

КАЗАНСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. Е.К. ЗАВОЙСКОГО
ОСП ФИЦ КазНЦ РАН

На правах рукописи

Мамедов Джавид Вахид оглы

**МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЁНОК
МУЛЬТИФЕРРОИКОВ**

Специальность 01.04.07 –
«Физика конденсированного состояния»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Ерёмина Рушана Михайловна

Казань – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
1.1. Мультиферроики	12
1.2. Мультиферроизм в перовскитных и родственных структурах	17
1.3. Гетероструктурные мультиферроики	18
1.3.1. Однофазные тонкоплёночные мультиферроики	19
1.3.2. Мультиферроики с горизонтальными и вертикальными гетероструктурами ..	20
1.3.3. Перспективы практического применения тонкоплёночных мультиферроиков	21
1.4. Физика ферроэлектрических тонкоплёночных приборов	23
1.4.1. Переключение	23
1.4.2. Проводимость	24
1.4.3. Приборные особенности	24
1.5. Манганитные мультиферроики	26
Глава 2. ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛА ПОДЛОЖКИ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЁНОК МУЛЬТИФЕРРОИКОВ	34
2.1. Детали эксперимента	35
2.2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости тонких плёнок GdMnO ₃ и YbMnO ₃ на различных подложках	36
2.3. Магнитные и диэлектрические свойства тонкой плёнки LuFeO ₃	42
2.3.1. Магнитные свойства орторомбической тонкой плёнки LuFeO ₃ на виртуальном сегнетоэлектрике SrTiO ₃	44
2.3.2. Магнитные свойства тонкой плёнки LuFeO ₃ на диэлектрике NdGaO ₃	47
Глава 3. СРАВНЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКОПЛЁНОЧНЫХ И МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ GdMnO₃	50
3.1. Детали эксперимента	52
3.2. Исследование магнитных свойств тонкой плёнки GdMnO ₃ на подложке LaAlO ₃ методом ЭПР	54
3.3. Исследование магнитных свойств монокристалла GdMnO ₃	66
3.4. Исследование магнитных свойств тонкой плёнки GdMnO ₃ на подложке SrTiO ₃ методом ЭПР	70
3.5. Осцилляции в спектре ЭПР тонких плёнок GdMnO ₃ и YbMnO ₃ на виртуальном сегнетоэлектрике SrTiO ₃	75

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ	82
СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ	84
СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ	85
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	89
ПРИЛОЖЕНИЯ	102

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Мультиферроики – это материалы, в которых сосуществуют ферромагнитные и ферроэлектрические свойства и в которых наблюдается магнитоэлектрический эффект, значимый в спинтронике [1, 2] и стрейнтронике [3], приборах для хранения информации [4], перестраиваемых микроволновых устройствах и сенсорах [5].

Будущее использования мультиферроиков связано с гетероструктурами [4, 6, 7]. Смещение химического потенциала в интерфейсе обычно является результатом диффузии в веществах гетероструктур и связанного с ней эффекта объединения электрических, магнитных и сверхпроводящих параметров упорядочения. В частности, решёточные искажения в области интерфейса создают напряжение сжатия или растяжения в соединениях гетероструктур, которое, в свою очередь, модулирует электронные и магнитные взаимодействия. Это обеспечивает новые квантовые явления в интерфейсах, такие как двумерный электронный газ, ферромагнетизм, сверхпроводимость [8, 9].

Существуют разнообразные гетероструктуры с интерфейсными магнитными явлениями: парамагнетик/ферромагнетик, парамагнетик/антиферромагнетик, ферримагнетик/антиферромагнетик, ферромагнетик/разбавленный магнитный полупроводник и т.д., а также частицы типа ядро-оболочка и нанотрубки. Для изучения этих гетероструктур и наночастиц используются различные экспериментальные методы, которые включают исследования намагниченности, магнитосопротивления, нейтронную дифракцию, рентгеновский магнитный круговой дихроизм (XMCD), эффект Керра [10-12].

В последние годы наметился прогресс в изготовлении тонкоплёночных мультиферроиков [10, 13], вместе с ним возрос интерес научного сообщества к этим многообещающим материалам, связанный с изучением их свойств [6, 14].

Необходимость выявления магнитных особенностей тонкоплёночных мультиферроиков в широком диапазоне температур, причин возникновения различных температурных аномалий физических свойств, а также влияния физических свойств подложки на магнитное поведение плёнок, определяет **актуальность** темы диссертации для физики конденсированного состояния.

Цель работы – выявить влияние спонтанной поляризации, диэлектрической проницаемости и структуры подложки на магнитные свойства тонких плёнок методами магнитометрии и магнитного резонанса и проанализировать отличия в спектрах ЭПР монокристаллических и тонкоплёночных мультиферроиков.

Объектами исследования являлись тонкие плёнки $\text{GdMnO}_3/\text{LaAlO}_3$, $\text{GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3$, $\text{GdMnO}_3/\text{LiNbO}_3$, $\text{YbMnO}_3/\text{LaAlO}_3$, $\text{YbMnO}_3/\text{SrTiO}_3$, $\text{LuFeO}_3/\text{SrTiO}_3$, $\text{LuFeO}_3/\text{NdGaO}_3$, магнитные свойства которых подробно изучались **впервые**.

Эпитаксиальные однофазные тонкие плёнки толщиной 60, 100, 120, 150 нм на монокристаллических подложках толщиной ~ 0.6 мм были получены методом высокочастотного магнетронного распыления и проанализированы рентгенографическим методом и методом обратного резерфордского рассеяния в Национальном Технологическом Университете (МИСиС, г. Москва) Н.В. Андреевым.

Магнитные свойства исследовались на многофункциональной системе измерения физических свойств со сверхпроводящим магнитом *PPMS-9* фирмы *Quantum Design* в Казанском Федеральном Университете. Измерения спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) проводились на спектрометре *EMX+* фирмы *Bruker*, оборудованном проточными азотным и гелиевым криостатами, и на спектрометре *E-12* фирмы *Varian* в КФТИ им. Е.К. Завойского ФИЦ КазНЦ РАН.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Экспериментально исследовать температурные зависимости намагниченности тонкоплёночных гетероструктур $\text{GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3$, $\text{GdMnO}_3/\text{LiNbO}_3$, $\text{YbMnO}_3/\text{SrTiO}_3$, $\text{YbMnO}_3/\text{LaAlO}_3$, $\text{LuFeO}_3/\text{SrTiO}_3$, $\text{LuFeO}_3/\text{NdGaO}_3$ в диапазоне температур от 1.9 до 300 К.

2. На основе анализа температурных зависимостей намагниченности тонкоплёночных гетероструктур $\text{GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3$, $\text{GdMnO}_3/\text{LiNbO}_3$, $\text{YbMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ и $\text{YbMnO}_3/\text{LaAlO}_3$ выявить влияние материала подложки на магнитные свойства гетероструктур.

3. На основе анализа температурных зависимостей намагниченности тонкоплёночных гетероструктур $\text{LuFeO}_3/\text{SrTiO}_3$ и $\text{LuFeO}_3/\text{NdGaO}_3$ выявить влияние материала подложки и кристаллической структуры стабилизированной тонкой плёнки LuFeO_3 на магнитные свойства гетероструктур.

4. Экспериментально исследовать температурные и угловые зависимости спектров ЭПР гетероструктур $\text{GdMnO}_3/\text{LaAlO}_3$ и $\text{GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ в диапазоне температур от 5 до 450 К в сравнении с монокристаллом GdMnO_3 .

5. На основании анализа угловых зависимостей резонансных значений магнитного поля при комнатной температуре в **X** и **Q** диапазонах определить параметры тонкой структуры парамагнитного центра иона гадолиния моноклинной симметрии в интерфейсе $\text{GdMnO}_3/\text{LaAlO}_3$.

6. Экспериментально в широком температурном интервале исследовать и описать спектры магнитного резонанса монокристалла GdMnO_3 .

Диссертация состоит из введения, трёх глав, выводов и списка литературы и **изложена на 107** страницах машинописного текста, включает в себя 53 рисунка, список литературы из 159 наименований и 3 приложения. Первая глава представляет собой обзор литературы по свойствам, особенностям поведения и проблемам исследования мультиферроидных материалов. Во второй главе приведены результаты изучения температурных зависимостей намагниченности тонкоплёночных гетероструктур $\text{GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3$, $\text{GdMnO}_3/\text{LiNbO}_3$, $\text{YbMnO}_3/\text{LaAlO}_3$, $\text{YbMnO}_3/\text{SrTiO}_3$, $\text{LuFeO}_3/\text{SrTiO}_3$ и $\text{LuFeO}_3/\text{NdGaO}_3$. В третьей главе обсуждаются результаты изучения температурных и угловых зависимостей спектров ЭПР тонкоплёночных гетероструктур $\text{GdMnO}_3/\text{LaAlO}_3$ и $\text{GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ и монокристалла GdMnO_3 , а также осцилляции линий поглощения СВЧ излучения в спектрах магнитного резонанса тонкоплёночных гетероструктур $\text{GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ и $\text{YbMnO}_3/\text{SrTiO}_3$.

Научная новизна полученных результатов:

1. Впервые показано влияние сегнетоэлектрических свойств материала подложки на намагниченность тонкоплёночных гетероструктур $\text{GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3$, $\text{GdMnO}_3/\text{LiNbO}_3$, $\text{YbMnO}_3/\text{SrTiO}_3$, $\text{LuFeO}_3/\text{SrTiO}_3$ и доказано формирование ферромагнитного слоя в интерфейсе этих гетероструктур.
2. Впервые методом ЭПР подробно исследованы особенности тонкоплёночных гетероструктур $\text{GdMnO}_3/\text{LaAlO}_3$ и $\text{GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3$.
3. Впервые определены параметры эффективного спинового гамильтониана парамагнитных центров в интерфейсе $\text{GdMnO}_3/\text{LaAlO}_3$.
4. Впервые экспериментально установлена температура магнитного фазового перехода в тонкоплёночной гетероструктуре $\text{GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ ($T_N(\text{Mn}^{3+}) = 78 \text{ K}$), которая в ~ 2 раза превысила температуру магнитного фазового перехода в монокристалле GdMnO_3 ($T_N(\text{Mn}^{3+}) = 40 \text{ K}$).
5. Впервые проведены исследования температурной и угловой зависимостей ширины линии ЭПР монокристалла GdMnO_3 .

Практическое значение полученных результатов: Полученные результаты являются качественно новыми и вносят существенный вклад в понимание физических свойств тонкоплёночных мультиферроиков – перспективных материалов для спинтроники и стрейнтроники.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Экспериментально обнаруженный ферромагнитный вклад в намагниченность тонких плёнок мультиферроиков GdMnO_3 , YbMnO_3 , LuFeO_3 , обусловленный влиянием

диэлектрической проницаемости и поляризации материала подложки (SrTiO_3 , LiNbO_3).

2. Экспериментально полученные угловые зависимости резонансных значений магнитного поля в спектре ЭПР $\text{GdMnO}_3/\text{LaAlO}_3$ и рассчитанные по ним параметры тонкой структуры парамагнитных центров в интерфейсе гетероструктуры.
3. Экспериментально полученные температурная и угловая зависимости ширины линии ЭПР монокристалла GdMnO_3 .
4. Экспериментально определённая температура магнитного фазового перехода в тонкой плёнке GdMnO_3 на подложке SrTiO_3 , примерно в два раза превышающая температуру магнитного фазового перехода в монокристалле GdMnO_3 .

Достоверность результатов работы обеспечена комплексным характером выполненных экспериментальных исследований, их многократной повторяемостью, непротиворечивостью результатов, полученных различными методами, а также совпадением контрольных экспериментов и теоретических расчётов с установленными фактами, опубликованными в научных статьях, обзорах и монографиях.

Результаты диссертационной работы опубликованы в следующих статьях:

1. Яцык И.В., Мамедов Д.В., Фазлижанов И.И., Гаврилова Т.П., Еремина Р.М., Андреев Н.В., Чичков В.И., Муковский Я.М., Круг фон Нидда Х.-А., Лойдл А. ЭПР GdMnO_3 : монокристалла и тонкой плёнки на подложке LaAlO_3 // Письма в ЖЭТФ. – 2012. – Т. 96. – С. 455-459.
2. Яцык И.В., Мамедов Д.В., Фазлижанов И.И., Гаврилова Т.П., Ерёмина Р.М., Андреев Н.В., Чичков В.И., Муковский Я.М., Круг фон Нидда Х.-А., Лойдл А. Температурные особенности спектров ЭПР GdMnO_3 : монокристалла и тонкой плёнки $\text{GdMnO}_3/\text{LaAlO}_3$ // Изв. РАН. Сер. физ. – 2013. – Т. 77. – С. 1403-1405.
3. Гаврилова Т.П., Еремина Р.М., Яцык И.В., Фазлижанов И.И., Родионов А.А., Мамедов Д.В., Андреев Н.В., Чичков В.И., Муковский Я.М. Спектры ЭПР тонкой плёнки GdMnO_3 на подложке SrTiO_3 // Письма в ЖЭТФ. – 2013. – Т. 98. – С. 434-438.
4. Еремина Р.М., Гаврилова Т.П., Фазлижанов И.И., Яцык И.В., Мамедов Д.В., Суханов А.А., Чичков В.И., Андреев Н.В., Круг фон Нидда Х.-А., Лойдл А. Осцилляции в спектре ЭПР интерфейсов мультиферроик/ферроэлектрик $\text{GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ и $\text{YbMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ // Физика низких температур. – 2015. – Т. 41. – С. 57-61.
5. Mamedov D.V., Gavrilova T.P., Yatsyk I.V., Gilmutdinov I.F., Seidov Z.Y., Aljanov M.A., Najafzade M.J., Ibrahimov I.N., Chichkov V.I., Andreev N.V., Koroleva E.Yu.,

Eremina R.M. Magnetic and dielectric properties of o-LuFeO₃/SrTiO₃ // J. Phys.: Conf. Ser. – 2017. – Vol. 903 – P. 012014(1-5).

6. *Eremina R., Seidov Z., Ibrahimov I., Najafzade M., Aljanov M., Mamedov D., Gavrilova T., Gilmutdinov I., Chichkov V., Andreev N.* Magnetization of manganite thin films on ferroelectric substrates // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – Vol. 440. – P. 179-180.

Результаты диссертационной работы апробированы на научных конференциях и опубликованы в тезисах этих конференций:

1. *Eremina R.M., Gavrilova T.P., Mamedov D.V., Yatsyk I.V., Mukovskii Ya.M.* ESR Spectra in Monocrystal and Thin Film GdMnO₃ // International conference “Spin physics, spin chemistry and spin technology”, Kazan, 1-5 November 2011. – Abstracts. – P. 164.
2. *Мамедов Д.В., Гаврилова Т.П., Фазлижанов И.И., Еремина Р.М., Муковский Я.М., Чичков В.И.* Спектр ЭПР тонких плёнок GdMnO₃ на подложках LaAlO₃ и SrTiO₃ // XII Всероссийская молодежная школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния “СПФКС-12”, Екатеринбург, 14-20 ноября 2011. – Тезисы. – С. 40.
3. *Мамедов Д.В., Гаврилова Т.П., Фазлижанов И.И., Ерёмина Р.М., Муковский Я.М., Чичков В.И.* Спектры ЭПР тонких плёнок GdMnO₃ на подложках LaAlO₃ и SrTiO₃ // 8-я Зимняя молодежная школа-конференция “Магнитный резонанс и его приложения Spinus-2011”, Санкт-Петербург, 28 ноября - 3 декабря 2011. – Тезисы. – С. 95.
4. *Ерёмина Р.М., Мамедов Д.В., Гаврилова Т.П., Яцык И.В., Фазлижанов И.И., Чичков В.И., Муковский Я.М.* ЭПР монокристалла GdMnO₃ и тонкой плёнки GdMnO₃/LaAlO₃ // Международный симпозиум “Физика низкоразмерных систем LDS-3”, Ростов-на-Дону-Лоо, 18-23 сентября 2012. – Тезисы. – С. 64-66.
5. *Мамедов Д.В., Ерёмина Р.М.* Исследование свойств монокристаллов и тонких плёнок RMnO₃ (R=Gd; Yb) // Конференция молодых учёных фонда содействия инновациям “Молодёжь и инновации Татарстана”, Казань, 10-12 октября 2012. – Тезисы. – С. 54.
6. *Mamedov D.V., Yatsyk I.V., Eremina R.M., Gavrilova T.P., Mukovskii Ya.M., Krug von Nidd H.-A.* Magnetic resonance of GdMnO₃ // International youth scientific school “Actual problems of magnetic resonance and its application”, Kazan, 22-26 October 2012. – Abstracts. – P. 91-93.

7. *Gavrilova T.P., Eremina R.M., Mamedov D.V., Fazlizhanov I.I., Chichkov V.I., Mukovskii Ya.M.* Electron spin resonance in thin film GdMnO_3 // International Symposium “Spin Waves 2013”, Saint Peterburg, 9-15 June 2013. – Abstracts. – P. 116.
8. *Gavrilova T.P., Yatsyk I.V., Eremina R.M., Mamedov D.V., Fazlizhanov I.I., Rodionov A.A., Chichkov V.I., Andreev N.V., Mukovskii Ya.M.* Electron spin resonance in thin film $\text{GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ // XV International Feofilov Symposium on spectroscopy of crystals doped with rare earth and transition metal ions, Kazan, 16-20 September 2013. – Abstracts. – P. 98.
9. *Gavrilova T.P., Yatsyk I.V., Eremina R.M., Mamedov D.V., Fazlizhanov I.I., Rodionov A.A., Chichkov V.I., Andreev N.V., Mukovskii Ya.M.* Electron Spin Resonance in Thin Film $\text{GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ // International conference “Modern Development of Magnetic Resonance”, Kazan, 24-28 September 2013. – Abstracts. – P. 136.
10. *Mamedov D.V., Yatsyk I.V., Fazlizhanov I.I., Gavrilova T.P., Eremina R.M., Tabachkova N.Yu., Milovich F.O., Lomonova E.E.* Features of the EPR of the $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ system // International youth scientific school “Actual problems of magnetic resonance and its application”, Kazan, 21-25 October 2013. – Abstracts. – P. 80-81.
11. *Eremina R.M., Gavrilova T.P., Fazlizhanov I.I., Yatsyk I.V., Mamedov D.V., Chichkov V.I., Krug von Nidda H.-A., Loidl A.* Magnetic resonance in the two-dimensional electron gas at the interface GdMnO_3 // Moscow International Symposium on Magnetism “MISM”, Moscow, 29 June - 3 July 2014. – Abstracts. – P. 98.
12. *Eremina R.M., Gavrilova T.P., Fazlizhanov I.I., Yatsyk I.V., Mamedov D.V., Chichkov V.I., Andreev N.V.* Existence of the two-dimensional electron gas at the interface multiferroic/ferroelectric $\text{GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ detected by ESR // XVII International Youth Scientific School “Actual problems of magnetic resonance and its application”, Kazan, 22-27 June 2014. – Abstracts. – P. 49-50.
13. *Eremina R.M., Gavrilova T.P., Fazlizhanov I.I., Yatsyk I.V., Mamedov D.V., Chichkov V.I., Andreev N.V.* Phase transitions at the interface multiferroic/ferroelectric $\text{GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ // First International Workshop “Novel Trends in Physics of Ferroics”, St. Petersburg, 4-6 July 2014. – Abstracts – P. 17.
14. *Ерёмина Р.М., Гаврилова Т.П., Фазлижанов И.И., Яцык И.В., Мамедов Д.В., Чичков В.И., Андреев Н.В.* Магнитные и электрические свойства тонкой плёнки GdMnO_3 на подложке SrTiO_3 // VI Байкальская международная конференция "Магнитные Материалы. Новые технологии", Иркутск, 19-23 августа 2014. – Тезисы. – С. 21-22.

