Письма в ЖЭТФ, том 98, вып. 7, с. 434 – 438 © 2013 г. 10 октября

Спектры ЭПР тонкой пленки $GdMnO_3$ на подложке $SrTiO_3$

Т. П. Гаврилова, Р. М. Еремина[1)], И. В. Яцык, И. И. Фазлижанов, А. А. Родионов[+], Д. В. Мамедов[+], Н. В. Андреев[*], В. И. Чичков[*], Я. М. Муковский[*]

Казанский физико-технический институт им. Завойского КазНЦ РАН, 420029 Казань, Россия

[+]Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008 Казань, Россия

[*]Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", 119049 Москва, Россия

Поступила в редакцию 1 августа 2013 г.

Проведены измерения спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) тонкой пленки $GdMnO_3/SrTiO_3$ в X-диапазоне в температурном интервале от 200 до 450 К. В спектрах наблюдались сигналы от двух типов парамагнитных центров. Первый парамагнитный центр представляет собой подсистему ионов гадолиния Gd^{3+}, в спектре ЭПР которой разрешаются линии тонкой структуры ниже 350 К. Вторым парамагнитным центром является система ионов марганца и гадолиния, в спектре ЭПР которой наблюдается обменно-суженная линия с шириной $\triangle H$, в несколько раз меньшей, чем $\triangle H$ обменно-суженной линии, наблюдающейся в монокристалле $GdMnO_3$. Необычные магнитные свойства обусловлены несовпадением параметров решетки тонкой пленки $GdMnO_3$ и подложки $SrTiO_3$.

DOI: 10.7868/S0370274X13190053

В последнее время наблюдается все более возрастающий интерес к мультиферроикам – веществам, в которых сосуществуют магнитное и сегнетоэлектрическое упорядочения, где магнитные и электрические степени свободы связаны между собой. Интерес к ним обусловливается не только новыми физическими свойствами таких веществ, но и возможностью управления их состоянием посредством внешних магнитных или электрических полей. Последнее открывает хорошие перспективы для создания новых функциональных материалов.

Основной целью данной работы являлось исследование магнитных свойств тонкопленочного $GdMnO_3$ на подложке $SrTiO_3$ ($GdMnO_3/SrTiO_3$) методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и сравнение результатов с особенностями, наблюдающимися в спектрах ЭПР монокристалла $GdMnO_3$, монокристалла $SrTiO_3$, допированного ионами гадолиния или марганца, и тонкой пленки $GdMnO_3/LaAlO_3$. Выбор подложки обусловлен тем, что $SrTiO_3$ со структурой перовскита обладает сегнетоэлектрическими свойствами, которые проявляются при приложении внешних электрических полей или давления либо при замещении кислорода. Вместе с тем температура структурного перехода при этом меняется незначительно. При температуре 105 К в $SrTiO_3$ наблюдается структурный фазовый переход из кубической в тетрагональную фазу с пространственной группой $I4/mcm$, связанный с поворотом октаэдров. Ниже ~ 105 К при переходе в сегнетоэлектрическую фазу наблюдается двойникование (образование областей с различной ориентацией кристаллической структуры). Двойники, параллельные направлению [011], с шириной 10–50 мкм являются сегнетоэлектрическими доменами.

При допировании $SrTiO_3$ редкоземельным ионом Pr диэлектрические свойства и температура фазового перехода меняются. Максимум диэлектрической проницаемости наблюдается при температуре 240 К. Изучение концентрационной (Pr) и температурной зависимостей дифракции рентгеновских лучей и нейтронов показало [1], что температура структурного перехода из тетрагональной фазы в кубическую возрастает и при $x = 0.05$ близка к комнатной. Авторы считают, что возможная аномалия диэлектрических свойств связана с перескоками электронов между атомами празеодима (Pr^{3+} и Pr^{4+}).

