy o grubości 68 nm, wąską linię rezonansową w polu magnetycznym prostopadłym do warstwy, można zaobserwować jedynie podczas przemiataania polem „w dół”, tj. zmniejszając natężenie pola od wartości powyżej pola nasycenia. W przypadku gdy natężenie pola magnetycznego jest zwiększane zaczynając od stanu rozmagnesowania, aż do nasycenia, obserwowana jest jedynie szeroka absorbcja w niskich polach co przedstawiono na rys. 3.6.



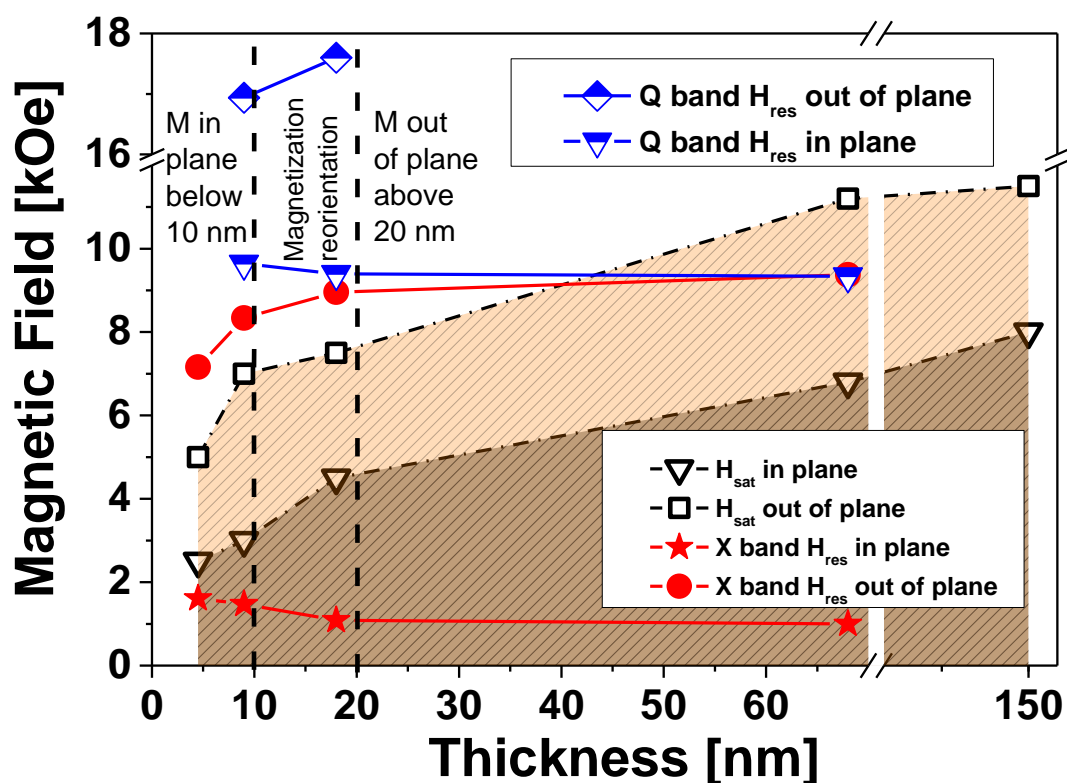
Rys. 3.6 Widma FMR zarejestrowane w paśmie X (9,38 GHz) dla warstwy Mn_5Ge_3 o grubości 68 nm w temperaturach 15 – 295 K. Lewa kolumna: pole magnetyczne przyłożone w płaszczyźnie warstwy, prawa kolumna: pole magnetyczne przyłożone prostopadle do warstwy. Czerwona przerywana linia (przesunięta wzdłuż osi y w celu zapewnienia widoczności): przemiataanie polem magnetycznym „w górę” od zera do wartości powyżej nasycenia (brak obecności wąskiego rezonansu); czarna ciągła linia: przemiataanie polem magnetycznym w dół.

Ponieważ rezonans ferromagnetyczny w paśmie X obserwowany był w zakresie pól poniżej pola nasycenia, wykonano uzupełniające badania FMR w paśmie Q (34 GHz). Widma FMR rejestrowane w paśmie Q na tej samej warstwie Mn_5Ge_3 o grubości 68 nm w różnych temperaturach przedstawione są na rys. 3.7. Podobnie jak w przypadku pasma X, widma FMR w paśmie Q składają się z wąskiej rezonansowej linii oraz szerokiej absorbcji w niskich polach. W paśmie Q, w przypadku pola przyłożonego prostopadle do warstwy, pole rezonansowe dla badanej próbki znajduje się powyżej dostępnego zakresu pól w niskich temperaturach i sygnał FMR był obserwowany jedynie w przypadku temperatury 295 K jak pokazano na rys. 3.7.



Rys. 3.7 Widma FMR w warstwie Mn_5Ge_3 o grubości 68 nm w paśmie Q (34 GHz) w temperaturach 15 – 295 K. Lewa kolumna: pole magnetyczne przyłożone w płaszczyźnie warstwy, prawa kolumna: pole magnetyczne przyłożone prostopadle do warstwy.

Rysunek 3.8 przedstawia wartości pola rezonansowego wąskiego modu FMR obserwowanego w temperaturze 15 K w paśmie X oraz w paśmie Q, w konfiguracji z polem magnetycznym przyłożonym w płaszczyźnie warstwy jak i prostopadłe do niej. Dla porównania zaznaczone są również wartości pola nasycenia w obu konfiguracjach wyznaczone z pomiarów namagnesowania. Pionowe przerywane linie oddzielają trzy regiony o różnej orientacji namagnesowania w zerowym polu, wyznaczone z pomiarów pętli histerezy w funkcji grubości warstwy [Spiesser 2012, Michez 2015a]: magnetyzacja w płaszczyźnie (poniżej 10 nm), magnetyzacja prostopadła do warstwy (powyżej 20 nm) oraz obszar reorientacji namagnesowania dla pośrednich grubości warstwy.



Rys. 3.8 Wartości pól nasycenia (w płaszczyźnie oraz prostopadłe do warstwy) jak również pola rezonansowe zmierzone w eksperymencie FMR w pasmach X oraz Q w 15 K w funkcji grubości warstwy. Pionowe przerywane linie wskazują obszar przeorientowania kierunku namagnesowania wyznaczony w pracy [Michez 2015a].

Analiza krzywych namagnesowania [Spiesser 2012, Michez 2015a] oraz symulacje mikromagnetyczne struktury domenowej prezentowane w poprzednim rozdziale wykazały, że w przypadku badanych warstw Mn_5Ge_3 ($Q=0,58$) poniżej 10 nm

namagnesowanie znajduje się w płaszczyźnie, tworząc obszerne domeny oddzielone ścianami Néela. Natomiast powyżej 20 nm warstwy charakteryzują się strukturą domenową określaną w literaturze jako „weak stripe domain structure”, którą cechuje obecność domen domykających na powierzchni warstwy. Badania FMR w szerokim zakresie częstotliwości, w materiałach o małym Q są w literaturze opisane dla szeregu układów, takich jak: heksagonalne warstwy Co [Ebels 1999, Ebels 2001], cienkie warstwy FePd [Vukadinovic 2000a, Vukadinovic 2001] oraz dla cienkich warstwy Co_2MnGa [Yu 2006]. Wykazano, że w zależności od wzajemnej orientacji pola pobudzającego oraz pola zewnętrznego, które przyłożone w płaszczyźnie warstwy wymusza strukturę paskową, mogą być wzbudzone różne mody FMR, pochodzące od różnych obszarów w próbce [Ebels 1999, Ebels 2001, Vukadinovic 1995, Vukadinovic 2000b]. W szczególności, w orientacji pola pobudzającego w płaszczyźnie warstwy i prostopadle do struktury paskowej, stwierdzono występowanie dwóch typów sygnałów FMR związanych z różnymi fragmentami struktury domenowej w cienkich warstwach Co [Ebels 1999, Ebels 2001]. Jeden sygnał jest modem akustycznym pochodzącym z domen zorientowanych wzdłuż osi c , drugi sygnał natomiast składa się z dwóch modów rezonansowych i jest związany z domenami domykającymi (mod „oddychający”). Rozszerzony model, w ramach którego obliczono teoretyczne wartości poleń podatności magnetycznej w zależności od częstości pobudzenia jak i siły zewnętrznego pola magnetycznego przedstawiono w pracy [Vukadinovic 2001]. Obliczenia te zastosowane do przypadku cienkich warstw FePd o czynniku Q równym 0,4 potwierdzają, że w omawianej konfiguracji widma FMR składają się głównie z modu akustycznego, który przechodzi w mod jednorodny powyżej pola nasycenia [Vukadinovic 2000a]. Konfiguracja eksperymentalna zastosowana w prezentowanych badaniach (pole mikrofalowe w płaszczyźnie oraz prostopadle do pola zewnętrznego) odpowiada konfiguracji opisanej w pracach [Ebels 1999, Vukadinovic 2001]. Przez analogię do interpretacji linii FMR w cienkich warstwach kobaltu [Ebels 1999], szeroką absorpcję w niskich polach można zinterpretować jako złożenie rezonansów pochodzących z różnych obszarów domen domykających. Objętość domen domykających w cienkich warstwach Mn_5Ge_3 jest większa niż w przypadku heksagonalnego kobaltu, co powoduje, że obserwowana jest szeroka absorpcja zamiast dobrze zdefiniowanych modów rezonansowych obserwowanych w [Ebels 1999, Ebels 2001]. Podobna szeroka absorpcja obserwowana była także w niskich polach w stopach Heuslera Co_2MnGa ze strukturą paskową [Yu 2006].

Drugi składnik widm FMR przedstawionych na rys. 3.6 (eksperyment w paśmie X w warstwie Mn_5Ge_3 o grubości 68 nm) – tj. wąska dobrze zdefiniowana linia rezonansowa - jest modem akustycznym sygnału FMR pochodzącym od rezonansu momentów magnetycznych znajdujących się w domenach ukierunkowanych wzdłuż osi c . Fakt, że w konfiguracji prostopadłej pola magnetycznego jest on obserwowany jedynie wtedy gdy pole magnetyczne jest zmniejszane po uprzednim nasyceniu próbki, potwierdza taką interpretację, gdyż obserwacja rezonansu akustycznego jest uwarunkowana pojawieniem się stabilnej konfiguracji przeciwnie skierowanych domen. Pole rezonansowe (9,3 kOe w temperaturze 15 K) jest jednocześnie polem w którym następuje nukleacja domen wzdłuż osi c , co zostało omówione w rozdziale 3.1. Mod akustyczny odpowiada sytuacji, w której namagnesowanie w sąsiednich domenach precesuje w fazie, sprzężone przez ładunki powierzchniowe. Mod optyczny nie był obserwowany w tym eksperymencie, gdyż do jego wzbudzenia należy zastosować konfigurację w której pole pobudzające skierowane jest wzdłuż pola magnesującego, a poza tym występuje on w zakresie znacznie wyższych częstotliwości. W przypadku eksperymentu w paśmie Q pola rezonansowe dla wąskiej linii rezonansowej są powyżej pola nasycenia w obu orientacjach pola magnetycznego. Rezonans ma miejsce w materiale nasyconym magnetycznie, wszystkie momenty magnetyczne zorientowane są wzdłuż kierunku pola magnetycznego i obserwowany sygnał FMR jest modem jednorodnej precesji. Na podstawie równań Kittel’a (2.29 oraz 2.30) wyprowadzonych w podrozdziale 2.2 wyznaczono stałe anizotropii magnetokrystalicznej.

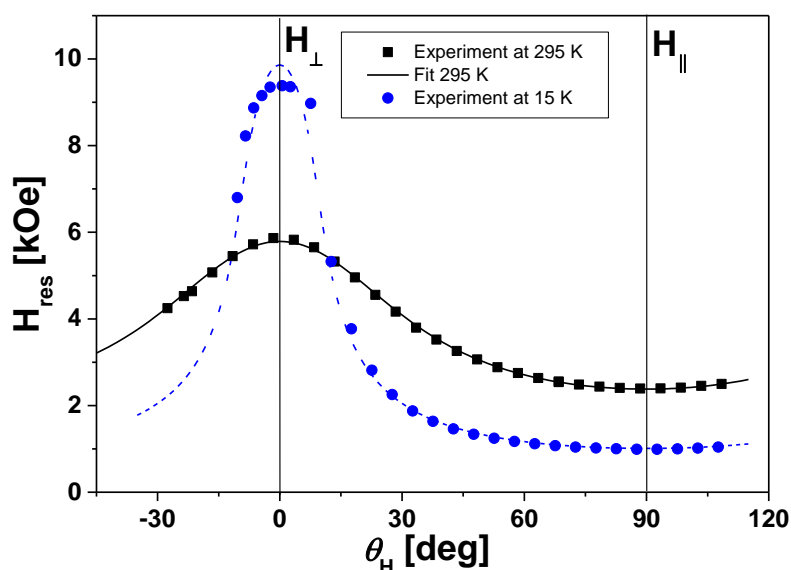
Tabela 1. Stała anizotropii jednoosiowej K_u (erg/cm^3) w funkcji temperatury wyznaczona na podstawie pomiarów FMR w paśmie Q w serii cienkich warstw Mn_5Ge_3 .

Grubość warstwy [nm]	Temperatura [K]				
	15	50	100	200	295
9	$5.41 \cdot 10^6$	$5.06 \cdot 10^6$	$4.69 \cdot 10^6$	$3.22 \cdot 10^6$	$2.65 \cdot 10^4$
18	$5.66 \cdot 10^6$	$5.27 \cdot 10^6$	$4.73 \cdot 10^6$	$3.16 \cdot 10^6$	$2.74 \cdot 10^4$
68	-	-	-	-	$11 \cdot 10^4$
Materiał objętościowy	-	-	$4.2 \cdot 10^{6,a}$	-	$30 \cdot 10^4$

^a Na podstawie referencji [Tawara 1963] w 77 K.

W przypadku warstwy o grubości 68 nm, pola rezonansowe w 295 K mają wartość $H_{\parallel} = 11,1 \text{ kOe}$, oraz $H_{\perp} = 14,4 \text{ kOe}$, natomiast namagnesowanie nasycenia wynosi 250 emu/cm^3 . Obliczona na podstawie tych wartości stała anizotropii magnetokrystalicznej w 295 K wynosi: $K_u = 11 \cdot 10^4 \text{ erg/cm}^3$. Wynik ten jest zbliżony do wartości stałej anizotropii magnetokrystalicznej wyznaczonej w objętościowym Mn_5Ge_3 ($30 \cdot 10^4 \text{ erg/cm}^3$) [Tawara 1963].

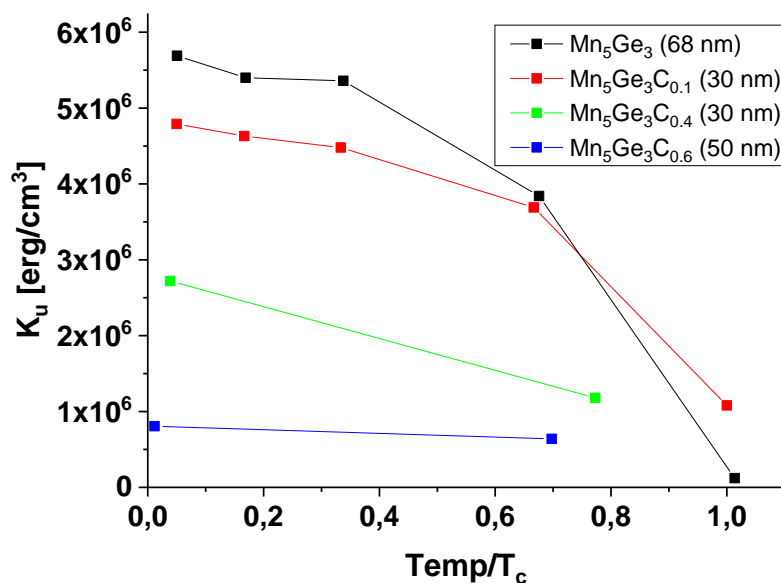
W warstwach o grubości 9 nm i 18 nm sygnał jednorodnej precesji był obserwowany we wszystkich badanych temperaturach, co umożliwiło wyznaczenie stałej anizotropii magnetokrystalicznej w funkcji temperatury dla podanych warstw, co zostało przedstawione w tabeli 1. Wartości K_u dla warstw o grubości 9 oraz 18 nm są bardzo zbliżone do siebie w całym badanym zakresie temperatur. W temperaturze 100 K wartości te są dodatkowo zgodne z wartością K_u publikowaną wcześniej dla materiału objętościowego [Tawara 1963]. Rozrzut wartości K_u obserwowany w temperaturze pokojowej jest prawdopodobnie związany z bliskim sąsiedztwem punktu Curie, gdzie zmiany anizotropii z temperaturą są największe.



Rys. 3.9 Wartości pól rezonansowych zmierzone w warstwie Mn_5Ge_3 o grubości 68 nm w 15 i 295 K w funkcji kąta między zewnętrznym polem magnetycznym a normalną do warstwy (0 stopni odpowiada polu wzdłuż normalnej do warstwy, 90 stopni odpowiada polu w płaszczyźnie warstwy). Niebieska przerywana linia dla modu akustycznego w 15 K została narysowana jedynie w celu lepszego uwidocznienia przebiegu pola rezonansowego. Czarna ciągła linia w 295 K przedstawia dopasowanie modelu omówionego w części wstępnej dotyczącej rezonansu ferromagnetycznego.

Zmieniając orientację zewnętrznego pola magnetycznego względem warstwy, od pola przyłożonego prostopadle do warstwy do kierunku w płaszczyźnie, można prześledzić położenie modu akustycznego, co przedstawiono na rys. 3.9, gdzie wartości pola rezonansowego są wykreślone w funkcji kąta między zewnętrznym polem magnetycznym a normalną do powierzchni dla warstwy Mn_5Ge_3 o grubości 68 nm w 15 K i 295 K w paśmie X. Należy zwrócić uwagę na fakt, że w temperaturze 295 K linia rezonansowa w przypadku pola przyłożonego w płaszczyźnie warstwy znajduje się powyżej nasycenia ($H_{sat} = 2$ kOe) [Michez 2015b] i obserwowany rezonans jest jednorodną precesją. W przypadku pola magnetycznego zorientowanego prostopadle do warstwy, pole rezonansowe jest poniżej nasycenia ($H_{sat} = 7$ kOe) [Michez 2015b] i obserwowany rezonans jest modem akustycznym. Spostrzeżenie to jest w zgodzie z teoretycznymi przewidywaniami dotyczącymi transformacji modu akustycznego w mod jednorodnej precesji przy polu magnetycznym o wartości powyżej pola nasycenia [Ebels 2001]. Dane eksperymentalne uzyskane w 295 K zostały dopasowane przy zastosowaniu modelu opisanego w podrozdziale 2.2 uzyskując stałą anizotropii $K_u = 9,1 \cdot 10^4 \text{ erg/cm}^3$ oraz czynnik $g=1,99$ jako parametry dopasowania. Nieznaczna różnica pomiędzy tym rezultatem a stałą anizotropii K_u wyznaczoną z pomiarów w paśmie Q ($11 \cdot 10^4 \text{ erg/cm}^3$) wynika z faktu, że w konfiguracji pola magnetycznego prostopadle do warstwy próbka znajdowała się nieznacznie poniżej stanu nasycenia. Niemniej jednak dobra zgodność tych wartości oraz jakość dopasowania wskazują na poprawność podanej interpretacji. W przypadku danych otrzymanych w temperaturze 15 K takie dopasowanie nie ma fizycznego sensu ponieważ równania Kittel'a (rozdział 2.2) mają zastosowanie tylko dla materiałów magnetycznych w stanie nasycenia. Przerywana linia przebiegająca dane eksperymentalne uzyskane w 15 K została wykreślona jedynie w celu podkreślenia charakterystycznego przebiegu pola rezonansowego w zależności od kąta θ .

