

Осцилляции в спектре ЭПР интерфейсов мультиферроик/ферроэлектрик $GdMnO_3/SrTiO_3$ и $YbMnO_3/SrTiO_3$

Р.М. Еремина^{1,2}, Т.П. Гаврилова^{1,2}, И.И. Фазлижанов^{1,2}, И.В. Яцык^{1,2}, Д.В. Мамедов¹,
А.А. Суханов¹, В.И. Чичков³, Н.В. Андреев³, Х.-А. Круг фон Нидда⁴, А. Лойдл⁴

¹Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского РАН
Сибирский тракт, 10/7, г. Казань, 420029, Россия

²Казанский (Приволжский) федеральный университет, Институт физики
ул. Кремлевская, 16а, г. Казань, 420008, Россия

³Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
Ленинский пр., 4, г. Москва, 119049, Россия

⁴EP V, Center for Electronic Correlations and Magnetism, Augsburg University
Universitätsstr., 2, Augsburg D-86135, Germany
E-mail: REremina@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 18 августа 2014 г., опубликована онлайн 24 ноября 2014 г.

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) изучены тонкие пленки манганитов итербия $YbMnO_3$ и гадолиния $GdMnO_3$ толщиной 100 нм, нанесенные на подложку из виртуального сегнетоэлектрика $SrTiO_3$ ($GdMnO_3/SrTiO_3$ и $YbMnO_3/SrTiO_3$). Наиболее интересные результаты получены в температурном интервале 40–100 К для $GdMnO_3/SrTiO_3$ и 40–150 К для $YbMnO_3/SrTiO_3$. В данных температурных интервалах помимо обменно-суженной линии от всего материала пленки в спектре ЭПР наблюдались осцилляции поглощаемой мощности, при этом амплитуда осцилляций зависела как от температуры, так и от величины внешнего магнитного поля.

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЕПР) вивчено тонкі плівки манганітів ітербію $YbMnO_3$ та гадолінію $GdMnO_3$, товщиною 100 нм нанесені у вигляді тонкої плівки на підкладку з віртуального сегнетоелектрика $SrTiO_3$ ($GdMnO_3/SrTiO_3$ та $YbMnO_3/SrTiO_3$). Найбільш цікаві результати одержано в температурному інтервалі 40–100 К для $GdMnO_3/SrTiO_3$ та 40–150 К для $YbMnO_3/SrTiO_3$. У даних температурних інтервалах крім обмінно-звуженої лінії від усього матеріалу плівки в спектрі ЕПР спостерігалися осциляції поглинаємої потужності, при цьому амплітуда осциляцій залежала як від температури, так і від величини зовнішнього магнітного поля.

PACS: 75.30.Gw Магнитная анизотропия;
75.50.Dd Неметаллические ферромагнитные материалы;
75.70.Cn Магнитные свойства интерфейсов (мультислои, сверхрешетки, гетероструктуры);
76.30.Da Электронный парамагнитный резонанс. Ионы и примеси: общее;
77.55.Nv Пленки мультиферроик/магнитоэлектрик.

Ключевые слова: электронный парамагнитный резонанс, тонкие пленки, мультиферроик, сегнетоэлектрик.

Введение

Интерес к изучению физических свойств двухслойных гетероструктур в виде тонких пленок мультиферроиков, нанесенных на диэлектрические подложки, обусловлен их необычными физическими свойствами и возможностью практического применения. Что каса-

ется необычных свойств, известно, что на границе раздела двух диэлектриков — тонкой пленки $SrTiO_3$ на подложке $LaAlO_3$ — наблюдался переход в сверхпроводящее состояние [1]. Что касается практического использования, исследования сегнетоэлектрических материалов для возможного применения в технике СВЧ ведутся довольно давно. Однако использовать материал

с большой диэлектрической проницаемостью, сильно зависящей от температуры, довольно сложно. Поэтому в качестве приборов СВЧ предлагают использовать сегнетоэлектрическую тонкую пленку, нанесенную на диэлектрическую подложку [2]. Имея в виду сказанное выше, в качестве объекта изучения данной статьи выбраны тонкие пленки мультиферроиков $GdMnO_3$ и $YbMnO_3$, нанесенные на виртуальный сегнетоэлектрик $SrTiO_3$.