Еще одной причиной интереса к $GdMnO_3/SrTiO_3$ служит то, что $GdMnO_3$ является мультиферроиком. На границе мультиферроик–сегнетоэлектрик наблюдаются необычные свойства. Также было установлено, что электрические поля влияют на параметры тонкой структуры примесного иона Gd^{3+} в монокристалле $SrTiO_3$ [2].

Исследуемые в данной работе эпитаксиальные тонкие пленки манганита гадолиния $GdMnO_3$ на

[1)]e-mail: REremina@yandex.ru

монокристаллических подложках титаната стронция $SrTiO_3$ были получены методом высокочастотного магнетронного распыления. Анализ исследуемых образцов методом обратного резерфордовского рассеяния показал, что толщина полученных пленок равнялась ~ 100 нм, а их химический состав соответствовал заявленной стехиометрии. В результате рентгенографического анализа структуры и фазового состава полученных пленок установлено, что все образцы являются однофазными. В температурной зависимости магнитной восприимчивости пленок имеются особенности [3], свидетельствующие о фазовых переходах в $GdMnO_3$, которые были ранее обнаружены у объемных монокристаллических образцов [4].

Поверхность образца состоит из эллипсообразных зерен, имеющих две различные ориентации относительно подложки, угол между которыми составляет 90°. Это согласуется с данными рентгеноструктурного анализа о присутствии доменов с 90-градусным разворотом в данной плоскости. Для пленок $GdMnO_3/SrTiO_3$ наблюдается разброс горизонтальных и вертикальных размеров зерен в широких пределах.

Измерения спектров ЭПР проводились в X-диапазоне на спектрометре EleXsys E500 фирмы Брукер, оборудованном проточными азотным и гелиевыми криостатами, а также на спектрометре фирмы Вариан в температурной области от 200 до 400 K.

В тонкой пленке $GdMnO_3/SrTiO_3$ на частоте 9.4 ГГц наблюдалась группа линий с сильной угловой анизотропией. Вид спектра ЭПР в $GdMnO_3/SrTiO_3$ при комнатной температуре в X-диапазоне представлен на рис. 1 (кривая *1*). Для сравнения там же приведен вид спектров ЭПР тонкой пленки $GdMnO_3/LaAlO_3$ (кривая *2*) и монокристалла $GdMnO_3$ (кривая *3*) из работы [5]. Необходимо отметить, что диэлектрическая проницаемость подложки $SrTiO_3$ значительно выше диэлектрической проницаемости подложки $LaAlO_3$, что ухудшает соотношение сигнал/шум при измерении спектров ЭПР. Диэлектрическая проницаемость монокристалла $SrTiO_3$ при $T \approx 300$ K имеет значения 340–360 [6]. Вид спектра ЭПР в монокристалле $GdMnO_3$ существенно отличается от спектра в тонкой пленке. Во всем температурном диапазоне спектр ЭПР монокристалла $GdMnO_3$ состоит из одной обменно-суженной линии лоренцевой формы при всех ориентациях магнитного поля по отношению к кристаллографическим осям.

Угловые зависимости положений линий в спектре ЭПР $GdMnO_3/SrTiO_3$ при комнатной температуре

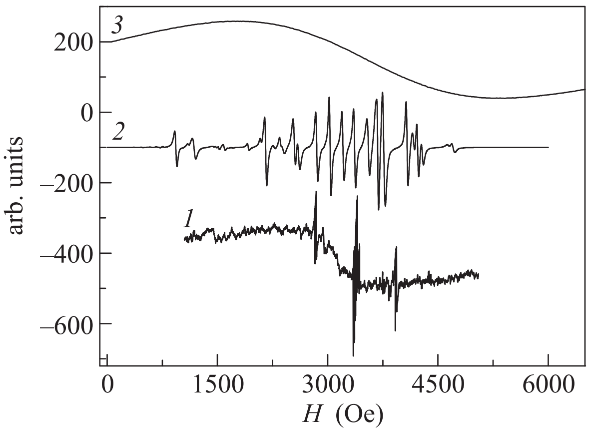

Рис. 1. Вид спектра ЭПР в $GdMnO_3$ в X-диапазоне при комнатной температуре: *1* – тонкая пленка на подложке $SrTiO_3$, *2* – тонкая пленка на подложке $LaAlO_3$; *3* – монокристалл