15. Eremina R.M., Yatsyk I.V., Mamedov D.V., Gavrilova T.P., Fazlizhanov I.I., Chichkov V.I., Andreev N.V. Investigation of the Heterostructure $\text{YbMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ by ESR Method // International conference “Modern Development of Magnetic Resonance”, Kazan, 23-27 September 2014. – Abstracts. – P. 38.
16. Eremina R.M., Yatsyk I.V., Mamedov D.V., Gavrilova T.P., Badelin A.G. Phase Separation in $\text{La}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{MnO}_3$ Detected by ESR // International conference “Modern Development of Magnetic Resonance”, Kazan, 23-27 September 2014. – Abstracts. – P. 65.
17. Мамедов Д.В., Ерёмина Р.М., Гаврилова Т.П., Яцык И.В., Фазлижанов И.И., Чичков В.И. Наблюдение спин-волнового резонанса в системе $\text{GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ // XLVIII Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния “ФКС-2014”, Санкт-Петербург (Гатчина), 10-15 марта 2014. – Тезисы. – С. 114.
18. Eremina R.M., Mamedov D.V., Gavrilova T.P., Gilmutdinov I.F., Chichkov V.I., Andreev N.V., Seidov Z.Yu. Magnetization in $\text{YbMnO}_3/\text{LaAlO}_3$ thin films // International conference “Spin physics, spin chemistry and spin technology”, St. Petersburg, 1-5 June 2015. – Abstracts. – P. 72
19. Eremina R.M., Seidov Z.Yu., Yatsyk I.V., Gavrilova T.P., Mamedov D.V., Fazlizhanov I.I., Gilmutdinov I.F., Chichkov V.I., Andreev N.V. Temperature dependence of the magnetization in $\text{GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ // International Workshop on Phase Transitions and Inhomogeneous States in Oxides, Kazan, 22-25 June 2015. – P. 74.
20. Ерёмина Р.М. Сейдов З.Ю., Яцык И.В., Гаврилова Т.П., Мамедов Д.В., Фазлижанов И.И., Гильмутдинов И.Ф., Чичков В.И., Андреев Н.В. Низкотемпературная намагниченность в гетероструктурах $\text{YbMnO}_3/\text{LaAlO}_3$ // XXXVII Собрание по физике низких температур, Казань, 29 июня - 3 июля 2015.
21. Mamedov D.V., Gavrilova T.P., Yatsyk I.V., Gilmutdinov I.F., Seidov Z.Y., Aljanov M.A., Najafzade M.J., Ibrahimov I.N., Chichkov V.I., Andreev N.V., Koroleva E.Yu., Eremina R.M. Magnetic and dielectric properties in orthorhombic LuFeO_3 // JEMS Glasgow, UK, 21-21 august 2016.

Результаты работы докладывались на итоговых конференциях Физико-технического института им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН (2013-2015 г.г.) и на семинаре отдела Физики кристаллов Института физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН 14.03.19 г.

Личный вклад автора в выполнение работы: Постановка задач и обсуждение результатов исследований проводились совместно с научным руководителем работы д.ф.-м.н. Р.М. Ерёминой. Самостоятельно проведены эксперименты по измерению и описанию

спектров ЭПР. Автор принимал участие в подготовке результатов работы к печати и оформлении статей. Измерение намагниченностей проведено автором при консультации И.Ф. Гильмутдинова.

Работа выполнена в рамках программы президиума Российской Академии наук № 1.26П при поддержке фонда содействия инновациям “Молодёжь и инновации Татарстана” (грант “Умник” (2013)), Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-02-97120), фонда развития науки при президенте республики Азербайджан (грант № EIF-2013-9(15)-46/09/1).

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Мультиферроики

Изучение магнитоэлектрических материалов было начато в 50-х годах прошлого столетия, однако начало 21-го века ознаменовалось новым всплеском интереса научного физического сообщества к этим материалам. Это во многом было вызвано опубликованной в 2003 году работой Ванга (J. Wang) с сотрудниками [15], указывающей на большую поляризацию в тонкой плёнке антиферромагнетика BiFeO_3 со структурой перовскита. Почти в то же время появилась работа Кимура (T. Kimura) с сотрудниками о поляризации в перовските TbMnO_3 [16]. Результаты этих работ свидетельствовали о возникновении гигантского магнитоэлектрического взаимодействия во внешнем магнитном поле и стали значимыми для физики магнитных явлений и физики материалов, так как указали на существование ранее неизвестных механизмов электрической поляризации магнетиков и предположили новые пути поиска материалов с большим магнитоэлектрическим взаимодействием.

Явление магнетизма (или ферромагнетизма, префикс “ферро-” исторически отсылает к железу), связанное с самопроизвольной ориентацией атомных или молекулярных магнитных моментов, эксплуатируется более двух с половиной тысячелетий. Лишь столетие назад было обнаружено спонтанное упорядочивание электрических дипольных моментов [17]. По аналогии с ферромагнетизмом это явление было названо ферроэлектричеством. Попытки объединить ферромагнетизм и ферроэлектричество в одном материале привели к мультиферроидным материалам. Мультиферроидные материалы интересны в основном по двум причинам. Во-первых, они объединяют две функциональности в одном. Во-вторых, объединение ферромагнитных и ферроэлектрических состояний может обуславливать появление новых особенностей, не свойственных ни ферромагнитным, ни ферроэлектрическим материалам в отдельности.

Рисунок 1 демонстрирует важные термины и понятия в области мультиферроиков, представленные в работе [4]. В мультиферроидных материалах наблюдается магнитное и электрическое упорядочивание, и в них образуются домены, управляемые сопряжённым полем (электрическим или магнитным, соответственно) (рис. 1a).

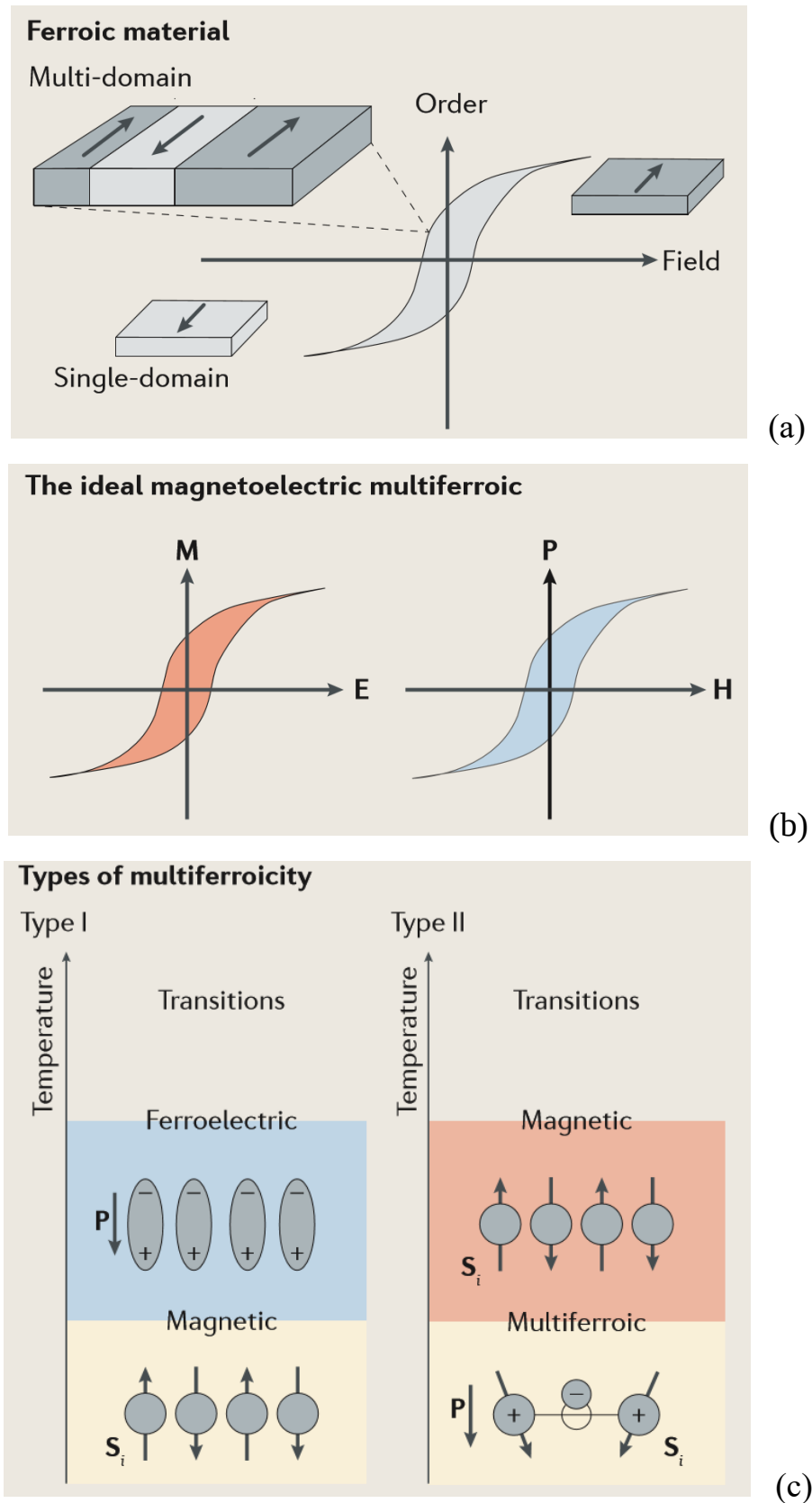


Рис. 1. Демонстрация терминов и понятий (E – электрическое поле, H – магнитное поле, M – намагниченность, P – поляризация, S – спин) [4].

Первоначально материалы, в которых магнитное (или электрическое) поле индуцирует пропорциональную поляризацию (или намагниченность) обозначались термином “линейные магнитоэлектрики” (рис. 1b). Мультиферроики с магнитным или электрическим упорядочением не всегда обеспечивают линейный магнитоэлектрический эффект (например, гексагональный манганит иттрия ($h\text{-YMnO}_3$)), и не все материалы с линейным магнитоэлектрическим эффектом являются мультиферроиками (например, Cr_2O_3). В настоящее время термином “магнитоэлектрик” обычно обозначают неспецифическое объединение магнитных и электрических свойств в одном материале.

Термином “мультиферроик” первоначально обозначали материалы с сосуществованием двух или более первичных ферроидных упорядочений в определённой фазе. Это было широкое понятие, и оно отсылало к одно-, двух- или даже мультифазным материалам с сосуществованием ферроэлектрического и ферро-, ферри- или антиферромагнитного упорядочения. Термин “магнитоэлектрические мультиферроики” относят к однофазным материалам. Если магнитное и ферроэлектрическое упорядочение происходит независимо, мультиферроидный материал обозначается как тип I, а если ферроэлектрические и магнитные переходы появляются совместно – это мультиферроик типа II (рис. 1c). Мультиферроики типа I, например, BiFeO_3 , как правило, характеризуются высокими температурами фазовых переходов и слабым магнитоэлектрическим взаимодействием. В мультиферроиках типа II наблюдаются сильное магнитоэлектрическое взаимодействие и низкие температуры фазовых переходов. Для достижения более эффективного и прямого переключения намагниченности приложенным электрическим полем желательно наличие ферромагнитных мультиферроиков второго типа [5].

Работы по комбинации магнитного и ферроэлектрического упорядочения впервые были проведены в Советском Союзе. В 1958 году Смоленский и Йоффе предложили вводить магнитные ионы в ферроэлектрические перовскиты для создания твёрдых растворов, приобретающих магнитное упорядочение без потери электрического упорядочения [18]. Чуть позже было предпринято интенсивное исследование $\text{Ni}_3\text{V}_7\text{O}_{13}\text{I}$, для которого наблюдали линейный магнитоэлектрический эффект с гистерезисным переключением мультиферроидных доменов электрическим или магнитным полем [19]. Ранние теоретические и практические достижения в этой области подробно описаны в литературе [20, 21].

Следует сказать о двух событиях, обеспечивших наблюдаемый сейчас мультиферроидный бум. В 1978 году Ньюнхэм (R.E. Newnham) сообщил о том, что спиралеподобные композиции магнитных моментов в Cr_2BeO_4 прерывают

пространственную инверсию симметрии так же, как это делает электрическая поляризация [22]. В 1993 году многие явления, системы и концепции в области исследования мультиферроидных материалов были описаны и сформулированы на конференции по магнитоэлектрическим явлениям (там же был введён и сам термин “мультиферроик”), что отражено в статье Шмитда (H. Schmid) [23] – даже сейчас материалы этой конференции интересно и полезно читать работающим в этой области.

Магнитоэлектрический эффект подразумевает индукцию намагниченности электрическим полем и индукцию электрической поляризации магнитным полем, предполагаемую ещё в 1894 году Пьером Кюри (P. Curie) [24]. Экспериментально магнитоэлектрический эффект впервые наблюдал Д.Н. Астров в 1960 году в антиферромагнитном кристалле Cr_2O_3 , после чего было открыто много магнитных материалов с этим эффектом [25]. Величина магнитоэлектрического эффекта, однако, не всегда удовлетворяла требованиям современных технологий и была недостаточной для практического использования в современных устройствах, поэтому работы по дизайну мультиферроиков с большим магнитоэлектрическим откликом продолжаются. Примером таких мультиферроидных композиций могут служить полярные перовскитные структуры, содержащие в своём составе магнитные ионы [25, 26]. Они проявляют интересные линейные и нелинейные оптические свойства, обусловленные магнитоэлектрическим эффектом в оптической области, при слабой намагниченности и поляризуемости в исходном состоянии. Спирально-спиновые магнетики [27-29], наоборот, обеспечивают увеличение намагниченности и поляризуемости исходных состояний [30]. Рисунок 2 демонстрирует возможные спиновые структуры в мультиферроиках с сильным магнитоэлектрическим взаимодействием. На рисунке 2а показана возможность создания электрической поляризации скошенными спинами соседних атомов вследствие спин-спиновых и спин-орбитальных взаимодействий. Спиральная спиновая структура (рис. 2b) создает общую поляризацию (P), являющуюся суммой индивидуальных поляризаций (p). На рисунке 2с продемонстрирована геликоидальная спиновая структура, позволяющая намагниченности (M) и поляризации продуцировать мультиферроидные состояния магнитного происхождения. Участие доменных стенок в индуцировании намагниченности и поляризации схематично изображено на рисунке 2d.

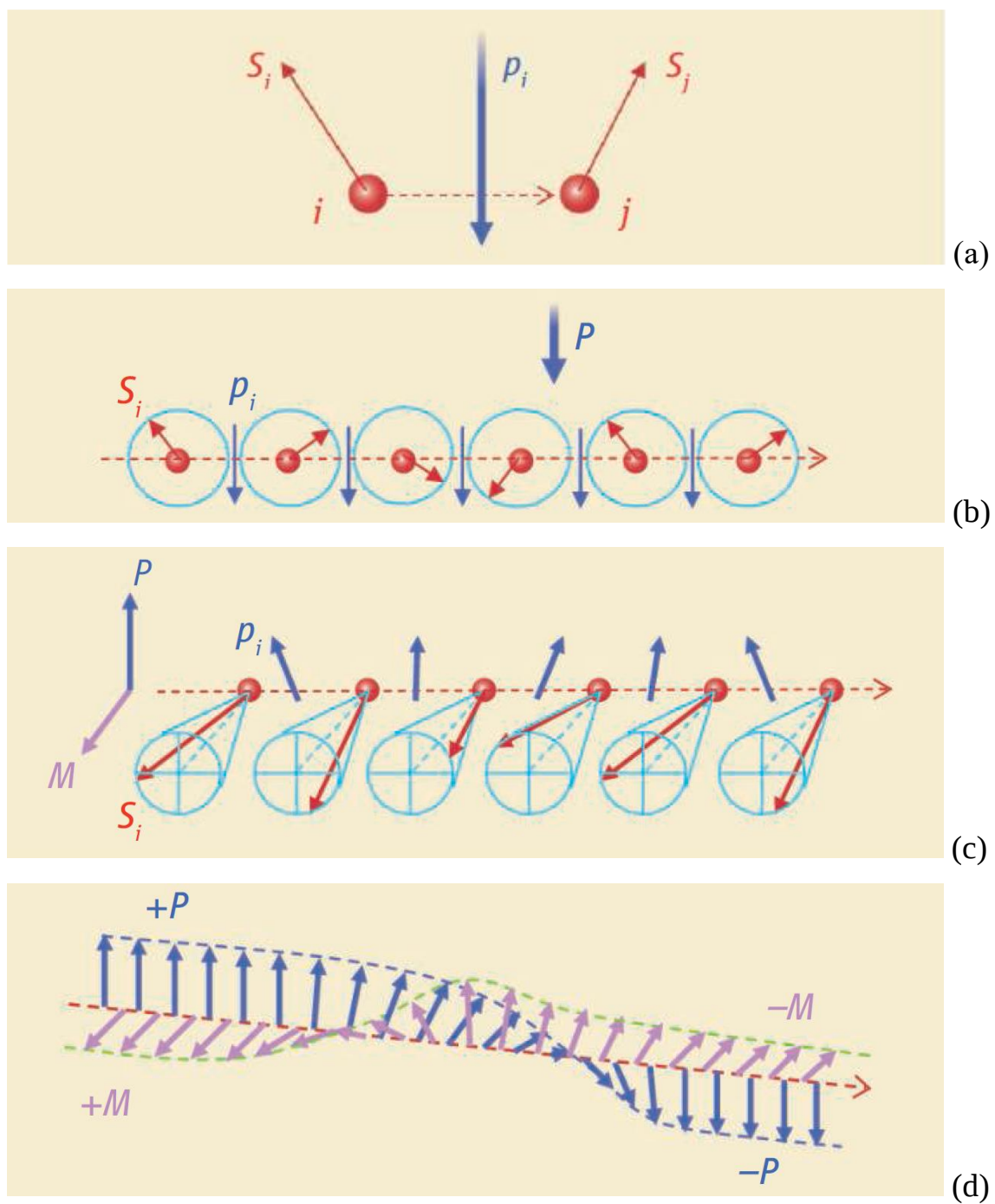


Рис. 2. Возможные геликоидальные структуры в мультиферроиках с сильным магнитоэлектрическим взаимодействием [30].

