

# ЭПР $\text{GdMnO}_3$ : монокристалла и тонкой пленки на подложке $\text{LaAlO}_3$

И. В. Яцык, Д. В. Мамедов<sup>+</sup>, И. И. Фазлижанов, Т. П. Гаврилова, Р. М. Еремина<sup>1)</sup>, Н. В. Андреев\*, В. И. Чичков\*, Я. М. Муковский\*, Х.-А. Круг фон Нидда<sup>×</sup>, А. Лоидл<sup>×</sup>

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

<sup>+</sup> Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008 Казань, Россия

\* Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, 119049 Москва, Россия

<sup>×</sup> Experimentalphysik V, Universitat Augsburg, 86135 Augsburg, Germany

Поступила в редакцию 19 июля 2012 г.

После переработки 16 августа 2012 г.

Проведены измерения спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) монокристалла  $\text{GdMnO}_3$  и тонкой пленки  $\text{GdMnO}_3/\text{LaAlO}_3$  в  $X$ - и  $Q$ -диапазонах в температурном интервале от 4.2 до 300 К. Установлено, что спектр ЭПР монокристалла  $\text{GdMnO}_3$  состоит из одной широкой обменно-суженной линии. Необычные магнитные свойства наблюдаются на границе между тонкой пленкой  $\text{GdMnO}_3$  и подложкой  $\text{LaAlO}_3$ , где разрешается тонкая структура спектра ЭПР иона  $\text{Gd}^{3+}$ . Определены параметры тонкой структуры иона  $\text{Gd}^{3+}$  в пленке  $\text{GdMnO}_3$ , напыленной на  $\text{LaAlO}_3$ .

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

При переходе из монокристаллического в тонкопленочное состояние свойства вещества могут меняться. На границе двух веществ могут наблюдаться неожиданные для данных соединений физические свойства. Например, на границе двух диэлектриков  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  при температуре 0.1 К наблюдается переход в сверхпроводящее состояние [1]. Обзор, в котором собраны результаты исследований и проведено сравнение магнитных и транспортных свойств различных мультиферроиков в монокристаллическом состоянии и в виде тонких пленок, опубликован в [2].

Основной целью данной работы было исследование магнитных свойств  $\text{GdMnO}_3$  на подложке  $\text{LaAlO}_3$  методом электронного парамагнитного резонанса и сравнение их с особенностями, наблюдающимися в

спектре ЭПР монокристалла  $\text{GdMnO}_3$  и иона  $\text{Gd}^{3+}$ , допированного в  $\text{LaAlO}_3$ .

Исследуемые в данной работе эпитаксиальные тонкие пленки манганита гадолиния  $\text{GdMnO}_3$  на монокристаллических подложках алюмината лантана (001)  $\text{LaAlO}_3$  получены методом высокочастотного магнетронного распыления. Монокристалл  $\text{LaAlO}_3$  (001) имеет слегка искаженную структуру перовскита с  $a = 3.780 \text{ \AA}$  [3]. Угол между ребрами ромбической единичной ячейки составляет  $60.13^\circ$  при комнатной температуре. При 500 К он уменьшается до  $60.0^\circ$ . Ионы алюминия окружены ионами кислорода, образующими октаэдр с небольшими тригональными искажениями вдоль оси [111] [4]. Выбор  $\text{LaAlO}_3$  в качестве подложки связан с тем, что ранее в работе [4] были проведены исследования поперечного среза пленки  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{LaAlO}_3$  методом электронной спектроскопии, которые указывали на отсутствие в области межфазной границы кристаллических вторичных фаз и дислокаций несоответствия и на то, что пленка вырастает квазикогерентно на поверхности подложки. Анализ исследуемых образцов методом обратного резерфордовского рассеяния показал, что толщина полученных пленок составляла  $\sim 100 \text{ нм}$ , а химический состав соответствовал заявленной стехиометрии. В результате рентгенографического анализа структуры и фазового состава полученных пленок установлено, что все образцы являются однофазными, однако в зависимости от температуры во время напыления они имеют один или не-

<sup>1)</sup> e-mail: REremina@yandex.ru

сколько типов ориентации относительно подложки. В температурной зависимости магнитной восприимчивости пленок имеются особенности [5], свидетельствующие о магнитных фазовых переходах в  $\text{GdMnO}_3$ , которые ранее обнаружены у объемных монокристаллических образцов [6].