Экспериментальные результаты

Эпитаксиальные тонкие пленки манганита гадолиния $GdMnO_3$ и манганита иттербия $YbMnO_3$ на монокристаллических подложках титаната стронция $SrTiO_3$ получены методом высокочастотного магнетронного распыления. Анализ исследуемых образцов методом обратного резерфордского рассеяния показал, что толщина полученных пленок составляла ~ 100 нм, а химический состав соответствовал заявленной стехиометрии. В результате рентгенографического анализа структуры и фазового состава полученных пленок установлено, что все образцы являются однофазными. Толщина подложки составляла $\sim 0,6$ мм (рис. 1).

Измерения спектров ЭПР проводили в X-диапазоне на спектрометре ELEXSYS E500 фирмы Брукер, оборудованном проточными азотным и гелиевым криостатами, а также на спектрометре фирмы Вариан в температурной области от 4 до 400 К. Образец помещали в кварцевую пробирку, закрепляли расплавленным парафином так, чтобы постоянное магнитное поле было параллельно плоскости интерфейса пленка/подложка. Образец помещали в пучность СВЧ поля резонатора, точность измерения температуры составляла 1 К.

В спектре ЭПР образца $GdMnO_3/SrTiO_3$ при комнатной температуре наблюдалась группа линий, являющаяся тонкой структурой парамагнитного центра гадолиния, поведение которой детально описано в работе [3]. В температурном интервале 40–150 К и 40–100 К при изучении тонкой пленки $YbMnO_3/SrTiO_3$ и $GdMnO_3/SrTiO_3$ соответственно на экране осциллографа в режиме «tune» наблюдались две кривые поглощения, а при некоторых температурах — три кривые поглощения, которые сменяют друг друга во времени. Вид кривых поглощения на экране осциллографа при температуре 45 К представлен на рис. 2 для $YbMnO_3/SrTiO_3$. Резонансные значения частоты дополнительных кривых поглощения были измерены на спектрометре Брукер ELEXSYS в темпе-

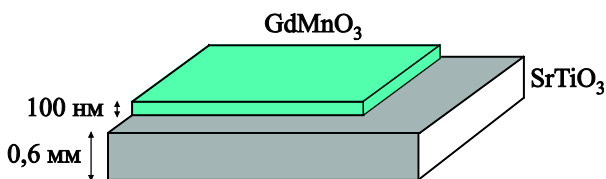


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Схематический вид гетероструктуры $GdMnO_3/SrTiO_3$.

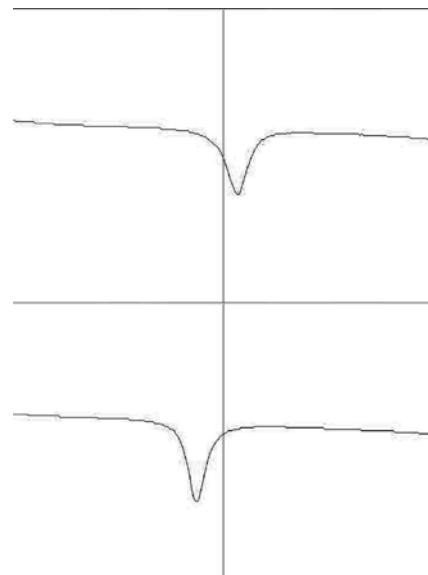


Рис. 2. Вид кривых поглощения $YbMnO_3/SrTiO_3$ на экране осциллографа спектрометра Bruker ELEXSYS с разностью во времени около 1 с при температуре 45 К. Центральная линия настроена на частоту 9,39 ГГц.

ратурном диапазоне 80–160 К и приведены на рис. 3; точность измерения температуры составила 0,2 К. Как видно на рис. 3, при изменении температуры на 1 К частота дополнительного пика изменяется на 60 МГц.