1.2. Мультиферроизм в перовскитных и родственных структурах

В магнитных перовскитных оксидах общей формулы ABO_3 и родственных материалах мультиферроизм чаще всего достигается стереохимической активностью свободной пары электронов на большом **A** катионе, что обеспечивает ферроэлектричество, сохраняя при этом магнетизм на маленьком **B** катионе. Таким является механизм ферроэлектричества в *Bi*-содержащих магнитных ферроэлектриках, наиболее широко изученным из которых является $BiFeO_3$ [15]. Другой механизм мультиферроизма обеспечивается “геометрически управляемым” ферроэлектричеством, и этот механизм реализуется в антиферромагнитных ферроэлектриках $YMnO_3$ [31, 32] и $BaNiF_4$ [33]. Гексагональные манганиты ($h-RMnO_3$) относятся к типу I мультиферроиков, в которых ферроэлектрические свойства и магнетизм имеют различное происхождение и возникают в большинстве случаев при разных температурах. Орторомбические манганиты ($o-RMnO_3$) относятся к типу II мультиферроиков, в которых ферроэлектрические свойства являются следствием магнитного упорядочения. В мультиферроиках типа II центры симметрии положительных и отрицательных зарядов не совпадают. Существует большое количество теоретических исследований, в которых подчеркивается важность различных механизмов магнитоэлектрической связи, обусловленной 1) спиновым током, 2) нерелятивистской магнитострикцией, 3) обратным механизмом Дзялишинского-Мория, являющимся другим типом магнитострикции, обусловленной релятивистской спин-орбитальной связью, 4) спин зависимой **p-d** гибридизацией. Показано, что двойной обмен действительно является ключевым микроскопическим механизмом, объясняющим основные аспекты активности ферроэлектричества, связанные с магнитной и кристаллографической симметрий в различных типах манганитов [34]. Можно ожидать, что в магнитноупорядоченных структурах и в присутствии значительного спин-орбитального взаимодействия анионы могут быть сдвинуты от равновесного положения. Это может привести к ряду сдвигов центров масс положительных и отрицательных зарядов, таким образом образуя макроскопические диполи, лежащие в плоскости, в которой происходит поворот спинов, что может быть описано как $P \approx A \sum \mathbf{r}_{ij} \times (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$, где $\mathbf{S}_i$ и $\mathbf{S}_j$ – спины соседних ионов, $\mathbf{r}_{ij}$ – вектор, связывающий их, A – параметр спин-орбитального взаимодействия. Отсюда следует, что амплитуда создаваемой поляризации будет зависеть от силы спин-орбитального взаимодействия и угла между соседними спинами. Это происходит в циклоидальных магнитных структурах, в которых поляризация реализуется в циклоидальной плоскости и перпендикулярна самому циклоиду в мультиферроиках типа II. Поскольку циклоидальный магнитный порядок

является результатом слабой конкуренции между ферромагнитным и антиферромагнитным взаимодействиями, следует ожидать, что он может быть изменён магнитным полем и, следовательно, поляризация может быть крайне чувствительна к величине магнитного поля. Индуцируемую магнитным полем поляризацию впервые наблюдали в монокристалле TbMnO_3 [35]. Определённые нецентросимметричные зарядоупорядоченные композиции могут вызывать ферроэлектричество в магнитных материалах, например, в LuFe_2O_4 [36, 37].

1.3. Гетероструктурные мультиферроики

Будущее использование мультиферроиков связано с гетероструктурами. Гетероструктуры играют важную роль в создании современных электронных приборов. Смещение химического потенциала в интерфейсе обычно является результатом диффузии в веществах гетероструктур и связанного с ней эффекта объединения электрических, магнитных и сверхпроводящих параметров упорядочения. В частности, решёточные искажения в области интерфейса создают напряжение сжатия или растяжения в соединениях гетероструктур, которое, в свою очередь, модулирует электронные и магнитные взаимодействия. Это обеспечивает новые квантовые явления в интерфейсах, такие как двумерный электронный газ, ферромагнетизм, сверхпроводимость [8, 9]. Искусственно выращенные бислоевые структуры, однако, не нашли большого применения из-за присущего им эффекта старения. Перспективны ферромагнитные мультиферроидные материалы, выращенные гетероэпитаксиально, такие как тонкие плёнки. Решёточные несоответствия между плёнкой и подложкой, на которой она выращена, дают различные варианты генерации ферромагнетизма, такие как решёточное напряжение и образование дислокаций несоответствия в плёнке [5].

В последние годы наметился прогресс в изучении свойств и изготовлении тонкоплёночных мультиферроиков. Достижения в технике выращивания тонких плёнок обеспечили пути к структурам и фазам, недоступным традиционными химическими методами, и позволили изменять свойства имеющихся материалов посредством изменения напряжения в плёнке [14]. Доступность высококачественных тонких плёнок в сочетании с широким спектром аналитических методов расширила возможности точного описания поведения мультиферроиков и создания приборов и оборудования на основе материалов с магнитоэлектрическими свойствами. На рисунке 3 продемонстрировано 3 типа современных тонкоплёночных структур [13]. Рисунок 3а схематично изображает однофазные эпитаксиальные тонкие плёнки, выращенные на монокристаллических

подложках. Рисунок 3b демонстрирует горизонтальную гетероструктуру, в которой магнитная фаза эпитаксиально чередуется с ферроэлектрической. В вертикальной гетероструктуре, изображённой на рисунке 3c, нанокolonки одной фазы эпитаксиально встроены в матрицу другой фазы.

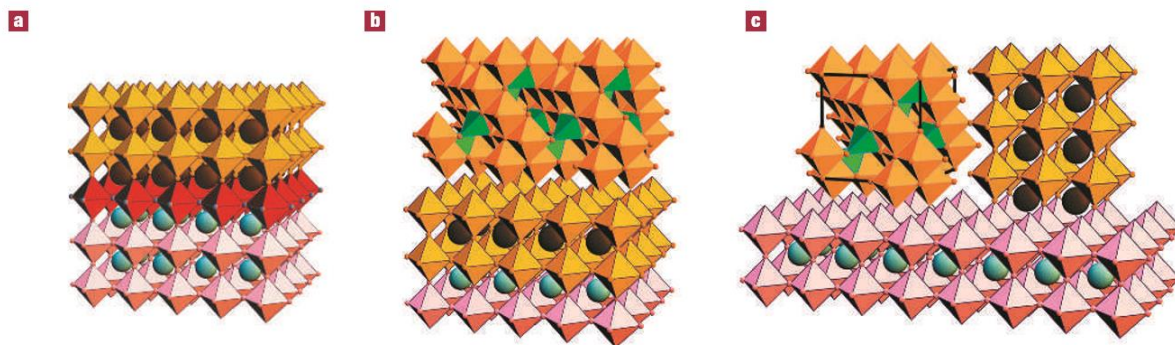


Рис. 3. Схематичное изображение трёх типов тонкоплёночных архитектур: а) однофазная эпитаксиальная плёнка на монокристаллической подложке, б) горизонтальная гетероструктура, в) вертикальная гетероструктура [13].

1.3.1. Однофазные тонкоплёночные мультиферроики

Первым мультиферроиком, исследованным в тонкоплёночной форме, был гексагональный манганит иттрия, который привлекателен тем, что его геометрически обусловленное ферроэлектричество ведёт к одноосной поляризации, перпендикулярной плоскости плёнки [30]. Многочисленные исследования тонкоплёночных образцов h - YMnO_3 [38-48] показали уменьшение по сравнению с соответствующими монокристаллическими образцами ферроэлектрической поляризации ($1.7 \text{ мКл}\cdot\text{см}^{-2}$ [39] против $5.5 \text{ мКл}\cdot\text{см}^{-2}$ [49]) и диэлектрического отклика при качественном сходстве их свойств. Уменьшение поляризации прослеживается и для других гексагональных тонкоплёночных манганитов [14, 48-53].

Наиболее изученным среди однофазных мультиферроиков оказался BiFeO_3 , в частности, из-за его большой поляризации ($\sim 90 \text{ мКл}\cdot\text{см}^{-2}$) и высокой температуры Кюри (T_C) ($T_C \approx 1093 \text{ К}$, температура Нееля (T_N) $\approx 643 \text{ К}$), что обеспечило использование его в энергонезависимой памяти устройств и в высокотемпературной электронике [13]. Тонкоплёночные образцы BiFeO_3 также представляют большой интерес [54]. Для выращивания тонких плёнок BiFeO_3 используются силиконовые подложки (SiTiO_3 [55]) и подложки из GaN [14].

1.3.2. Мультиферроики с горизонтальными и вертикальными гетероструктурами

Умение выращивать высококачественные плёнки с контролируемым составом, расположением атомов и интерфейсов увеличило возможности создания новых функциональных материалов, в частности мультиферроиков с горизонтальными гетероструктурами (слоями горизонтальных гетероструктур являются обычные ферромагнетики и ферроэлектрики), в которых через суперобменные взаимодействия достигается специфическое магнитное упорядочение. Мультиферроидные свойства проявляет, например, композиция из ферромагнетика $\text{Pr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ и ферроэлектрика $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ [56]. Двойной перовскит $\text{LaFeO}_3\text{-LaCrO}_3$ [57] также является примером гетеромультиферроика. Было сделано теоретическое предположение о существовании мультиферроика $\text{Bi}_{22}\text{FeCrO}_3$; вычисления для (111) упорядоченной структуры указали симметрию исходного состояния $R\bar{3}c$ с поляризацией $\sim 80 \text{ мКл}\cdot\text{см}^{-2}$ [58]. На практике синтез такого мультиферроика оказался затруднительным из-за сходного размера и заряда ионов железа и хрома (Fe^{3+} и Cr^{3+}). Под высоким давлением удалось, однако, синтезировать $\text{Bi}_2\text{MnNiO}_6$ [59]. Дуан (С.-G. Duan) с сотрудниками на примере горизонтальной модели Fe/BaTiO_3 провёл теоретическое обоснование магнитоэлектрического эффекта, возникающего в обоих слоях горизонтальной гетероструктуры, принимая при этом во внимание чисто электронные механизмы [60]. Было показано, что перемещение атомов в интерфейсе вследствие ферроэлектрической нестабильности изменяет перекрывание атомных орбиталей, которое, в свою очередь, влияет на намагниченность слоёв, вызывая магнитоэлектрический эффект. Об обусловленных интерфейсами явлениях подробно описано в обзоре Хэллмана (F. Hellman) с сотрудниками [61].

Вертикальные гетероструктуры имеют большие интерфейсные поверхности, гетероэпитаксиальные в трёх направлениях, что способствует более сильному взаимному влиянию ферроэлектрической и магнитной компонент [62,63]. Типичные вертикальные наноструктуры состоят из магнитных фаз мультиферроиков, эпитаксиально встроенных в ферроэлектрическую матрицу. Первым примером вертикальной гетероструктуры был CoFe_2O_4 (колонки) на BaTiO_3 (матрица) [64]. Вскоре было выращено много других комбинаций перовскитов (BaTiO_3 , PbTiO_3 , BiFeO_3 , SrTiO_3) и шпинелей (CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , Fe_3O_4) [13]. Сильное механическое сращивание двух решёток ведёт к зависимой от времени модуляции магнитной анизотропии в наноколонках, где взаимодействие между электрической и магнитной составляющими обусловлено ключевой ролью

гетероэпитаксии. Намагниченность играет ведущую роль в тех случаях, когда накладывается слабое магнитное поле и происходит временное нарушение симметрии.

1.3.3. Перспективы практического применения тонкоплёночных мультиферроиков

Возможности использования объёмных магнитоэлектрических материалов в высокочастотных приборах, а именно в фильтрах и осциллографах, настраиваемых посредством магнитных полей, описаны давно [21,65]. Позднее появились работы, указывающие на возможность использования их в фазовых переключателях [66,67] и в качестве низкочастотных сенсоров магнитного поля высокого разрешения [68]. В этих случаях магнитоэлектрический эффект является результатом механического соединения двух материалов в связанных интерфейсах. В таких бислоях коэффициент взаимодействия, который пропорционален магнитоэлектрической восприимчивости, большой и составляет $1\text{--}5 \text{ Э}\cdot\text{см}\cdot\text{кВ}^{-1}$. Это на порядок величин выше, чем в поликристаллических композитах, что указывает на ключевую роль кристаллографической ориентации в магнитоэлектрическом отклике.

Классическим методом обнаружения магнитоэлектрического связывания является измерение магнитоэлектрического отклика $\partial P/\partial H$ или $\partial M/\partial E$, как функции температуры, что аналогично измерению магнитной или электрической восприимчивости. В тонких плёнках, однако, такие измерения часто сопровождаются диэлектрическими или другими паразитическими эффектами. Кроме того, часто очень маленьким бывает магнитоэлектрический коэффициент, в результате ответный сигнал тоже невелик, лишь в несколько нановольт, что затрудняет его обнаружение. Поэтому развивались различные подходы для обнаружения магнитоэлектрического связывания в тонких плёнках, многие из которых предполагали высокое пространственное разрешение. Эти подходы разнообразит широкий спектр электромагнитного излучения (Х-лучи, видимая оптика, инфракрасная оптика, микроволновые и миллиметровые волны), используемого для взаимодействия с магнитоэлектрическим материалом [39].

Магнетизм в электрическом поле контролируется двумя путями: через изменение количества или направления спинов и через обменное связывание. Общей особенностью антиферромагнитных оксидов, включая мультиферроидные перовскиты, является наличие скошенных подрешеток, что преимущественно связано с взаимодействием Дзялошинского-Мория [69, 70], а их существование и величина скоса определяются симметрией кристалла и спин-орбитальным взаимодействием. Типичный угол скоса ($\sim 0.5^\circ$) обеспечивает лишь слабый ферромагнетизм и, вследствие этого, небольшую

намагниченность, в районе $1\text{--}10 \text{ етл/см}^3$ [36]. Направление скоса определяется симметрией кристалла, поэтому предполагается, что изменение поляризации мультиферроика посредством электрического поля приведёт к синхронному изменению направления вектора намагниченности и, как следствие этого, к изменению намагниченности [13].

Первые принципиальные расчёты на BiFeO_3 показали, что это неудобный объект: здесь антиферроискажённое вращение FeO_6 октаэдра преобладает над ферроэлектрическим искажением решётки, и изменения ферроэлектрической поляризованности даже на 180° недостаточно для того, чтобы повлиять на магнитное состояние [13]. Вычисления показали, что эпитаксиальное напряжение непосредственно мало влияет на намагниченность в BiFeO_3 , но оно индуцирует изменения в симметрии кристалла, что, в свою очередь, оказывает влияние на направление вектора намагниченности.

Явление скошенных подрешёток в магнитных материалах хорошо известно и широко используется на практике [71]. Скашивание подрешёток происходит, когда ориентацию спинов в интерфейсе обеспечивают сильные магнитные обменные взаимодействия между спинами антиферромагнетика (типичный металл, например, Mn , или полупроводник, например, MnO) и ферромагнетика .

Будущее приборостроения связывают с применением тонкоплёночных ферроэлектрических оксидов. Как правило, толщина используемых плёнок $>120 \text{ нм}$, поэтому первоначально их свойства можно описывать в длинноволновой шкале, однако для более глубокого понимания процессов, а также для исследования ультратонких плёнок с толщиной порядка констант решётки, необходим анализ атомных и электронных структур [72].

Для тонкоплёночных ферроэлектриков высокое значение напряжённости электрического поля, которое необходимо для переключения состояний поляризации, может быть достигнуто при низком напряжении, что делает их удобными для практического применения. Возможность создавать массивы конденсаторов высокой плотности посредством тонкоплёночных ферроэлектриков имеет большое значение в минимизации компьютерной памяти [72].

Хотя принято считать, что путь к пониманию тонкоплёночного ферроэлектричества лежит через объёмные образцы, на самом деле есть много особенностей в поведении тонких плёнок, которые невозможно понять без специального глубокого их изучения. На практике это проявляется утратой некоторых свойств, характерных для объёмных образцов, например, диэлектрического отклика, и появлением новых свойств,

наблюдаемых только в тонкоплёночных образцах. Даже процесс выращивания тонких плёнок может придать им специфические свойства [73]. Плёночные ферроэлектрики выращивают на подложках, которые вносят значительный вклад в свойства тонких плёнок, делая их отличными от объёмных образцов [71].

1.4. Физика ферроэлектрических тонкоплёночных приборов

1.4.1. Переключение

В ферроэлектрической фазе ферроэлектрические материалы образуют домены, в которых поляризованность принимает направление, ведущее к минимизации энергии. При наложении поля ферроэлектрическое переключение происходит через образование доменов и передвижение доменных стенок, а не через спонтанную переориентацию всех векторов поляризации в доменах одновременно. Первоначальной стадией является создание противоположных доменов на электродах, затем происходит быстрое продвижение доменов по всей ширине плёнки, и наконец – медленное расширение доменов. Эти процессы изображены на рисунке 4. В перовскитных оксидах финальная стадия переключения обычно намного медленнее других. В других материалах скоростьопределяющей может стать первая стадия образования доменов [72].

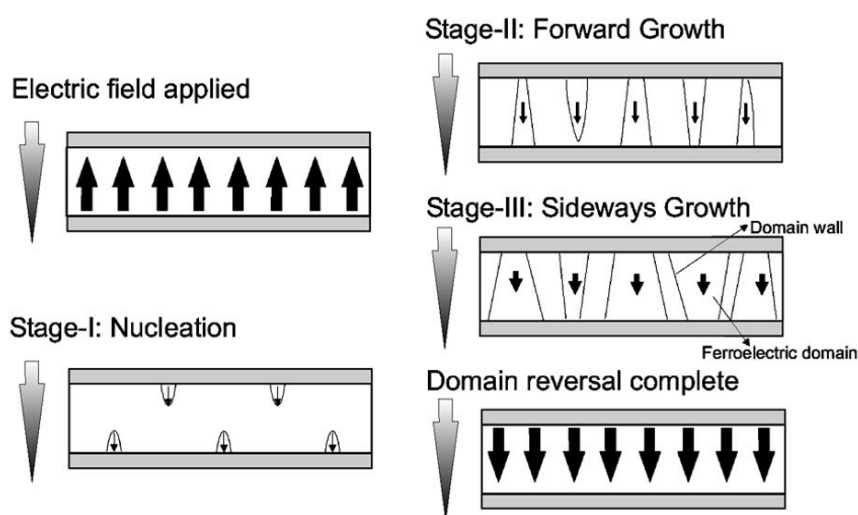


Рис. 4. Три фазы доменных превращений в перовскитных оксидах: образование доменов (быстрая фаза, stage I), рост доменов в длину (быстрая фаза, stage II), поперечный рост доменов (медленная фаза, stage III) [72].

1.4.2. Проводимость

Проводимость – это нежелательное явление в памяти приборов, основанных на использовании конденсаторов, и поэтому понимание и минимизация проводимости является активной сферой научной деятельности. Было предложено много различных механизмов проводимости в тонких плёнках. Проводимость в ферроэлектриках прежде всего обуславливается термоэмиссионным переносом электронов от металла к ферроэлектрику (эмиссия Шоттки [73], эмиссия Пула-Френкеля [74]). Многие исследователи обсуждают вероятные туннельные потоки в ферроэлектрических тонкоплёночных конденсаторах (туннельный эффект Фаулера-Нордхейма [75]). Для достаточно тонких плёнок (6 нм) есть сообщения о прямом туннельном эффекте через плёнку [76], отличном от эффекта Фаулера-Нордхейма. Обсуждаются также и другие вклады в проводимость, например вклад пограничных слоёв [77, 78].

1.4.3. Приборные особенности

При приборном исследовании любого ферроэлектрика нужно учитывать влияние самого прибора на результаты измерений. Уже давно известно влияние электродов на результаты измерений [79], но оно не имеет принципиального значения для работы с тонкими плёнками.

Гораздо большей проблемой является так называемая поляризационная “усталость”, когда ферроэлектрическая поляризация уменьшается в повторяющихся циклах, что отражается в виде поляризационной петли гистерезиса (рис. 5).

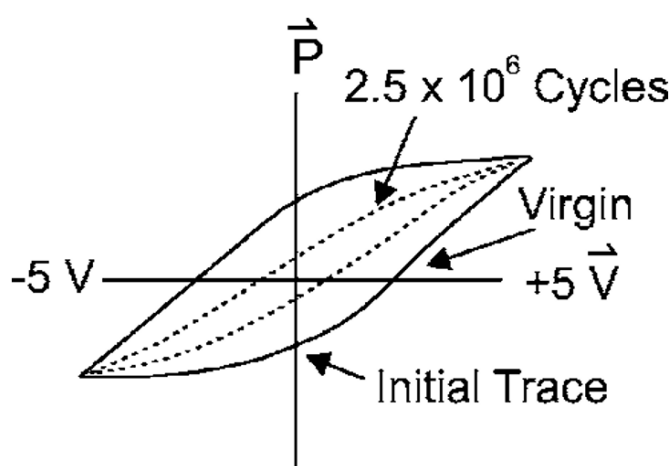


Рис. 5. Влияние поляризационной “усталости” на вид петли гистерезиса [80].