Измерения спектров ЭПР проводились в  $X$ - и  $Q$ -диапазонах на спектрометре EleXsys E500 фирмы Брукер, оборудованном проточными азотным и гелиевыми криостатами, а также на спектрометре фирмы Вариан в температурной области от 4 до 300 К.

В тонкой пленке  $\text{GdMnO}_3/\text{LaAlO}_3$  наблюдалась группа линий с сильной угловой анизотропией. Вид спектра ЭПР в  $\text{GdMnO}_3/\text{LaAlO}_3$  при комнатной температуре в  $X$ -диапазоне представлен на рис. 1 (кривая 1). Угловые зависимости положений линий в

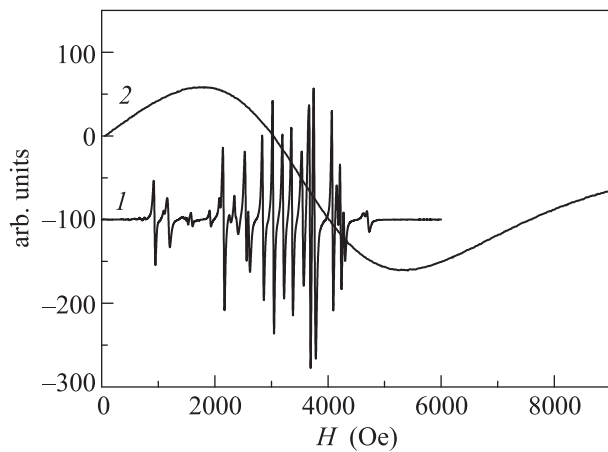


Рис. 1. Вид спектра ЭПР в  $\text{GdMnO}_3$  в  $X$ -диапазоне: 1 – тонкая пленка, 2 – монокристалл;  $T = 300$  К

спектре ЭПР  $\text{GdMnO}_3/\text{LaAlO}_3$  при комнатной температуре и внешнем магнитном поле, направленном перпендикулярно оси  $[001]$  тонкой пленки, в  $X$ - и  $Q$ -диапазонах приведены на рис. 2. Мы предполагаем, что наблюдаемая группа линий относится к парамагнитным центрам иона  $\text{Gd}^{3+}$ .

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

$$H_{cr} = \frac{1}{3} \sum_m (b_2^m O_2^m + c_2^m \Omega_2^m) +$$

$$+ \frac{1}{60} \sum_m (b_4^m O_4^m + c_4^m \Omega_4^m) + \\ + \frac{1}{1260} \sum_m (b_6^m O_6^m + c_6^m \Omega_6^m), \quad (1)$$

где  $b_n^m, c_n^m$  – параметры тонкой структуры,  $O_n^m, \Omega_n^m$  – спиновые операторы Стивенса.