Eksperyment rezonansu ferromagnetycznego przeprowadzony dla cienkich warstw Mn_5Ge_3 domieszkowanych węglem dostarczył makroskopowej informacji na temat zmian magnetokrystalicznej anizotropii jednoosiowej w funkcji koncentracji węgla. Zachowanie stałej anizotropii K_u , wyznaczonej z równań Kittel'a (2.29 i 2.30) dla warstw o różnej koncentracji węgla zostało przedstawione na rys. 3.10 w funkcji temperatury zredukowanej do temperatury Curie.



Rys. 3.10 Wartości stałej jednoosiowej anizotropii magnetokrystalicznej K_u wyznaczone w warstwach $Mn_5Ge_3C_x$ o różnej koncentracji węgla (x) w funkcji temperatury zredukowanej do temperatury Curie.

Przedstawione wyniki wskazują że niewielka domieszka węgla ($x=0,1$ – czerwona krzywa na rys. 3.10) obniża stałą anizotropii K_u w niskich temperaturach i jednocześnie pozostawia ją na poziomie rzędu 10^6 w temperaturze pokojowej. Wyższe koncentracje atomów węgla ($x=0,4$ i $x=0,6$) obniżają anizotropię w niskich temperaturach jeszcze bardziej. Mikroskopowe źródła anizotropii magnetokrystalicznej oraz jej zachowanie pod wpływem domieszkowania węglem, zostały wyjaśnione w oparciu o analizę wyników eksperymentu NMR, opisaną w rozdziałach 4 i 5.

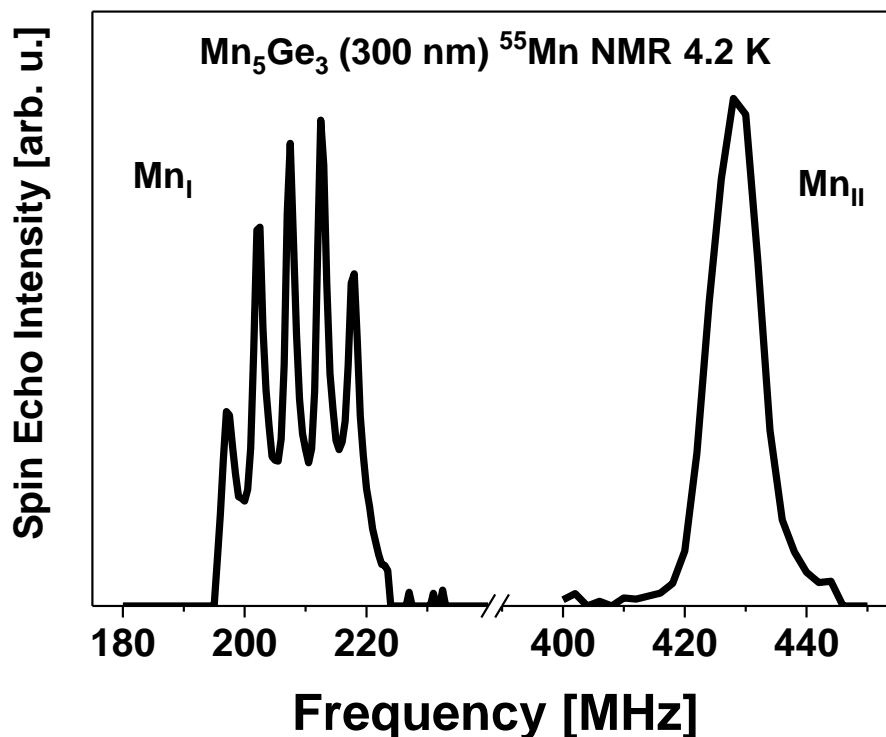
4. Lokalne właściwości magnetyczne epitaksjalnych warstw Mn_5Ge_3 badane metodą ^{55}Mn NMR

W celu zbadania mikroskopowych źródeł anizotropii magnetokrystalicznej oraz wpływu węgla na lokalne właściwości magnetyczne manganu w obu położeniach krystalograficznych przeprowadzono eksperymenty ^{55}Mn NMR na kilku seriach warstw epitaksjalnych Mn_5Ge_3 oraz $Mn_5Ge_3C_x$. Badania prowadzono zarówno przy nieobecności pola zewnętrznego jak i w silnym polu magnetycznym zorientowanym w płaszczyźnie warstwy oraz prostopadle do niej. Analiza wyników eksperymentalnych daje unikatowe informacje na temat anizotropii pól nadsubtelnych w każdym z położań manganu i dostarcza eksperymentalnego dowodu na istotną rolę orbitalnego wkładu do pola nadsubtelnego, potwierdzając teoretyczne przewidywania istnienia niewygaszonego momentu orbitalnego manganu.

4.1 Interpretacja widma ^{55}Mn NMR – przyporządkowanie linii NMR dwóm nierównoważnym położeniom krystalograficznym manganu oraz określenie głównego wkładu do pola nadsubtelnego na jądrach ^{55}Mn

Rysunek 4.1 przedstawia widmo NMR pochodzące z warstwy Mn_5Ge_3 o grubości 300 nm. Widmo to składa się z dwóch składowych o znacząco różnych częstotliwościach. Zgodnie z wcześniejszymi badaniami NMR w polikrystalicznych próbkach Mn_5Ge_3 kwintuplet o częstotliwości centralnej 207,5 MHz interpretujemy jako sygnał od atomów Mn zlokalizowanych w położeniach 4(d), natomiast linię NMR o częstotliwości 428 MHz jako sygnał od atomów Mn w położeniach 6(g), oznaczanych jako M_{II} . Położenia Mn_I charakteryzują się symetrią osiową dając wkład do silnego gradientu pola elektrycznego (EFG), który oddziałuje z kwadrupolowym momentem elektrycznym jąder Mn. W wyniku tego oddziaływania w położeniach Mn_I obserwuje się charakterystyczną strukturę linii NMR, składającą się z pięciu linii, zgodnie z przewidywaniami dla jąder o spinie $I = 5/2$ [Abragam 1961]. Duża odległość na skali częstości pomiędzy obiema liniami w widmie NMR wynika ze znaczącej różnicy

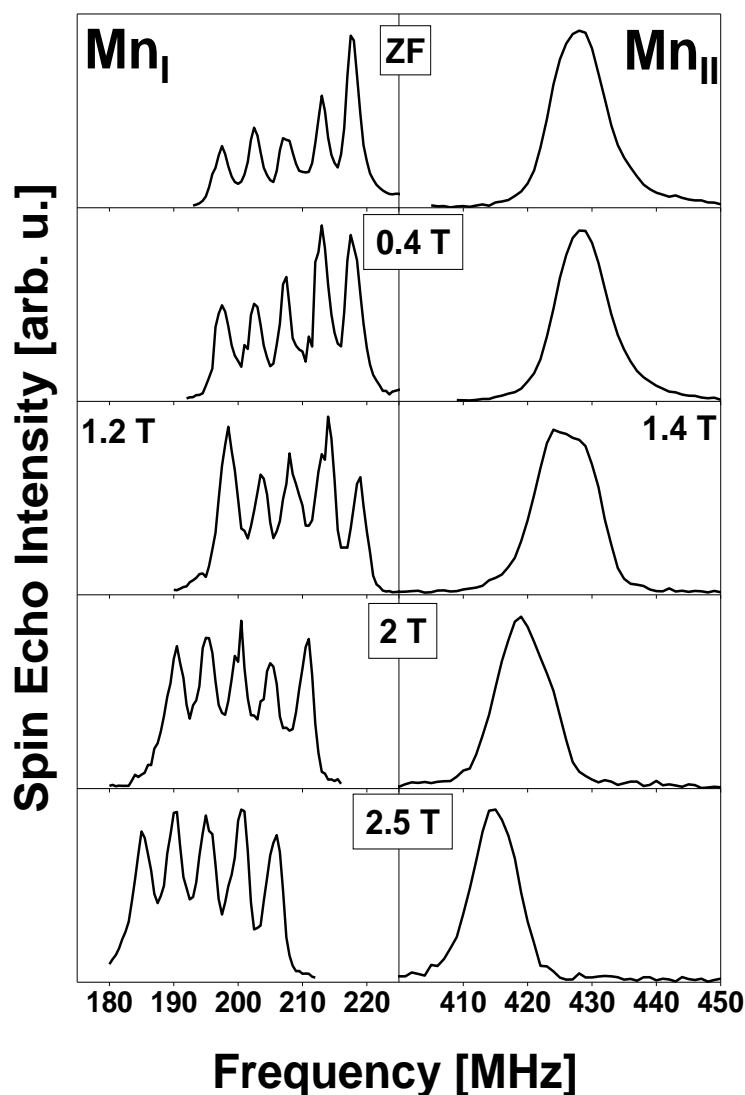
wielkości momentów magnetycznych atomów Mn w obu położeniach: $1,94 \mu B$ w położeniach 4(d) oraz $3,34 \mu B$ w położeniach 6(g) [Forsyth 1990].



Rys. 4.1 Widmo NMR na jądрах ^{55}Mn zarejestrowane w 300 nm warstwie Mn_5Ge_3 w 4.2 K w nieobecności zewnętrznego pola magnetycznego.

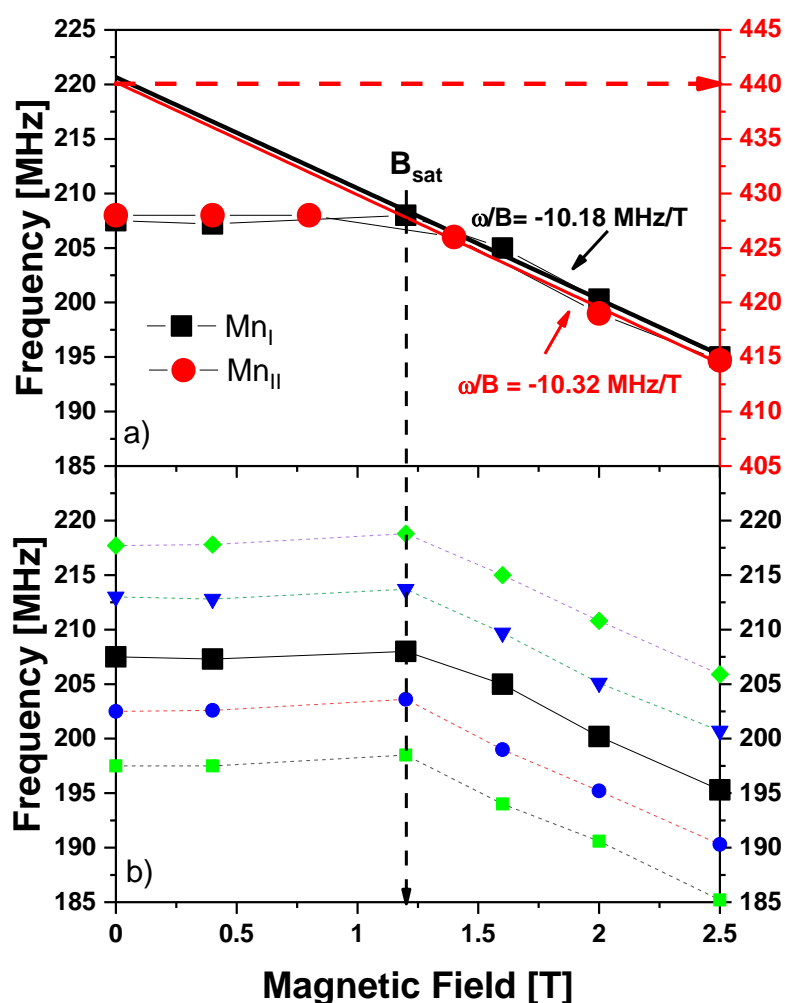
Prezentowane na rysunku 4.1 widmo NMR jest bardzo zbliżone do widma NMR na jądрах ^{55}Mn obserwowanego w polikrystalicznym Mn_5Ge_3 [Panissod 1984]. Jednakże wyniki przedstawionych poniżej badań NMR w warstwach epitaksjalnych rzucają nowe światło i prowadzą do innej interpretacji wyników otrzymanych w zewnętrznym polu magnetycznym.

Rysunek 4.2 przedstawia widma NMR zarejestrowane dla ustalonej wartości amplitudy pola pobudzającego w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego przyłożonego prostopadle do płaszczyzny warstwy, tzn. wzdłuż osi c struktury heksagonalnej Mn_5Ge_3 .



Rys. 4.2 Widma ^{55}Mn NMR dla położenia Mn_I (lewa kolumna) oraz położenia Mn_{II} (prawa kolumna) zarejestrowane w epitaksjalnej warstwie Mn_5Ge_3 o grubości 300 nm w temperaturze 4,2 K dla różnych wartości zewnętrznego pola magnetycznego przyłożonego wzdłuż osi c .

Łatwo zauważyć, że w niskich polach (poniżej pola nasycenia) częstotliwość wszystkich linii składowych widma NMR nie ulega zmianie. Natomiast po przekroczeniu wartości pola nasycenia (1,2 T) widmo NMR zaczyna się jednostajnie przesuwając w stronę niższych częstotliwości. Efekt ten uwidoczniony jest na rys 4.3a i 4.3b, gdzie częstotliwości rezonansowe obu linii NMR zostały wykreślone w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego.



Rys. 4.3 Częstotliwość rezonansowa w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego przyłożonego wzdłuż osi c epitaksjalnej warstwy Mn_5Ge_3 o grubości 300 nm:

- a) Czarne kwadraty oraz lewa skala: centralna linia widma NMR z położenia Mn_I ; czerwone koła oraz prawa skala – linia NMR z położenia Mn_{II} ;
 b) Centralna linia widma NMR z położenia Mn_I oraz linie satelitarne

Przy tej konfiguracji pola magnetycznego względem warstwy, nie wpływa ono na częstotliwość rezonansową aż do o wartości pola nasycenia ponieważ jest ekranowane przez strukturę domenową. Domeny zorientowane w kierunku zewnętrznego pola magnetycznego zwiększają swoją objętość kosztem domen zorientowanych przeciwnie. W rezultacie pojawia się wypadkowe namagnesowanie materiału oraz związane z nim pole od magnesowania. Zewnętrzne pole magnetyczne jest kompensowane przez pole od magnesowania – dlatego wypadkowe pole magnetyczne działające na spiny jądrowe nie ulega zmianie i częstotliwość rezonansowa pozostaje stała w omawianym zakresie pola magnetycznego (poniżej pola nasycenia), jak to obrazuje rys. 4.3. W momencie osiągnięcia przez próbkę namagnesowania nasycenia wzdłuż osi c – co ma miejsce po przyłożeniu zewnętrznego pola magnetycznego o natężeniu 1,2 T, pole od magnesowania osiąga swoją wartość maksymalną, która nie ulega zmianie przy dalszym zwiększaniu wartości zewnętrznego pola magnetycznego. Po przyłożeniu pola magnetycznego o wartości powyżej 1,2 T, obserwuje się, że obie linie NMR (oryginalnie 207,5 oraz 428 MHz) przesuwają się w stronę niższych częstotliwości. Nachylenie tych przebiegów wynosi -10,18 MHz/T w przypadku atomów Mn_I oraz -10,32 MHz/T w położeniach Mn_{II} – te wartości są bardzo zbliżone (co do wartości bezwzględnej) do stałej żyromagnetycznej jąder ^{55}Mn , która wynosi 10,55 MHz/T [Webelements]. Ekstrapolacja tej liniowej części zależności do zerowego pola wyznacza wartość częstotliwości rezonansowej oczekiwanej dla próbki jednodomenowej. Wynosi ona dla centralnej linii z położenia Mn_I 220,7 MHz oraz 440,2 MHz dla Mn_{II} . Pozwala to na wyznaczenie pola od magnesowania w namagnesowanej próbce, co przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Częstotliwości rezonansowe oraz odpowiadające im efektywne pola magnetyczne na jądrze w dwóch położeniach Mn w warstwie Mn_5Ge_3 oraz wartości pola od magnesowania wyznaczone z ekstrapolacji wyników eksperymentalnych.