Есть разные мнения о причине поляризационной “усталости”, но большинство исследователей склонны объяснять её кислородными вакансиями в области

металлических электродов, особенно способных к окислению. В этом отношении широко используемые платиновые электроды проблематичны. Предпочтительными оказываются электроды из золота (рис. 6) [81] или оксидов металлов (IrO_2 , RuO_2) [82].

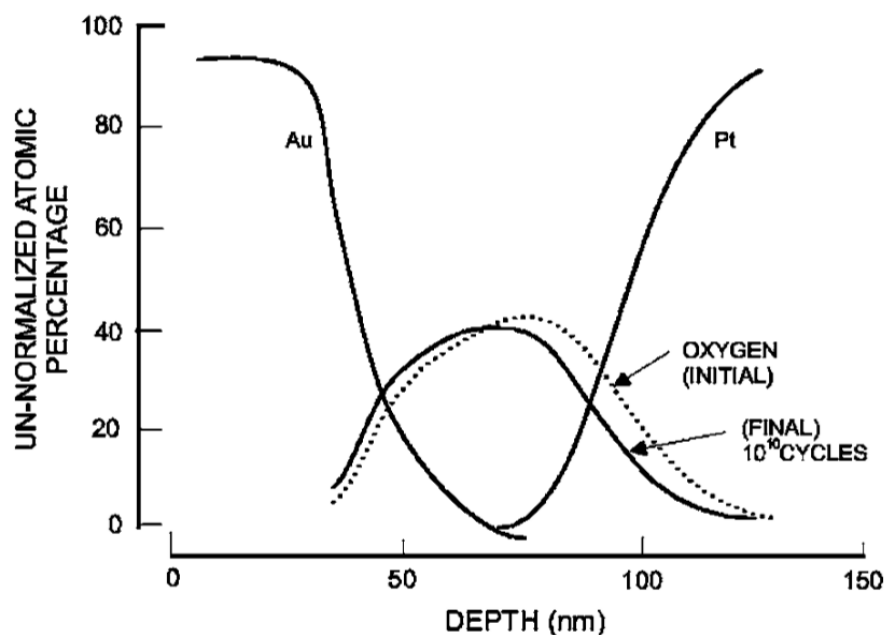


Рис. 6. Влияние поляризационной “усталости” на концентрацию кислорода вблизи платинового и золотого электродов [81].

Во многих работах обсуждается влияние плоскостей кислородных вакансий, перпендикулярных направлению поляризации, на состояние доменных стенок [83-85]. Было сделано предположение, что в тонких плёнках вакансии могут достигать достаточно высокой концентрации, при этом происходит их плоскостное самоупорядочение [86]. Такое упорядочение кислородных вакансий было обнаружено, например, в тонкой плёнке BaTiO_3 [87].

Для полного понимания природы поляризационной “усталости” необходимо провести много экспериментов, которые, возможно, позволят оценить эту проблему с новой точки зрения. В этом плане интересна работа по наблюдению явления поляризационной “усталости” микродифракционным X-лучевым методом в тонкой плёнке $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ [88].

Использование ферроэлектриков в электронных приборах в основном связывают с их памятью, и в этом отношении важной и проблемной характеристикой приборов является длительность и надёжность сохранения информации. Перспективной в этом направлении является работа Кима (М. Kim) с сотрудниками [89].

1.5. Манганитные мультиферроики

Манганиты – соединения общей формулы RMnO_3 , где R – редкоземельный металл. Кристаллическая структура RMnO_3 перовскитного оксида представляет собой компактно устроенный кубик с октаэдрами MnO_6 по углам и ионами R в центре. Величины валентных углов Mn–O–Mn и, в меньшей степени, длины связей Mn–O определяются размерами иона R. Причиной этого является то, что ионы R не всегда заполняют имеющееся пространство, и тогда октаэдр MnO_6 искажается, уменьшая объём для иона. Размер иона R имеет влияние на вращение, наклон и искривления MnO_6 октаэдра относительно параметров решётки [90]. Манганиты кристаллизуются в орторомбические структуры в случаях большого ионного радиуса R (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) или гексагональные – в случаях меньшего радиуса R^{3+} (Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y) [91] (рис. 7).

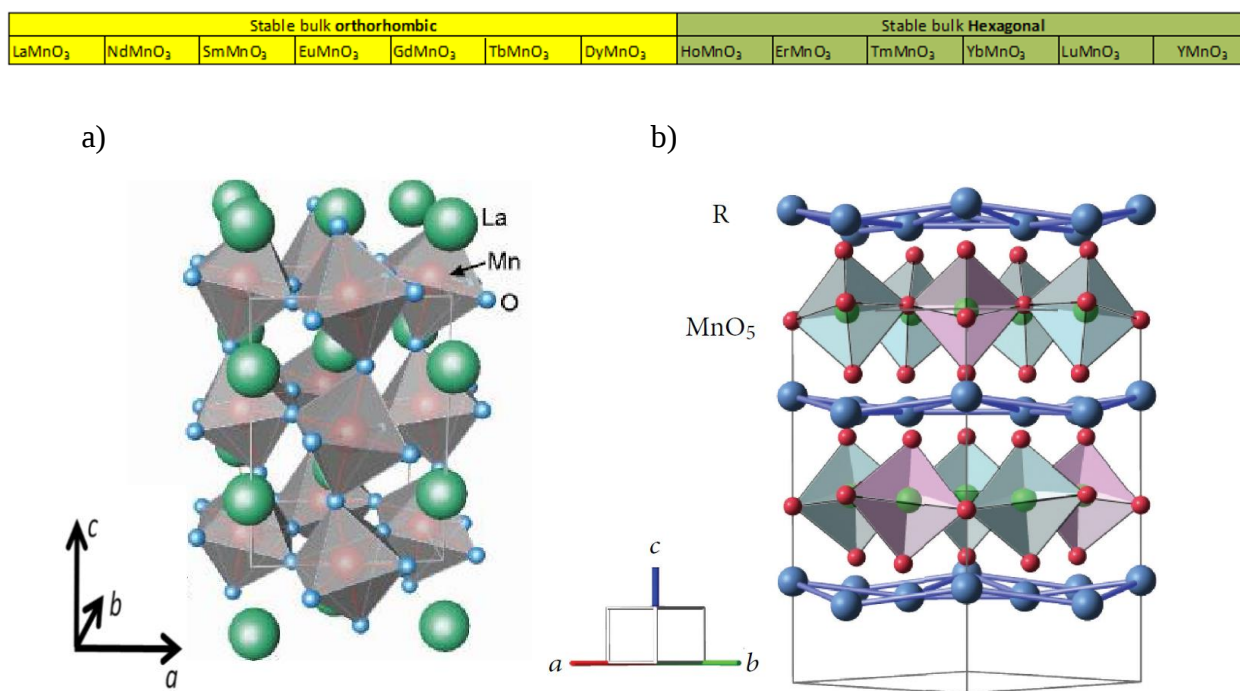


Рис. 7. а) орторомбическая структура LaMnO_3 [14, 92]; б) гексагональные структуры манганитов RMnO_3 [93].

Рисунок 8 демонстрирует зависимость температур фазового перехода в манганитах от ионного радиуса R^{3+} .

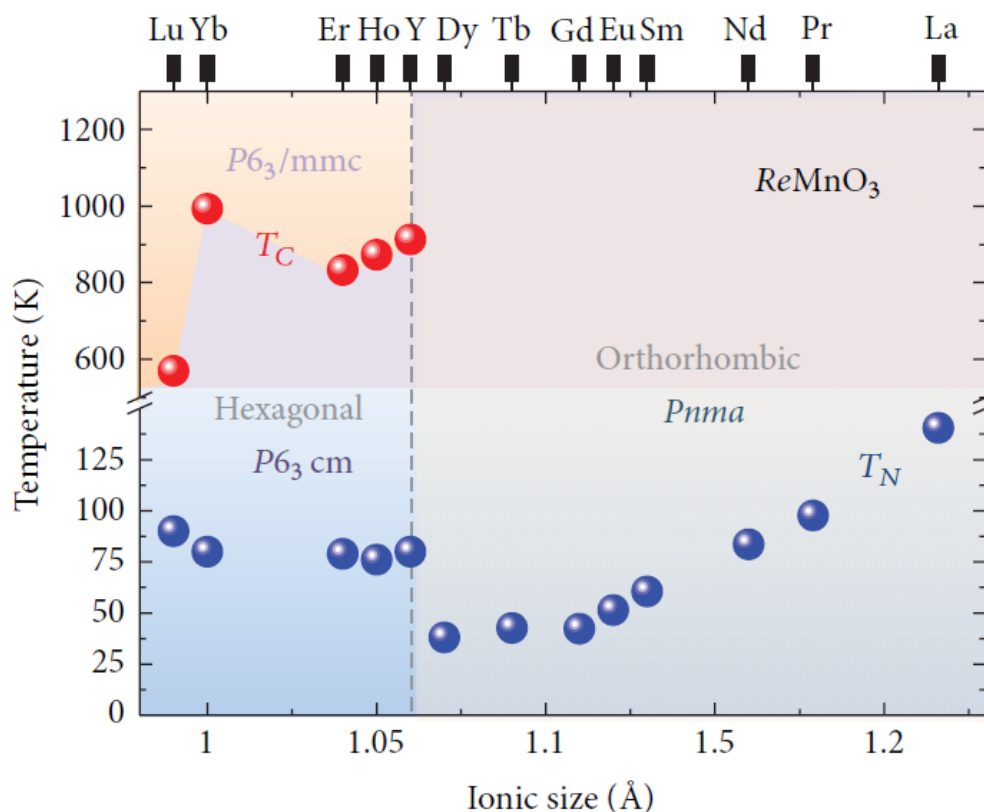


Рис. 8. Температуры фазового перехода в манганитах в зависимости от ионного радиуса R^{3+} .

От размера иона R сильно зависят электрические и магнитные свойства манганитов. Для манганитов с $R = \text{La} - \text{Gd}$ (ряд элементов справа налево на рис. 8) характерным в основном состоянии является антиферромагнетизм без ферроэлектричества. Они относятся к антиферромагнетикам **A** типа, спиновая система которых схематично изображена на рис. 9а. Для манганитов с $R = \text{Tb}, \text{Dy}$ в основном состоянии характерен циклоидальный антиферромагнетизм с небольшой ферроэлектрической поляризацией ($0.06\text{--}0.15 \text{ мкК}\cdot\text{см}^{-2}$) вдоль оси c ($P \parallel c$). Манганиты с маленькими ионами R характеризуются антиферромагнетизмом с поляризацией $\sim 0.5 \text{ мкК}\cdot\text{см}^{-2}$, направленной параллельно a ($P \parallel a$). Это антиферромагнетики **E** типа [90, 94, 95] (рис. 9b). В HoMnO_3 , например, ферромагнитная сдвоенная спиновая цепочка направлена вдоль оси a , а антиферромагнитная – вдоль оси b , и, таким образом, спиновые цепочки выстраиваются вдоль диагональной ab плоскости, а поляризация появляется вдоль оси a . Здесь сильное обменное взаимодействие ответственно за коллинеарное магнитное упорядочение, что обеспечивает большую поляризацию. При этом, если в объёмных материалах **A** типа поляризованность циклоидального ферроэлектрического перовскита может быть сильно изменена с помощью магнитного поля, то в ферроэлектриках **E** типа она значительно менее чувствительна к его действию.

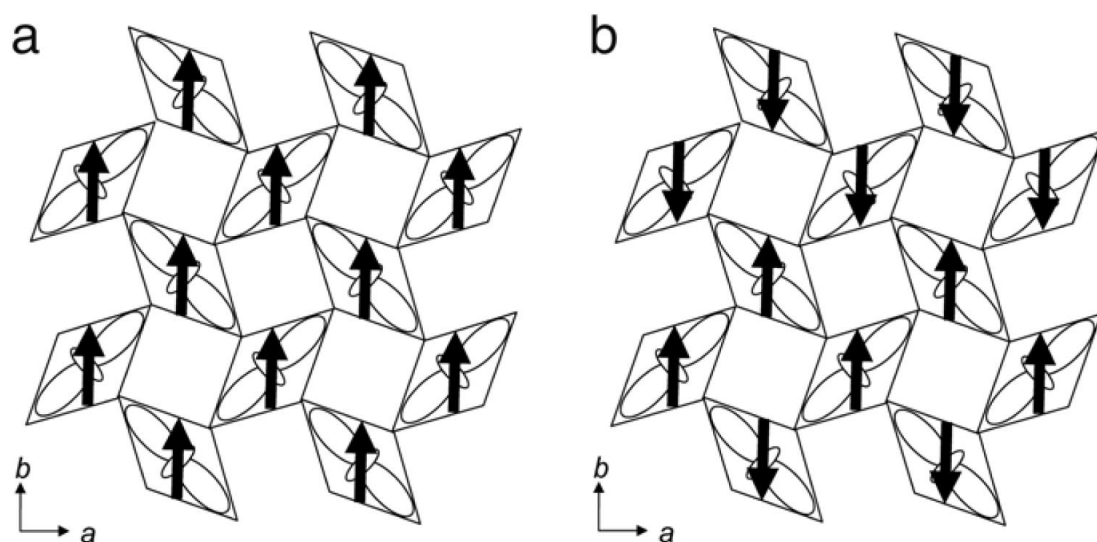


Рис. 9. Схематичное изображение спиновой системы антиферромагнетиков а) А и б) В типов [95].

Магнитное упорядочение орторомбических манганитов обусловлено магнитными взаимодействиями различных знаков между ионами марганца в плоскости и между плоскостями и устанавливается при температурах ~ 40 К. Ферроэлектрические свойства орторомбических манганитов появляются при значительно более низких температурах. В гексагональных манганитах, наоборот, ферроэлектричество развивается при более высоких температурах, чем происходит магнитное упорядочивание (900 против 70-130 К). В гексагональных манганитах ферроэлектричество обусловлено искажением решётки из-за, например, стерических факторов (рис. 10). Продольный изгиб плоскостей R-O и наклон марганцево-кислородных бипирамид искажают решётку и создают электрический дипольный момент (геометрическое сегнетоэлектричество), обуславливая поляризацию в $5 \text{ мкК} \cdot \text{см}^{-2}$, что в ~ 10 раз превосходит начальную [14].

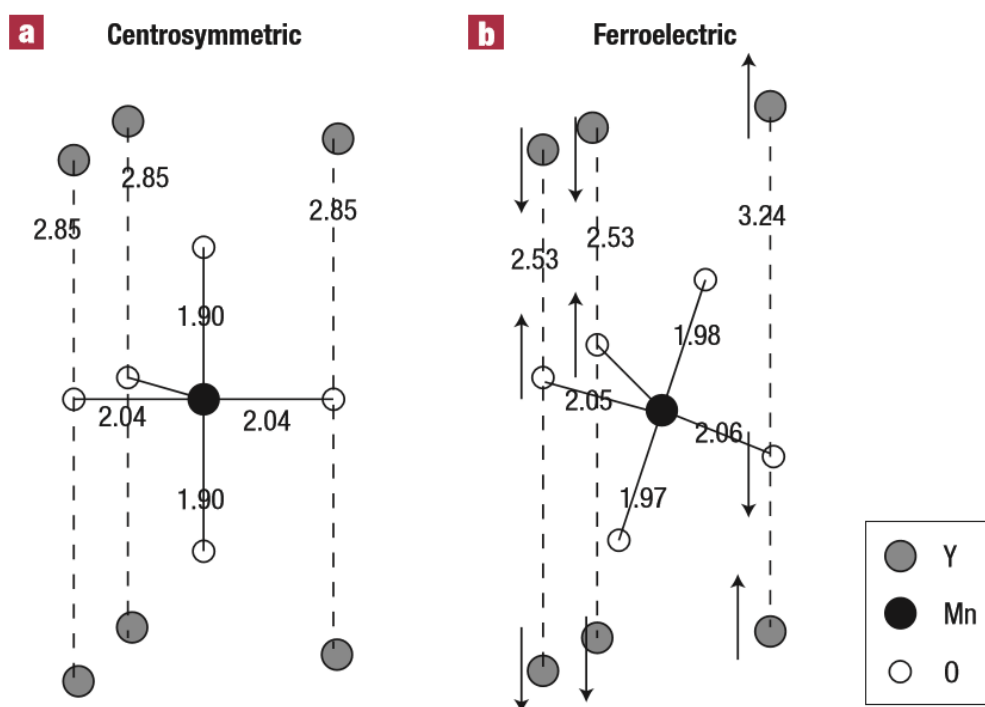


Рис. 10. Продольный изгиб плоскостей R-O и наклон марганцево-кислородных бипирамид в гексагональных манганитах. На рисунке представлены а) параэлектрическая и б) сегнетоэлектрическая фазы YMnO_3 [96].

Рисунок 11 изображает синусоидально-коллинеарное расположение спинов в антиферромагнетиках **E** типа и *bc* и *ab* циклоидальное расположение спинов в антиферромагнетиках **A** типа.

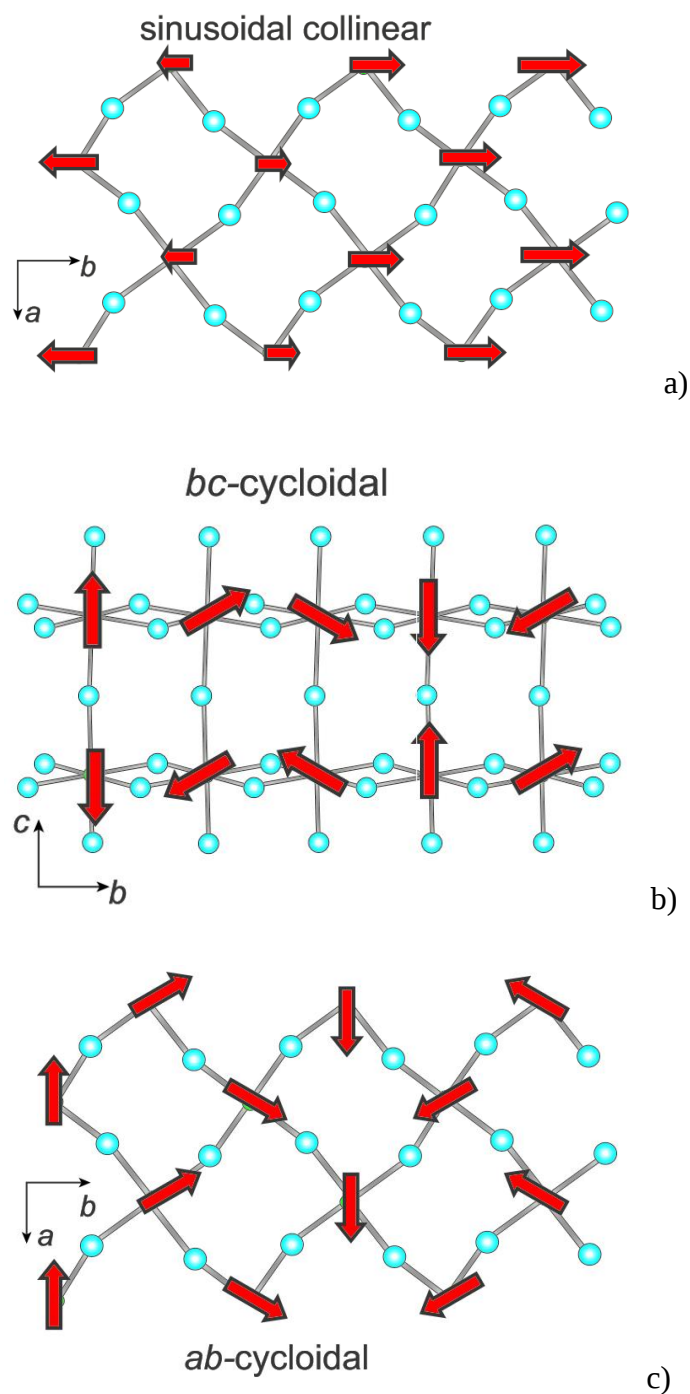


Рис. 11. а) Синусоидально-коллинейрное расположение спинов в антиферромагнетиках **E** типа; б) *bc* и в) *ab* циклоидальное расположение спинов в антиферромагнетиках **A** типа [97].