На рис. 4 приведен вид спектра магнитного резонанса тонкой пленки $YbMnO_3/SrTiO_3$ при нескольких температурах, где наблюдались осцилляции поглощаемой СВЧ мощности при увеличении магнитного поля. Как видно на рисунке, амплитуда осцилляций зависит от магнитного поля. На рис. 5 приведена зависимость осцилляций от величины магнитного поля. Данная зависимость хорошо аппроксимируется выражением: $C \cdot \exp(-\Delta/H)$, где $\Delta = 2000$ Э, а H — величина магнит-

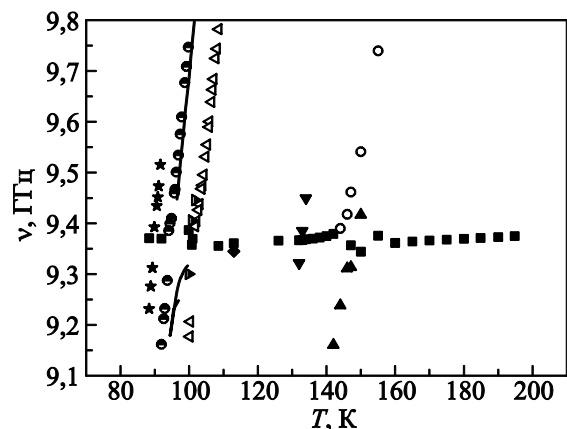


Рис. 3. Температурные зависимости частоты поглощения резонатора, в который помещена тонкая пленка $YbMnO_3/SrTiO_3$. (■) — резонансная частота резонатора, остальные символы — частоты поглощения образца. Сплошная линия — частота колебаний в $SrTiO_3$ после механического удаления тонкой пленки.

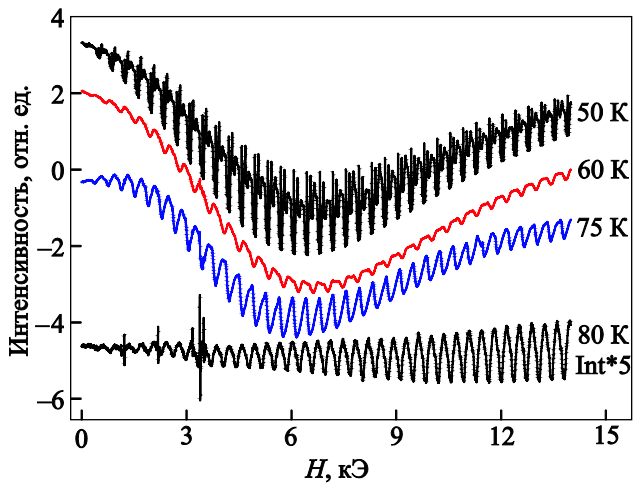


Рис. 4. (Онлайн в цвете) Вид спектра магнитного резонанса тонкой пленки $GdMnO_3/SrTiO_3$ при различных температурах.

ного поля. Осцилляции наблюдаются на фоне широкой линии порядка 8000 Э от пленки $GdMnO_3$ (см. рис. 6), при температуре 78 К происходит резкое уменьшение ширины линии магнитного резонанса до 1000 Э, что свидетельствует о магнитном фазовом переходе, наблюдающимся в монокристаллическом $GdMnO_3$ при температуре порядка 40 К.

Обсуждение

Вид осцилляций в спектре магнитного резонанса подобен кривым размерного резонанса, наблюдавшегося в тонких металлических пластинках (эффект Гантмахера) [4]. Подобная картина может наблюдаться от двумерного газа на интерфейсе двух диэлектриков (о чем сообщалось в работах [5,6]), который можно представить в виде тонкой металлической пластины. Однако толщина интерфейса составляет несколько периодов решетки, что недостаточно для возбуждения размерного резонанса.