Położenie	Częstotliwość NMR [MHz]		Efektywne pole na jądrze [T]		Pole od magnesowania [T]
	Próbka rozmagnesowana	Stan jednodomenowy	Próbka rozmagnesowana	Stan jednodomenowy	
Mn_I	207.5	220.7	19.67	20.92	1.25
Mn_{II}	428	440.2	40.57	41.73	1.16

Wartości pola odmagnesowania uzyskane w oparciu o częstotliwości rezonansowe NMR w obu położeniach Mn są zbliżone do 1,2 T co jest zgodne z wartością pola nasycenia wzdłuż osi c , otrzymanych w pomiarach zależności namagnesowania od zewnętrznego pola magnetycznego. Nachylenie o ujemnym znaku zależności częstotliwości rezonansowej NMR od pola zewnętrznego powyżej nasycenia wskazuje, że pole nadsubtelne jest skierowane przeciwnie do zewnętrznego pola magnetycznego a także do namagnesowania. Analiza wkładów do pola nadsubtelnego opisanych w rozdziale 2.1 prowadzi do wniosku, że głównym wkładem do pola nadsubtelnego na jądrach Mn w Mn_5Ge_3 jest izotropowy człon kontaktowy Fermiego $B_{hf,cf}$. Tym niemniej, anizotropowy wkład elektronów 3d odgrywa również istotną rolę i ujawnia się w eksperymencie NMR z polem przyłożonym w płaszczyźnie warstwy, co zostanie omówione w kolejnym podrozdziale. Ponadto na rys. 4.3b można zauważyć, że odległość na skali częstotliwości pomiędzy satelitami w rozszczepieniu kwadrupolowym w położeniach Mn_I pozostaje stała ($\Delta\omega \sim 5 MHz$) w całym zakresie badanych pól magnetycznych. Obserwacja ta pozwala wnioskować o wzajemnej orientacji wektora namagnesowania oraz gradientu pola elektrycznego. Wiadomo, że w przypadku kiedy oddziaływanie kwadrupolowe jest znacząco słabsze od oddziaływania Zeemana oraz zakładając że EFG ma symetrię osiową, odległość na skali częstości pomiędzy dwoma sąsiadującymi satelitami w rozszczepieniu kwadrupolowym odpowiadającym przejściom między poziomami spinu jądrowego I: $(m - 1) \leftrightarrow m$ and $-m \leftrightarrow -(m - 1)$ dana jest wyrażeniem:

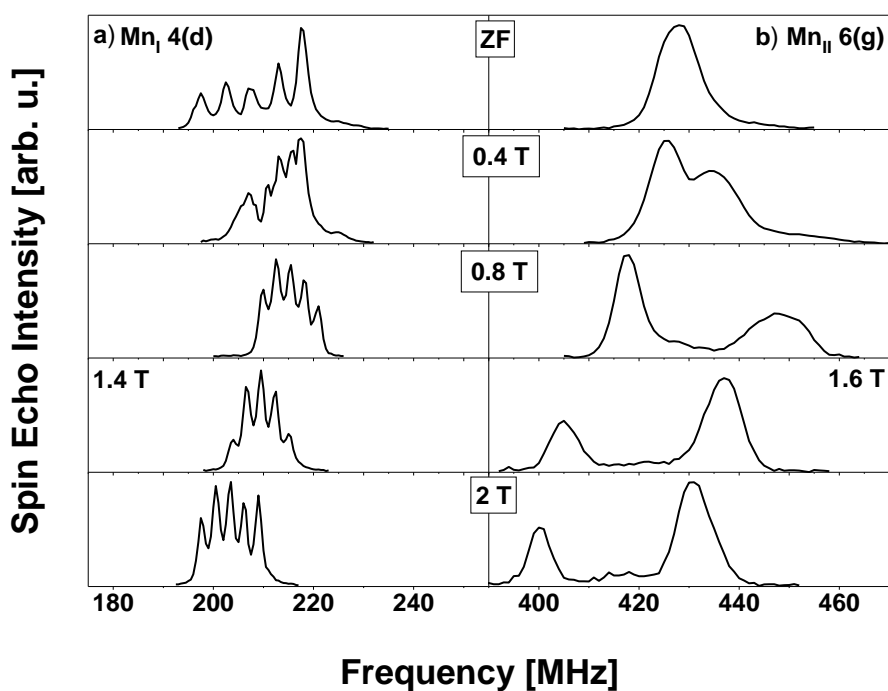
$$\Delta\omega = 2\pi\omega_Q(m - 1)(3\cos^2\theta - 1), \quad (4.1)$$

gdzie $\omega_Q = 2\pi \frac{3e^2qQ}{h2I(2I-1)}$ oznacza częstość kwadrupolową, m oznacza poziom spinu jądrowego a kąt θ jest kątem między osią główną tensora gradientu pola elektrycznego a namagnesowaniem. Obserwowana eksperymentalnie stałość $\Delta\omega = 5 MHz$ w całym zakresie badanych pól magnetycznych oznacza, że kąt θ także się nie zmienia. To z kolei wskazuje, że w tym eksperymencie namagnesowanie nie obraca się pod wpływem przyłożonego pola, co z kolei świadczy o tym, że pole magnetyczne zostało przyłożone w kierunku namagnesowania. Ponieważ pole magnetyczne w tym eksperymencie przyłożone zostało wzdłuż osi c , można wnioskować, że widmo NMR obserwowane w zerowym polu pochodzi od jąder Mn, których momenty magnetyczne zorientowane są

wzdłuż osi c , czyli w głównej mierze od jąder Mn znajdujących się w domenach magnetycznych.

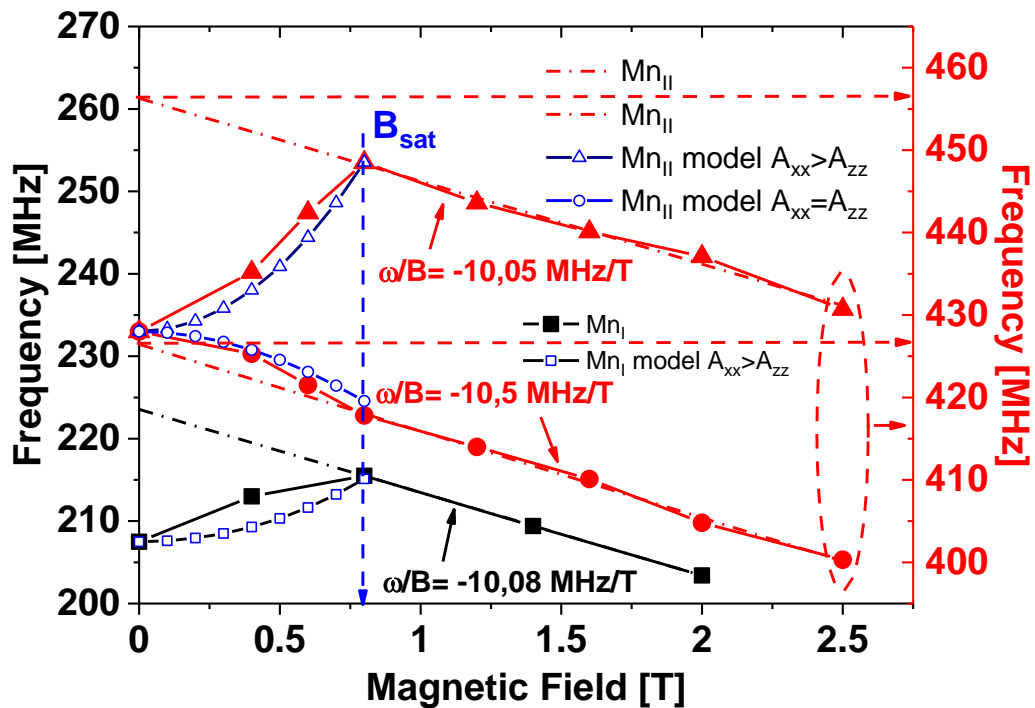
4.2 Anizotropia pól nadsubtelnych na jądrach ^{55}Mn - badania NMR w polu zewnętrznym przykładanym w płaszczyźnie warstwy Mn_5Ge_3

Rysunek 4.4 przedstawia widma NMR z położzeń Mn_I oraz Mn_{II} zarejestrowane w obecności zewnętrznego pola magnetycznego przyłożonego w płaszczyźnie warstwy. W tym eksperymencie pole magnetyczne wymusza obrót wektora namagnesowania z kierunku wzdłuż osi c na kierunek pola w płaszczyźnie. Obrótowi momentów magnetycznych do płaszczyzny towarzyszy obrót lokalnego pola magnetycznego na jądrach, prowadząc do modyfikacji widma NMR. Pierwszym efektem obserwowanym w odniesieniu do struktury kwadrupolowej w położeniach Mn_I jest zmniejszanie się wielkości rozszczepienia kwadrupolowego (odległości między satelitami) z 5 MHz w stanie rozmagnesowania do ok. 2,8 MHz dla namagnesowania zorientowanego w płaszczyźnie (powyżej pola nasycenia).



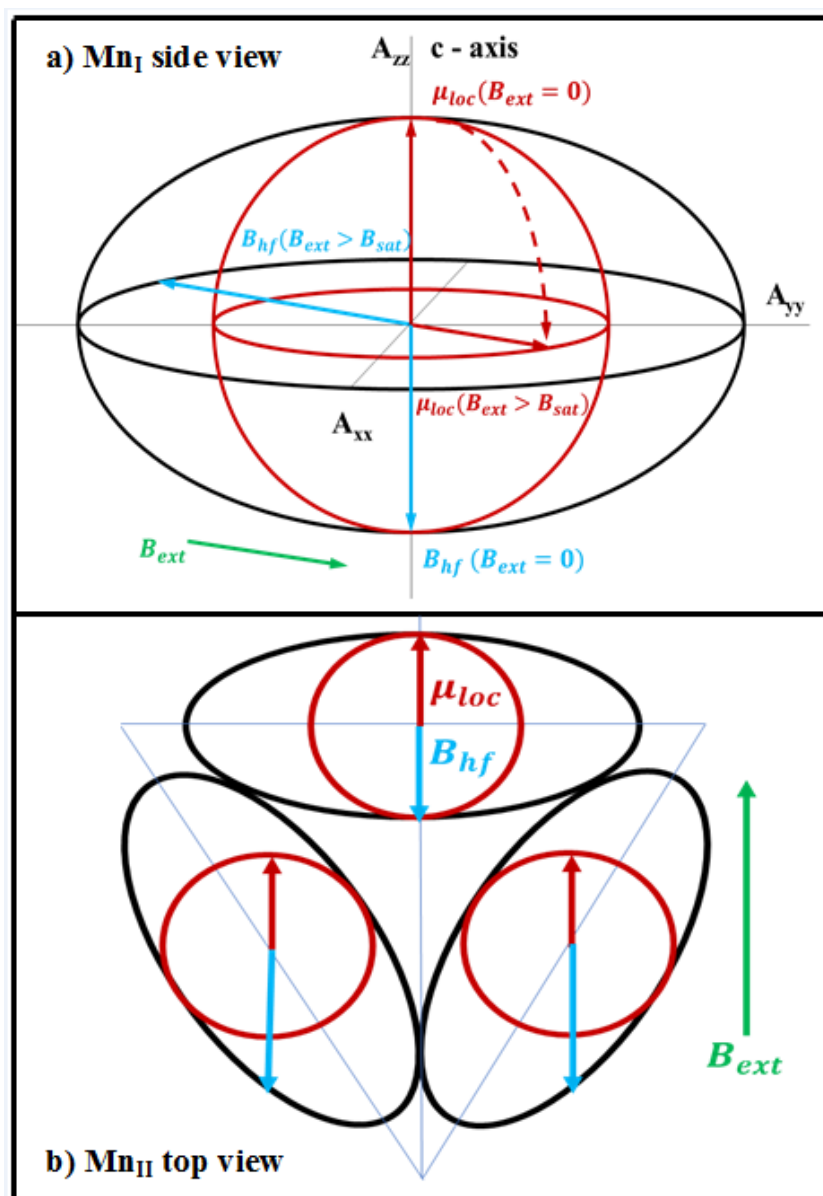
Rys. 4.4 Widmo NMR na jądrach ^{55}Mn w położeniu Mn_I (lewa kolumna) oraz w położeniu Mn_{II} (prawa kolumna) zarejestrowane w epitaksjalnej warstwie Mn_5Ge_3 o grubości 300 nm w temperaturze 4,2 K dla różnych wartości zewnętrznego pola magnetycznego w płaszczyźnie warstwy.

To zachowanie można wyjaśnić w oparciu o zależność rozszczepienia kwadrupolowego od kąta θ pomiędzy namagnesowaniem a osią główną tensora gradientu pola elektrycznego daną równaniem 4.1. W przypadku kąta θ równego zero, czyli gdy EFG jest równoległy do namagnesowania, rozszczepienie kwadrupolowe wyraża się następująco: $\Delta\omega = 4\pi\omega_Q \left(m - \frac{1}{2}\right)$, natomiast kiedy kąt θ wynosi 90° rozszczepienie kwadrupolowe jest równe: $\Delta\omega = \left| -2\pi\omega_Q \left(m - \frac{1}{2}\right) \right|$. Dlatego obserwowane eksperymentalnie dwukrotne zmniejszenie $\Delta\omega$ oznacza, że gradient pola elektrycznego jest zorientowany wzdłuż osi c . Takiego zachowania można oczekiwać, biorąc pod uwagę symetrię lokalnego otoczenia położenia Mn_{II} , w której oś c jest główną osią symetrii. Przyjmując $\theta = 0$ oraz $\Delta\omega = 5 \text{ MHz}$ otrzymujemy częstotliwość kwadrupolową $\omega_Q = 0,4 \text{ MHz}$ oraz odpowiednio wartość $V_{zz} = eq = 5,3 \times 10^{19} \frac{V}{m^2}$.



Rys. 4.5 Częstotliwość rezonansowa głównych linii ^{55}Mn NMR w epitaksjalnej warstwie Mn_5Ge_3 w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego przyłożonego w płaszczyźnie warstwy: Skala częstotliwości po lewej oraz pełne czarne kwadraty – położenie linii centralnej widma NMR z położenia Mn_I ; Skala częstotliwości po prawej: czerwone pełne koła oraz pełne trójkąty - dwie gałęzie linii NMR z położenia Mn_{II} ; Niebieskie otwarte symbole: przebieg częstotliwości linii NMR symulowany za pomocą modelu opisanego w załączniku A.

Kolejnym efektem związanym z obrotem namagnesowania do płaszczyzny jest nietypowe zachowanie częstotliwości rezonansowej w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego w obu położeniach Mn dla pól poniżej wielkości pola nasycenia (rys. 4.5). Wykres zależności częstotliwości centralnej linii rozszczepienia kwadrupolowego w położeniach Mn_I (czarne kwadraty na rys. 4.5), pokazuje, że dla małych wartości zewnętrznego pola częstotliwość rezonansowa wzrasta ze wzrostem natężenia pola magnetycznego przyłożonego w płaszczyźnie, a powyżej pola nasycenia maleje liniowo z nachyleniem równym -10,08 MHz/T. Początkowy wzrost częstotliwości rezonansowej związany z obrotem namagnesowania jest dowodem na istnienie silnej anizotropii pola nadsubtelnego między osią *c* a płaszczyzną. Widoczny wzrost częstości rezonansowej w położeniu Mn_I świadczy o tym, że składowe A_{xx} oraz A_{zz} tensora oddziaływania nadsubtelnego spełniają relację $A_{xx} > A_{zz}$. Z drugiej strony jednak nie ma żadnych przesłanek sugerujących anizotropię w płaszczyźnie w położeniu Mn_I co wskazuje że $A_{xx} \sim A_{yy}$. Ekstrapolowana do zera wartość pola nadsubtelnego w płaszczyźnie wynosi $\frac{223.5 \text{ MHz}}{10,55 \frac{\text{MHz}}{\text{T}}} = 21,18 \text{ T}$. Różnica między polem nadsubtelnym w kierunku *c* oraz polem nadsubtelnym w płaszczyźnie heksagonalnej prostopadłej do osi *c* $\Delta \vec{B}_{hf} = (A_{xx} - A_{zz}) \vec{M}$ wynosi 1,52 T i jest większa od pola nasycenia w płaszczyźnie. Ta sytuacja jest schematycznie przedstawiona na rys. 4.6a. Powyżej pola nasycenia w płaszczyźnie częstość rezonansowa maleje liniowo z nachyleniem, którego wartość bezwzględna jest zbliżona do stałej żyromagnetycznej jąder ⁵⁵Mn ($\gamma = 10,55 \text{ MHz/T}$).



Rys. 4.6 Schematyczne przedstawienie rozkładu pól nadsubtelnych w obecności zewnętrznego pola magnetycznego przyłożonego w płaszczyźnie warstwy: a) położenie Mn_I ; b) położenie Mn_{II} .

Linia NMR odpowiadająca położeniom Mn_{II} wykazuje jeszcze bardziej złożone zachowanie po przyłożeniu zewnętrznego pola magnetycznego w płaszczyźnie, co przedstawiają rysunki 4.4b oraz 4.5. Linia NMR rozszczepia się tworząc nowy składnik widma po stronie wyższych częstotliwości. To oznacza, że przy obrocie namagnesowania w kierunku płaszczyzny pojawiają się magnetycznie nierównoważne położenia wśród sześciu atomów Mn_{II} , które znajdują się na dwóch płaszczyznach prostopadłych do osi c w obrębie komórki elementarnej. Jest to dowód na istnienie silnej anizotropii pola nadsubtelnego w położeniach Mn_{II} – ta sytuacja jest

schematycznie pokazana na rys. 4.6b, gdzie przedstawiony jest widok z góry na trzy atomy Mn_{II} leżące na tej samej płaszczyźnie atomowej w obrębie komórki elementarnej. Po przyłożeniu zewnętrznego pola magnetycznego w płaszczyźnie warstwy, momenty magnetyczne orientują się na kierunek pola tworząc dwa podzbiory atomów Mn_{II} o różnych wartościach pola nadsubtelnego. Dwa atomy Mn_{II} o większym polu nadsubtelnym będą dawały wkład do sygnału NMR o wyższej częstotliwości, natomiast trzeci atom (na górze rys. 4.6b), charakteryzujący się niższym polem nadsubtelnym będzie dawał wkład do linii NMR na niższej częstotliwości. Po osiągnięciu pola nasycenia, wszystkie momenty magnetyczne zorientowane są na kierunek pola i dalszy wzrost zewnętrznego pola magnetycznego powoduje, że obie gałęzie linii NMR z położeń Mn_{II} maleją liniowo z polem podobnie jak w przypadku położeń Mn_I . Dokładna analiza tej anizotropii w płaszczyźnie znajduje się w rozdziale 5.2, gdzie omówione są rezultaty badań warstwy Mn_5Ge_3 domieszkowanej węglem.