Магнитные и электрические свойства тонких плёнок сильно зависят от качества тонкой плёнки (текстуры, степени растяжения, толщины). Обнаружено, что для выращивания как *o*-RMnO₃, так и *h*-RMnO₃ эпитаксиальных плёнок можно использовать и орторомбические, и гексоганальные манганиты, подбирая для каждого случая соответствующие условия и подложки. Например, авторы [97, 98] получили

ортогональные манганитные плёнки из гексагональных твёрдых образцов, используя эпитаксиальное напряжение [99]. Наоборот, из некоторых орторомбических образцов манганитов, ионный радиус R в которых не сильно отличается от такового в гексагональных образцах, таких как DyMnO_3 , TbMnO_3 , GdMnO_3 (см. рис 7), были получены гексагональные тонкие плёнки [100-102]. Кроме того, подходящий подбор подложки позволяет подобрать текстуру тонкой плёнки, т.е. направление роста плёнки [14].

Эпитаксиальные связи в тонких плёнках в первую очередь определяются с помощью соответствия параметров решётки подложки и материала, из которого выращена плёнка. Большинство монокристаллических подложек, используемых для эпитаксиального роста оксидов, имеет кубическую структуру (SrTiO_3 , LaAlO_3), хотя используются и орторомбические подложки (YAlO_3 , NdGaO_3). Различные по кристаллографической текстуре плёнки могут быть получены при выборе соответствующих подложек по их кристаллографической ориентации. Например, $o\text{-RMnO}_3$ плёнки на (001), (110) или (111) подложках из SrTiO_3 могут обнаруживать различия в текстуре. Плёнки на эквивалентных кристаллических плоскостях различных кубических подложек ($\text{SrTiO}_3(001)$ или $\text{LaAlO}_3(001)$) также могут иметь разную текстуру. Сходным образом ведут себя и орторомбические подложки [14].

О выращивании оксидных тонких плёнок в 2008 году была написана обзорная работа [103]. Впервые они были выращены радиочастотным распылением в 1996 году [104], а в последующем были также получены золь-гелевым способом, химическим осаждением паров, эпитаксией молекулярного луча и импульсным лазерным осаждением. При этом были использованы разнообразные подложки с различной кристаллографической ориентацией ($\text{MgO}(111)$, $\text{ZnO}(0001)$, $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$, $\text{SrTiO}_3(111)$ и др.). Тонкие плёнки оказались ферроэлектриками, но с меньшей по сравнению с объёмными материалами поляризацией ($1.7 \text{ мК}\cdot\text{см}^{-2}$ [13] против $5.5 \text{ мК}\cdot\text{см}^{-2}$ [49]). Температурные зависимости намагниченности гексагональных тонких плёнок обнаруживают небольшие сигналы, характерные для антиферромагнитных переходов, однако наличие паразитических сигналов от подложек может скрыть особенности, связанные с антиферромагнитными переходами. Для наблюдения за магнитным упорядочиванием в тонких плёнках (450-500 нм) и подтверждения антиферромагнитного характера $h\text{-RMnO}_3$ ($R = \text{Y, Ho, Er}$) была применена нейтронная дифракция [50]. Эти исследования показали, что их температуры Нееля не сильно отличались от T_N для соответствующих объёмных материалов. Измерения намагниченности тонких плёнок $h\text{-RMnO}_3$ ($R = \text{Y, Ho, Er}$) показали наличие петли гистерезиса при $T < 45 \text{ K}$ [104, 105]. Такое

неожиданное поведение было наиболее заметно в образцах, полученных при низком кислородном давлении (< 200 мТорр), и это, по-видимому, связано с кислородными вакансиями и, как следствие, магнитной разупорядоченностью в Mn-O подрешётке [51].

Отметим, что хотя ферроэлектрический характер в h -RMnO₃ тонких плёнках установлен, величины поляризации в них ниже, чем в объёмных материалах. До конца невыяснено, что является причиной этого уменьшения: введённое подложкой напряжение или другие эффекты. Не изучено полностью влияние эпитаксиального напряжения на характер магнитного упорядочения. Весьма общими являются представления об особенностях намагниченности тонких плёнок.

Хотя о стабилизации o -YMnO₃ плёнок было сообщено уже в 1998 году Сальвадором (P.A. Salvador) с сотрудниками [40], о магнитных свойствах o -YbMnO₃ плёнок, выращенных на SrTiO₃(111), SrTiO₃(110) и SrTiO₃(001) подложках, впервые сообщил Марти (X. Marti) с сотрудниками в 2006 году [106]. Показано, что в тонких плёнках могут быть получены антиферромагнетики как **E** типа, так и циклоидальные (**A** типа), и для обоих случаев получены убедительные доказательства ферроэлектричества. Интересно, что циклоидальные магнитные структуры и сопутствующая им меняющаяся ферроэлектрическая поляризация были получены с помощью соответствующих магнитных полей. Было найдено, что напряжение в плёнках является ключевым фактором при селекции магнитных структур (**E** типа, ac - или bc - циклоидальные) и при подавлении ферроэлектричества при введении **A** типа антиферромагнитного упорядочивания, хотя в некоторых случаях наблюдаются сосуществующие фазы. Использование современных методов исследования, таких как X-лучевое резонансное магнитное рассеивание, реализующее энергию абсорбции тонкоплёночных структур, или микроскопия вторичной гармоничной генерации, позволило достичь прогресса в понимании магнитной структуры некоторых тонких плёнок, продемонстрировав, что циклоидальными доменами можно манипулировать и использовать их для дополнительной информации об извилистой структуре циклоидов и направлении поляризации. Однако остаются невыясненными вопросы о том, как различить ab и bc циклоиды или как напряжение сказывается на этих структурах [14].

Данные по намагниченности RMnO₃ тонких плёнок имеют интригующую особенность, а именно, ферромагнетикам подобный отклик при T_N [14, 90]. Хотя было сделано предположение, что это может быть связано с деформацией единичной ячейки, ведущей к напряжённым магнитным структурам, продолжаются дебаты о возможном вкладе доменных стенок [107, 108]. Как обнаружено на примере h -RMnO₃, мультиферроидные домены и доменные стенки могут стать источником новой физики. В

циклоидальных o -RMnO₃ магнитных ферроэлектриках доменные стенки являются объектами, не имеющими никакого сходства с ферроэлектрическими или магнитными доменными стенками, возникающими из-за взаимодействия спинов и поляризации. Свойства и динамика этих объектов рассматривались в объёмных материалах, но они не исследовались ещё в тонких плёнках [14].

Определение температур магнитного упорядочения в тонких плёнках является довольно сложной задачей, поскольку магнитная восприимчивость антиферромагнитных материалов является маленькой, а подложки и примеси вносят значительный вклад в эту величину. Кроме того, в антиферромагнитных плёнках анизотропия восприимчивости ниже T_N . Некоторые o -RMnO₃ плёнки обнаруживают гистерезис при проведении измерений температурной зависимости намагниченности в режимах нагрева после охлаждения без магнитного поля (ZFC – zero-field-cooled) и охлаждения в магнитном поле (FC – field-cooled). Это является доказательством наличия некомпенсированных магнитных моментов.

Изменение магнитных и ферроэлектрических свойств тонких плёнок по сравнению с объёмными образцами является значительной находкой для физики конденсированного состояния и магнитных явлений, так как указывает на существование ранее неизвестных дальнедействующих механизмов электрической поляризации магнетиков и предполагает новые пути поиска материалов с большим магнитоэлектрическим взаимодействием. Систематического исследования, например, изменения температуры Нееля, а также других деталей магнитного упорядочения для тонких плёнок не предпринималось. Соответственно, цель данной работы – выявление влияния поляризации, диэлектрической проницаемости и структуры подложки на магнитные свойства тонких плёнок и анализ отличий в спектрах ЭПР монокристаллических и тонкоплёночных образцов – является актуальной.

Глава 2. ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛА ПОДЛОЖКИ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЁНОК МУЛЬТИФЕРРОИКОВ

Большой интерес в исследовании мультиферроиков связан с их сегнетоэлектрическими и магнитными свойствами и возможностью практического использования их в multifunctional приборах. Свойства мультиферроика могут варьироваться с помощью деформации и размерности без изменения химического состава. Магнитные и электрические свойства мультиферроиков могут быть модифицированы выбором соответствующих кристаллических подложек. Известно, что магнитная фазовая диаграмма RMnO_3 чрезвычайно чувствительна к изменениям углов и расстояний Mn-O-Mn, к конкурирующему магнитному взаимодействию между ионами Mn^{3+} , к значениям магнитных моментов ионов R^{3+} (см. разд. 1.5.), поэтому свойства тонких плёнок необычайно разнообразны и порой неожиданны.

Ли (X. Li) [108] с сотрудниками сообщили о высоком значении температуры сегнетоэлектрического перехода (T_C), большой спонтанной поляризации и относительно сильном ферромагнетизме, которые имеют место в плёнках $o\text{-GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ толщиной 10-110 нм с наномасштабными двойными доменами. Кроме того, было показано, что температуры фазовых переходов в ферромагнитное ($T_N \sim 105$ К) и сегнетоэлектрическое ($T_C \sim 75$ К) состояния для тонкой плёнки гораздо выше, чем соответствующие температуры для объёмного образца $o\text{-GdMnO}_3$ ($T_N \sim 43$, $T_C \sim 20$ К, см. приложение В). Авторы [101] предлагают возможную модель спирально-спинового упорядочения в плоскости ab , отвечающего за большую спонтанную поляризацию в плёнках, которая может быть достигнута в объёмных кристаллических образцах только при относительно высоком магнитном поле ($H > 6$ Т). Предполагается, что наномасштабная двумерная доменная структура играет важную роль в высокотемпературном сегнетоэлектричестве и ферромагнетизме тонких плёнок (см. разд. 1.5).

В данной работе проведены исследования магнитных свойств тонких плёнок манганитов RMnO_3 (R = гадолиний (Gd), иттербий (Yb)) различной толщины (60, 100, 120 нм). Тонкие плёнки манганитов наносились на диэлектрические (алюминат лантана (LaAlO_3)) и сегнетоэлектрические (титанат стронция (SrTiO_3), ниобат лития (LiNbO_3)) подложки. Кроме того, исследовалась тонкая плёнка феррита лютеция (LuFeO_3) на подложках из титаната стронция и галлата ниобия (NdGaO_3). Детали этих экспериментов представлены в разделе 2.1. В разделе 2.2 проанализированы магнитные свойства тонких

плёнок манганитов на различных подложках, в разделе 2.3 приведены и обсуждены результаты, полученные для тонких плёнок феррита лютетия на различных подложках.

2.1. Детали эксперимента

Особенности роста тонких плёнок приведены в работе [109]. Тонкие плёнки выращивались методом высокотемпературного радиочастотного магнетронного напыления на ориентированные кристаллические подложки в Московском институте стали и сплавов. Анализ полученных образцов проводился методом рентгенографии и обратного резерфордского рассеяния. Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре “Bruker D8 DISCOVER” с рентгеновским излучением Cu-K α . Перовскитам подобные плёнки отличались гладкой поверхностью с небольшими островками. Плёнки GdMnO₃ на монокристаллических подложках SrTiO₃(001) и LiNbO₃(014), YbMnO₃ на подложках SrTiO₃(001) и LaAlO₃(001), LuFeO₃ на SrTiO₃(001) кристаллизуются в орторомбической модификации и являются однофазными. Плёнка LuFeO₃ на подложке NdGaO₃ обнаруживает как орторомбическую, так и гексагональную модификации. Необходимо отметить, что объёмные образцы GdMnO₃ стабилизируются в орторомбической форме, YbMnO₃ – в гексагональной, LuFeO₃ – в двух модификациях (гексагональной и орторомбической), причём орторомбическая кристаллографическая структура более стабильна, гексагональная – метастабильна. Свободная энергия *o*-LuFeO₃ несколько ниже свободной энергии *h*-LuFeO₃ [110]. Топография поверхности плёнок изучалась методом атомно силовой микроскопии. Перовскитоподобные тонкие плёнки отличались гладкой поверхностью с небольшими островками.

Измерения намагниченности проводилось на установке по исследованию физических свойств материалов PPMS-9 (Quantum Design). Схема экспериментальной установки показана на рис. 12. Основной принцип работы вибрационного измерительного магнитометра заключается в том, что изменяющийся магнитный момент вызывает напряжение в катушке датчика. Зависящее от времени индуцированное напряжение определяется уравнением $U_{coil} = \frac{d\Phi}{dt} = \frac{d\Phi}{dz} \frac{dz}{dt}$, где Φ – магнитный поток через катушку, z – вертикальное положение образца относительно катушки. Для синусоидально осциллирующего образца величина напряжения определяется уравнением $U_{coil} = 2\pi f C m A \cdot \sin(2\pi f t)$, где C – константа связи, m – постоянный магнитный момент образца, A – амплитуда колебаний, f – частота колебаний. Измерение приобретённого магнитного момента включает в себя измерение напряжения от катушки обнаружения.

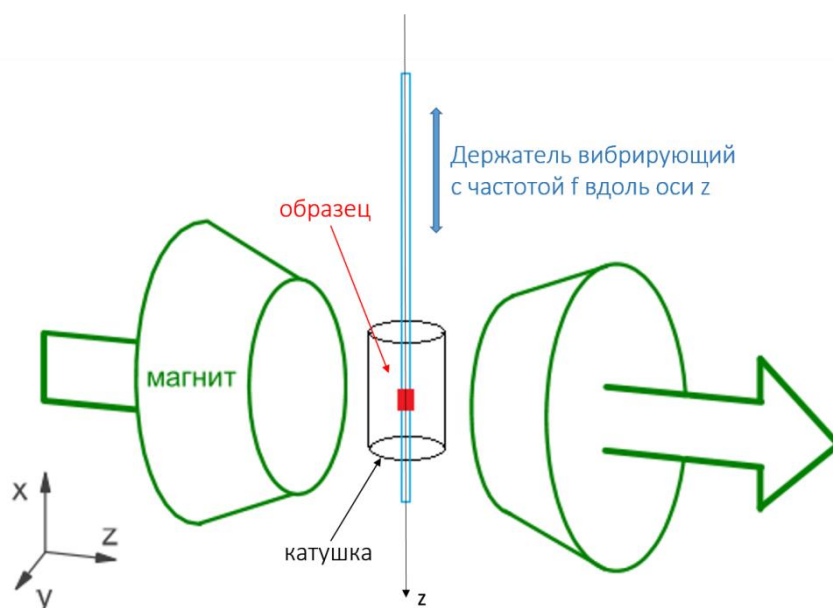


Рис. 12. Схема установки PPMS с подключённым модулем VSM. Образец движется с частотой f вдоль оси z , индуцируя ЭДС (закон электромагнитной индукции Фарадея). Величина напряжения в катушке зависит от изменения намагниченности образца.

Измерения намагниченности проводились в температурном интервале 1.9-300 К. Образцы, в зависимости от размера, крепились на кварцевый или металлический держатель (при помощи клея БФ-6). Также были проведены измерения зависимости намагниченности от внешнего магнитного поля при разных температурах (5 и 100 К). Магнитное поле величиной 1000 и 2000 Э было направлено параллельно поверхности плёнки. Измерения проводились в режимах ZFC и FC.

2.2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости тонких плёнок GdMnO_3 и YbMnO_3 на различных подложках

Как уже было сказано в главе 1, физические свойства мультиферроиков могут оказаться значительно изменёнными в тонких плёнках под влиянием материала подложки, на которой они выращены. Влияние могут оказывать параметры решётки подложки, её магнитные и электрические свойства [14, 108].

В данном разделе приводятся вид температурных зависимостей магнитной восприимчивости (χ) для тонких плёнок, нанесённых на определённым образом ориентированные подложки ($o\text{-GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$, $o\text{-GdMnO}_3/\text{LiNbO}_3(014)$, $o\text{-YbMnO}_3/\text{LaAlO}_3(001)$, $o\text{-YbMnO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$), и анализируется влияние толщины плёнки, величины приложенного магнитного поля, типа подложки на эти зависимости. Магнитная восприимчивость здесь и далее рассчитывалась по формуле: $\chi = M/H - \chi_{\text{diamag}} \cdot V$, где M –

экспериментально измеряемая величина намагниченности, H – величина магнитного поля, χ_{diamag} – диамагнитный вклад подложки в величину χ (рассчитывался из диамагнитных вкладов ионов, входящих в состав подложки [111], например, диамагнитный вклад подложки SrTiO_3 равен $-6.0 \cdot 10^{-5}$ едм·моль $^{-1}$ и складывается из диамагнитных восприимчивостей $\text{Sr}^{2+} = -19 \cdot 10^{-6}$, $\text{Ti}^{4+} = -5 \cdot 10^{-6}$, $\text{O}^{2-} = -12 \cdot 10^{-6}$ едм·моль $^{-1}$ ($-(19+5+3 \cdot 12) \cdot 10^{-6}$ едм·моль $^{-1} = -6.0 \cdot 10^{-5}$ едм·моль $^{-1}$)), $\nu = m/\mu$ – число молей вещества подложки, m – масса образца (весом тонкой плёнки пренебрегали), μ – молекулярный вес вещества подложки.

На рисунке 13 приведены температурные зависимости магнитной восприимчивости тонких плёнок $o\text{-GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ различной толщины (60 и 120 нм), измеренные в режимах ZFC и FC в магнитном поле величиной 1000 Э, параллельном плоскости подложки. Из рисунка видно, что магнитная восприимчивость плёнки в 60 нм при температурах ниже 75 К меньше магнитной восприимчивости плёнки толщиной в 120 нм, причём разница в величине χ увеличивается с уменьшением температуры.