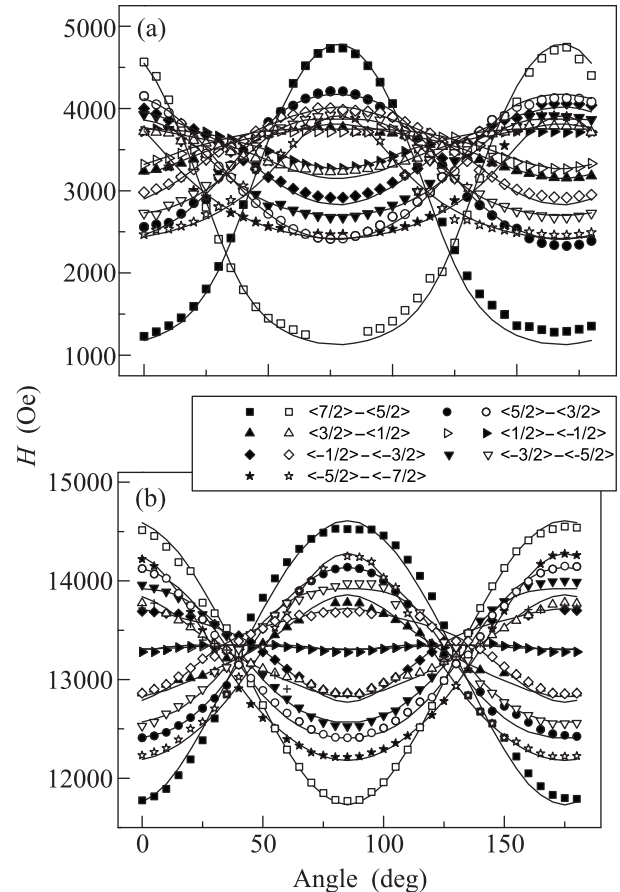


Рис. 2. Угловые зависимости положений линий ЭПР в тонкой пленке  $\text{GdMnO}_3/\text{LaAlO}_3$  в  $X$  (a) и  $Q$  (b) диапазоне. Закрытые символы – экспериментальные значения резонансных магнитных полей первого парамагнитного центра, открытые – второго, сплошные линии – теоретический расчет (разрешенные переходы). Символы на вставке – переходы между подуровнями тонкой структуры: закрытые – первый, открытые – второй парамагнитные центры

Параметры тонкой структуры парамагнитного центра иона гадолиния триклинной симметрии, полученные из анализа угловой зависимости резонансных значений магнитного поля ЭПР при комнатной температуре в  $X$ - и  $Q$ -диапазонах, совпадают и составляют в единицах  $10^{-4} \text{ см}^{-1}$ :  $b_2^0 = 192 \pm 1$ ,  $b_2^2 = 62 \pm 1$ ,  $c_2^2 = -179 \pm 1$ ,  $b_4^0 = -4 \pm 1$ ,  $b_4^2 = -4 \pm 1$ ,  $b_4^4 = 8 \pm 1$ ,  $b_6^0 = 5.6 \pm 0.5$ ,  $b_6^6 = 7 \pm 0.5$ ,  $g_y = 1.995$ ,  $g_z = 1.965$ . Уг-

ровые зависимости положений линий магнитного резонанса в спектре ЭПР  $Gd^{3+}$ , рассчитанные по этим параметрам, показаны на рис. 2 сплошными линиями. При этом учитывалось, что имеется два вида парамагнитных центров, оси которых развернуты друг относительно друга на  $90^\circ$  в плоскости  $(ab)$ , а также третий парамагнитный центр, развернутый примерно на  $85^\circ$  относительно первого. Во избежание сильного наложения линий и экспериментальных точек в угловой зависимости  $X$ - и  $Q$ -диапазонов теоретический расчет и экспериментальные значения для третьего центра не приведены. Наличие трех парамагнитных центров в спектре ЭПР тонкой пленки  $GdMnO_3$  на подложке  $LaAlO_3$  мы связываем с возможным двойникованием подложки, наблюдавшимся также в [9]. Оценить количество спинов ионов гадолиния, дающих вклад в спектр ЭПР, не удалось, так как наблюдалась немоноотонная зависимость интенсивности линий от мощности СВЧ.