Obserwowana anizotropia pola nadsubtelnego jest silnie modulowana w płaszczyźnie heksagonalnej prostopadłej do osi c (rys. 4.6b). Obierając lokalny układ współrzędnych taki, że zewnętrzne pole magnetyczne przyłożone jest w kierunku osi x dla danego atomu Mn (jednego z trzech leżących na tej samej płaszczyźnie; w tym wypadku wybrany został górny atom na rys. 4.6b), widzimy, że $A_{xx} \neq A_{yy}$, natomiast $A_{xx} \sim A_{zz}$, co można wnioskować na podstawie jednostajnego obniżania dolnej gałęzi widma NMR z położeń Mn_{II} poniżej pola nasycenia. Anizotropia pola nadsubtelnego w płaszczyźnie związana jest z lokalną sześciokrotną symetrią kryształu i przy przechodzeniu z jednego atomu Mn_{II} na sąsiedni (przy rzucie z góry) transformuje się o 60° . Analityczny model opisujący zachowanie częstotliwości rezonansowej w polu magnetycznym w płaszczyźnie warstwy poniżej pola nasycenia przedstawiony został za pomocą wyrażenia 4.2 (załącznik A):

$$\omega(B_{ext}) = \omega_{\perp} + \Delta\omega \left(\frac{MB_{ext}}{2K} \right)^2 - \gamma B_{ext} \sin(\arctg \left(\frac{A_{xx}}{A_{zz}} \sqrt{\frac{\left(\frac{MB_{ext}}{2K} \right)^2}{1 - \left(\frac{MB_{ext}}{2K} \right)^2}} \right)), \quad (4.2)$$

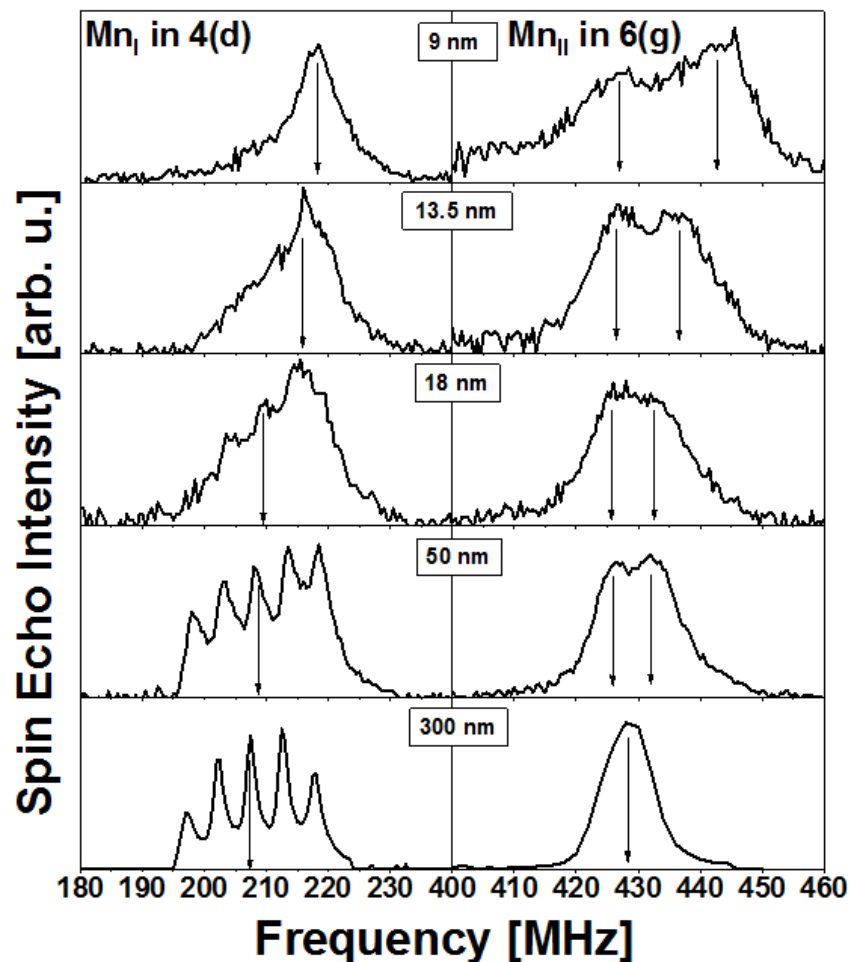
gdzie $\omega_{\perp} = \gamma A_{zz} \vec{M}$ to częstotliwość rezonansowa dla namagnesowania zorientowanego wzdłuż osi c , $\Delta\omega = \gamma \Delta \vec{B}_{hf} = \gamma (A_{xx'} - A_{zz}) \vec{M}$ jest anizotropowym wkładem wynikającym z różnicy między polem nadsubtelnym wzdłuż osi c oraz w płaszczyźnie warstwy. $A_{xx'}$ oznacza składową tensora oddziaływania nadsubtelnego w

dowolnym kierunku w płaszczyźnie heksagonalnej prostopadłej do osi c . Trzeci składnik w wyrażeniu 4.2 oznacza rzut zewnętrznego pola magnetycznego na chwilowy kierunek pola nadsubtelnego. Do rachunków użyte zostały następujące wartości parametrów: dla Mn_I , $\omega_{\perp} = 207,5 \text{ MHz}$ oraz $\Delta\omega = 16,09 \text{ MHz}$; dla położenia Mn_{II} , $\omega_{\perp} = 428 \text{ MHz}$ oraz $\Delta\omega = 29,01 \text{ MHz}$ dla górnej gałęzi na rys. 4.5 i $\Delta\omega = 0$ dla gałęzi dolnej. Zależność częstotliwości rezonansowej od pola magnetycznego przyłożonego w płaszczyźnie warstwy wyznaczona za pomocą tego modelu zaznaczona jest niebieskimi symbolami na rys. 4.5 i dobrze odpowiada sytuacji eksperymentalnej. Eksperymentalne wartości $\Delta\omega$ odpowiadają różnicy między wielkością pola nadsubtelnego w płaszczyźnie warstwy oraz wzdłuż osi c , która w położeniach Mn_I wynosi 1,52 T co oznacza, że przy obrocie namagnesowania z kierunku c do płaszczyzny pole nadsubtelne wzrasta o około 8%. W przypadku położenia Mn_{II} różnica ta oscyluje między 0 a 2,77 T, co odpowiada wzrostowi wartości pola nadsubtelnego przy przejściu do płaszczyzny do 7%.

Anizotropia w płaszczyźnie wykazana w opisanym eksperymencie rzuca nowe światło na wyniki badań NMR opisane w ref. [Panissod 1984]. W eksperymencie NMR w polu magnetycznym [Panissod 1984] obserwowano jedynie dolną gałąź widma NMR z położenia Mn_{II} – górna gałąź nie została zaobserwowana. Zachowanie częstotliwości rezonansowej w obu położeniach Mn zostało zinterpretowane jako pochodzące od wkładu transferowanego do pola nadsubtelnego, który miałby mieć przeciwne znaki w obu położeniach Mn. Jednakże rezultaty prezentowane w niniejszej pracy wskazują jednoznacznie na istotną rolę anizotropii pola nadsubtelnego, która determinuje zachowanie częstości rezonansowej w polu magnetycznym poniżej pola nasycenia dla wszystkich składników widma NMR.

4.3 Spontaniczna zmiana kierunku namagnesowania w funkcji grubości warstwy obserwowana w badaniach ^{55}Mn NMR

Dokładne zrozumienie właściwości widm NMR w stanie namagnesowania zarówno wzdłuż osi c jak i płaszczyźnie, pozwala na wykorzystanie tej wiedzy do analizy spontanicznego przeorientowania namagnesowania z kierunku wzdłuż osi c do płaszczyzny w bardzo cienkich warstwach Mn_5Ge_3 . Analiza pętli histerezy [Spiesser 2012, Michez 2015a] sugerowała, że obszar przeorientowania kierunku namagnesowania zawiera się między 10 a 20 nm (rozdział 1.2). Rysunek 4.7 przedstawia widma NMR bez zewnętrznego pola magnetycznego pochodzące z serii cienkich warstw Mn_5Ge_3 o grubościach w zakresie 9-300 nm.



Rys. 4.7 Widma ^{55}Mn NMR zarejestrowane w temperaturze 4,2 K przy nieobecności zewnętrznego pola magnetycznego w epitaksjalnych warstwach Mn_5Ge_3 o różnej grubości (9-300 nm).

Zmniejszając grubość od 300 nm (dolny panel rys. 4.7) obserwujemy, że linie NMR z obu położen Mn poszerzają się, a ich struktura ulega rozmyciu. Można to wytłumaczyć biorąc pod uwagę ewolucję struktury domenowej w funkcji grubości w materiałach odznaczających się niskim czynnikiem Q (poniżej 1). Widma NMR z cieńszych warstw posiadają cechy charakterystyczne świadczące o namagnesowaniu zorientowanym w płaszczyźnie warstwy w takich obszarach struktury domenowej jak środki ścian domenowych lub domeny domykające, których wkład w przypadku grubszych warstw jest zanedbywalnie mały. W warstwie Mn_5Ge_3 o grubości 50 nm rozszczepienie kwadрупolowe na Mn_I wciąż jest dobrze widoczne, jednak dalsze zmniejszanie grubości powoduje zanik rozszczepienia kwadрупolowego. Tutaj na efekt poszerzenia linii związanego z pojawieniem się rozkładu kierunku namagnesowania nakłada się efekt dwukrotnego zmniejszenia rozszczepienia kwadрупolowego dla dobrze zdefiniowanego kierunku namagnesowania w płaszczyźnie. Efekt ten był obserwowany i analizowany również w przypadku warstwy o grubości 300 nm gdy reorientacja namagnesowania wywołana była przyłożeniem zewnętrznego pola magnetycznego w płaszczyźnie (rys. 4.4). Jednocześnie obserwuje się przesunięcie centralnej linii rozszczepienia kwadрупolowego z 207,5 MHz w warstwie o grubości 300 nm (namagnesowanie zorientowane wzdłuż osi c) do 218 MHz w warstwie o grubości 9 nm (namagnesowanie w płaszczyźnie).

W przypadku położen Mn_{II} zmniejszenie grubości powoduje pojawienie się dodatkowego pików po stronie wyższych częstotliwości oryginalnej linii nierozszczepionej (428 MHz). Sygnał ten przesuwa się w stronę wyższych częstotliwości wraz ze zmniejszaniem grubości warstwy i w najcieńszej badanej warstwie o grubości 9 nm jego częstotliwość wynosi 444 MHz. Te rezultaty świadczą, że w zakresie najcieńszych grubości warstw Mn_5Ge_3 ich widma NMR mają podobny charakter do widma NMR z warstwy o grubości 300 nm całkowicie nasyconej w płaszczyźnie. W warstwach cieńszych niż 9 nm stosunek sygnału NMR do szumu jest bardzo niski, niemniej jednak można zaobserwować, że pozycje linii NMR z obu położen nie ulegają dalszemu przesunięciu co sugeruje, że w 9 nm warstwie namagnesowanie jest całkowicie zorientowane w płaszczyźnie. Przeorientowanie kierunku namagnesowania wynika z anizotropii kształtu, która dla bardzo cienkich warstw przeważa nad anizotropią jednoosiową. W grubszych warstwach wkład energii odnamagnesowania do całkowitej energii jest kompensowany przez strukturę wielodomenową. Natomiast w bardzo cienkich warstwach energia odnamagnesowania jest istotnie mniejsza dla orientacji

namagnesowania w płaszczyźnie i przeważa nad anizotropią prostopadłą prowadząc do przeorientowania kierunku namagnesowania.

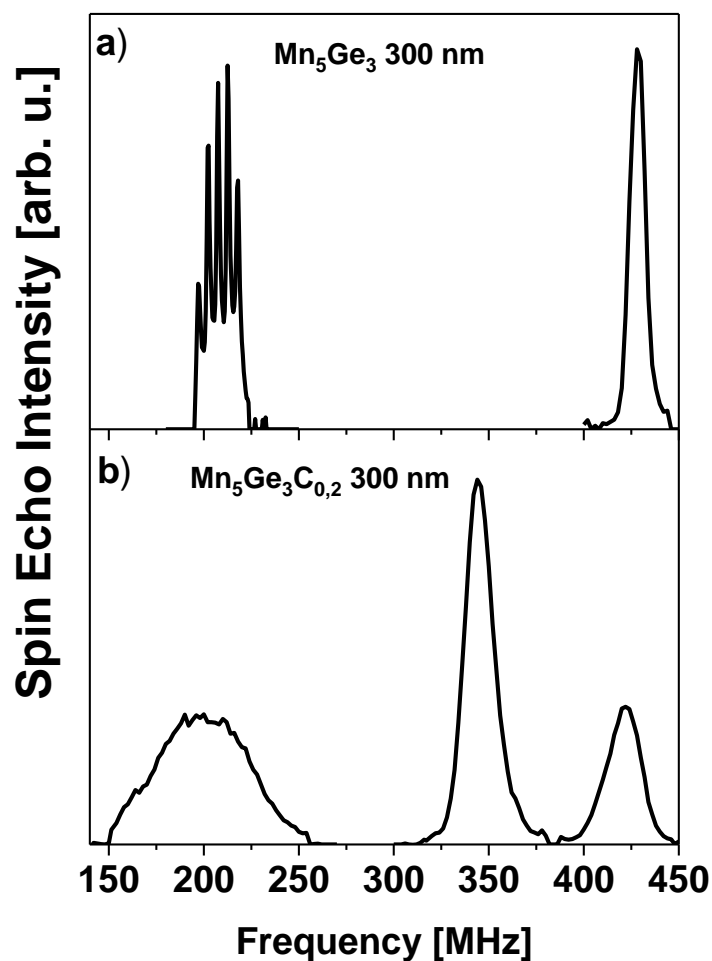
Reasumując, badania NMR niedomieszkowanych warstw epitaksjalnych Mn_5Ge_3 wykazały, że po nasyceniu magnetycznym zarówno w kierunku osi c jak i w płaszczyźnie, częstotliwość rezonansowa maleje liniowo ze zwiększaniem pola magnetycznego z nachyleniem odpowiadającym stałej żyromagnetycznej jąder ^{55}Mn . Jedynym wkładem do pola nadsubtelnego przeciwnie skierowanym do lokalnego momentu magnetycznego jest wkład kontaktowy Fermiego, proporcjonalny do gęstości spinowej na jądrze. Ten izotropowy człon reprezentuje dominujący wkład do pola nadsubtelnego w obu położeniach Mn i odpowiada za zmniejszanie się częstości rezonansowej w stanie nasycenia magnetycznego. Z drugiej strony badania NMR w polu magnetycznym przyłożonym w płaszczyźnie warstwy wykazały istotną rolę drugiego wkładu do pola nadsubtelnego, zorientowanego przeciwnie czyli wzdłuż lokalnego momentu magnetycznego. Ten człon ma anizotropowy charakter - jest silniejszy w kierunku wzdłuż osi c niż w płaszczyźnie; różnica wynosi 1,52 T w położeniach Mn_I oraz do 2,77 T w położeniach Mn_{II} , wskazując na to, że jego źródłem jest moment magnetyczny związany z niewygaszonym momentem orbitalnym Mn. Potwierdzeniem takiej interpretacji są obliczenia przeprowadzone z pierwszych zasad [Picozzi 2004], gdzie uwzględnienie wkładu orbitalnego do pola nadsubtelnego poprawiało zgodność z wartościami eksperymentalnymi.

Wyniki niniejszych badań nie tylko dostarczają eksperymentalnego potwierdzenia przewidzianego teoretycznie wkładu orbitalnego, ale także dostarczają ilościowej informacji co do wielkości różnicy tego wkładu do pola nadsubtelnego między kierunkiem wzdłuż osi c i w płaszczyźnie warstwy. W teoretycznych pracach Bruno [Bruno 1989], wykazano związek między anizotropią momentu orbitalnego a anizotropią magnetokrystaliczną w metalach. Na tej podstawie można sądzić, że źródłem obserwowanej anizotropii magnetokrystalicznej w warstwach Mn_5Ge_3 jest obserwowana w eksperymencie NMR anizotropia momentu orbitalnego zarówno w położeniu Mn_I jak i Mn_{II} . Dodatkowym potwierdzeniem poprawności interpretacji wyników NMR są najnowsze obliczenia w oparciu o teorię funkcjonału gęstości, jasno wskazujące na istnienie niezerowego, anizotropowego orbitalnego momentu będącego źródłem anizotropii magnetokrystalicznej w omawianych materiałach [Yuan 2018].

5. Wpływ domieszkowania węglem na lokalne właściwości epitaksjalnych warstw $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$

5.1 Interpretacja widma ^{55}Mn NMR zarejestrowanego z warstwy $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,2}$

Rysunek 5.1 przedstawia widma NMR na jądrach ^{55}Mn zarejestrowane w nieobecności zewnętrznego pola magnetycznego dla dwóch epitaksjalnych warstw o grubości 300 nm: a) niedomieszkowany Mn_5Ge_3 , b) $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,2}$. W poprzednim rozdziale wykazano, że widmo NMR pokazane na rys. 5.1a pochodzi od obszarów w materiale z namagnesowaniem zorientowanym wzdłuż osi c .

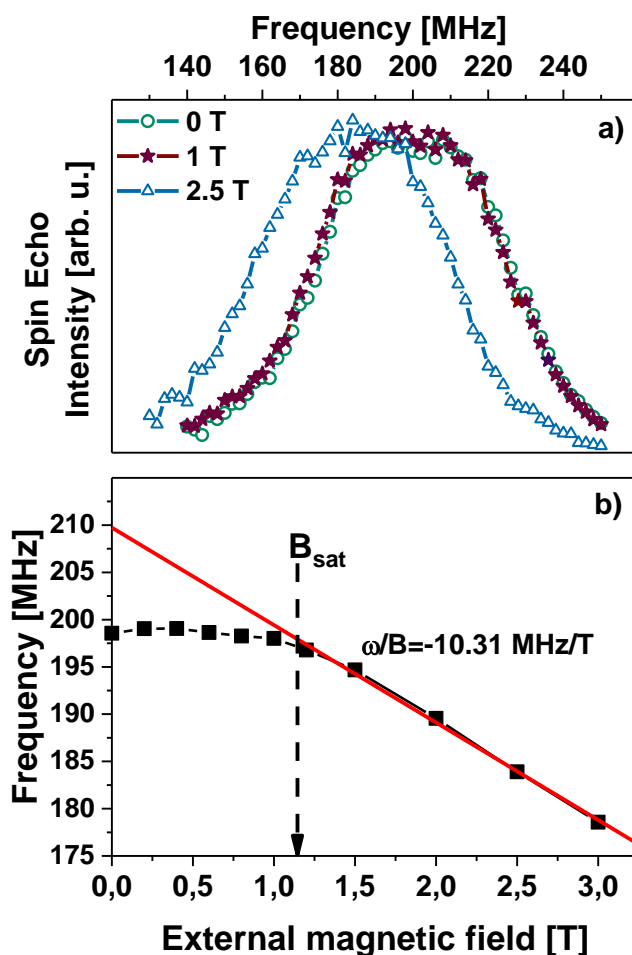


Rys. 5.1 Widma ^{55}Mn NMR z epitaksjalnych warstw a) Mn_5Ge_3 , b) $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,2}$ o grubości 300 nm zarejestrowane bez zewnętrznego pola magnetycznego w 4,2 K.

Dwie linie NMR położone w różnych zakresach częstości odpowiadają dwóm położeniom manganu w sieci krystalicznej: Mn_I w położeniach 4(d) daje wkład do linii położonej na 207,5 MHz rozszczepionej oddziaływaniem kwadrupolowym, natomiast Mn_{II} w położeniach 6(g) jest źródłem linii na 428 MHz [Jackson 1965, Panissod 1984]. W przypadku próbki zawierającej 20% domieszki węgla widmo NMR wykazuje trzy istotne różnice: 1) linia odpowiadająca położeniom Mn_I znacznie poszerza się w stosunku do niedomieszkowanego Mn_5Ge_3 i zanika rozszczepienie kwadrupolowe, 2) pojawia się nowa linia NMR około 345 MHz, 3) maleje natężenie linii na 428 MHz a jej szerokość połówkowa wzrasta. W celu prawidłowej interpretacji widma NMR konieczne jest określenie orientacji przestrzennej momentów magnetycznych dających wkład do linii NMR obserwowanych w próbce domieszkowanej $Mn_5Ge_3C_{0,2}$ przy braku zewnętrznego pola magnetycznego. W tym celu wykonane zostały pomiary jądrowego rezonansu magnetycznego w zewnętrznym polu magnetycznym przyłożonym wzdłuż osi c , czyli prostopadle do powierzchni warstwy.