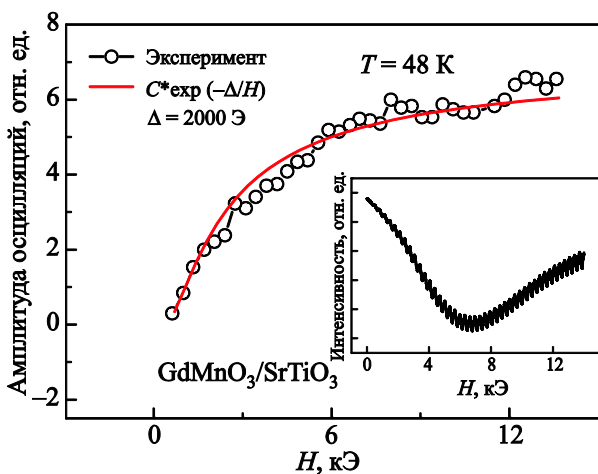


Рис. 5. (Онлайн в цвете) Зависимость амплитуды осцилляций от величины магнитного поля. На вставке представлен вид спектра магнитного резонанса в тонкой пленке $GdMnO_3/SrTiO_3$ при температуре 48 К.

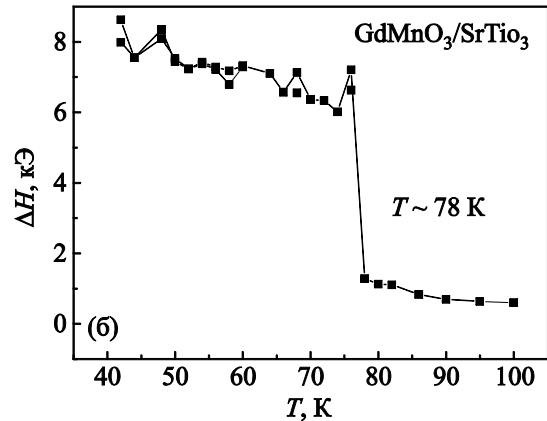
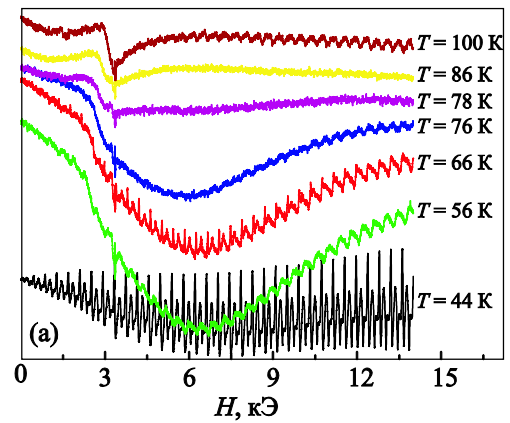


Рис. 6. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости вида спектра магнитного резонанса в X-диапазоне (а); температурная зависимость ширины линии магнитного резонанса тонкой пленки $GdMnO_3/SrTiO_3$ (б).

Как видно на рис. 2, на осциллограмме зоны генерации СВЧ генератора в довольно широком интервале температур наблюдаются два пика поглощения в образце тонкая пленка мультиферроика на подложке $SrTiO_3$. Один (условно назовем первый) обусловлен поглощением СВЧ энергии нагруженным резонатором. Второй, вероятно, возникает при возбуждении колебаний объемного акустического резонатора (ОАР) в образце $GdMnO_3/SrTiO_3$ или $YbMnO_3/SrTiO_3$.

Таким образом, механизм возникновения осцилляций уровня СВЧ в резонаторе и наблюдение их в спектре магнитного резонанса, возможно, связаны с работой системы автоматической подстройки частоты (АПЧ) с устройством ПИД (proportional integral differential) регулирования температуры. Как показано на рис. 3, резонансная частота второго пика изменяется примерно на 60 МГц при изменении температуры в пределах 1 К (установленное значение параметра ПИД регулятора температуры на спектрометре Брукер ELEXSYS составляло 1 К при проведении экспериментов, изображенных на рис. 4, 5, 6). При определенном соотношении между параметрами ПИД регулирования температура флуктуирует вокруг установленного значения. Флуктуации температуры будут носить перио-

дический характер, что, в свою очередь, приведет к периодическому изменению частоты в образцах $\text{GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ и $\text{YbMnO}_3/\text{SrTiO}_3$. Вследствие этого система автоподстройки частоты может «захватывать» равновероятно и первый пик, и второй (при их близком расположении по частоте, достаточном для перекрытия модуляцией частоты системы АПЧ). При этом, когда «второй пик» периодически выходит за пределы, обусловленные модуляцией частоты АПЧ, система «захватывает» «первый пик», что при записи спектра ЭПР регистрируется как изменение уровня мощности СВЧ, поглощаемой резонатором, что приводит к возникновению осцилляций в спектре ЭПР исследуемых образцов.