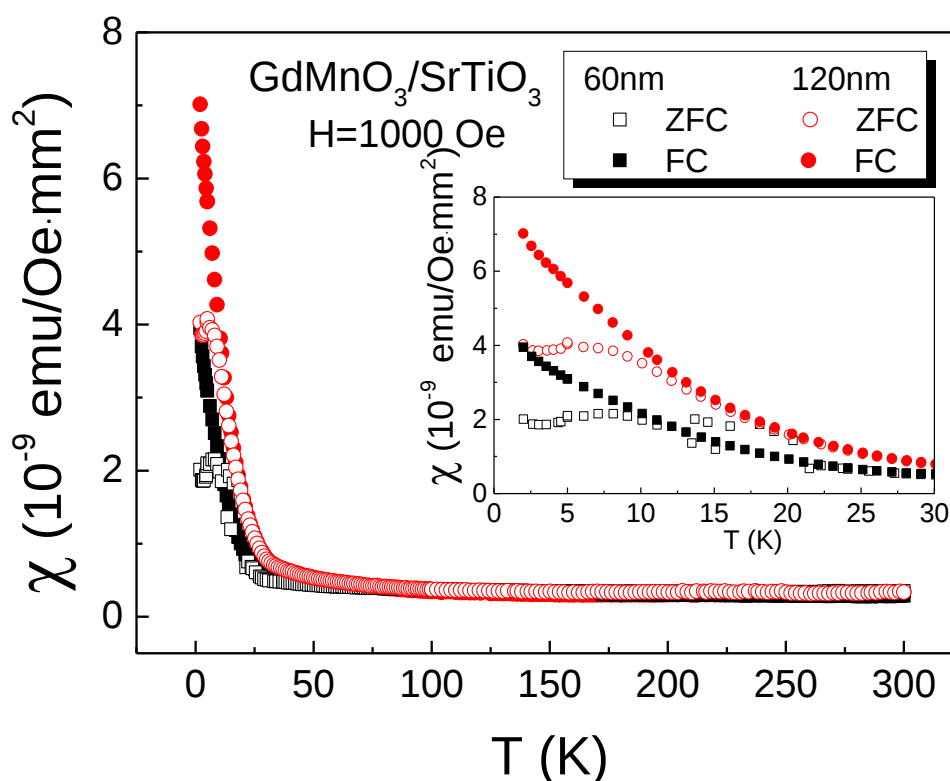


Рис. 13. Температурные зависимости магнитной восприимчивости для плёнок $o\text{-GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ толщиной 60 и 120 нм в режимах ZFC и FC во внешнем магнитном поле величиной 1000 Э.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости были сняты в двух режимах: ZFC и FC. Из вставки на рисунке 13 видно, что при температурах ниже ~ 17 К кривые FC и ZFC начинают расходиться. Кроме того, кривая ZFC имеет точку перегиба при температуре ~ 6 К, которая соответствует температуре упорядочения спинов ионов гадолиния. Поведение кривых ZFC и FC, наблюдаемое для плёнок $o\text{-GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$, может указывать на присутствие в плёнках состояния спинового стекла [112, 113] со сложной комбинацией ферромагнитного и антиферромагнитного взаимодействий.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости для плёнки $o\text{-GdMnO}_3$ толщиной 120 нм, нанесенной на кристаллическую подложку из сегнетоэлектрического материала $\text{LiNbO}_3(014)$, и для плёнки $o\text{-YbMnO}_3$ толщиной 150 нм, нанесенной на кристаллическую подложку из диэлектрического материала $\text{LaAlO}_3(001)$, измеренные в режимах ZFC и FC в магнитных полях 500 и 1000 Э, приведены на рисунках 14 и 15 соответственно. Разница в температурных зависимостях магнитной восприимчивости, снятых в различных режимах (ZFC и FC), возникает для $o\text{-GdMnO}_3/\text{LiNbO}_3(014)$ ниже ~ 50 К (см. вставку на рис. 14), что близко к температуре антиферромагнитного упорядочения для объёмного материала GdMnO_3 ($T_N(\text{Mn}^{3+}) = 43\text{-}47$ К [114], см. также приложение В). Для системы $o\text{-YbMnO}_3/\text{LaAlO}_3(001)$ эта разница не столь очевидна (рис. 15).

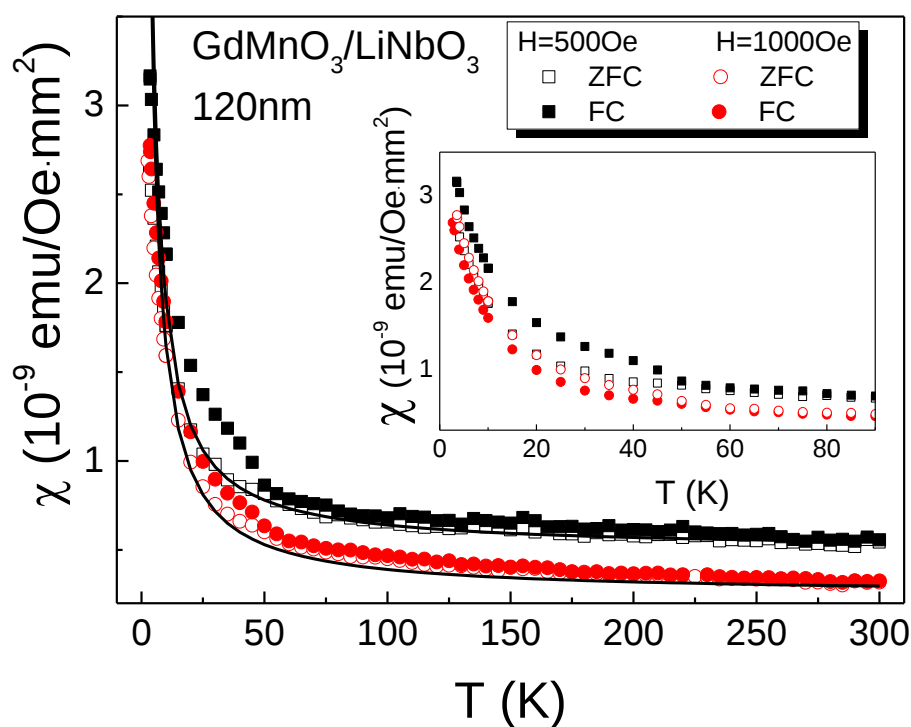


Рис. 14. Температурные зависимости магнитной восприимчивости плёнки $o\text{-GdMnO}_3/\text{LiNbO}_3(014)$ толщиной 120 нм в режимах ZFC и FC во внешних магнитных полях величиной 500 и 1000 Э.

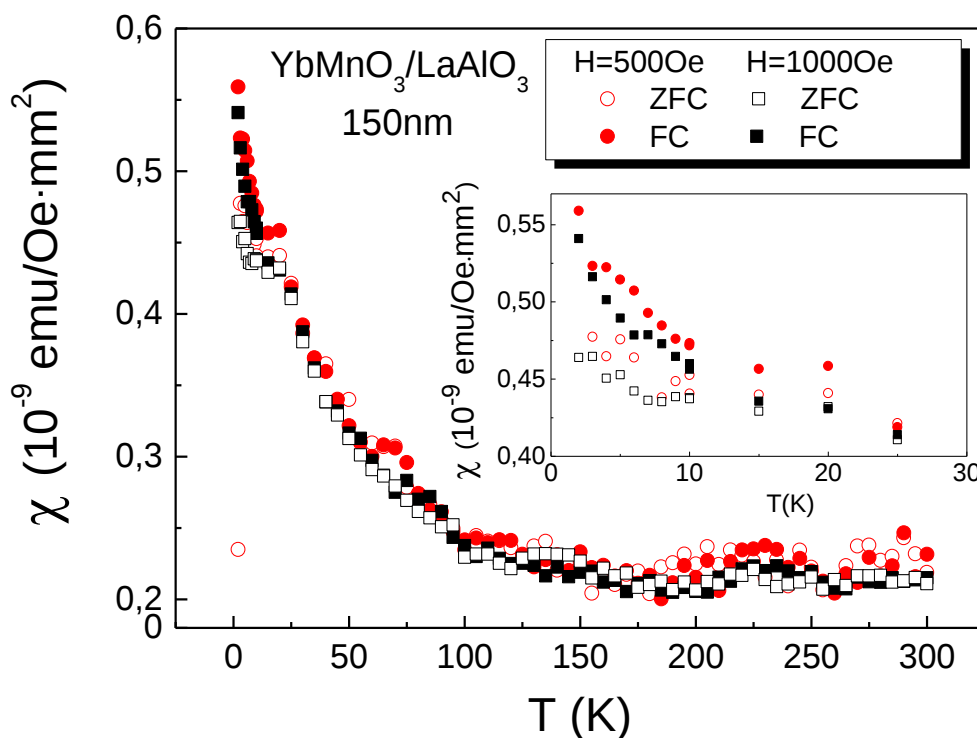


Рис. 15. Температурные зависимости магнитной восприимчивости плёнки *o*-YbMnO₃/LaAlO₃(001) толщиной 150 нм в режимах ZFC и FC во внешних магнитных полях величиной 500 и 1000 Э.

Рисунок 14 демонстрирует значительное различие в положении кривых, зарегистрированных в различных по величине магнитных полях. Это может быть связано с тем, что в исследуемой системе появляется дополнительный ферромагнитный слой в интерфейсе “тонкая плёнка *o*-YbMnO₃/кристаллическая подложка LiNbO₃”. В интерфейсе *o*-YbMnO₃/LaAlO₃(001) с подложкой из диэлектрического материала нет ферромагнитного слоя, поэтому расхождение температурных зависимостей магнитной восприимчивости, зарегистрированных в магнитных полях различной величины, незначительно.

Рисунок 16 обнаруживает расхождение кривых, описывающих температурные зависимости магнитной восприимчивости тонкой плёнки *o*-GdMnO₃ на различных сегнетоэлектрических подложках при температурах ниже ~25 К. Например, магнитный момент при 4 К в режимах ZFC и FC для *o*-GdMnO₃/SrTiO₃(001) в ~1.5 и ~2.5 раз соответственно больше, чем для *o*-GdMnO₃/LiNbO₃(014) (см. вставку на рис. 16). Одной из причин появления различий в свойствах плёнок при смене подложки может быть степень несоответствия решёточных параметров подложки и материала тонкой плёнки. Ещё более весомым может быть влияние при низких температурах вектора поляризации подложки на

положение атомов в интерфейсе, и, как следствие, изменение в намагниченности и направлении магнитного момента в плёнке. В пользу этого предположения свидетельствуют значения диэлектрической проницаемости веществ подложки: в SrTiO_3 они значительно выше, чем в LaAlO_3 и LiNbO_3 [115-117] (см. приложение А).

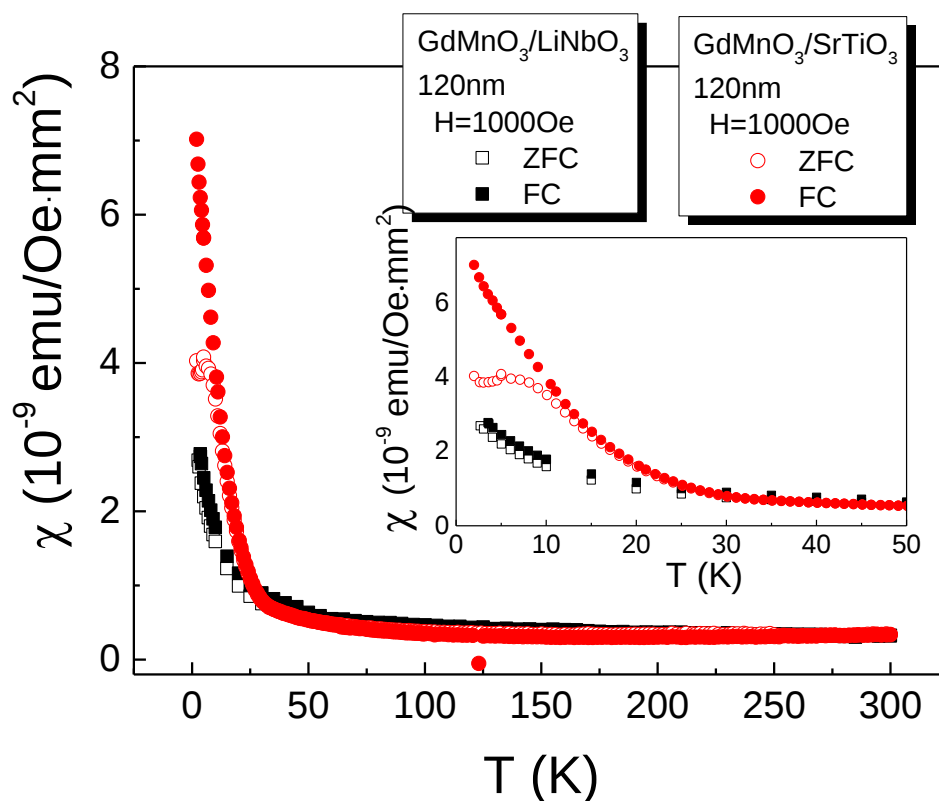


Рис. 16. Температурные зависимости магнитной восприимчивости плёнок $o\text{-GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ и $o\text{-GdMnO}_3/\text{LiNbO}_3(014)$ толщиной 120 нм в режимах ZFC и FC во внешнем магнитном поле величиной 1000 Э.

Рисунок 17 демонстрирует температурные зависимости магнитной восприимчивости для тонкой плёнки $o\text{-YbMnO}_3$ на подложке из виртуального сегнетоэлектрика SrTiO_3 и диэлектрика LaAlO_3 . Кривая температурной зависимости магнитной восприимчивости системы $o\text{-YbMnO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ лежит выше соответствующей кривой для $o\text{-YbMnO}_3/\text{LaAlO}_3(001)$. Это свидетельствует о ферромагнитном вкладе виртуального сегнетоэлектрика SrTiO_3 в магнетизм $o\text{-YbMnO}_3/\text{SrTiO}_3$.

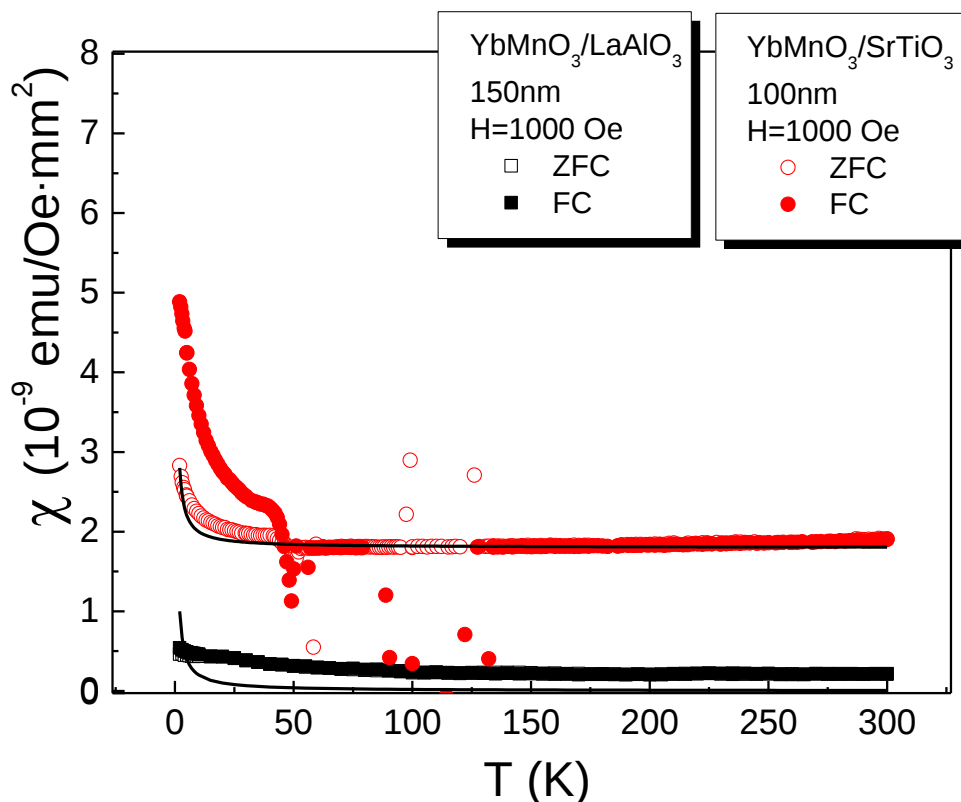


Рис 17. Температурные зависимости магнитной восприимчивости плёнок *o*-YbMnO₃/SrTiO₃(001) толщиной 100 нм и *o*-YbMnO₃/LaAlO₃(001) толщиной 150 нм в режимах ZFC и FC во внешнем магнитном поле величиной 1000 Э.

Температура расхождения кривых ZFC и FC для *o*-YbMnO₃/SrTiO₃ (~41 K) близка к температуре антиферромагнитного перехода в объёмном образце *o*-YbMnO₃ ($T_N(\text{Mn}^{3+}) \sim 43$ K [118], см. также приложение В). Отдельные точки в области 50-140 K на рисунке 17, характеризующие тонкую плёнку *o*-YbMnO₃ на SrTiO₃(001), свидетельствуют, по-видимому, о влиянии доменной структуры вещества подложки на магнитные свойства плёнки.

Сплошными линиями на рисунках 14 и 17 показаны теоретически рассчитанные (см. приложение В) температурные зависимости магнитной восприимчивости, учитывающие вклад ферромагнитной и парамагнитной фаз:

$$\chi = \chi_{\text{ferr}} + \chi_{\text{par}}, \quad (2.2.1)$$

где χ_{par} – парамагнитный вклад, описываемый законом Кюри ($\chi_{\text{par}} = C/T$, где C – постоянная Кюри), $\chi_{\text{ferr}} = M_{\text{ferr}}/H$ (M_{ferr} – намагниченность ферромагнитной фазы). Описание экспериментальных данных для системы *o*-GdMnO₃/LiNbO₃(014) (рис. 14) проводилось с использованием следующих параметров: $C = 14 \cdot 10^{-9} \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{мм}^{-2}$, $M_{\text{ferr}}(500) = M_{\text{ferr}}(1000 \text{ Э}) = 2.5 \cdot 10^{-7} \text{ emu} \cdot \text{мм}^{-2}$, для системы *o*-YbMnO₃/SrTiO₃ (рис. 17): $C = 2 \cdot 10^{-9}$

$\text{emu} \cdot \text{K} \cdot \text{мм}^{-2}$, $M_{\text{ferr}}(1000 \text{ Э}) = 1.8 \cdot 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{мм}^{-2}$. Близость рассчитанных таким образом и экспериментально полученных зависимостей свидетельствует о ферромагнитном вкладе материала подложки в магнитные свойства рассматриваемых систем.

Таким образом, в результате исследования температурных зависимостей магнитной восприимчивости гетероструктур $o\text{-GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$, $o\text{-GdMnO}_3/\text{LiNbO}_3(014)$, $o\text{-YbMnO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ и $o\text{-YbMnO}_3/\text{LaAlO}_3(001)$ выявлено влияние свойств материала подложки на магнитные свойства орторомбических манганитных мультиферроидных тонких плёнок: сегнетоэлектрический материал подложки способствует возникновению дополнительного ферромагнитного слоя в интерфейсе “тонкая плёнка/подложка”, причём сегнетоэлектрический материал подложки с большим значением диэлектрической проницаемости оказывает большое влияние на магнитные свойства тонкой плёнки.

2.3. Магнитные и диэлектрические свойства тонкой плёнки LuFeO_3

В главе 1 этой работы было сказано об использовании мультиферроидных материалов в современных приборах. Следует отметить, однако, что в немногих приборах используются материалы с низкотемпературным ферроэлектрическим и магнитным упорядочением. Сосуществование магнитного и электрического упорядочения при комнатной температуре или близкой к ней высоко востребовано, но до недавнего времени только перовскит BiFeO_3 рассматривался в этом отношении [119]. Открытый позднее $h\text{-LuFeO}_3$ [119-126] мог бы частично заполнить этот пробел, но его гексагональная фаза нестабильна. Стабильной формой LuFeO_3 является орторомбическая с перовскитной структурой [110, 119].

Гексагональная кристаллическая структура $h\text{-LuFeO}_3$ относится к пространственной группе $P6_3cm$ с параметрами решётки $a = b = 5.993 \text{ Å}$, $c = 11.634 \text{ Å}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. Кристаллическая структура орторомбического кристалла $o\text{-LuFeO}_3$ относится к пространственной группе $Pnma$ с параметрами решетки $a = 5.547 \text{ Å}$, $b = 7.565 \text{ Å}$, $c = 5.213 \text{ Å}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (рис. 18). Структурный переход из гексагональной фазы в орторомбическую наблюдается при температуре 1000°C [125].