Rysunek 5.2a przedstawia widma NMR z położzeń Mn_I w $Mn_5Ge_3C_{0,2}$ dla trzech różnych wartości pola magnetycznego: przed i po nasyceniu magnetycznym w kierunku wzdłuż osi c , natomiast rys. 5.2b przedstawia częstotliwość linii NMR w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego. Poniżej pola nasycenia kształt linii NMR oraz jej położenie nie ulega zmianie, co wskazuje, że pole magnetyczne jest ekranowane przez strukturę domenową. Powyżej pola nasycenia widmo NMR przesuwają się w kierunku niższych częstotliwości z nachyleniem odpowiadającym stałej żyromagnetycznej jąder ^{55}Mn ($\gamma = 10,55 \text{ MHz/T}$). Takie zachowanie sugeruje, że widmo NMR zarejestrowane bez zewnętrznego pola magnetycznego pochodzi z obszarów próbki o namagnesowaniu zorientowanym wzdłuż krystalograficznej osi c , podobnie jak w przypadku niedomieszkowanego Mn_5Ge_3 . Na tej podstawie można wyeliminować możliwość, że nowa linia NMR (345 MHz) w próbce zawierającej węgiel byłaby związana z anizotropią pola nadsubtelnego w płaszczyźnie obserwowanej w próbce niedomieszkowanej dla położzeń Mn_{II} . Obecność tej linii w widmie NMR świadczy o znacznej modyfikacji pola nadsubtelnego na jądrach manganu, w otoczeniu których wbudował się węgiel. Uwzględniając doniesienia literaturowe sugerujące, że węgiel zajmuje pozycje międzywęzłowe 2(b) [Spiesser 2012, Slipukhina 2009, Gajdzik 2000], można przypisać pochodzenie nowej linii NMR jądrům Mn_{II} których najbliższe otoczenie zostało zmodyfikowane obecnością węgla w pozycji międzywęzłowej 2(b).

Dla jasności dalszej dyskusji położenie Mn_{II} będące źródłem nowej linii NMR o częstotliwości 345 MHz będzie oznaczone w dalszym ciągu jako Mn_{II_C} . Jednoczesna obecność oryginalnej linii NMR z położenia Mn_{II} o praktycznie niezmięnionej częstotliwości (421 MHz w porównaniu z 428 MHz dla próbki niedomieszkowanej) świadczy o tym, że wpływ węgla na pole lokalne manganu jest lokalny i ograniczony do tych jąder, w sąsiedztwie których wbudował się węgiel. Wywołane obecnością węgla przesunięcie częstotliwości rezonansowej z 428 MHz do 345 MHz odpowiada zmniejszeniu lokalnego pola magnetycznego o 7,9 T, czyli ok. 20%. Jest to zgodne z opublikowanymi w literaturze wynikami obliczeń teoretycznych, przewidującymi obniżenie momentu magnetycznego manganu w położeniach Mn_{II} w wyniku hybrydyzacji orbitali 2p węgla i 3d manganu [Slipukhina 2009].

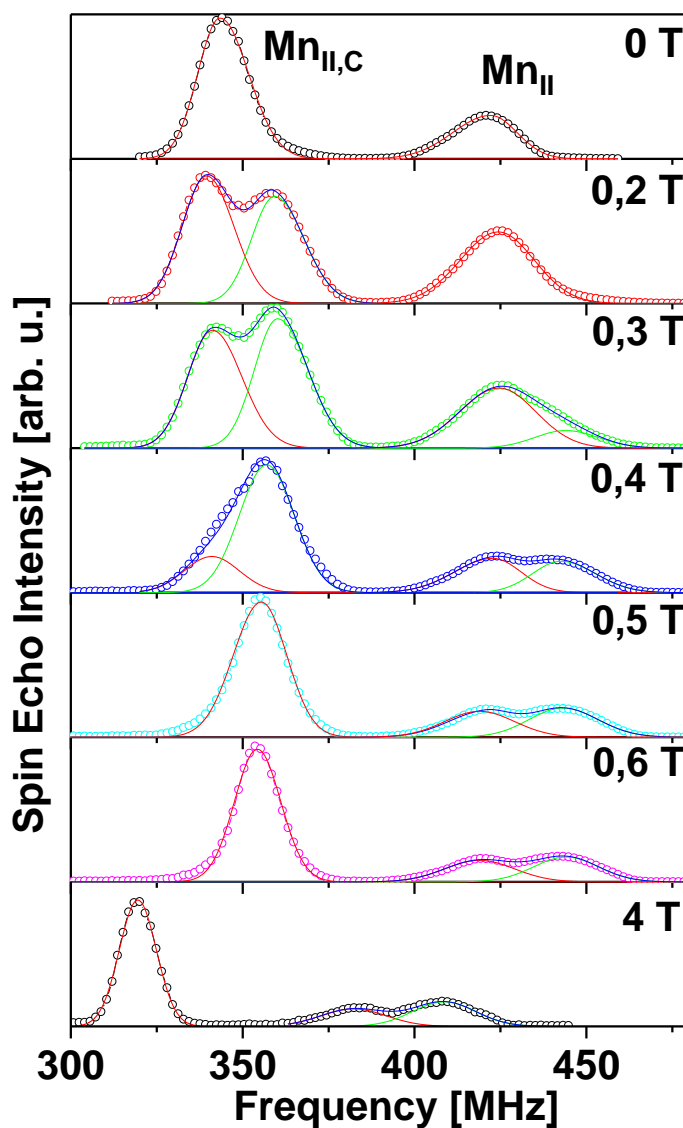


Rys. 5.2 a) Widmo ^{55}Mn NMR z położenia Mn_I epitaksjalnej warstwy $Mn_5Ge_3C_{0.2}$ o grubości 300 nm zarejestrowane w 4,2 K bez zewnętrznego pola magnetycznego oraz w polu magnetycznym o natężeniu 1 T i 2,5 T; b) częstotliwość rezonansowa linii NMR z położenia Mn_I w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego przyłożonego wzdłuż osi c.

W przeciwieństwie do położenia 6(g) (Mn_{II}), w położeniach 4(d) (Mn_I) wpływ obecności węgla zaznacza się inny sposób: nie obserwuje się tu wyodrębnionej nowej linii, natomiast oryginalna linia ulega poszerzeniu do 50 MHz, co znacznie przekracza szerokość rozszczepionej kwadrupolowo linii NMR w materiale niedomieszkowanym (rys. 5.1b). Ten fakt słabszego wpływu domieszkowania węglem na pole nadsubtelne jąder manganu w położeniach Mn_I , można wyjaśnić prawie dwukrotnie większą odległością tych położzeń od zajmowanych przez węgiel pozycji międzywęzłowych 2(b): (4,15 Å dla Mn_I oraz 2,14 Å dla Mn_{II}).

5.2 Wpływ domieszki węgla na pola nadsubtelne na jądrach ^{55}Mn w poszczególnych położeniach manganu - badania NMR w polu zewnętrznym przykładanym w płaszczyźnie warstwy

Omówione w poprzednim rozdziale badania NMR w polu zewnętrznym zorientowanym w płaszczyźnie warstwy wykazały obecność w materiale niedomieszkowanym Mn_5Ge_3 anizotropowego wkładu do pola nadsubtelnego, związanego z niewygaszonym momentem orbitalnym Mn.

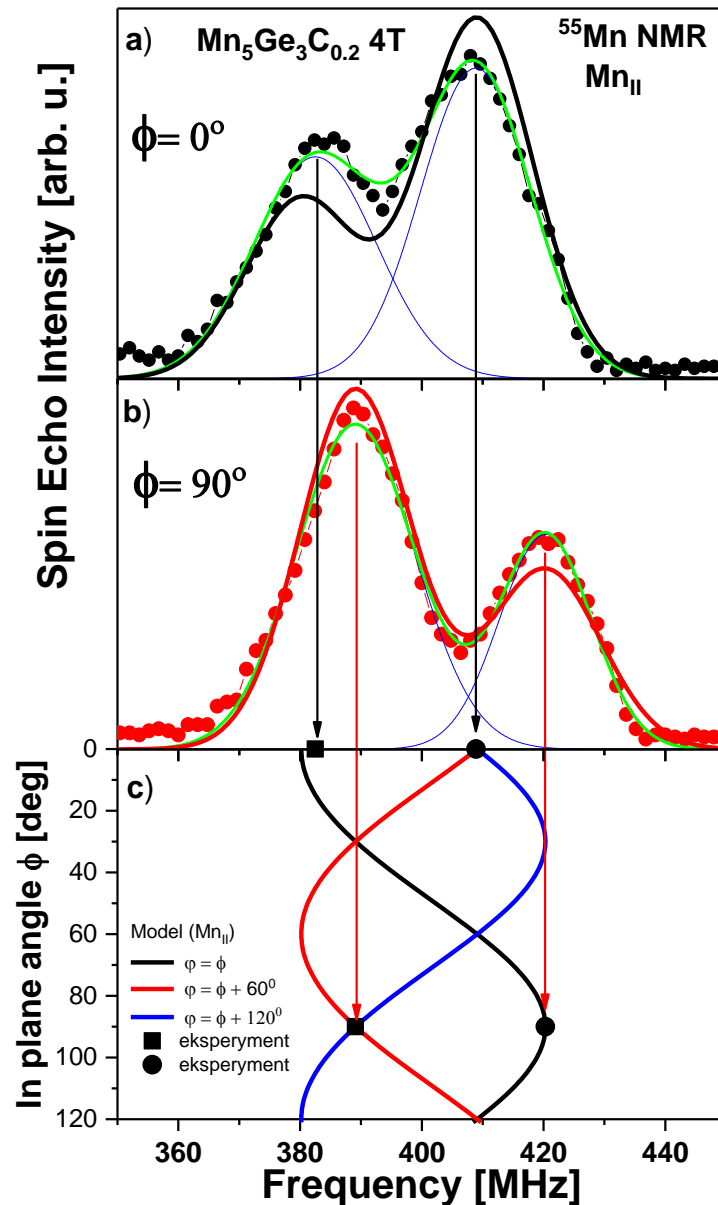


Rys. 5.3 Widma ^{55}Mn NMR z położenia Mn_{II} epitaksjalnej warstwy $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,2}$ o grubości 300 nm zarejestrowane w zewnętrznym polu magnetycznym przyłożonym w płaszczyźnie warstwy ($\varphi = 0^\circ$) o różnym natężeniu w 4,2 K.

Wykazano, że wkład ten odgrywa istotną rolę w obu położeniach manganu. Niewygaszony anizotropowy moment orbitalny prowadzi poprzez oddziaływanie spin-orbita do silnej jednoosiowej anizotropii magnetokrystalicznej. W celu zbadania przyczyn obserwowanego makroskopowo obniżenia anizotropii jednoosiowej przeprowadzono analogiczne badania NMR w próbce $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.2}$ o grubości 300 nm. Pole magnetyczne było przyłożone w płaszczyźnie warstwy, w dwóch prostopadłych kierunkach oznaczonych jako $\varphi = 0^\circ$ oraz $\varphi = 90^\circ$, gdzie kąt φ oznacza orientację zewnętrznego pola magnetycznego w płaszczyźnie względem lokalnego prostokątnego układu współrzędnych. Rysunek 5.3 przedstawia widma NMR pochodzące z położen Mn_{II} zarejestrowane dla $\varphi = 0^\circ$ przy różnych wartościach zewnętrznego pola magnetycznego. Modyfikacja wywołana polem magnetycznym linii NMR na 421 MHz pochodzącej od położen Mn_{II} bez węgla w najbliższym otoczeniu znacząco różni się od ewolucji linii na 345 MHz pochodzącej od atomów $\text{Mn}_{\text{II,C}}$, w pobliżu których węgiel obsadził pozycję międzywęzłową 2(b). Dlatego oba te przypadki zostaną przedyskutowane oddzielnie.

5.2.1 Położenia Mn_{II} bez węgla w najbliższym otoczeniu

Zmiany wywołane polem magnetycznym na linii oryginalnej (421 MHz) są analogiczne do efektów obserwowanych w próbce niedomieszkowanej węglem. Trzy krystalograficznie identyczne atomy Mn_{II} , umieszczone na jednej heksagonalnej płaszczyźnie komórki elementarnej, w obecności pola magnetycznego stają się magnetycznie nieekwiwalentne ze względu na anizotropie pól nadsubtelnych.



Rys. 5.4 Widmo ^{55}Mn NMR z położenia Mn_{II} epitaksjalnej warstwy $Mn_5Ge_3C_{0.2}$ o grubości 300 nm zarejestrowane w zewnętrznym polu magnetycznym przyłożonym w płaszczyźnie: a) $\phi = 0^\circ$, b) $\phi = 90^\circ$, c) teoretyczny przebieg częstotliwości rezonansowej z trzech sąsiadujących położenia Mn_{II} leżących na tej samej płaszczyźnie heksagonalnej w funkcji kierunku pola magnetycznego w płaszczyźnie.

W wyniku tego pojedyncza linia NMR obserwowana w nieobecności pola, w miarę wzrostu pola w płaszczyźnie poszerza się ukazując pewną strukturę. W polu o natężeniu 0,5 T następuje nasycenie magnetyczne: powyżej tej wartości pola kształt linii NMR nie zmienia się i może być ona przedstawiona jako suma dwóch szerokich rozkładów. W celu wyjaśnienia pochodzenia tej struktury zarejestrowano widma NMR w stanie nasycenia magnetycznego przykładając pole magnetyczne o natężeniu 4 T w dwóch ortogonalnych kierunkach w płaszczyźnie warstwy ($\varphi = 0^\circ$ oraz $\varphi = 90^\circ$). Jak pokazują rys. 5.4a i 5.4b amplitudy obu linii w dublecie oraz ich częstotliwość zależą od orientacji pola magnetycznego w płaszczyźnie.

Analityczny opis zależności częstotliwości rezonansowej ω w funkcji kąta azymutalnego w kryształach o sześciokrotnej symetrii, można wyprowadzić wychodząc od ogólnego warunku na częstotliwość rezonansową:

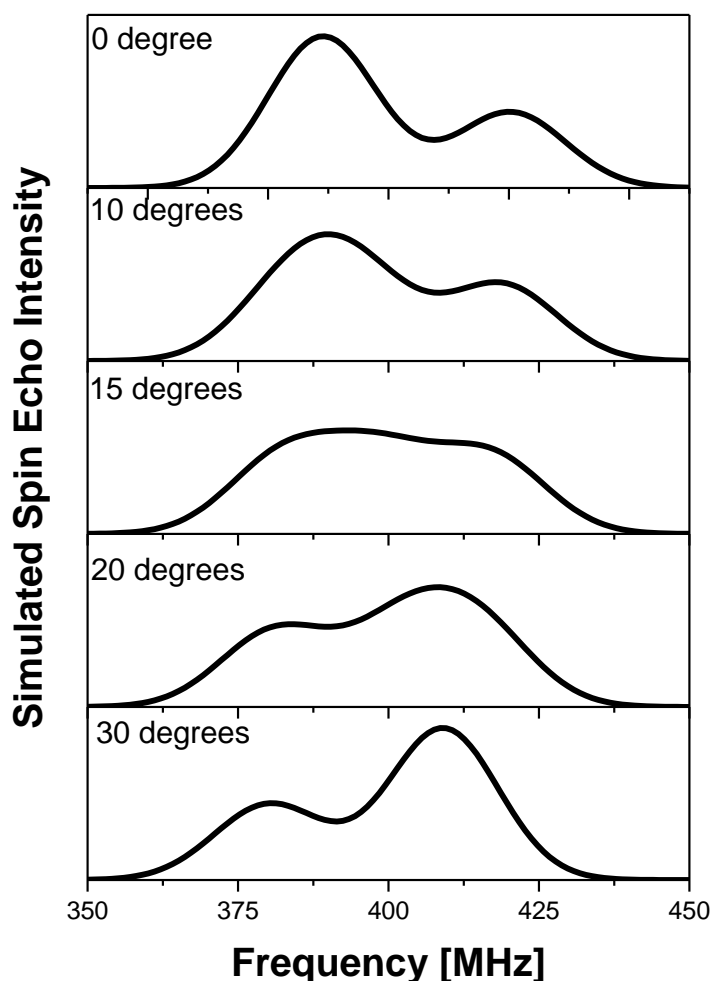
$$\vec{\omega} = \gamma \vec{B}_{hf}. \quad (5.1)$$

Wykonując przekształcenia przedstawione w załączniku B, dla namagnesowania zorientowanego w płaszczyźnie ($\theta = 90^\circ$), otrzymuje się poniższe wyrażenie na zależność częstotliwości rezonansowej od kąta w płaszczyźnie φ :

$$\omega_n(\varphi) = \omega_{\parallel} + \Delta\omega \sin^2(\varphi + 60(n-1)) \quad (5.2)$$