и внешнем магнитном поле, направленном перпендикулярно оси [001] тонкой пленки, в X-диапазоне приведены на рис. 2. Мы предполагаем, что основ-

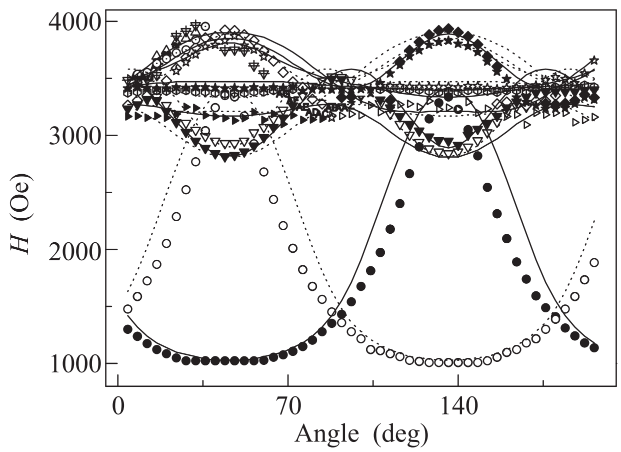

Рис. 2. Угловые зависимости положений линий ЭПР в тонкой пленке $GdMnO_3/SrTiO_3$ в X-диапазоне. Закрашенные символы – экспериментальные значения резонансных магнитных полей первого парамагнитного центра, незакрашенные – второго центра. Сплошные линии – теоретический расчет (разрешенные переходы)

ной вклад в спектры ЭПР тонкой пленки дают ионы гадолиния, расположенные в шероховатостях подложки на границе тонкая пленка–подложка. Более того, наблюдаемая группа линий относится к парамагнитным центрам иона Gd^{3+} двух типов, развернутым в плоскости подложки на 90°. Это связано с тем, что для исследуемых пленок наименьшее несоответствие параметров решеток при ориентации o-$GdMnO_3(001) \|$ $SrTiO_3(001)$ обеспечивается за счет разворота пленки на 45° относительно подложки. Пленка o-$GdMnO_3$ растет на квадратной решетке $SrTiO_3$ со сторонами, равными $\sqrt{2}a_{SrTiO_3}$. При этом квадратная решетка подложки диктует растущей пленке симметрию 4-го порядка. В результате в пленке, имеющей в плоскости (001) прямоугольную решетку, образуется два вида *in-plane* доменов, развернутых в плоскости подложки на 90°.

Парамагнитный ион гадолиния имеет электронную конфигурацию $4f^7$ и находится в состоянии $^8S_{7/2}$. Совместные действия спин-орбитального взаимодействия, кристаллического поля и магнитного диполь-дипольного взаимодействия $4f$-электронов приводят к расщеплению состояния ^{8}S. Оно описывается спиновым гамильтонианом [7]

$$H_{cr} = \frac{1}{3}\sum_m (b_2^m O_2^m + c_2^m \Omega_2^m) + \\ + \frac{1}{60}\sum_m (b_4^m O_4^m + c_4^m \Omega_4^m) + \\ + \frac{1}{1260}\sum_m (b_6^m O_6^m + c_6^m \Omega_6^m), \quad (1)$$

где b_n^m, c_n^m – параметры тонкой структуры, O_n^m, Ω_n^m – спиновые операторы Стивенса.

Параметры тонкой структуры парамагнитного центра иона гадолиния моноклинной симметрии, полученные из анализа угловой зависимости резонансных значений магнитного поля ЭПР при комнатной температуре в X-диапазоне, составляют (в единицах 10^{-4} см$^{-1}$): $c_2^2 = -132\pm1$, $c_4^2 = -12.5\pm1$, $c_4^4 = -38\pm1$, $c_6^2 = -1\pm1$, $c_6^4 = -8\pm1$, $c_6^6 = -28\pm1$, $b_2^0 = -22\pm1$, $b_2^2 = 94\pm1$, $b_4^0 = 12.5\pm1$, $b_4^2 = 12\pm1$, $b_4^4 = 90\pm1$, $b_6^0 = -24\pm0.5$, $b_6^2 = -2\pm0.5$, $b_6^4 = 4\pm0.5$, $b_6^6 = 10\pm0.5$, $g_x = 1.99$, $g_z = 1.98$.