Вероятно, столь сильное изменение с температурой резонансного значения частоты второго пика обусловлено диэлектрическими свойствами подложки SrTiO_3 . Низкотемпературные диэлектрические свойства кристаллов титаната стронция и бария привлекают внимание исследователей с середины 60-х годов прошлого века в основном благодаря тому, что они обладают сильно выраженной зависимостью диэлектрической константы от температуры и приложенного статического поля. В последние годы усилился интерес к этим образцам, поскольку их использование позволяет конструировать на их основе тонкопленочные СВЧ устройства на объемных акустических волнах — объемные акустические резонаторы (ОАР) [7].

Температурную зависимость диэлектрической проницаемости SrTiO_3 изучали в работе [8]. Авторами были обнаружены низкотемпературные аномалии диэлектрических потерь, которые они связали с формированием тонких сегнетоэлектрических кластеров или же с образованием областей с когерентной переориентацией дефектных состояний в квантовых параэлектриках. Диэлектрические свойства SrTiO_3 также сильно меняются при допировании. В работе Леманова и др. [9] проведены измерения диэлектрической релаксации SrTiO_3 , легированного ионами марганца. Установлено, что характер температурной зависимости константы диэлектрического поглощения зависит от частоты измерений (см. рис. 3–5 в [9]). Авторы провели измерения констант диэлектрического поглощения для легированных ионами марганца SrTiO_3 в частотном диапазоне от 10 Гц до 1 МГц. На рис. 3 работы [9] максимальное значение диэлектрической проницаемости составляет примерно $\epsilon'' = 450$ и $\epsilon' = 2500$ (100 кГц) для $\text{SrTiO}_3:0,02\text{Mn}^{2+}$. Подставляя данные значения в выражение $\lambda = \lambda_{SHF} / \sqrt{\epsilon}$, где $\epsilon = \sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2}$, получаем, что $\lambda \approx 0,6$ мм. Это значение сравнимо с толщиной подложки. Возможно, подложка SrTiO_3 , с нанесенной на нее тонкой пленкой мультиферроика GdMnO_3 или YbMnO_3 , служит генератором гиперзвука, т.е. упругой волны с частотой примерно 10^9 Гц. Генерация и прием гиперзвука основываются на использовании явлений пьезоэлектричества и магнитострикции.

Как уже отмечалось, об использовании SrTiO_3 и BaTiO_3 в качестве рабочего тела для техники СВЧ сообщалось довольно давно. SrTiO_3 — идеальный материал для изучения электрострикции благодаря его большому коэффициенту электрострикции и отсутствию пьезоэлектричества [2]. Авторами [10] предложена модель, объясняющая, как при помощи планарного конденсатора возбуждаются гиперзвуковые волны в сегнетоэлектрике посредством наведенного пьезоэффекта. При $T = 78$ К они наблюдали значительное усиление нелинейного отклика на бигармонический сигнал при частотах, близких к СВЧ.