Полученные нами параметры спинового гамильтониана для иона гадолиния в  $GdMnO_3/LaAlO_3$  совпадают по порядку величины со значениями, полученными при описании угловой зависимости резонансных значений магнитного поля в спектре ЭПР примесного иона гадолиния в монокристалле  $LaAlO_3$  [10], где при  $T = 293$  К были найдены следующие параметры спинового гамильтониана для парамагнитного центра тригональной симметрии:  $g_{||} = 1.9908$ ,  $g_{\perp} = 1.986$ ,  $b_2^0 = 371.2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $b_4^0 = 6.17 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $b_6^0 = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $b_6^6 = 7.6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ .

В спектре ЭПР  $GdMnO_3/LaAlO_3$  также наблюдаются линии, относящиеся к запрещенным переходам. Наблюдение в спектре ЭПР линий, относящихся к запрещенным переходам, возможно при низкой симметрии парамагнитного центра [11]. Данная ситуация и реализуется для иона гадолиния в тонкой пленке  $GdMnO_3$ , поскольку для описания угловой зависимости положений линий магнитного резонанса нами использовался спиновый гамильтониан для парамагнитного центра триклинной симметрии, что соответствует локальной симметрии иона гадолиния в  $GdMnO_3$ .

Температурная зависимость положений линий в спектре ЭПР тонкой пленки  $GdMnO_3/LaAlO_3$  приведена на рис. 3. В температурном интервале от 250 до 50 К резонансные значения магнитных полей меняются. Это изменение соответствует поведению спектров примесного иона  $Gd^{3+}$  в  $LaAlO_3$  [10]. Здесь ниже температуры перехода в кубическую фазу, которая составляет 720 К, наблюдалось изменение параметров спинового гамильтониана во всем температурном интервале от 300 до 4.2 К. Так, было уста-

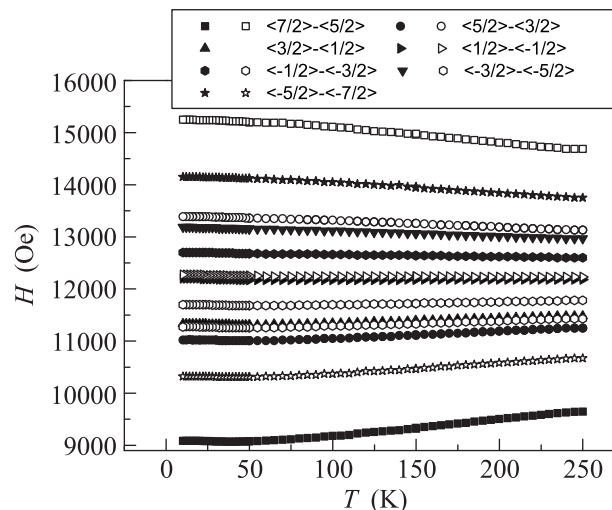


Рис. 3. Температурные зависимости положений линий ЭПР в тонкой пленке  $GdMnO_3/LaAlO_3$  в  $Q$ -диапазоне. Символы соответствуют рис. 2

новлено, что величина  $b_2^0 = 67 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  при 690 К и увеличивается до  $490 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  при понижении температуры до 20 К. В тонкой пленке  $GdMnO_3/LaAlO_3$  изменение параметров спинового гамильтониана наблюдается только до 50 К. Ниже резонансные значения магнитного поля остаются постоянными. Необходимо отметить, что ниже 40 К в монокристалле  $GdMnO_3$  [6] наблюдается магнитный фазовый переход, который, вероятно, и влияет на температурное поведение спектров иона  $Gd^{3+}$  в тонкой пленке  $GdMnO_3/LaAlO_3$ .