Угловые зависимости положений линий магнитного резонанса в спектре ЭПР Gd^{3+}, рассчитанные по этим параметрам, показаны на рис. 2 сплошными линиями. Полученные нами параметры спинового гамильтониана $GdMnO_3/SrTiO_3$ для иона гадолиния по порядку величины совпадают со значениями, полученными при описании угловой зависимости резонансных значений магнитного поля в спектре ЭПР примесного иона гадолиния 0.1 % в $SrTiO_3$ [8]. Там при $T = 300$ К были приведены следующие параметры спинового гамильтониана для кубического парамагнитного центра Gd^{3+} (в единицах 10^{-4} см$^{-1}$): $b_4^0 = -5.7\pm0.2$, $b_6^0 = 0.5\pm0.3$, $b_6^6 = 7\pm0.5$, $g = 1.992\pm0.002$. Изучение температурной зависимости спектров ЭПР Gd^{3+} показало [8], что ниже 110 К в $SrTiO_3$ происходит структурный переход в тетрагональную фазу. При понижении температуры абсолютное значение b_2^0 увеличивается от -233.6 ± 0.5 при 77 К до -362.5 ± 0.5 при 4.2 К. При этом параметр b_4^0 меняется незначительно, от -4.8 ± 0.5 при 77 К до -3.24 ± 0.5 при 4.2 К. В статье [9] опубликованы результаты исследования методом ЭПР примесного иона марганца в $SrTiO_3$. Установлено, что в спектре ЭПР наблюдается тонкая структура парамагнитного центра Mn^{2+}, замещающего Sr^{2+} с параметром кристаллического поля D = $420\cdot10^{-4}$ см. В спектре тонкой пленки $GdMnO_3/SrTiO_3$ тонкой структуры парамагнитного центра марганца не наблюдалось. Вероятно, это связано с тем, что параметр кристаллического поля D для парамагнитного центра марганца составляет примерно 0.8 К [5]. В результате расщепление между уровнями 0 и ±1 больше, чем величина кванта X-диапазона.

Температурная зависимость положений линий в спектре ЭПР тонкой пленки $GdMnO_3/SrTiO_3$ на частоте 9.4 ГГц приведена на рис. 3. При комнатной температуре в спектре ЭПР наблюдается группа линий, связанная с тонкой структурой иона Gd^{3+}. В интервале от 200 до 350 К резонансное значение магнитного поля для линий тонкой структуры практически не зависит от температуры. При повышении температуры от 300 до 340 К интенсивность линий тонкой структуры $5/2 \to 7/2$ уменьшается. При 350 К ее практически не наблюдается. Ширина этой линии от температуры не зависит. В спектре ЭПР наблюдается дополнительная линия на $g \approx 2$. Ее ширина умень-