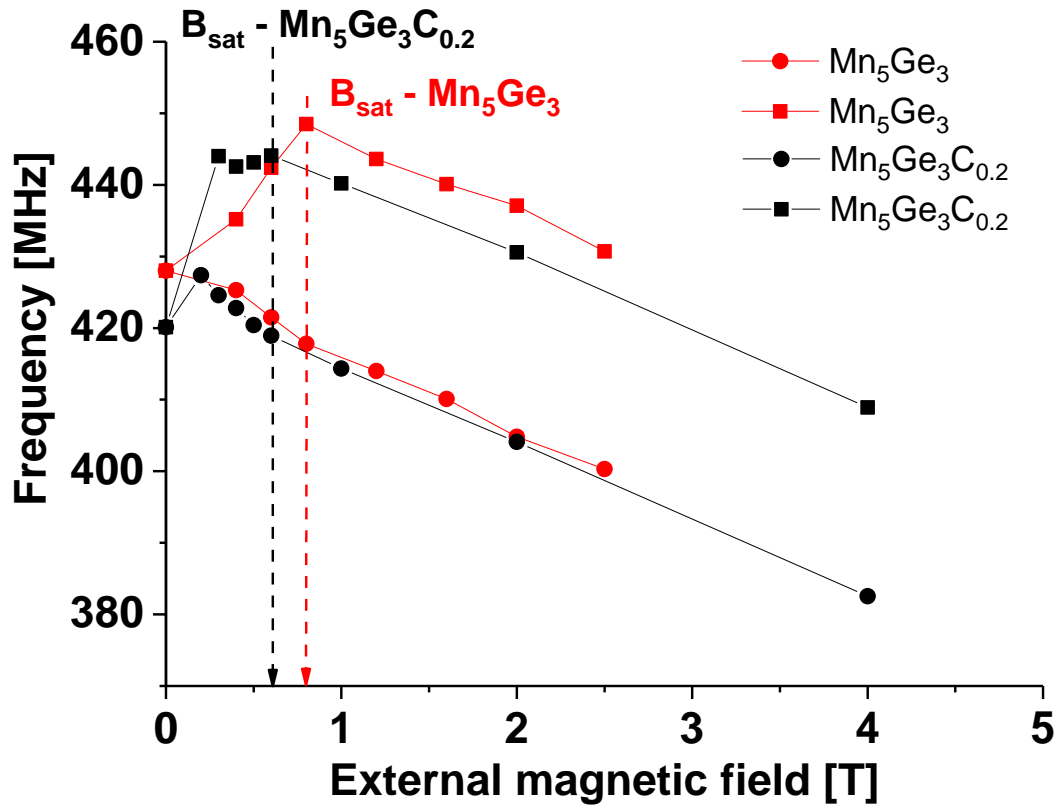
gdzie ω_{\parallel} jest częstotliwością odpowiadającą kątowi $\varphi = 0^\circ$, natomiast $\Delta\omega$ jest różnicą częstotliwości rezonansowej między kierunkami namagnesowania $\varphi = 0^\circ$ oraz $\varphi = 90^\circ$ odzwierciedlającą anizotropię pola nadsubtelnego w skali częstotliwości. Liczby $n = 1, 2, 3$ oznaczają n-tą nierównoważną pozycję Mn_{II} , której lokalny układ współrzędnych jest obrócony wokół osi z o $(n-1) * 60^\circ$ względem układu współrzędnych związanego z pozycją $n = 1$. Dolny panel (rys. 5.4c) przedstawia wykres wyrażenia 5.2 uwzględniający eksperymentalne wartości częstotliwości dwóch maksimów obserwowanych przy $\varphi = 0^\circ$ oraz $\varphi = 90^\circ$. Trzy gałęzie częstotliwości przesunięte względem siebie o 60° reprezentują sygnał NMR z trzech sąsiadujących atomów Mn_{II} leżących na tej samej płaszczyźnie heksagonalnej. Superpozycja tych trzech sygnałów określa kształt widma NMR z położenia Mn_{II} , które nie mają węgla w swoim najbliższym otoczeniu (linia NMR na 421 MHz). Sytuacja ta jest uwidoczniiona na rys. 5.5 gdzie zilustrowane są teoretyczne widma NMR, symulowane jako suma trzech funkcji Gaussa o takiej samej szerokości połówkowej i częstotliwości wyznaczonej równaniem 5.2. Teoretyczne widma dobrze odzwierciedlają wyniki

eksperymentalne oraz obrazują jak zmienia się kształt widma wraz z kierunkiem pola magnetycznego w obecności anizotropii heksagonalnej pola nadsubtelnego w płaszczyźnie. Jak widać na rys. 5.4 i 5.5, częstotliwości rezonansowe odpowiadające maksimum skumulowanego sygnału nie odpowiadają maksymalnemu polu nadsubtelnemu dla danego położenia Mn_{II} . W celu wyznaczenia wartości całkowitej anizotropii pola nadsubtelnego w płaszczyźnie trzeba wziąć pod uwagę częstotliwości rezonansowe odpowiadające wartościom ekstremalnym pojedynczych sygnałów przedstawione w dolnym panelu rys. 5.4 czyli 382,5 MHz oraz 420,5 MHz. Różnica między nimi wynosi 38 MHz (czyli ok. 9%) co odpowiada 3,6 T i daje wartość całkowitej anizotropii pola nadsubtelnego w płaszczyźnie w położeniach Mn_{II} .



Rys. 5.5 Teoretyczne widma ^{55}Mn NMR z położenia Mn_{II} epitaksjalnej warstwy $Mn_5Ge_3C_{0,2}$, obliczone dla zewnętrznego pola magnetycznego o natężeniu 4 T zorientowanego w różnych kierunkach w płaszczyźnie.

Interesujące jest porównanie wielkości anizotropii pola nadsubtelnego w płaszczyźnie w położeniach Mn_{II} w warstwach niedomieszkowanych i domieszkowanych węglem. Na rys. 5.6 porównane są częstotliwości rezonansowe dwóch linii NMR obserwowanych dla $\varphi = 0^\circ$ w $Mn_5Ge_3C_{0,2}$ oraz Mn_5Ge_3 w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego.



Rys. 5.6 Zależność częstotliwości rezonansowej struktury dubletowej pochodzącej z położenia Mn_{II} w warstwy Mn_5Ge_3 bez węgla (kolor czerwony), oraz z warstwy $Mn_5Ge_3C_{0,2}$ z położenia Mn_{II} , które nie mają węgla w najbliższym otoczeniu (kolor czarny).

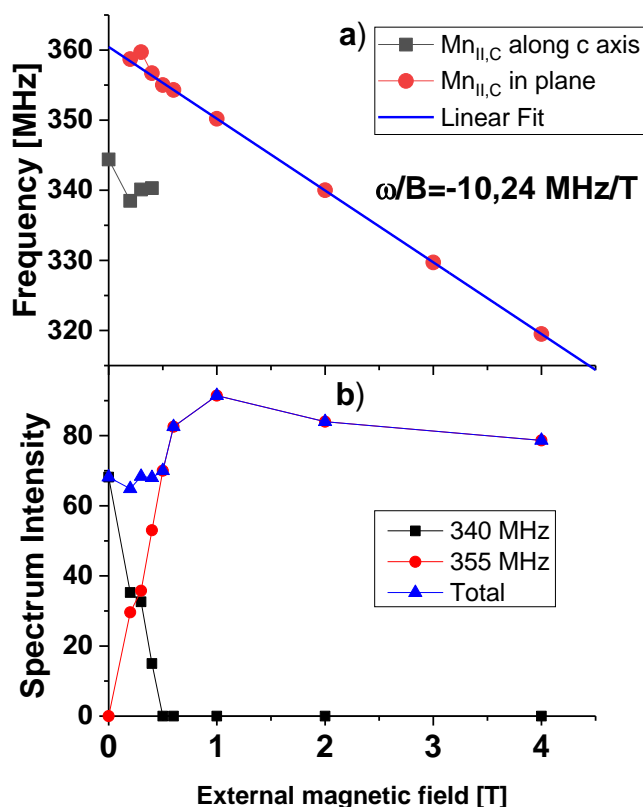
W stanie nasycenia magnetycznego obie warstwy zachowują się identycznie: częstotliwości rezonansowe wszystkich linii NMR zmniejszają się z nachyleniem odpowiadającym stałej żyromagnetycznej jąder ^{55}Mn , ze względu na antyrównoległość zewnętrznego pola magnetycznego i pola nadsubtelnego. Jediną różnicą jest nieco mniejsza odległość na skali częstotliwości między obiema gałęziami sygnału NMR w próbce domieszkowanej węglem, która wynosi 25,5 MHz co odpowiada 2,42 T różnicy pola lokalnego, w porównaniu z 2,77 T obserwowanej w przypadku próbki niedomieszkowanej (czyli zmniejszenie zaledwie o 0,35 T). Należy przy tym zauważyć, że mierzona w ten sposób wartość anizotropii nie odzwierciedla pełnej wielkości tej

anizotropii dla obu materiałów, jak wykazano uprzednio w dyskusji dotyczącej widm przedstawionych na rys. 5.4.

Jednocześnie obserwuje się pewne różnice poniżej pola nasycenia pomiędzy warstwą zawierającą węgiel i niedomieszkowaną. W próbce niedomieszkowanej wyższa gałąź wykazuje stały wzrost częstotliwości związany z jednostajnym obrotem namagnesowania od kierunku wzdłuż osi c do płaszczyzny warstwy, co skutkuje stopniowym wzrostem składowej pola w płaszczyźnie, pociągającym za sobą wzrost pola nadsubtelnego na jądrze. Natomiast w próbce domieszkowanej węglem wyższa gałąź osiąga swoją częstotliwość maksymalną już przy niewielkim polu magnetycznym, i pozostaje praktycznie stała ze wzrostem pola magnetycznego aż do nasycenia. To sugeruje, że w obecności nawet słabego pola magnetycznego w płaszczyźnie, sygnał NMR z próbki domieszkowanej węglem pochodzi już z obszarów o namagnesowaniu leżącym w płaszczyźnie warstwy. Takimi obszarami mogą być środki ścian domenowych oraz domeny domykające, gdyż obniżenie anizotropii jednoosiowej wiąże się ze znacznym poszerzeniem ścian domenowych oraz wzrostem objętości domen domykających. W warstwach domieszkowanych węglem przy braku zewnętrznego pola magnetycznego obserwowano meandryczną strukturę domenową, natomiast przyłożenie niewielkiego pola w płaszczyźnie skutkowało przekształceniem tej struktury w regularną strukturę paskową [Michez 2015b]. Tak uporządkowana struktura domenowa z dobrze zorientowanymi ścianami domenowymi i magnetycznie uporządkowanymi domenami domykającymi daje sygnał NMR z płaszczyzny warstwy, tym bardziej, że kierunek ten jest faworyzowany przez pole pobudzające przykładane w niniejszych eksperymentach w płaszczyźnie warstwy.

5.2.2 Położenia Mn_{II} bezpośrednio sąsiadujące z atomem węgla

Jak pokazano na rys. 5.3, linia NMR odpowiadająca położeniom $Mn_{II,C}$, czyli takim które posiadają węgiel w najbliższym otoczeniu, wykazuje odmienny charakter zmian w funkcji natężenia pola magnetycznego przykładanego w płaszczyźnie warstwy. Już przy niewielkim polu ujawnia się struktura gwałtownie poszerzonej linii rezonansowej, która świadczy o pojawieniu się nowego składnika przesuniętego o 18 MHz w stronę wyższych częstotliwości w stosunku do linii oryginalnej. Intensywność nowego składnika szybko wzrasta ze wzrostem natężenia pola magnetycznego w płaszczyźnie, a powyżej pola nasycenia jest to jedyny składnik widma NMR, który w miarę dalszego zwiększania natężenia pola przesuwa się w stronę niższych częstotliwości z nachyleniem odpowiadającym stałej żyromagnetycznej jąder ^{55}Mn . W obszarze przeorientowania obserwujemy współistnienie dwóch sygnałów – jednego z kierunku równoległego do osi c i drugiego z płaszczyzny warstwy. Częstotliwości i względne natężenia obu składników widma zostały przedstawione na rys. 5.7a i 5.7b.

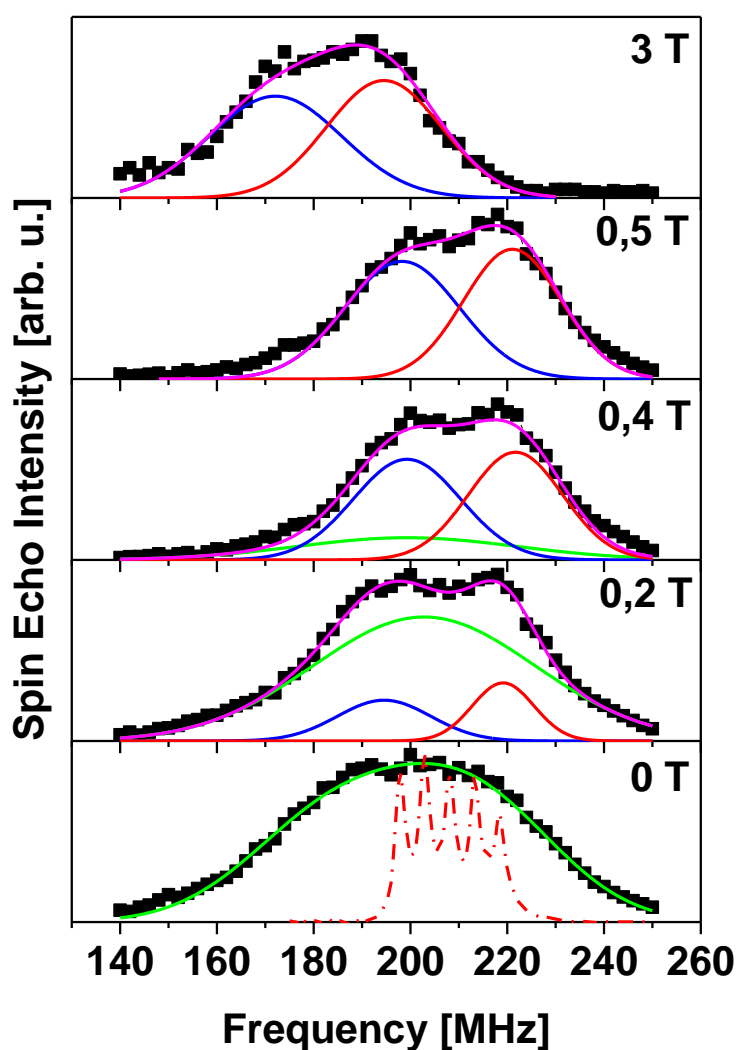


Rys. 5.7 a) Zależność częstotliwości rezonansowej linii NMR pochodzącej z położenia $Mn_{II,C}$, b) intensywności obu składników widma NMR z położenia $Mn_{II,C}$ od zewnętrznego pola magnetycznego przyłożonego w płaszczyźnie warstwy.

Charakterystyczne jest to, że w przeciwieństwie do linii Mn_{II} na 421 MHz, linia Mn_{II_c} nie wykazuje żadnej struktury w nasyceniu w płaszczyźnie. Kształt linii dla namagnesowania w płaszczyźnie heksagonalnej jest bardzo podobny do kształtu linii NMR obserwowanej z kierunku wzdłuż osi c , co świadczy o tym że zniesiona została anizotropia w płaszczyźnie heksagonalnej. Istnieje natomiast w dalszym ciągu niewielka anizotropia pola lokalnego między kierunkiem c a płaszczyzną warstwy, o czym świadczy przesunięcie linii NMR o 18 MHz, co odpowiada 1,7 T różnicy pola lokalnego dla tych dwóch kierunków, czyli znacznie mniej niż w przypadku niezakłóconych otoczeń Mn_{II} , gdzie maksymalna różnica wynosiła 3,6 T.

5.2.3 Położenia Mn_I

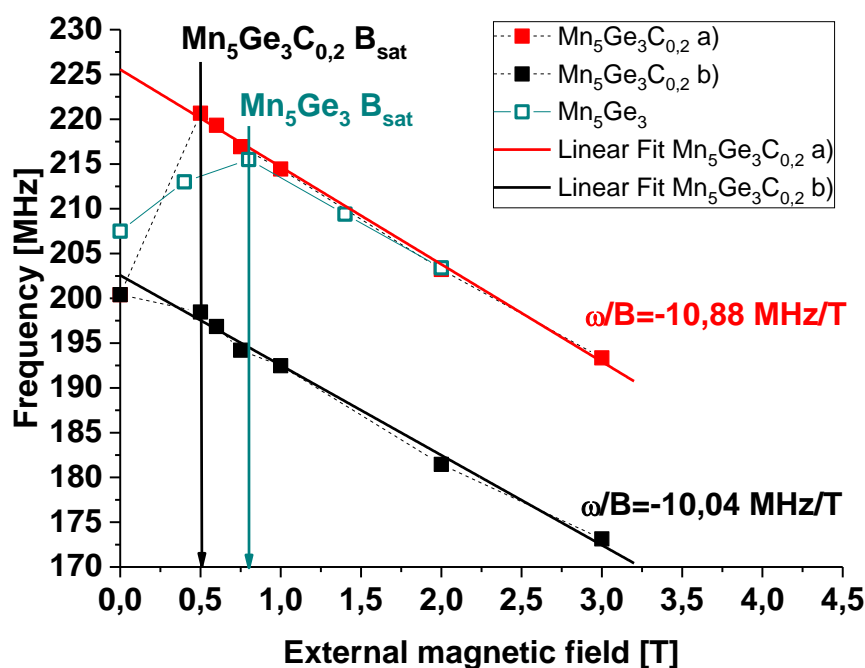
W przeciwieństwie do widma NMR z położenia Mn_{II} , szeroka linia NMR odpowiadająca położeniu Mn_I nie wykazuje spektakularnych zmian w wyniku przyłożenia pola magnetycznego w płaszczyźnie, co przedstawiono na rys. 5.8. Najważniejszym efektem przeorientowania namagnesowania jest ujawnienie się struktury linii NMR sugerujące, że szeroki rozkład częstotliwości rezonansowych jest wynikiem obecności dwóch składników widma o szerokościach porównywalnych z różnicą częstotliwości między nimi.



Rys. 5.8 Widma ^{55}Mn NMR z położenia Mn_I w epitaksjalnej warstwie $Mn_5Ge_3C_{0.2}$ w zewnętrznym polu magnetycznym przyłożonym w płaszczyźnie warstwy w zakresie 0-3 T. Szczegóły rozkładu opisano w tekście. Linia przerywana w dolnym panelu: widmo NMR z położenia Mn_I w warstwie niedomieszkowanej Mn_5Ge_3 .

Poprawa rozdzielczości po obrocie namagnesowania do płaszczyzny jest wynikiem zmniejszenia szerokości połówkowej obu linii, co sugeruje że źródłem obserwowanego poszerzenia jest oddziaływanie kwadrupolowe, które nie prowadzi do widocznego rozszczepienia linii NMR ze względu na niejednorodność rozkładu ładunku związaną z obecnością węgla. Jak wykazano w badaniach warstwy niedomieszkowanej omówionych w rozdziale 4, wielkość rozszczepienia kwadrupolowego zmniejsza się dwukrotnie przy obrocie namagnesowania do płaszczyzny, co skutkuje ujawnieniem struktury w widmie.

W obszarze w którym zachodzi przeorientowanie można wyodrębnić trzy składniki widma NMR: linią zieloną zaznaczono szeroką linię odpowiadającą namagnesowaniu wzdłuż osi c , charakterystyczną dla widma w zerowym polu. Linia ta zanika po osiągnięciu nasycenia magnetycznego w płaszczyźnie warstwy, pozostałe dwa składniki widma obrazują rozkład pól lokalnych w stanie nasycenia w płaszczyźnie. Częstotliwość centralna obu składników widma, określona jako pierwszy moment linii, została wykreślona w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego na rys. 5.9, na którym zaznaczono również zależność położenia linii NMR od zewnętrznego pola magnetycznego dla położenia Mn_I w próbce niedomieszkowanej.



Rys. 5.9 Częstotliwość Widma ^{55}Mn NMR z położenia Mn_I w epitaksjalnej warstwie $Mn_5Ge_3C_{0.2}$ w zewnętrznym polu magnetycznym przyłożonym w płaszczyźnie warstwy w zakresie 0-3 T.

Składnik linii na wyższej częstotliwości bardzo dobrze odzwierciedla zależność położenia linii NMR od pola w próbce niedomieszkowanej. Można go więc zinterpretować jako sygnał z położenia Mn_I , których pole lokalne nie zostało zmodyfikowane obecnością węgla. Mając na uwadze, że tylko 20% wszystkich pozycji międzywęzłowych 2(b) jest zajętych przez węgiel w rozważanej próbce, należy oczekiwać że nie wszystkie atomy Mn_I będą jednakowo wrażliwe na obecność węgla, podobnie jak było w przypadku położenia Mn_{II} . W związku z tym, składnik widma na niższej częstotliwości może być zinterpretowany jako pochodzący od jąder Mn_I , których pole lokalne zostało zmodyfikowane obecnością węgla. Różnica częstotliwości 22 MHz pomiędzy częstotliwościami centralnymi obu szerokich linii sugeruje, że obecność węgla obniża pole lokalne średnio o około 2,1 T. Jest to znacznie mniejsza modyfikacja niż ta, która była obserwowana w przypadku położenia Mn_{II} (7,9 T). Różnica ta jest zrozumiała, biorąc pod uwagę różnicę odległości od domieszki węgla dla obu położenia manganu.