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 широкой обменно-суженной линии лоренцевой формы при всех ориентациях магнитного поля по отношению к кристаллографическим осям. На рис. 1 (кривая 2) представлен вид спектра ЭПР монокристалла  $GdMnO_3$  при температуре  $T = 300$  К. Наблюдаемая лоренцева форма линии описывается с учетом вклада дисперсии с параметром  $|\alpha| \ll 0$ . Так как ширина линии ЭПР в данном соединении порядка величины резонансного поля  $H_{res}$ , необходимо учесть циркулярную компоненту возбуждающего линейно поляризованного микроволнового поля и, следовательно, включить резонанс с противоположным магнитным полем  $-H_{res}$  [7]. Угловая зависимость ширины линии ЭПР в монокристалле  $GdMnO_3$  при комнатной температуре приведена на рис. 4а. Нами проведено сравнение интегральных интенсивностей сигналов ЭПР образцов  $GdMnO_3$  и эталона  $BaMnF_4$  при комнатной

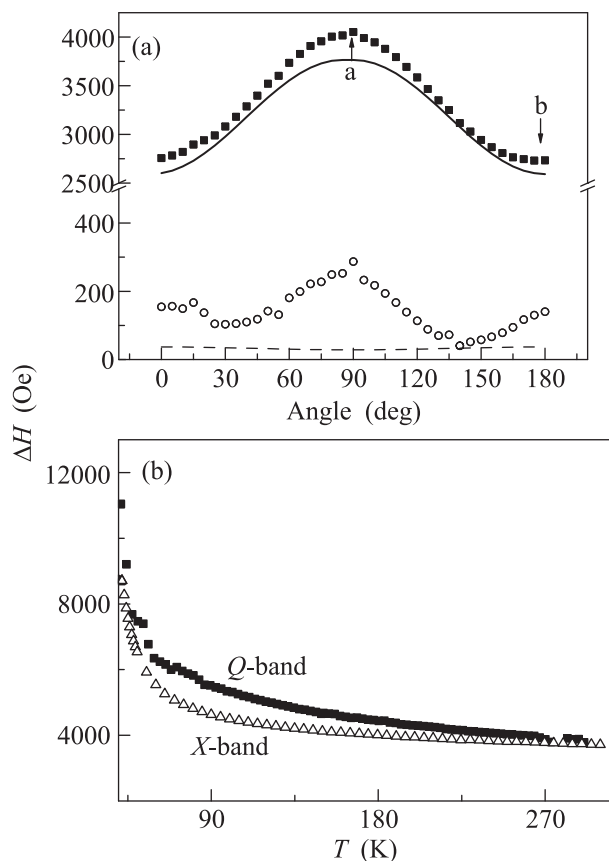


Рис. 4. (а) – Квадраты – угловая зависимость ширины линии ЭПР в монокристалле  $\text{GdMnO}_3$  в плоскости (ab) при комнатной температуре. Сплошная линия – умноженная на два ширина линии ЭПР в  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$ , рассчитанная в [14]. Кружки – разность между экспериментальными значениями ширины линии ЭПР в плоскости (ab) и теоретической оценкой вклада в ширину линии ЭПР от ионов марганца. Штриховая линия – вклад от тонкой структуры ионов гадолиния. (б) – Температурные зависимости ширины линии ЭПР монокристалла  $\text{GdMnO}_3$  в X- и Q-диапазонах

температуре. Полученное из эксперимента отношение интегральных интенсивностей линий ЭПР двух образцов совпадает с теоретической оценкой, проведенной при условии, что в спектр ЭПР  $\text{GdMnO}_3$  дают вклад практически все ионы марганца  $\text{Mn}^{3+}$  со спином  $S = 2$  и ионы гадолиния  $\text{Gd}^{3+}$  со спином  $S = 7/2$ .