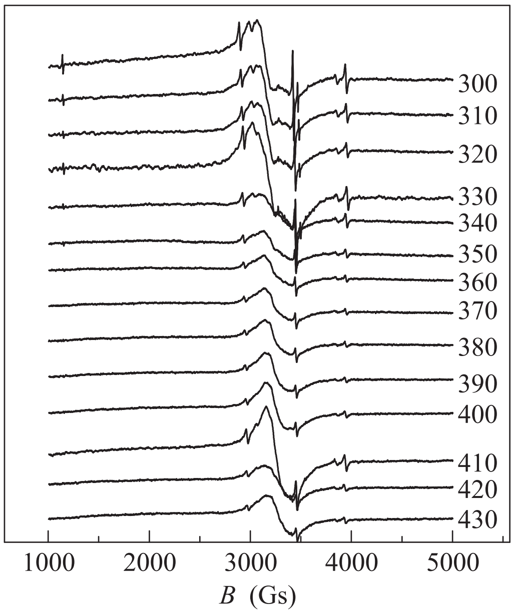

Рис. 3. Температурная зависимость спектра ЭПР на частоте 9.4 ГГц

шается при повышении температуры и равна примерно 340 Э при 350 К. Это значение в несколько раз больше ширины линии тонкой структуры иона Gd^{3+} и в 7–8 раз меньше ширины обменно-суженной линии в монокристалле $GdMnO_3$. Таким образом, в спектре ЭПР тонкой пленки $GdMnO_3/SrTiO_3$ наблюдаются два парамагнитных центра. Возможными причинами их появления являются как внедрение ионов Gd^{3+} в шероховатость подложки $SrTiO_3$, так и обменное сужение линий подсистемы ионов марганца и гадолиния.

При комнатной температуре минимальная ширина обменно-суженной линии ЭПР в монокристалле $GdMnO_3$ составляет 2500 Э. Наблюдающаяся же в спектре ЭПР тонкой пленки $GdMnO_3$ ширина 340 Э в несколько раз меньше. Возможных причин такого поведения может быть несколько. Наиболее вероятной из них, на наш взгляд, является неточное совпадение параметров решетки подложки и материала пленки. Как было сказано выше, пленка растет на квадратной решетке $SrTiO_3$ со сторонами, равными $\sqrt{2}a_{\mathrm{SrTiO_3}}$, что составляет 5.52 Å, в то же время параметры кристаллической решетки материала пленки $GdMnO_3$ составляют $a = 5.866$ Å, $b = 7.431$ Å и $c = 5.318$ Å [10]. Поскольку параметры решеток не совпадают, а толщина пленки составляет всего 100 нм, при напылении тонкой пленки позиции атомов и углы между ними относительно исходной кристаллической структуры $GdMnO_3$, в том числе угол связи Mn–O–Mn, искажаются. Увеличение угла связи Mn–O–Mn приводит к возрастанию величины обменного изотропного взаимодействия J между ионами марганца согласно правилу Гуденафа–Канамори–Андерсона [11], а также к изменению параметров кристаллического поля. Величина J связана с шириной линии в спектре ЭПР соотношением $\Delta H \approx \frac{\hbar}{g\mu_{\mathrm{B}}}\frac{M_2}{\omega_{ex}}$, где M_2 – второй момент линии, а $\omega_{ex} \approx J/\hbar$ – обменная частота. В результате при возрастании J мы наблюдаем более узкую линию в 340 Э в спектре ЭПР $GdMnO_3/SrTiO_3$ по сравнению с обменно-суженной линией ЭПР в монокристалле $GdMnO_3$. Кроме того, в ряде работ показано, что параметры кристаллической структуры и угол Mn–O–Mn в соединении $GdMnO_3$ могут меняться как под действием внешнего давления [12, 13], так и при допировании [4].

Другая возможная причина указанной особенности связана с шероховатостью поверхности напыленной пленки. При этом RMS шероховатости составляет от 0.5 до 1 нм. Изображения поверхности демонстрируют наличие зерен различного размера. Величина обменного взаимодействия между ионами марганца на поверхности гранул и в объеме оказывается разной. Это подтверждается температурными зависимостями намагниченности, снятыми в режимах нагрева после охлаждения без магнитного поля (*zero field cooled*, ZFC) и охлаждения в поле (*field cooled*, FC)(см. рис. 4). В магнитном поле 100 Ом, направленном перпендикулярно поверхности пленки, температурные зависимости намагниченности ZFC и FC при температурах ниже примерно 25 К начинают расходиться. При увеличении магнитного поля (2000 Ом) начало расхождения кривых смещается в сторону более низких температур. Такое поведение указывает на наличие в пленке состояния спинового стекла со сложной комбинацией ферромагнитного и антиферромагнитного взаимодействия либо скошенного антиферромагнитного упорядочения.