Учитывая сказанное выше, очевидна необходимость исследования диэлектрических свойств структур $\text{GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ и $\text{YbMnO}_3/\text{SrTiO}_3$. Для измерения диэлектрической проницаемости тонкой пленки $\text{GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ нами был изготовлен плоский конденсатор, в котором изучаемый образец был диэлектриком между обкладками. Изготовленный конденсатор помещали в гелиевый проточный криостат, на частоте 100 кГц измеряли температурную зависимость емкости. Характер температурной зависимости меняется от направления изменения температуры (нагревается или охлаждается образец). Вид зависимостей приведен на рис. 7. Диэлектрическая проницаемость на частоте 100 кГц была рассчитана по формуле $\epsilon = CS/(\epsilon_0 d)$, где C — измеренная емкость, S — площадь пластин, d — толщина образца, а ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума. При понижении температуры (ниже 120 К) диэлектрическая проницаемость начинает возрастать и резко падает до минимального значения при 40 К. При повышении температуры выше 40 К диэлектрическая проницаемость возрастает, но абсолютные значения зависят от скорости изменения температуры. Подобное поведение $\epsilon(T)$ наблюдалось в работе [11], где изучали влияние нестехеометричного расположения ионов Sr и Ti на ферроэлектрические свойства керамики SrTiO_3 . Авторы исследовали зависимость

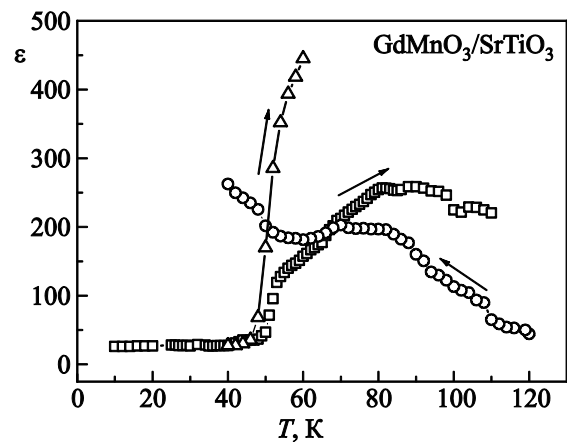


Рис. 7. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образца $\text{GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3$, (Δ) — нагревание образцов 10 К/мин, (\square) — нагревание 1 К/мин, (\circ) — охлаждение образцов.

пироэлектрического тока в керамике $SrTiO_3$ с соотношением $Sr/Ti = 0,96$. Вначале образец охлаждали до $T = 2$ К в электрическом поле ($E = 14$ кВ/см, с направлением напряженности электрического поля перпендикулярно плоскости образца, изготовленного в форме диска), а затем после процедуры короткого замыкания измеряли температурную зависимость пироэлектрического тока. Данные получены при трех различных скоростях нагревания (2, 4 и 6 К/мин). Пик кривой ток-температура не смещается вдоль оси T , но с увеличением скорости изменения температуры растет максимальное значение тока: $I_{\max}(2 \text{ К/мин}) = 2$ пА; $I_{\max}(6 \text{ К/мин}) = 5$ пА. При этом в нестехиометрическом образце $SrTiO_3$ поляризация увеличивается при понижении температуры ниже 10 К. Следовательно, на диэлектрические свойства оказывают влияние дефекты решетки и тепловые колебания атомов около положения равновесия. В работе [12] изучали последствия влияния квантовых флуктуаций на структурные фазовые переходы в соединениях $SrTiO_3$ и $BaTiO_3$. Для $SrTiO_3$ установили, что квантовые флуктуации полностью подавляют ферроэлектрические переходы и снижают температуру перехода в тетрагональную фазу от 130 до 110 К, в которой кислородные октаэдры поворачиваются в противоположные направления в соседних элементарных ячейках, что приводит к квантовой параэлектрической фазе при очень низких температурах. На формирование некоего квантового когерентного состояния [13] около 37 К указывает резкое уменьшение ширины линий тонкой структуры примесного иона Fe^{3+} при внешнем одноосном давлении.

Выводы

В широком температурном интервале проведены измерения спектров магнитного резонанса тонких пленок манганитов иттербия $YbMnO_3$ и гадолиния $GdMnO_3$, нанесенных на подложки из сегнетоэлектрического материала $SrTiO_3$. В температурном диапазоне 40–100 К для $GdMnO_3/SrTiO_3$ и 40–120 К для $YbMnO_3/SrTiO_3$ в спектре магнитного резонанса наблюдаются осцилляции линии поглощения СВЧ мощности, которые связаны с двумя или более резонансными значениями ширины линии поглощения в резонаторе. Одна линия поглощения обязана собственно резонатору, вторая обусловлена собственными резонансными свойствами образца.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 13-02-97120.