На рис. 4а представлена угловая зависимость ширины линии ЭПР в плоскости (ab) монокристалла  $\text{GdMnO}_3$  для случая, когда магнитное поле вращается перпендикулярно оси с кристалла. Угловая зависимость ширины обменно-суженной линии ЭПР в высокотемпературном приближении аппроксимировалась выражением  $\Delta H \approx \frac{\hbar}{g\mu_B} \frac{M_2}{\omega_{ex}}$ , где  $M_2$  – второй момент линии, а  $\omega_{ex} \approx J/\hbar$  – обменная частота. Гамильтони-

ан взаимодействия для спинов ионов марганца имеет вид

$$H(\text{Mn}) = \sum J_{ij} (\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j) + \sum \mathbf{G}_{ij} [\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j] + H_{cr}, \quad (2)$$

где первый член представляет гейзенберговский обмен между спинами ионов марганца, второй описывает анизотропное взаимодействие Дзялошинского–Мории также между спинами ионов марганца ( $G_{ij}$  – константа Дзялошинского–Мории),  $H_{cr}$  – спиновый гамильтониан кристаллического поля. Величины изотропного обменного взаимодействия между ионами марганца для соединений  $\text{RMnO}_3$  в плоскости (ac) монокристаллов и между плоскостями не одинаковы. Для  $\text{GdMnO}_3$  эти величины составляют  $J_{ac} = 0.8$  мЭВ и  $J_b = 1.25$  мЭВ соответственно [12], а для  $\text{LaMnO}_3$  – 1.2 и 2.5 мЭВ. При этом параметры кристаллического поля для иона марганца примерно одинаковы для обоих соединений [13]. Предполагая, что  $J \sim \sqrt{4J_{ac}^2 + 2J_b^2}$ , и используя значения обменных взаимодействий сначала для манганита лантана, потом для манганита гадолиния, получаем, что усредненное обменное взаимодействие, а следовательно, и обменная частота в  $\text{GdMnO}_3$  примерно в два раза меньше, чем в  $\text{LaMnO}_3$ . Соответственно, вклад в ширину линии ЭПР анизотропных обменных взаимодействий между спинами ионов марганца и его кристаллического поля в  $\text{GdMnO}_3$  увеличивается примерно в два раза по сравнению с  $\text{LaMnO}_3$ . Рассчитанные в [14] вклады кристаллического поля и взаимодействия Дзялошинского–Мории в ширину линии ЭПР, умноженные на два, приведены на рис. 4а сплошной линией.

На рис. 4а разность между шириной линии ЭПР для  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$ , умноженной на два, и ее шириной, измеренной в плоскости (ab) для  $\text{GdMnO}_3$  показана кружками. Вклад в ширину линии ЭПР монокристалла  $\text{GdMnO}_3$  также дают кристаллическое поле иона гадолиния и диполь-дипольные взаимодействия между ионами марганца и гадолиния. Мы рассчитали вклад кристаллического поля иона гадолиния в ширину линии ЭПР, используя параметры тонкой структуры, полученные для иона  $\text{Gd}^{3+}$  в тонкой пленке. Этот вклад входит аддитивно во второй момент, так как коммутирует со слагаемыми в гамильтониане (2), относящимися к иону марганца. Он рассчитан по формулам, приведенным в [13], и показан на рис. 3 штриховой линией. Кроме того, вклад в ширину линии в  $\text{GdMnO}_3$  дают диполь-дипольные взаимодействия между ионами марганца и гадолиния. По расчетам после учета эффекта обменного сужения они составляют примерно 60 Э, что совпадает с полученными из эксперимента значениями,

показанными на рис. 4а кружками. Спины ионов гадолиния упорядочиваются при 6 К [6]. С помощью этого значения величина изотропного обменного взаимодействия между ионами гадолиния может быть оценена из соотношения  $T_N/S(S+1)$ . Она равна примерно 0.4 К. Так как ион гадолиния находится в  $S$ -состоянии, анизотропные обменные взаимодействия для него не учитывались.