Podsumowując, przeprowadzone badania NMR w warstwie epitaksjalnej $Mn_5Ge_3C_{0,2}$ wskazują że węgiel wbudowuje się w strukturę Mn_5Ge_3 w najbliższym sąsiedztwie atomów Mn_{II} , zmniejszając selektywnie o 7,9 T pola lokalne na jądrach tych atomów które znajdują się w jego bezpośrednim sąsiedztwie. Pozostałe atomy Mn_{II} są praktycznie niezakłócone obecnością węgla w sieci krystalicznej i pole lokalne ich jąder nie zmienia się. Podobnie w przypadku położenia Mn_I obserwuje się dwa rodzaje otoczeń – część jąder zachowuje zasadniczo niezmienną pole lokalne, pojawia się jedynie niejednorodność oddziaływania kwadrupolowego. Natomiast druga grupa położenia Mn_I wykazuje obniżenie pola lokalnego – jest ono jednak znacznie mniejsze (2,1 T) od zmiany obserwowanej dla położenia Mn_{II} (7,9 T).

Oprócz obniżenia pola lokalnego jąder ^{55}Mn wpływ węgla przejawia się w silnej modyfikacji własności anizotropowych. W położeniach Mn_{II} , w pobliżu których wbudował się węgiel, zostaje zniesiona silna anizotropia w płaszczyźnie, jaka była obserwowana dla tych położenia w próbce niedomieszkowanej. Położenia Mn_{II_c} zmieniają też w sposób znaczący anizotropię pomiędzy osią c a płaszczyzną: różnica pola lokalnego jąder ^{55}Mn w przypadku tych otoczeń wynosi 1,7 T czyli znacznie mniej niż w przypadku niezakłóconych otoczeń Mn_{II} , gdzie maksymalna różnica wynosiła 3,6 T.

Podsumowanie

Przedmiotem niniejszej pracy doktorskiej było zbadanie lokalnych własności magnetycznych i strukturalnych oraz ich modyfikacji wywołanej domieszką węgla w epitaksjalnych warstwach Mn_5Ge_3 . Materiały te charakteryzują się silną anizotropią jednoosiową w kierunku c , prostopadłym do płaszczyzny warstwy. Podstawową techniką eksperymentalną wykorzystaną do badań prowadzonych w tej pracy był rezonans jądrowy (NMR) na jądrach ^{55}Mn .

Ze względu na dużą różnicę wielkości momentu magnetycznego manganu w dwóch nierównoważnych położeniach krystalograficznych manganu obecnych w strukturze tego związku: 4(d) (Mn_I) oraz 6(g) (Mn_{II}), sygnały ^{55}Mn NMR z tych położzeń były dobrze odseparowane w skali częstotliwości. Pozwoliło to na oddzielne obserwowanie wpływu czynników, takich jak zewnętrzne pole magnetyczne, grubość warstwy i domieszka węgla, na pole lokalne w każdym z położzeń manganu.

Eksperymenty ^{55}Mn NMR w zewnętrznym polu magnetycznym zorientowanym prostopadle do płaszczyzny warstwy wykazały, że zarówno w przypadku warstw niedomieszkowanych, jak i domieszkowanych węglem, sygnał obserwowany w nieobecności pola pochodzi z obszarów o namagnesowaniu skierowanym zgodnie z kierunkiem łatwym, czyli domen magnetycznych. Częstotliwości rezonansowe zarejestrowane dla tego kierunku namagnesowania w próbce niedomieszkowanej wynoszą 207,5 MHz dla położenia 4(d) i 428 MHz dla położenia 6(g), co oznacza wielkość pola lokalnego 19,7 T oraz 40,6 T odpowiednio w tych położeniach. Wykazano, że dominujący wkład do pola nadsubtelnego w obu położeniach manganu pochodzi od członu kontaktowego Fermiego. Badania w polu prostopadłym pozwoliły ponadto określić orientację gradientu pola elektrycznego na jądrach Mn_I : jest on skierowany wzdłuż osi c , czego konsekwencją jest dwukrotne zmniejszenie wielkości rozszczepienia kwadrupolowego towarzyszące zmianie orientacji namagnesowania od osi c do płaszczyzny warstwy.

Natomiast eksperymenty ^{55}Mn NMR w zewnętrznym polu magnetycznym zorientowanym w płaszczyźnie warstwy wykazały, że w niedomieszkowanych warstwach Mn_5Ge_3 istnieje silna anizotropia pola nadsubtelnego w obu położeniach manganu: różnica wielkości pola lokalnego między osią c a płaszczyzną heksagonalną wynosi +1.52 T, natomiast w położeniach 6(g) (Mn_{II}) różnica ta jest dodatkowo

modulowana silną anizotropią w płaszczyźnie i zmienia się w granicach od 0 do ok. +3.6 T, jak wynika z opracowanego modelu przebiegu częstotliwości rezonansowych w funkcji orientacji kierunku pola zewnętrznego. Obserwowane różnice wielkości pól nadsubtelnych wynikają z anizotropii orbitalnego wkładu do pola nadsubtelnego, który dodaje się ze znakiem przeciwnym do głównego składnika tego pola, jakim jest człon kontaktowy Fermiego.

Anizotropowy orbitalny wkład do pola nadsubtelnego związany jest z niewygaszonym magnetycznym momentem orbitalnym, którego wielkość zależy od kierunku krystalograficznego, powodując zaobserwowaną anizotropię pola nadsubtelnego. Anizotropia momentu orbitalnego, poprzez oddziaływanie spin-orbita jest najbardziej prawdopodobnym źródłem obserwowanej jednoosiowej anizotropii magnetokrystalicznej. Anizotropia pola nadsubtelnego ujawnia się także w badaniach NMR w warstwach o różnej grubości, gdzie następuje spontaniczne przeorientowanie namagnesowania do płaszczyzny warstwy (w zakresie grubości poniżej 20 nm).

Istotne informacje dotyczące wpływu domieszki węglowej na lokalne własności manganu w obu położeniach krystalograficznych zostały uzyskane metodą NMR w epitaksjalnej warstwie $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.2}$. Dla części jąder w położeniach Mn_{II} stwierdzono selektywne obniżenie pola nadsubtelnego o około 7,9 T wynikające z obniżenia momentu magnetycznego manganu w tych położeniach – dotyczy to tych położzeń Mn_{II} w sąsiedztwie których wbudował się atom domieszki. Potwierdza to z jednej strony hipotezę, że węgiel zajmuje w tej strukturze pozycje międzywęzłowe 2(b), jak również wyjaśnia obserwowane eksperymentalnie obniżenie namagnesowania nasycenia w próbkach domieszkowanych węglem. Obniżenie momentu magnetycznego atomów Mn_{II} w wyniku hybrydyzacji orbitali 2p węgla oraz 3d manganu Mn_{II} , zostało przewidziane teoretycznie w obliczeniach struktury elektronowej tego materiału. Niniejszy eksperyment dowodzi bardzo lokalnej skali tej modyfikacji. Świadczą o tym praktycznie niezmienione pola lokalne w tych położeniach Mn_{II} w których zachowało się oryginalne najbliższe sąsiedztwo. Podobnie położenia Mn_{I} , które znajdują się w dalszej odległości od luk międzywęzłowych 2(b) wykazują znacznie łagodniejsze zmiany. Głównym efektem obecności domieszki jest niejednorodne poszerzenie oddziaływania kwadrupolowego w położeniach Mn_{I} w wyniku niejednorodności rozkładu ładunku. Poza tym, dla części jąder w położeniach Mn_{I} obserwuje się obniżenie pola lokalnego o 2,1 T, które można powiązać z przewidzianą teoretycznie

modyfikacją oddziaływania wymiennego między atomami Mn_I a tymi atomami Mn_{II} w sąsiedztwie których znalazł się węgiel.

Eksperyment NMR w polu magnetycznym przyłożonym w płaszczyźnie warstwy wykazał, że domieszka węglowa istotnie obniża anizotropię pól nadsubtelnych. W przypadku położenia Mn_{II} , dla których węgiel jest bezpośrednim sąsiadem, sześciokrotna anizotropia w płaszczyźnie zostaje zniesiona, a anizotropia między kierunkiem wzdłuż osi c a płaszczyzną heksagonalną jest obniżona do 1,7 T (podczas gdy dla próbki niedomieszkowanej wynosiła ona maksymalnie 3,6 T). Natomiast w tych położeniach Mn_{II} które nie mają węgla w najbliższym otoczeniu anizotropia pól nadsubtelnych zostaje zachowana.

Eksperymenty rezonansu ferromagnetycznego (FMR) wsparte symulacjami mikromagnetycznymi miały charakter pomocniczy i służyły do określenia struktury domenowej badanych warstw oraz wyznaczenia stałej anizotropii magnetokrystalicznej w funkcji koncentracji węgla. Ich konieczność wynikała ze sprzecznych informacji literaturowych dotyczących orientacji namagnesowania w tych materiałach. Z jednej strony analiza pętli namagnesowania wskazywała na złożony charakter struktury magnetycznej, zależny od grubości warstwy. Postulowano, że materiały o grubości poniżej 9 nm wykazują namagnesowanie w płaszczyźnie warstwy, natomiast w warstwach o grubości powyżej 18 nm obserwuje się strukturę typu "weak stripe domain structure", składającą się z naprzemiennie zorientowanych domen magnetycznych „w górę” i „w dół” wzdłuż osi c , oraz domen domykających z namagnesowaniem w płaszczyźnie warstwy, znajdujących się przy powierzchni warstwy. Przypisano to współzawodnictwu między energią magnetostatyczną, a energią jednoosiowej anizotropii magnetokrystalicznej, która przeważa dla warstw o grubości powyżej 9 nm, powodując przeorientowanie kierunku namagnesowania. Z drugiej strony pojawiła się opublikowana w Phys. Rev. B praca, w której na podstawie badań FMR w paśmie X wnioskowano, że namagnesowanie w tych materiałach zorientowane jest w płaszczyźnie nawet dla warstw o grubości powyżej 30 nm. Przeprowadzone w niniejszej pracy badania FMR w paśmie X, a także w paśmie Q, gdzie sygnał obserwowany był w stanie nasycenia magnetycznego wykazały jednoznacznie błędność interpretacji opublikowanych badań FMR i potwierdziły istnienie struktury domenowej z namagnesowaniem prostopadłym do płaszczyzny. Znajomość struktury domenowej badanych próbek ułatwiła następnie interpretację widm NMR uzyskanych w tej pracy.

Z drugiej strony eksperymenty FMR pozwoliły wyznaczyć stałe anizotropii magnetokrystalicznej w funkcji koncentracji węgla wykazując znaczne obniżenie tej anizotropii pod wpływem domieszkowania. Potwierdza to związek między anizotropią magnetokrystaliczną a obserwowaną w eksperymencie NMR anizotropią pól nasubtelnych, która również ulega obniżeniu przy wprowadzaniu domieszki węgla.

Bibliografia

- [Abragam 1961] A. Abragam, “*Principles of Nuclear Magnetism*”, Oxford University Press, 1961
- [Ando 2009] Y. Ando, K. Hamaya, K. Kasahara, Y. Kishi, K. Ueda, K. Sawano, T. Sadoh and M. Miyao, *Appl. Phys. Lett.* **94**, (2009) 182105
- [Artman 1957] J. O. Artman, *Phys. Rev.* **105**, (1957) 74
- [Artman 1978] J. O. Artman and S. H. Charap, *J. Appl. Phys.* **49**, (1978) 1587
- [Blundell 2001] S. Blundell, “*Magnetism in Condensed Matter*”, Oxford University Press, 2001
- [Bruno 1989] P. Bruno. *Phys. Rev. B* **39**, (1989) 865
- [Castelliz 1953] L. Castelliz, *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften* **84**, (1953) 765
- [Ebels 1999] U. Ebels, P. E. Wigen and K. Ounadjela, *Europhys. Lett.* **46**, (1999) 94
- [Ebels 2001] U. Ebels, L. Buda, K. Ounadjela and P. E. Wigen *Phys. Rev. B* **63**, (2001) 174437
- [Farle 1998] M. Farle, *Rep. Prog. Phys.* **61**, (1998) 755
- [Fischer 2013] I. A. Fischer, C. Surgers, M. Petit, V. Le Thanh and J. Schulze, *ECS Transactions* **58**, (2013) 29
- [Forsyth 1990] J. B. Forsyth and P. J. Brown, *J. Phys-Condens Mat.* **2**, (1990) 2713
- [Fukushima 1981] E. Fukushima and S. B. W. Roeder, “*Experimental Pulse NMR A Nuts and Bolts Approach*”, Addison-Wesley Publishing Company, 1981
- [Gajdzik 2000] M. Gajdzik, C. Surgers, M. T. Kelemen and H. v. Lohneysen, *J. Magn. Magn. Mater.* **221**, (2000) 248
- [Gossard 1959] A. C. Gossard and A. M. Portis, *Phys. Rev. Lett.* **3**, (1959) 164
- [Hanbicki 2012] A. T. Hanbicki, S.-F. Cheng, R. Goswami, O. M. J. van ‘t Erve and B. T. Jonker, *Solid State Commun.* **152**, (2012) 244

- [Hehn 1996] M. Hehn, S. Padovani, K. Ounadjela and J. P. Bucher, *Phys. Rev. B* **54**, (1996) 3428
- [ITRS] International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS), 2009 Edition, Emerging Research Materials, www.itrs.net
- [Jackson 1965] R. F. Jackson, R. G. Scurlock, D. B. Utton and E. M. Wray, *Proc. Phys. Soc.* **85**, (1965) 127
- [Jay 1995] J. P. Jay, PhD Thesis, Universite Louis Pasteur, Strasburg, 1995
- [Kalvig 2018] R. Kalvig, E. Jedryka, M. Wojcik, G. Allodi, R. De Renzi, M. Petit and L. Michez, *Phys. Rev. B* **97** (2018) 174428
- [Kamata 2008] Y. Kamata, *Mater. Today* **11**, (2008) 30
- [Kittel 1946] Ch. Kittel, *Phys. Rev.* **70**, (1946) 965
- [Kittel 1948] Ch. Kittel, *Phys. Rev.* **73**, (1948) 155
- [Kittel 1970] Ch. Kittel, “*Wstęp do fizyki ciała stałego*” Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1970
- [Liu 2006] X. Liu and J. K. Furdyna, *J. Phys.-Condens. Mat.* **18**, (2006) R245
- [Luhmann 1993] B. Luhmann, H. Dotsch and S. Sure, *Appl. Phys.* **A57**, (1993) 553
- [Malinowska 1999] M. Malinowska, M. Wójcik, S. Nadolski, E. Jędryka, C. Meny, P. Panissod, M. Knobel, A. D. C. Viegas and J. E. Schmidt, *J. Magn. Magn. Mater.* **198-199**, (1999) 599
- [Meny 1994] C. Meny, PhD Thesis, Universite Louis Pasteur, Strasburg, 1994
- [Michez 2015a] L. Michez, A. Spiesser, M. Petit, S. Bertaina, J. Jacquot, D. Dufeu, C. Coudreau, M. Jamet and V. Le Thanh, *J. Phys-Condens. Mat.* **27**, (2015) 266001
- [Michez 2015b] L. Michez, F. Viro, M. Petit, R. Hayn, L. Notin, O. Fruchart, V. Heresanu, M. Jamet and V. Le Thanh, *J. Appl. Phys.* **118**, (2015) 043906
- [Nadolski 1995] S. Nadolski, M. Wojcik, E. Jedryka and K. Nesteruk, *J. Magn. Magn. Mater.* **140-144**, (1995) 2187

- [Nadolski 2003] S. Nadolski, “*Szerokopasmowe spektrometry jądrowego echa spinowego. Budowa i zastosowania w badaniach materiałów elektronicznych*”, Prace Instytutu Technologii Elektronowej, 2003
- [Narath 1967] A. Narath, “*Hyperfine Interactions*”, Academic New York, 1967
- [Olive-Mendez 2008] S. Olive-Mendez, A. Spiesser, L. A. Michez, V. Le Thanh, A. Glachant, J. Derrien, T. Devillers, A. Barski and M. Jamet, *Thin Solid Films* **517**, (2008) 191
- [OOMMF] <http://math.nist.gov/oommf/>
- [Panguluri 2005] R. P. Panguluri, Ch. Zeng, H. H. Weitering, J. M. Sullivan, S. C. Erwin and B. Nadgorny, *Phys. Status Solidi B* **242**, (2005) R67
- [Panissod 1984] P. Panissod, A. Qachaou and G. Kappel, *J. Phys. C Solid State* **17**, (1984) 5799
- [Panissod 2000] P. Panissod, M. Malinowska, E. Jedryka, M. Wojcik, S. Nadolski, M. Knobel and J. E. Schmidt, *Phys. Rev. B* **63**, (2000) 014408
- [Parthe 1965] E. Parthe, W. Jeitschko and V. Sadagopan, *Acta Crystallogr.* **19**, (1965) 1031
- [Petit 2015] M. Petit, L. Michez, Ch.-E. Dutoit, S. Bertaina, V. O. Dolocan, V. Heresanu, M. Stoffel and V. Le Thanh, *Thin Solid Films* **589**, (2015) 427
- [Picozzi 2004] S. Picozzi, A. Continenza and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **70**, (2004) 235205
- [Rado 1965] G. T. Rado and H. Suhl, “*Magnetism*”, Volume 2, Part A, Academic Press Inc. 1965
- [Rahman 2009] R. Rahman, S. H. Park, T. B. Boykin, G. Klimeck, S. Rogge and L. C. L. Hollenberg, *Phys. Rev. B* **80**, (2009) 155301
- [Ramesh 1985] M. Ramesh, E. Jedryka, P. E. Wigen and M. Shone, *J. Appl. Phys.* **57**, (1985) 3701
- [Saito 1964] N. Saito, H. Fujiwara and Y. Sugita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **19**, (1964) 1116