1. A. Ohtomo and H.Y. Hwang, *Nature* **427**, 423426 (2004).
2. *Сегнетоэлектрики в технике СВЧ*, О.Г. Вендик (ред.), Советское радио, Москва (1979).
3. Т.П. Гаврилова, Р.М. Еремина, И.В. Яцык, И.И. Фазлижанов, А.А. Родионов, Д.В. Мамедов, Н.В. Андреев, В.И. Чичков, Я.М. Муковский, *Письма ЖЭТФ* **98**, 434 (2013) [*JETP Lett.* **98**, 380 (2013)].

4. V.F. Gantmakher, *Progr. Low Temp. Phys.* **5**, 181 (1967).
5. M.P. Warusawithana, C. Richter, J.A. Mundy, P. Roy, J. Ludwig, S. Paetel, T. Heeg, A.A. Pawlicki, L.F. Kourkoutis, M. Zheng, M. Lee, B. Mulcahy, W. Zander, Y. Zhu, J. Schubert, J.N. Eckstein, D.A. Muller, C. Stephen Hellberg, J. Mannhart, and D.G. Schlom, *Nature Commun.* **4**, Article number: 2351 (2013).
6. H.J. Gardner, A. Kumar, L. Yu, P. Xiong, M.P. Warusawithana, L. Wang, O. Vafek, and D.G. Schlom, *Nature Phys.* **7**, 895 (2011).
7. И.Б. Вендик, *ФТТ* **51**, 1495 (2009).
8. R. Viana, P. Lunkenheimer, J. Hemberger, R. Bohmer, and A. Loidl, *Phys. Rev. B* **50**, 601 (1994).
9. В.В. Леманов, Е.П. Смирнов, А.В. Сотников, М. Weihnacht, *ФТТ* **46**, 1402 (2004).
10. О.Г. Вендик, Л.Т. Тер-Мартirosян, *ЖТФ* **69**, вып. 8, 93 (1999).
11. Y.Y. Guo, M.H. Liu, D.P. Yu, and J.-M. Liu, *Phys. Rev. B* **85**, 104108 (2012).
12. W. Zhong and David Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **53**, 5047 (1996)
13. K.A. Müller, W. Berlinger, and E. Tosatti, *Z. Physik B* **84**, 277 (1991).

Oscillations in the ESR spectrum of the multi-ferroic/ferroelectric interfaces for $GdMnO_3/SrTiO_3$ and $YbMnO_3/SrTiO_3$

R.M. Eremina, T.P. Gavrilova, I.I. Fazlizhanov, I.V. Yatsyk, D.V. Mamedov, A.A. Sukhanov, V.I. Chichkov, N.V. Andreev, H.-A. Krug von Nidda, and A. Loidl

The thin films (~100 nm) of $GdMnO_3$ and $YbMnO_3$ manganites deposited onto ferroelectric material $SrTiO_3$ ($GdMnO_3/SrTiO_3$ and $YbMnO_3/SrTiO_3$) were investigated by using the electron spin resonance (ESR) method. The most interesting results were observed at temperatures ranges 40–100 K and 40–120 K for $GdMnO_3/SrTiO_3$ and $YbMnO_3/SrTiO_3$, respectively. In these temperature ranges the ESR spectra displayed absorption power oscillations apart from the exchange-narrowed line from bulk $GdMnO_3$ or $YbMnO_3$. The oscillation intensity depends on temperature and external magnetic field.

PACS 75.30.Gw Magnetic anisotropy;
75.50.Dd Nonmetallic ferromagnetic materials;
75.70.Cn Magnetic properties of interfaces (multilayers, superlattices, heterostructures);
76.30.Da Electron paramagnetic resonance and relaxation. Ions and impurities: general;
77.55.Nv Multiferroic/magnetoelectric films.

Keywords: electron spin resonance, thin films, multi-ferroic, ferroelectric.