Температурная зависимость ширины линии спектра ЭПР монокристалла  $GdMnO_3$  приведена на рис. 4б. В области выше 40 К ширина линии ЭПР монотонно убывает с ростом температуры. Так как в  $X$ -диапазоне ширина линии ЭПР сравнима с резонансным значением магнитного поля, говорить об абсолютной величине ширины линии магнитного резонанса ниже 40 К достаточно сложно. Поэтому нами рассматривается ширина линии ЭПР только в парамагнитной области. Ширина линии ЭПР в  $X$ -диапазоне меньше, чем в  $Q$ -диапазоне. При этом разность ширины линий ЭПР  $X$ - и  $Q$ -диапазонов зависит от температуры и уменьшается с ее ростом. При температуре 300 К ширина линии ЭПР в  $GdMnO_3$  практически не зависит от диапазона измерений. Возможно, данное поведение связано с динамическими эффектами в  $GdMnO_3$ , например с влиянием магнитного поля, резонансное значение которого составляет 3400 Э в  $X$ -диапазоне и 12300 Э в  $Q$ -диапазоне. Положение линии ЭПР в монокристалле  $GdMnO_3$  практически не зависит от температуры в области выше 40 К. Эффективный  $g$ -фактор примерно равен 1.92.

Итак, методом электронного парамагнитного резонанса нами были исследованы монокристаллические образцы, а также тонкие пленки  $GdMnO_3$  толщиной 100 нм на подложке  $LaAlO_3$  в  $X$ - и  $Q$ -диапазонах в широком температурном интервале. В спектре ЭПР тонкой пленки наблюдается хорошо разрешенная тонкая структура иона  $Gd^{3+}$ , тогда как в спектре монокристалла регистрируется одна обменно-суженная линия. Проведены измерения угловых, частотных и температурных зависимостей резонансных значений магнитного поля группы линий, наблюдающихся в

спектре ЭПР тонкой пленки  $GdMnO_3/LaAlO_3$ . Определены параметры спинового гамильтониана триклинной симметрии парамагнитного центра иона  $Gd^{3+}$  в  $GdMnO_3/LaAlO_3$ , что соответствует локальной симметрии иона гадолиния в  $GdMnO_3$ . Мы предполагаем, что основной вклад в спектры ЭПР тонкой пленки дают ионы гадолиния, расположенные на границе тонкая пленка/подложка.

Работа группы по росту монокристаллов и пленок выполнена при поддержке гранта РФФИ #12-02-00717. Работа поддержана Министерством образования и науки РФ (госконтракт #16.552.11.7008).

1. L. Li, C. Richter, J. Mannhart, and R. C. Ashoori, *Nature Phys.* **7**, 762 (2011).
2. W. Prellier, M. P. Singh, and P. Murugavel, *J. Phys.: Condens. Matter* **17** R803 (2005).
3. Т. А. Иванова, В. Е. Петрошень, Н. В. Чежина и др., *ФТТ* **44**(8), 1407 (2002).
4. Ю. А. Бойков, Т. Лильенфорс, Е. Оллсон и др., *ФТТ* **53**(10), 2058 (2011).
5. Н. В. Андреев, Т. А. Свиридова, Н. Ю. Табачкова и др., *Изв. вузов. Материалы электронной техники* **1**, 63 (2011).
6. J. Hemberger, S. Lobina, H.-A. Krug von Nidda et al., *Phys. Rev. B* **70**, 024414 (2004).
7. J. P. Joshi and S. V. Bhat, *J. Magn. Reson.* **168**, 284 (2004).
8. С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп*, М.: Наука, 1972.
9. A. Geddo Lehmann, C. Sanna, N. Lampis et al., *Eur. Phys. J.* **55**, 337 (2007).
10. W. Low and Z. Zusman, *Phys. Rev.* **130**, 144 (1963).
11. А. Д. Горлов, А. П. Потапов, *ФТТ* **24**(1), 258 (1982).
12. M. Mochizuki and N. Furukawa, *Phys. Rev. B* **80**, 134416 (2009).
13. И. В. Яцык, Р. М. Еремина, М. М. Шакирзянов и др., *Письма в ЖЭТФ* **87**(8), 517 (2008).
14. J. Deisenhofer, M. V. Eremin, D. V. Zakharov et al., *Phys. Rev. B* **65**, 104440 (2002).