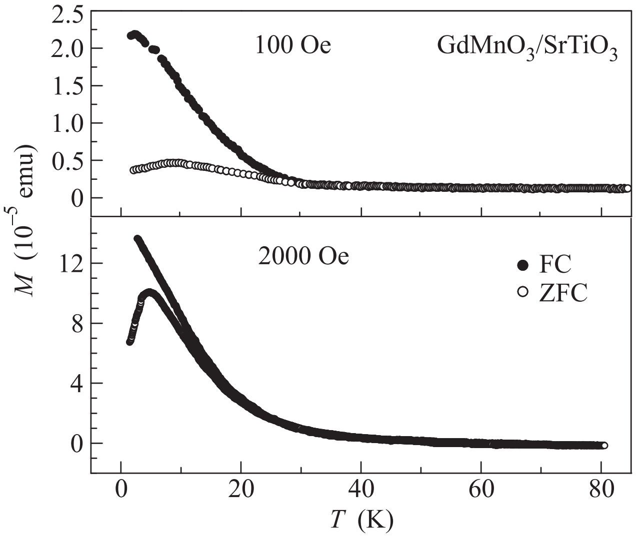

Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности в режимах ZFC и FC для тонкой пленки $GdMnO_3/SrTiO_3$

Итак, в настоящей работе методом электронного парамагнитного резонанса были изучены тонкие пленки $GdMnO_3$ толщиной 100 нм на подложке $SrTiO_3$ в X-диапазоне в широком температурном интервале. В спектре ЭПР тонкой пленки в X-диапазоне наблюдаются тонкая структура парамагнитных центров ионов Gd^{3+}, внедренных в шерохаватости подложки, и обменно-суженная линия от подсистемы ионов Mn^{3+} и Gd^{3+} тонкой пленки. Проведены измерения угловых и температурных зависимостей резонансных значений магнитного поля группы линий, наблюдающихся в спектре ЭПР тонкой пленки $GdMnO_3/SrTiO_3$. Определены параметры спинового гамильтониана моноклинной симметрии парамагнитного центра иона Gd^{3+} в $GdMnO_3/SrTiO_3$.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ # 12-02-00717, 12-02-12607-КО и 13-02-97120.

1. И. А. Случинская, А. И. Лебедев, А. Ерко, ФТТ **54**(5), 917 (2012).
2. H. Unoki and T. Sakudo, J. Phys. Soc. Jpn. **37**, 145 (1974).
3. Н. В. Андреев, Т. А. Свиридова, Н. Ю. Табачкова и др., Изв. вузов. Материалы электронной техники **1**, 63 (2011).
4. J. Hemberger, S. Lobina, H.-A. Krug von Nidda et al., Phys. Rev. B **70**, 024414 (2004).
5. И. В. Яцык, Д. В. Мамедов, И. И. Фазлижанов и др., Письма в ЖЭТФ **96**(6), 455 (2012).
6. А. М. Прудан, Е. К. Гольдман, Письма в ЖТФ **24**(9), 8 (1998).
7. С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп*, М.: Наука, 1972.
8. L. Rimai and G. A. deMars, Phys. Rev. **127**, 702 (1962).
9. V. V. Laguta, I. V. Kondakova, I. P. Bykov et al, Phys. Rev. B **76**, 054101 (2007).
10. T. Mori, N. Kamegashira, K. Aoki et al., Materials Letters **54**, 238 (2002).
11. С. В. Вонсовский, *Магнетизм: магнитные свойства диа-, пара-, ферро-, антиферро-, и ферримагнетиков*, М.: Наука 1971.
12. J. Oliveira, J. A. Moreira, A. Almeida et al., Phys. Rev. B **85**, 052101 (2012).
13. C. Lin, Y. Zhang, J. Liu et al., J. Phys.: Condens. Matter **24**, 115402 (2012).
14. N. Noginova, R. Bah, D. Bitok et al, J. Phys.: Condens. Matter **17**, 1259 (2005).