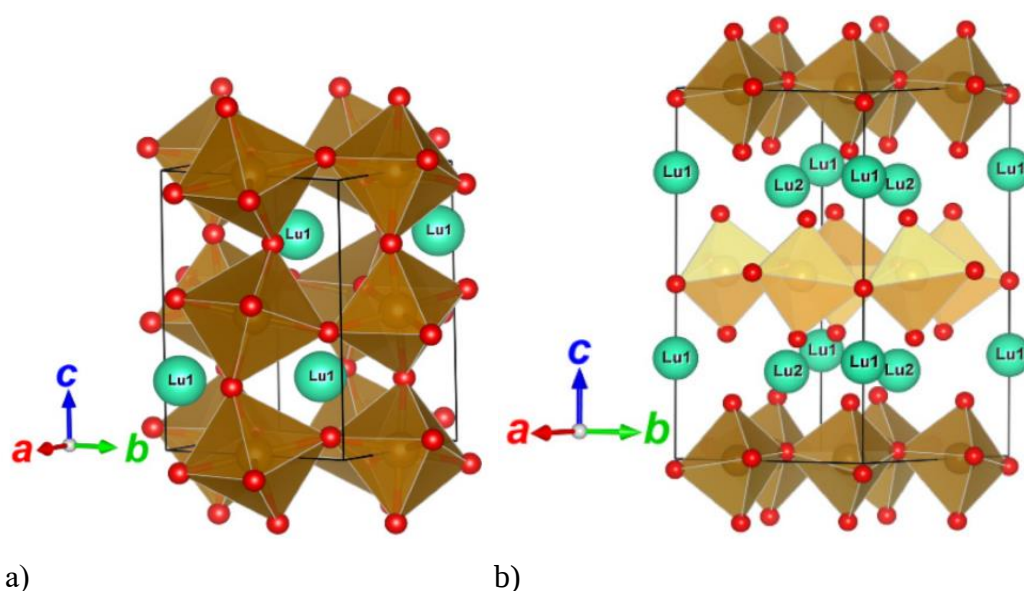


Рис. 18. Кристаллические структуры а) *o*-LuFeO₃ и б) *h*-LuFeO₃ [120]

Магнитное и сегнетоэлектрическое упорядочение в орторомбической и гексагональной структурах происходит при различных температурах. Магнитное упорядочение в *o*-LuFeO₃ наблюдается при $T_N = 620$ К, в *h*-LuFeO₃ при $T_N = 132$ К. Сегнетоэлектрический переход в *h*-LuFeO₃ наблюдается ниже температуры Кюри ($T_C = 1050$ К) и сопровождается искажением структуры $P6_3/mmc \rightarrow P6_3cm$ [110] (см. также приложение В).

В эпитаксиально выращенных тонких плёнках LuFeO₃ может существовать как в гексагональной, так и в орторомбической форме. Тонкая плёнка *h*-LuFeO₃, выращенная на (111) ориентированной, стабилизированной иттрием, кубической циркониевой подложке, исследовалась Вангом (W. Wang) с сотрудниками [119]. Мы исследовали тонкую плёнку *o*-LuFeO₃, эпитаксиально выращенную на подложках SrTiO₃ и NdGaO₃.

Кристаллическая структура SrTiO₃ относится к пространственной группе $Pm\bar{3}m$ с параметрами решётки $a = b = c = 3.905$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ при $T > 105$ К и $I4/mcm$ с $a = b = 5.510$ Å, $c = 7.798$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ при $T < 105$ К. Кристаллическая структура подложки NdGaO₃ относится к пространственной группе $Pbnm$ с $a = 5.428$ Å, $b = 5.493$ Å, $c = 7.729$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

2.3.1. Магнитные свойства орторомбической тонкой плёнки LuFeO_3 на виртуальном сегнетоэлектрике SrTiO_3

Орторомбическая тонкая плёнка $o\text{-LuFeO}_3$ толщиной 100 нм была выращена на (001) ориентированной монокристаллической подложке из виртуального сегнетоэлектрического материала SrTiO_3 .

В рентгенограмме образца $o\text{-LuFeO}_3(101)/\text{SrTiO}_3(001)$ (рис. 19) обнаруживались пики от (001) ориентированного материала подложки и (101) ориентированного материала плёнки, что свидетельствовало о некомпланарной ориентации полученного образца.

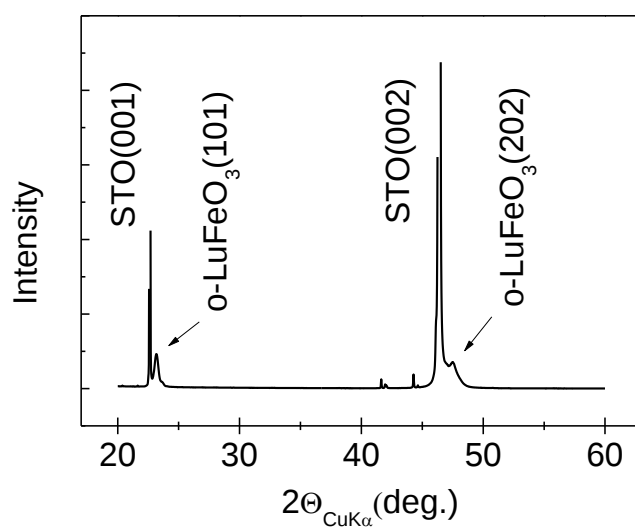


Рис. 19. θ – 2θ Дифрактограмма тонкой плёнки $o\text{-LuFeO}_3$ на подложке SrTiO_3 .

Температурные зависимости магнитной восприимчивости тонкой плёнки $o\text{-LuFeO}_3$ на подложке SrTiO_3 в разных по величине магнитных полях в режиме ZFC показаны на рисунке 20.

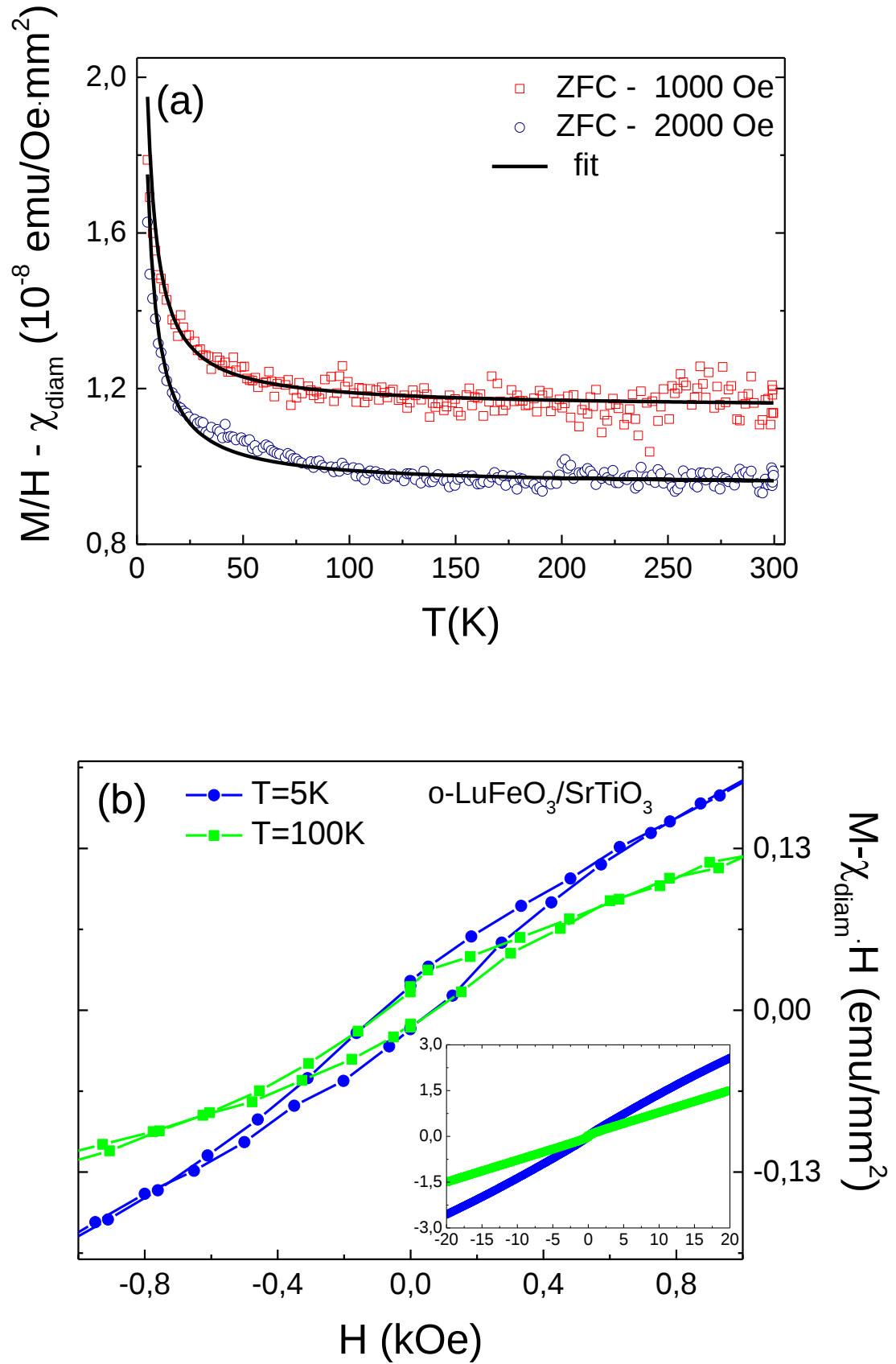


Рис 20. а) Температурные зависимости магнитной восприимчивости плёнки $o\text{-LuFeO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ толщиной 100 нм в режиме ZFC во внешних магнитных полях величиной 1000 и 2000 Э; б) петли гистерезиса, измеренные при температурах 5 и 100 К.

Магнитная восприимчивость представляет собой сумму вкладов от парамагнитной и ферромагнитной фаз. Описание экспериментальных данных, проведенное с помощью выражения (2.2.1) и параметров $C = 4 \cdot 10^{-8} \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{мм}^{-2}$, $M_{\text{фер}}(1000 \text{ Э}) = 1.15 \cdot 10^{-5} \text{ emu} \cdot \text{мм}^{-2}$, $M_{\text{фер}}(2000 \text{ Э}) = 1.9 \cdot 10^{-5} \text{ emu} \cdot \text{мм}^{-2}$, приведено на рис. 20а сплошными линиями. Наблюдаемая разница в абсолютных значениях величин магнитной восприимчивости при измерениях в различных магнитных полях предполагает существование дополнительного ферромагнитного слоя в интерфейсе “плёнка/подложка”. Присутствие ферромагнитной фазы в образце подтверждается наличием петель гистерезиса в полевых зависимостях намагниченности в диапазоне от -0.6 кЭ до 0.6 кЭ (рис. 20b), которые ранее наблюдали в объёмном образце LuFeO_3 [127].

Температурные зависимости диэлектрического отклика были измерены на частотах от 0.1 Гц до 10 МГц в температурном диапазоне $100\text{--}450 \text{ К}$. Для выделения вклада плёнки $o\text{-LuFeO}_3$ в экспериментально наблюдаемую действительную часть (ϵ') комплексной величины диэлектрической проницаемости (ϵ , $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$) были проведены дополнительные измерения материала подложки в тех же условиях. Полученные для SrTiO_3 значения ϵ' были вычтены из экспериментально полученных значений ϵ' для $o\text{-LuFeO}_3/\text{SrTiO}_3$: $\epsilon'(o\text{-LuFeO}_3) = \epsilon'(o\text{-LuFeO}_3/\text{SrTiO}_3) - \epsilon'(\text{SrTiO}_3)$. Значения $\epsilon'(o\text{-LuFeO}_3)$ использовались при построении графика температурных зависимостей диэлектрической проницаемости $o\text{-LuFeO}_3$ на различных частотах (рис. 21). Аномалии диэлектрического отклика наблюдалась ранее в объёмных образцах $o\text{-LuFeO}_3$ вблизи температуры антиферромагнитного перехода ($T_N \sim 620 \text{ К}$) [110], что свидетельствовало о связи между диэлектрическими и магнитными свойствами данного образца. В нашем случае эти аномалии проявлялись в увеличении ϵ' , измеренной на частотах $9, 90$ и 200 кГц , при температурах $300\text{--}450 \text{ К}$. Мы также наблюдали частотно зависимый максимум диэлектрической проницаемости при $\sim 130 \text{ К}$. Аналогичные низкотемпературные аномалии, указывающие на возможное зарядовое упорядочение в температурном диапазоне $150\text{--}300 \text{ К}$, наблюдались ранее в керамических образцах $o\text{-LuFeO}_3$ [128].

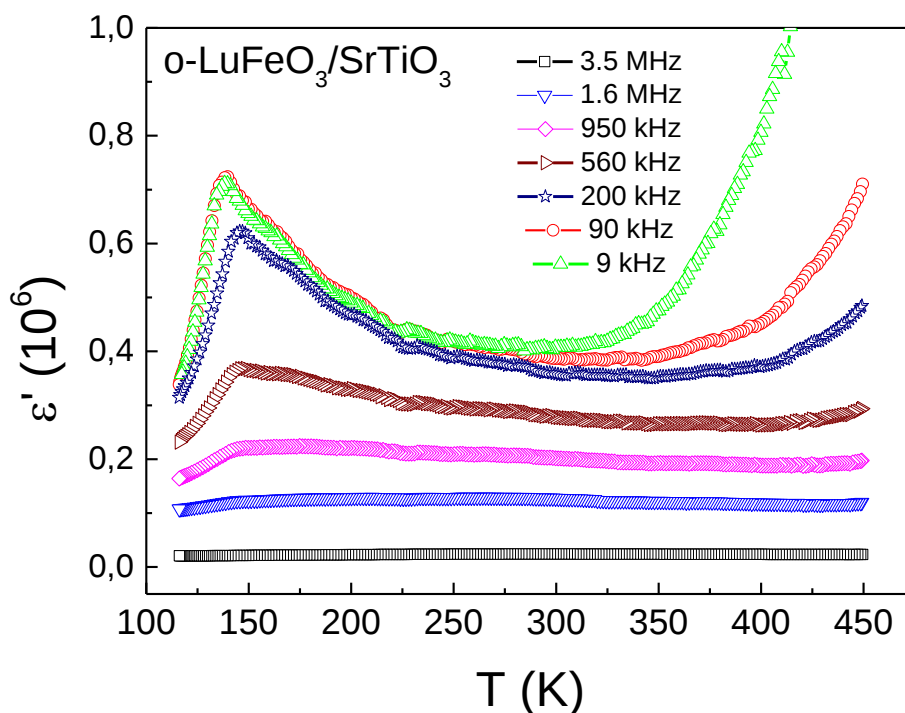


Рис. 21. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости тонкой плёнки *o*-LuFeO₃ на различных частотах.

Таким образом, исследование магнитных и диэлектрических свойств *o*-LuFeO₃/SrTiO₃(001) указало на существование ферромагнитного слоя в интерфейсе “плёнка/подложка” и выявило влияние диэлектрических свойств подложки на магнитные свойства гетероструктуры.

2.3.2. Магнитные свойства тонкой плёнки LuFeO₃ на диэлектрике NdGaO₃

Были проведены исследования магнитных свойств тонкой плёнки мультиферроика LuFeO₃, нанесенного на диэлектрическую подложку NdGaO₃. На подложке NdGaO₃ при напылении образовывались гексагональные и орторомбические домены. Температурная зависимость намагниченности в диапазоне 4-300 K не обнаруживала изменений при изменении величины приложенного магнитного поля (рис. 22a) в отличие от образца *o*-LuFeO₃/SrTiO₃(001). На рисунке 22b представлены зависимости намагниченности от внешнего магнитного поля для плёнки LuFeO₃/NdGaO₃ при T = 5 и 100 K. Линейный характер этих зависимостей позволяет говорить об отсутствии ферромагнетизма в образце.

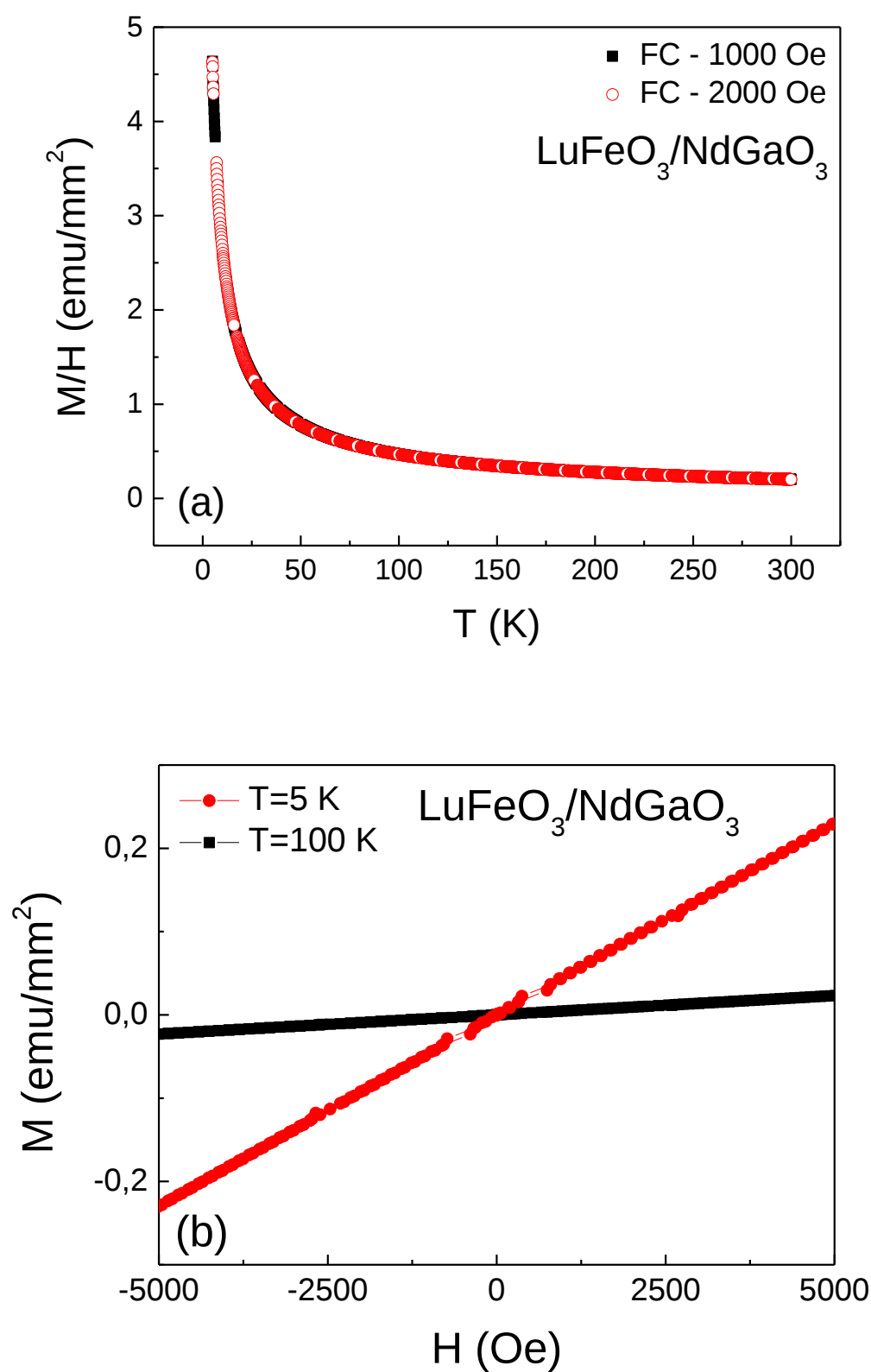


Рис. 22. а) Температурные зависимости магнитной восприимчивости для плёнки LuFeO_3 на подложке из NdGaO_3 толщиной 100 нм, измеренные в режиме FC во внешних магнитных полях величиной 1000 и 2000 Э; б) зависимости намагниченности от внешнего магнитного поля для плёнки LuFeO_3 на подложке NdGaO_3 при $T = 5$ и 100 К.

Таким образом, выявлено парамагнитное поведение образца $\text{LuFeO}_3/\text{NdGaO}_3$, что может быть связано как с диэлектрическим характером подложки NdGaO_3 , так и с особенностями стабилизации плёнки LuFeO_3 на подложке NdGaO_3 , обеспечивающими наличие как орторомбических, так и гексагональных доменов в тонкой плёнке.