- [Saito 2011] H. Saito, S. Watanabe, Y. Mineno, S. Sharma, R. Jansen, S. Yuasa and K. Ando, *Solid State Commun.* **151**, (2011) 1159
- [Scappucci 2011] G. Scappucci, G. Capellini, B. Johnston, W. M. Klesse, J. A. Miwa and M. Y. Simmons, *Nano. Lett.* **11**, (2011) 2272
- [Shang 2006] H. Shang, M. M. Frank, E. P. Gusev, J. O. Chu, S. W. Bedell, K. W. Guarini and M. Leong, *IBM J. Res. Dev.* **50**, (2006) 377
- [Shaw 2012] J. M. Shaw, H. T. Nembach and T. J. Silva, *Phys. Rev. B* **85**, (2012) 054412
- [Slipukhina 2009] I. Slipukhina, E. Arras, Ph. Mavropoulos and P. Pochet, *Appl. Phys. Lett.* **94**, (2009) 192505
- [Smit 1955] J. Smit and H. G. Beljers, *Philips Res. Rep.* **10**, (1955) 113
- [Spiesser 2011] A. Spiesser, I. Slipukhina, M.-T. Dau, E. Arras, V. Le Thanh, L. Michez, P. Pochet, H. Saito, S. Yuasa, M. Jamet, and J. Derrien, *Phys. Rev. B* **84**, (2011) 165203
- [Spiesser 2012] A. Spiesser, F. Viot, L.-A. Michez, R. Hayn, S. Bertaina, L. Favre, M. Petit, and V. Le Thanh, *Phys. Rev. B* **86**, (2012) 035211
- [Stankowski 2005] J. Stankowski and W. Hilczer, “*Wstęp do spektroskopii rezonansów magnetycznych*”, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2005
- [Szewczyk 2012] A. Szewczyk, A. Wiśniewski, R. Późniak and H. Szymczak, “*Magnetyzm i nadprzewodnictwo*”, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2012
- [Tang 2013] J. Tang, C.-Y. Wang, L.-T. Chang, Y. Fan, T. Nie, M. Chan, W. Jiang, Y.-T. Chen, H.-J. Yang, H.-Y. Tuan, L.-J. Chen and K. L. Wang, *Nano Lett.* **13** (2013) 4036
- [Tawara 1963] Y. Tawara and K. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **18**, (1963) 773
- [Truong 2014] A. Truong, A. O. Watanabe, T. Sekiguchi, P. A. Mortemousque, T. Sato, K. Ando and K. M. Itoh, *Phys. Rev. B* **90**, (2014) 224415

- [Turow 1969] E. A. Turow and M. P. Pietrow, “*Jądrowy rezonans magnetyczny w ferromagnetykach i antyferromagnetykach*”, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1969
- [Vrijen 2000] R. Vrijen, E. Yablonovitch, K. Wang, H. Wen Jiang, A. Balandin, V. Roychowdhury, T. Mor and D. DiVincenzo, *Phys. Rev. A* **62**, (2000) 012306
- [Vukadinovic 1995] N. Vukadinovic, J. Ben Youssef and H. Le Gall, *J. Magn. Magn. Mater.* **150**, (1995) 213
- [Vukadinovic 2000a] N. Vukadinovic, H. Le Gall, J. Ben Youssef, V. Gehanno, A. Marty, Y. Samson and B. Gilles *Eur. Phys. J. B* **13**, (2000) 445
- [Vukadinovic 2000b] N. Vukadinovic, O. Vacus, M. Labrune, O. Acher and D. Pain, *Phys. Rev. Lett.* **85**, (2000) 2817
- [Vukadinovic 2001] N. Vukadinovic, M. Labrune, J. Ben Youssef, A. Marty, J. C. Toussaint and H. Le Gall, *Phys. Rev. B* **65**, (2001) 054403
- [Watson 1961] R. E. Watson and A. J. Freeman, *Phys. Rev.* **123**, (1961) 2027
- [Webelements] <https://www.webelements.com/manganese/isotopes.html>
- [Witzel 2012] W. M. Witzel, R. Rahman and M. S. Carroll, *Phys. Rev. B* **85**, (2012) 205312
- [Wurmehl 2008] S. Wurmehl and J. T. Kohlhepp, *J. Phys. D Appl. Phys.* **41**, (2008) 173002
- [Yu 2006] Ch. Yu, M. J. Pechan, D. Carr and Ch. J. Palmstrom, *J. Appl. Phys.* **99**, (2006) 08J109
- [Yuan 2018] H. K. Yuan, H. Cui, B. Liu, C. L. Tian, J. Z. Wang, A. L. Kuang and H. Chen, *J. Chem. Phys.* **148**, (2018) 074701
- [Zeng 2003] Ch. Zeng, S. C. Erwin, L. C. Feldman, A. P. Li, R. Jin, Y. Song, J. R. Thompson and H. H. Weitering, *Appl. Phys. Lett.* **83**, (2003) 5002
- [Zeng 2004] Ch. Zeng, W. Zhu, S. C. Erwin, Z. Zhang and H. H. Weitering, *Phys. Rev. B* **70**, (2004) 205340

[Zhou 2011] Y. Zhou, W. Han, Li-Te Chang, F. Xiu, M. Wang, M. Oehme, I. A. Fischer, J. Schulze, R. K. Kawakami and K. L. Wang, *Phys. Rev. B*, **84**, (2011) 125323

Załącznik A: Wyprowadzenie wzoru na zależność częstotliwości rezonansu jądrowego od zewnętrznego pola magnetycznego przyłożonego w płaszczyźnie warstwy poniżej pola nasycenia

Pod nieobecność zewnętrznego pola magnetycznego częstotliwość rezonansowa NMR ($\vec{\omega}$) dana jest wyrażeniem:

$$\vec{\omega} = \gamma \vec{B}_{hf}, \quad (\text{A.1})$$

gdzie γ jest stałą żyromagnetyczną, natomiast \vec{B}_{hf} jest polem nadsubtelnym badanych jąder.

Pole nadsubtelne związane jest z namagnesowaniem za pomocą tensora oddziaływania nadsubtelnego \vec{A} . Wyrażając namagnesowanie w kartezjańskim układzie współrzędnych uzyskujemy:

$$\vec{B}_{hf} = \vec{A}\vec{M} = \begin{pmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{xz} \\ A_{yx} & A_{yy} & A_{yz} \\ A_{zx} & A_{zy} & A_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M \sin \theta \cos \varphi \\ M \sin \theta \sin \varphi \\ M \cos \theta \end{pmatrix}. \quad (\text{A.2})$$

W układzie osi własnych tensor \vec{A} redukuje się do macierzy diagonalnej. Przyjmując kąt azymutalny w płaszczyźnie $\varphi = 0^\circ$ otrzymujemy:

$$\vec{B}_{hf} = \vec{A}\vec{M} = \begin{pmatrix} A_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & A_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & A_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M \sin \theta \\ 0 \\ M \cos \theta \end{pmatrix}. \quad (\text{A.3})$$

Po wymnożeniu oraz przejściu do zapisu skalarnego:

$$B_{hf} = \sqrt{\vec{B}_{hf} \cdot \vec{B}_{hf}} = MA_{zz} \sqrt{1 + \frac{A_{xx}^2 - A_{zz}^2}{A_{zz}^2} \sin^2 \theta}. \quad (\text{A.4})$$

Rozwijając pierwiastek z równania (4) w szereg Taylora z dokładnością do drugiego wyrazu oraz stosując relację (A.1) otrzymujemy wyrażenie:

$$\omega = \gamma MA_{zz} + \gamma M(A_{xx} - A_{zz}) \sin^2 \theta, \quad (\text{A.5})$$

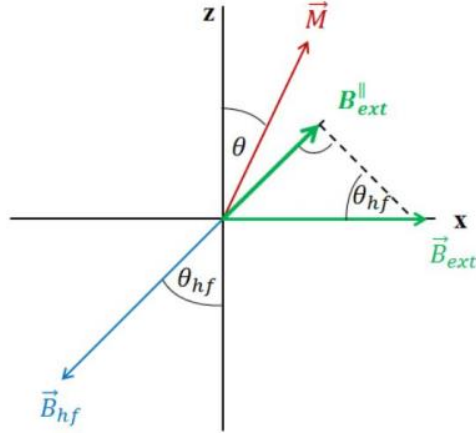
czyli:

$$\omega(\theta) = \omega_{\perp} + \Delta\omega \sin^2 \theta, \quad (\text{A.6})$$

gdzie $\omega_{\perp} = \gamma MA_{zz}$, and $\Delta\omega = \gamma M(A_{xx} - A_{zz})$.

Odchylenie namagnesowania od kierunku osi z (wyrażone za pomocą kąta θ) w omawianym eksperymencie realizuje się poprzez przyłożenie zewnętrznego pola magnetycznego w płaszczyźnie warstwy (układ współrzędnych dobrany jest tak, aby zewnętrzne pole magnetyczne było przyłożone wzdłuż osi x). W rezultacie kierunek pola nadsubtelnego także zaczyna odchyłać się od osi z, z którą tworzy kąt θ_{hf} , który jest różny od kąta θ w przypadku anizotropii pola nadsubtelnego (patrz Rys. 1A). Dlatego poszczególne składowe pola nadsubtelnego \vec{B}_{hf} zapisujemy:

$$\begin{aligned} B_{hf,x} &= B_{hf} \sin \theta_{hf} = A_{xx} M \sin \theta, \\ B_{hf,y} &= 0, \\ B_{hf,z} &= B_{hf} \cos \theta_{hf} = A_{zz} M \cos \theta. \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$



Rys. 1A Schematyczne przedstawienie kątów θ oraz θ_{hf} w obecności zewnętrznego pola magnetycznego wzdłuż osi x .

Związek między kątami θ i θ_{hf} można zapisać :

$$tg\theta_{hf} = \frac{B_{hf,x}}{B_{hf,z}} = \frac{A_{xx}M\sin\theta}{A_{zz}M\cos\theta} = \frac{A_{xx}}{A_{zz}}tg\theta. \quad (A.8)$$

Następnie w oparciu o równanie (A.8) można zapisać rzut zewnętrznego pola magnetycznego na chwilowy kierunek pola nadsubtelnego oznaczonego jako B_{ext}^{\parallel} :

$$B_{ext}^{\parallel} = \vec{B}_{ext}\sin\theta_{hf} = \vec{B}_{ext}\sin\left(\arctg\left(\frac{A_{xx}}{A_{zz}}tg\theta\right)\right). \quad (A.9)$$

Ten wkład od zewnętrznego pola magnetycznego musi być uwzględniony przy wyznaczaniu chwilowej wartości częstotliwości rezonansowej. W związku z tym, że jest on skierowany przeciwnie do pola nadsubtelnego, należy go wziąć z ujemnym znakiem rozszerzając równanie (A.6), które przyjmie formę:

$$\omega(\theta) = \omega_{\perp} + \Delta\omega\sin^2\theta - \gamma B_{ext}\sin\left(\arctg\left(\frac{A_{xx}}{A_{zz}}tg\theta\right)\right). \quad (A.10)$$

W ostatnim kroku należy znaleźć związek między kątem θ a wartością zewnętrznego pola magnetycznego \vec{B}_{ext} , które jest jedynym parametrem znanym w eksperymencie.

Energia swobodna układu może być zapisana:

$$F = K \sin^2 \theta - MB_{ext} \cos(90 - \theta), \quad (\text{A.11})$$

gdzie K jest stałą jednoosiowej anizotropii magnetokrystalicznej.

Minimalizując energię swobodną F uzyskujemy:

$$\sin \theta = \frac{MB_{ext}}{2K}. \quad (\text{A.12})$$

Wprowadzając wyrażenie (A.12) do równania (A.10) uzyskujemy ostateczne wyrażenie opisujące zależność częstotliwości rezonansowej od zewnętrznego pola magnetycznego przyłożonego w płaszczyźnie warstwy w zakresie pól poniżej pola nasycenia.

$$\omega(B_{ext}) = \omega_{\perp} + \Delta\omega \left(\frac{MB_{ext}}{2K} \right)^2 \quad (\text{A.13})$$

$$- \gamma B_{ext} \sin \left(\arctg \left(\frac{A_{xx}}{A_{zz}} \sqrt{\frac{\left(\frac{MB_{ext}}{2K} \right)^2}{1 - \left(\frac{MB_{ext}}{2K} \right)^2}} \right) \right).$$

Zależność $\omega(B_{ext})$ obliczona za pomocą tego prostego modelu przy użyciu parametrów $\omega_{\perp}, \Delta\omega, M$ and K poprawnie opisuje eksperymentalne zachowanie w obu położeniach Mn_I oraz Mn_{II} , co przedstawione jest na rys. 4.5.

Załącznik B: Wyprowadzenie wzoru na zależność częstotliwości rezonansu jądrowego od kąta między wybranym kierunkiem w płaszczyźnie a zewnętrznym polem magnetycznym przyłożonym w płaszczyźnie warstwy

Pod nieobecność zewnętrznego pola magnetycznego częstotliwość rezonansowa NMR ($\vec{\omega}$) dana jest wyrażeniem:

$$\vec{\omega} = \gamma \vec{B}_{hf}, \quad (\text{B.1})$$

gdzie γ jest stałą żyromagnetyczną, natomiast \vec{B}_{hf} jest polem nadsubtelnym badanych jąder.

Pole nadsubtelne związane jest z namagnesowaniem za pomocą tensora oddziaływania nadsubtelnego \vec{A} . Wyrażając namagnesowanie w kartezjańskim układzie współrzędnych uzyskujemy:

$$\vec{B}_{hf} = \vec{A}\vec{M} = \begin{pmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{xz} \\ A_{yx} & A_{yy} & A_{yz} \\ A_{zx} & A_{zy} & A_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M \sin \theta \cos \varphi \\ M \sin \theta \sin \varphi \\ M \cos \theta \end{pmatrix}. \quad (\text{B.2})$$

W układzie osi własnych tensor \vec{A} redukuje się do macierzy diagonalnej. Przyjmując kąt polarny $\theta = 90^\circ$ otrzymujemy:

$$\vec{B}_{hf} = \vec{A}\vec{M} = \begin{pmatrix} A_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & A_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & A_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M \cos \varphi \\ M \sin \varphi \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.3})$$

Po wymnożeniu oraz przejściu do zapisu skalarnego:

$$B_{hf} = \sqrt{\vec{B}_{hf} \cdot \vec{B}_{hf}} = M A_{xx} \sqrt{1 - \frac{A_{xx}^2 - A_{yy}^2}{A_{xx}^2} \sin^2 \varphi}. \quad (\text{B.4})$$

Rozwijając pierwiastek z równania (B.4) w szereg Taylora z dokładnością do drugiego wyrazu oraz stosując relację (B.1) otrzymujemy znane wyrażenie:

$$\omega = \gamma M A_{xx} + \gamma M (A_{yy} - A_{xx}) \sin^2 \varphi, \quad (\text{B.5})$$

czyli:

$$\omega(\varphi) = \omega_{\parallel} + \Delta\omega \sin^2 \varphi, \quad (\text{B.6})$$

gdzie $\omega_{\parallel} = \gamma M A_{xx}$, and $\Delta\omega = \gamma M (A_{yy} - A_{xx})$.

Uogólnienie wzoru (B.6) do wszystkich trzech położzeń sąsiadujących atomów Mn_{II} znajdujących się na tej samej płaszczyźnie heksagonalnej w obrębie komórki elementarnej prowadzi do zapisu:

$$\omega_n(\varphi) = \omega_{\parallel} + \Delta\omega \sin^2(\varphi + 60(n - 1)), \quad (\text{B.7})$$

gdzie liczby $n = 1, 2, 3$ oznaczają n-tą nierównoważną pozycję Mn_{II} , której lokalny układ współrzędnych jest obrócony wokół osi z o $(n - 1) * 60^\circ$ względem układu współrzędnych związanego z pozycją $n = 1$.

Załącznik C: Dorobek naukowy autora

Lista publikacji:

1. R. Kalvig, E. Jedryka, P. Aleshkevych, M. Wojcik, W. Bednarski, M. Petit and L. Michez, „Ferromagnetic resonance in Mn_5Ge_3 epitaxial films with weak stripe domain structure”, *J. Phys. D Appl. Phys.* **50**, (2017) 125001
2. R. Kalvig, E. Jedryka, M. Wojcik, G. Allodi, R. De Renzi, M. Petit and L. Michez, „Hyperfine fields and anisotropy of the orbital moment in epitaxial Mn_5Ge_3 films studied by ^{55}Mn NMR”, *Phys. Rev. B* **97**, (2018) 174428

Wystąpienia konferencyjne:

1. R. Kalvig, E. Jedryka, M. Wójcik, L. Michez, M. Petit and V. Le Thanh, “*Mn₅Ge₃ and Mn₅Ge₃C_x thin films - NMR studies*”, Functional Properties of Matter at the Atomic Scale 18.05.2012 – 25.02.2012, Leuven, Belgia - plakat
2. R. Kalvig, P. Aleshkevych, E. Jedryka, M. Wójcik, L. Michez, M. Petit and V. Le Thanh, “*Mn₅Ge₃ and Mn₅Ge₃C_x thin films studied by FMR*”, XLVIII Zakopane School of Physics, 20.05.2013 – 25.05.2013, Zakopane, Polska - plakat
3. R. Kalvig, E. Jedryka, M. Wójcik, L. Michez, M. Petit and V. Le Thanh, “*Local magnetic properties of Mn₅Ge₃C_x: ^{55}Mn NMR study*”, Physics of Magnetism 2014, 23.06.2014 – 27.06.2014, Poznań, Polska - plakat
4. R. Kalvig, E. Jedryka, M. Wójcik, L. Michez, M. Petit and V. Le Thanh, “*Anisotropic properties and domain structure of Mn₅Ge₃ thin films - FMR study*”, International Colloquium on Magnetic Films and Surfaces 2015, 12.07.2015 – 17.07.2015, Kraków, Polska - plakat
5. R. Kalvig, E. Jedryka, M. Wójcik, L. Michez, M. Petit and V. Le Thanh, “*Carbon induced modification of magnetic properties of Mn₅Ge₃ thin films studied by FMR and ^{55}Mn NMR*”, European School on Magnetism 2015, 24.08.2015 – 04.09.2015, Kluż – Napoka, Rumunia - plakat

6. R. Kalvig, E. Jędryka, M. Wójcik, W. Bednarski, L. Michez, M. Petit and V. Le Thanh, “*Stoichiometry effects in $Mn_5Ge_3C_x$ epitaxial thin films*”, European Materials Research Society conference - 2015 Fall Meeting, 15.09.2015 – 18.09.2015, Warszawa, Polska - prezentacja ustna

7. R. Kalvig, V. Cuartero, E. Jędryka, M. Wójcik, L. Michez, M. Petit, V. Le Thanh and S. Pascarelli, “*The structure of carbon-doped $Mn_5Ge_3C_x$ epitaxial thin films studied by XANES and EXAFS*”, 8th Joint European Magnetic Symposia 2016, 21.08.2016 –26.08.2016, Glasgow, Szkocja - prezentacja ustna

8. R. Kalvig, E. Jędryka, M. Wójcik, G. Allodi, R. De Renzi, M. Petit and L. Michez, “*Local magnetic properties of Mn_5Ge_3 epitaxial thin films - ^{55}Mn NMR study*”, International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials 2017, 19.06.2017 –23.06.2017, San Sebastian, Hiszpania - prezentacja ustna