Глава 3. СРАВНЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКОПЛЁНОЧНЫХ И МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ GdMnO_3

Как было сказано в разделе 1.5 этой работы, физические свойства и структура манганитов с общей формулой RMnO_3 зависят от размера редкоземельного иона. Манганиты с $R = \text{La} - \text{Dy}$ имеют структуру орторомбического искаженного перовскита, а в манганитах с $R = \text{Ho} - \text{Lu}$ формируется гексагональная структура (ряды элементов указаны справа налево в соответствии с рис. 8). Фазовые диаграммы зависимости магнитных свойств манганитов в различных интерпретациях приведены на рисунках 8 и 23.

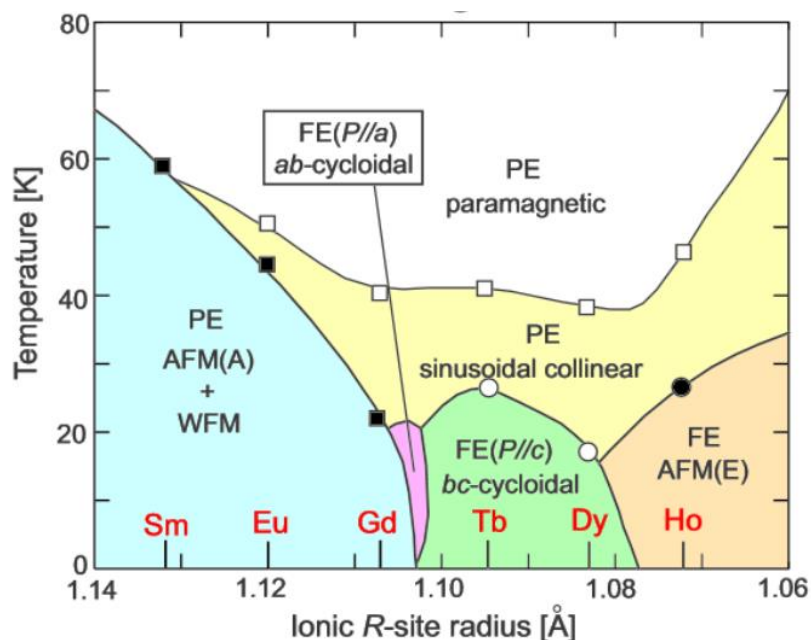


Рис. 23. Фазовая диаграмма зависимости магнитных свойств RMnO_3 от размера редкоземельного иона [97].

Кристаллическая орторомбическая структура монокристалла GdMnO_3 , относящегося к пространственной группе $Pnma$ с параметрами решётки $a = 5.866 \text{ Å}$, $b = 7.431 \text{ Å}$, $c = 5.318 \text{ Å}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, приведена на рисунке 24.

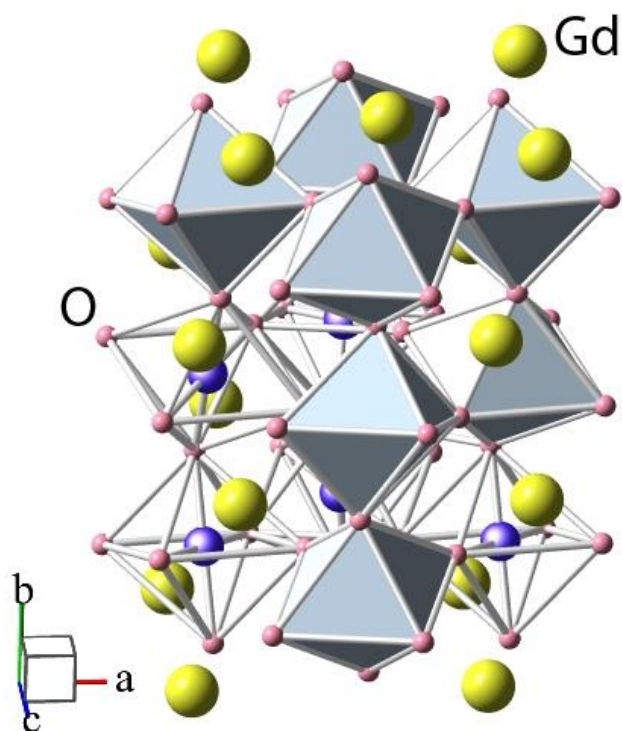


Рис. 24. Кристаллическая структура монокристалла GdMnO_3 [129].

Из рисунка 23 видно, что ион Gd находится вблизи границы между ортогональной и гексагональной фазами, поэтому при напылении GdMnO_3 на подложку при высоком парциальном давлении кислорода возможно формирование как ортогональной, так и гексагональной структур [130], что в значительной степени зависит от типа подложки, в частности, её ориентации.

Фазовая диаграмма зависимости магнитных свойств монокристалла GdMnO_3 приведена на рисунке 25.

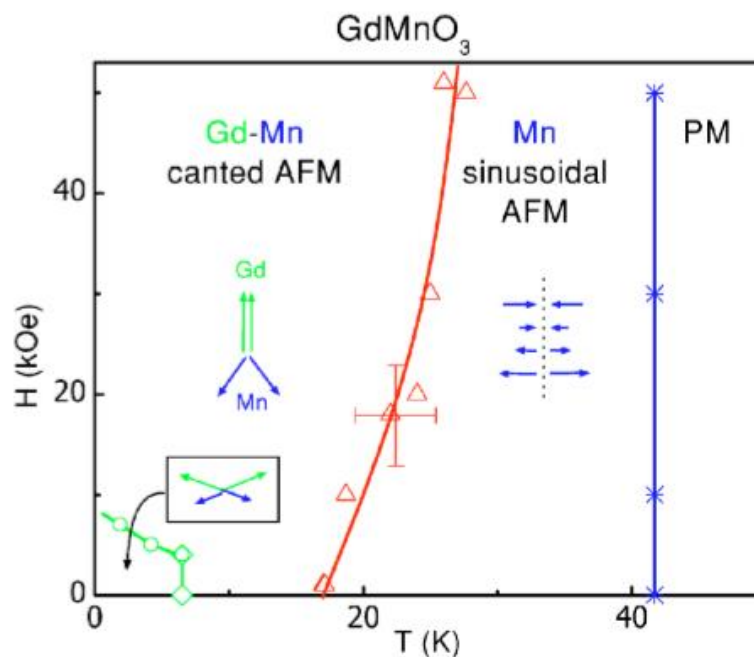


Рис. 25. Фазовая диаграмма зависимости магнитных свойств GdMnO_3 от температуры [114].

В данной работе исследование физических свойств тонкоплёночных и монокристаллических образцов GdMnO_3 проводилось методом ЭПР. Детали эксперимента представлены в разделе 3.1. В разделах 3.2-3.4 обсуждены спектры ЭПР тонкой плёнки GdMnO_3 на подложке $\text{LaAlO}_3(001)$, монокристалла GdMnO_3 и тонкой плёнки GdMnO_3 на подложке $\text{SrTiO}_3(001)$ соответственно. В разделе 3.5 обсуждаются осцилляции, наблюдаемые в спектрах ЭПР тонких плёнок GdMnO_3 и YbMnO_3 на подложке $\text{SrTiO}_3(001)$.

3.1. Детали эксперимента

Исследуемые эпитаксиальные тонкие плёнки манганита гадолиния были изготовлены на монокристаллических подложках алюмината лантана с ориентацией (001) и титаната стронция с ориентацией (001) методом высокочастотного магнетронного распыления. Анализ исследуемых образцов методом обратного резерфордовского рассеяния показал, что толщина исследуемых плёнок ~ 100 нм (рис. 26), а химический состав соответствует описанной ниже стехиометрии. В результате рентгенографического анализа структуры и фазового состава полученных плёнок установлено, что все образцы являются однофазными.

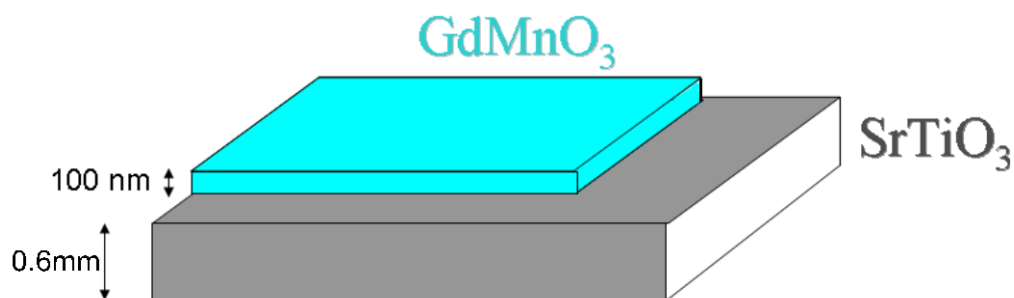


Рис. 26. Схематичный вид гетероструктуры GdMnO_3 на подложке SrTiO_3 .

Измерения ЭПР были произведены на спектрометрах *Varian E-12* и *Bruker EMX+* на частотах **X** ($\nu \approx 9$ ГГц) и **Q** ($\nu \approx 34$ ГГц) диапазонов в температурной области 5-600 К. Схема экспериментальной установки показана на рисунке 27. В этих приборах в качестве микроволнового генератора используется клистрон (*Varian*) или диод Ганна (*Bruker*).

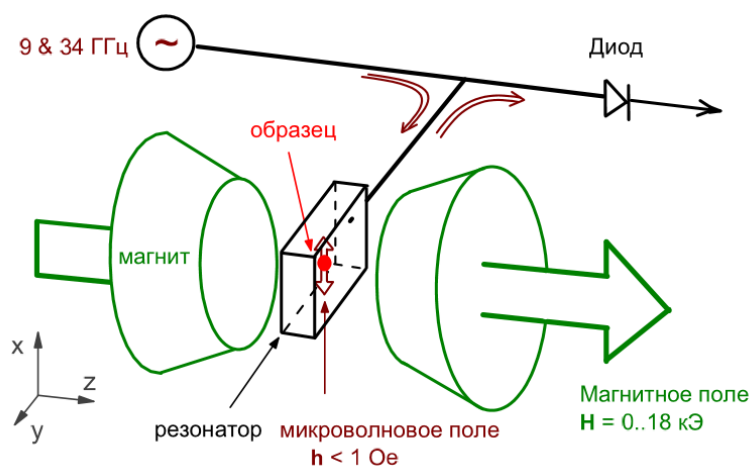


Рис. 27. Схема ЭПР спектрометра. Микроволновое поле, направляемое в резонатор по волноводу, индуцирует магнитные дипольные переходы в образце. Мощность электромагнитной волны после прохождения через резонатор измеряется на диоде как функция внешнего магнитного поля H .

Для измерений при комнатной температуре на спектрометре *Varian* использовались прямоугольный и цилиндрический резонатор в **X** и **Q** диапазонах соответственно. Прямоугольный резонатор имеет основную моду TE_{102} , основная мода цилиндрического резонатора TE_{01N} ($N = 1, 2$). Микроволновое поле h в резонаторе направленно перпендикулярно полю H . Измерения при температурах выше комнатной в **X** диапазоне проводились с помощью высокотемпературной азотной продувки *Bruker* с контроллером *ER4114HT*. При этих измерениях использовался цилиндрический резонатор с основной

модой TE011. Поглощение микроволнового поля образцом регистрируется на выходе из резонатора диодом как функция магнитного поля H .

Измерения при температурах ниже комнатной (5-300 K) проводились на спектрометре Bruker. Используемый цилиндрический резонатор в этом случае имел основную моду TE011. Для этих измерений использовалась гелевая продувка *Oxford Instruments ESR 900* с температурным контроллером *ITC 501 (Oxford Instruments)*. Для измерения температуры использовалась термопара, один из спаев которой помещался в жидкий азот, задающий референтную температуру. Для измерений при более высоких температурах (от 110 K) применялся температурный контроллер *ER4131VT* и продувка жидким или газообразным азотом. Поглощение микроволнового поля образцом регистрируется на выходе из резонатора диодом как функция магнитного поля H .

Для измерения угловых зависимостей спектрометр оснащён гониометром с точностью позиционирования образца порядка 0.25° . Для измерений на спектрометре образцы помещались на кварцевые трубки и фиксировались клеем БФ-6.

3.2. Исследование магнитных свойств тонкой плёнки GdMnO_3 на подложке LaAlO_3 методом ЭПР

Как было уже сказано (см. 2.2), формирование магнитной структуры в плёнке GdMnO_3 зависит от типа подложки. Используемый в качестве подложки монокристалл $\text{LaAlO}_3(001)$ имеет слегка искажённую структуру перовскита пространственной группы $R\bar{m}\bar{3}m$ с $a = b = c = 3.780 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ [131]. Угол между ребрами ромбической единичной ячейки составляет 60.13° при комнатной температуре, при 500 K угол уменьшается до 60.0° . Кристаллическая структура LaAlO_3 представлена на рисунке 28. Ионы алюминия окружены ионами кислорода, образующими октаэдр с небольшими тригональными искажениями вдоль оси (111) [132].

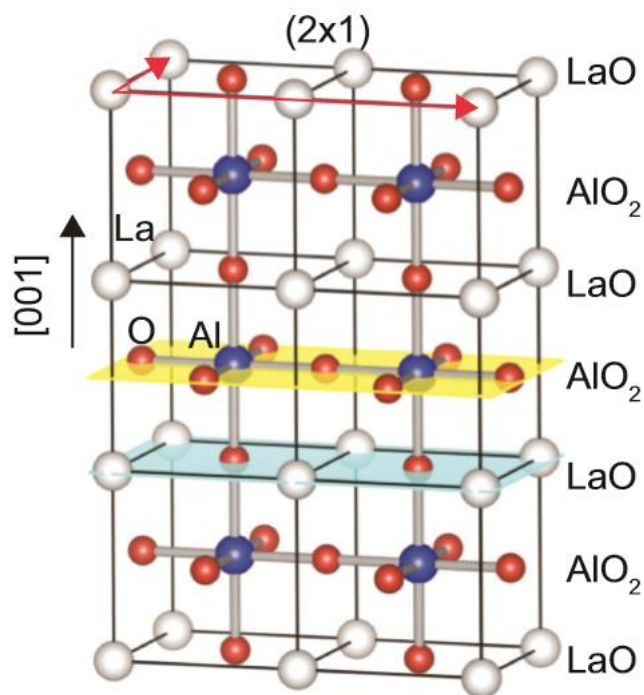


Рис. 28. Кристаллическая структура LaAlO_3 [133].

Выбор LaAlO_3 в качестве подложки не случаен. Ранее [131] были проведены исследования поперечного среза плёнки $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ на подложке LaAlO_3 методом электронной спектроскопии, которые указали на отсутствие в области межфазной границы кристаллических вторичных фаз и дислокаций несоответствия и на квазикогерентность выращенной плёнки на поверхности подложки.

Рентгенографический анализ структуры и фазового состава тонкой плёнки манганита гадолиния на монокристаллической подложке из алюмината лантана показал, что все образцы являются однофазными, однако в зависимости от температуры во время напыления ориентация плёнки относительно подложки может быть различной.

На рисунке 29 приведена дифрактограмма $\text{GdMnO}_3(110)/\text{LaAlO}_3(001)$. Межплоскостное расстояние в плёнке $\text{GdMnO}_3(110)$ составляет $3.934 \text{ \AA}$ и практически совпадает со значением для объёмного $o\text{-GdMnO}_3$ ($3.928 \text{ \AA}$).

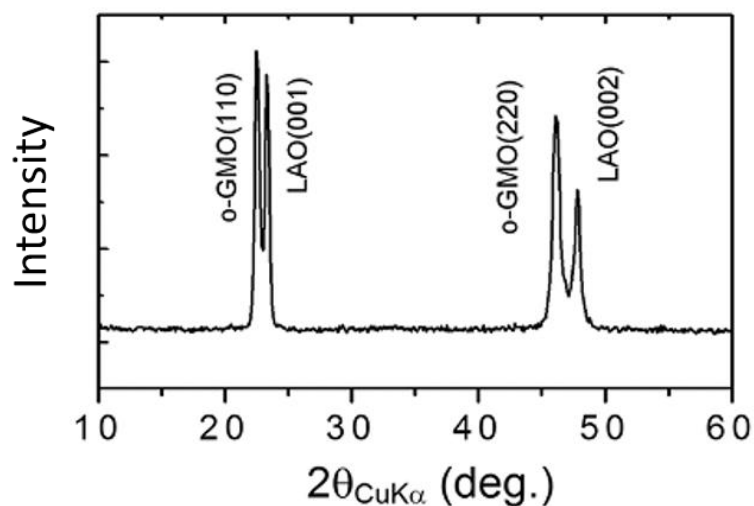


Рис. 29. Дифрактограмма тонкой плёнки GdMnO_3 на подложке из LaAlO_3 .

В спектре ЭПР тонкой плёнки $\text{GdMnO}_3(110)$ на подложке $\text{LaAlO}_3(001)$ наблюдалась группа линий с сильной угловой анизотропией. Рисунки 30 и 31 демонстрируют вид спектров ЭПР тонкой плёнки $\text{GdMnO}_3/\text{LaAlO}_3$ (линии а) и монокристалла GdMnO_3 (линии б) при комнатной температуре в **X** и **Q** соответственно.

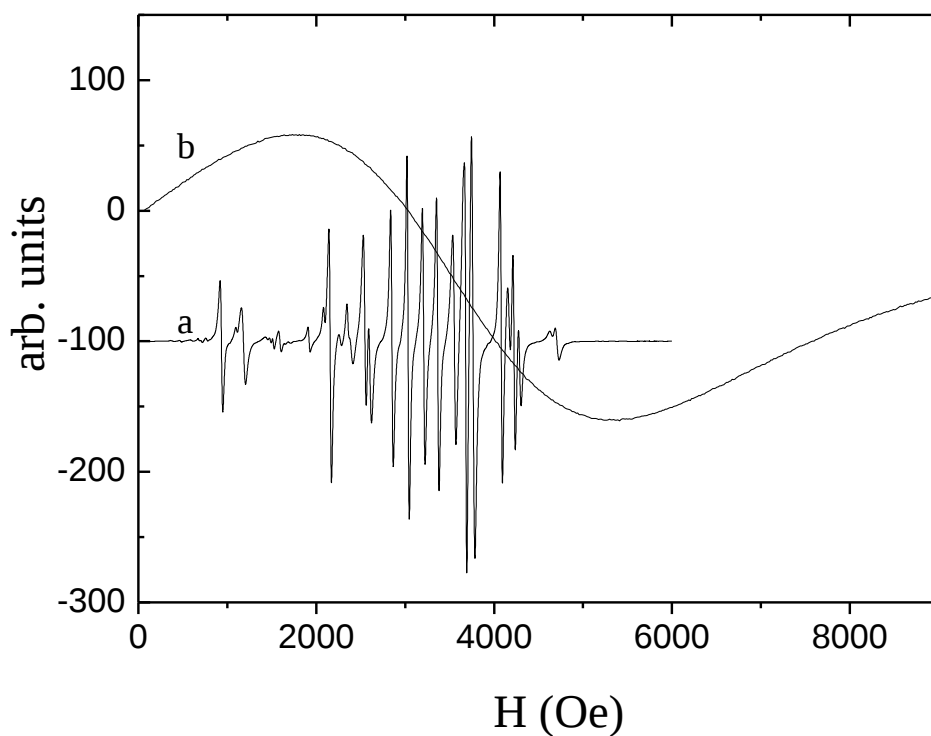


Рис. 30. Вид спектров ЭПР в **X** диапазоне при $T = 300$ К тонкой плёнки $\text{GdMnO}_3/\text{LaAlO}_3$ (а), монокристалла GdMnO_3 (б).

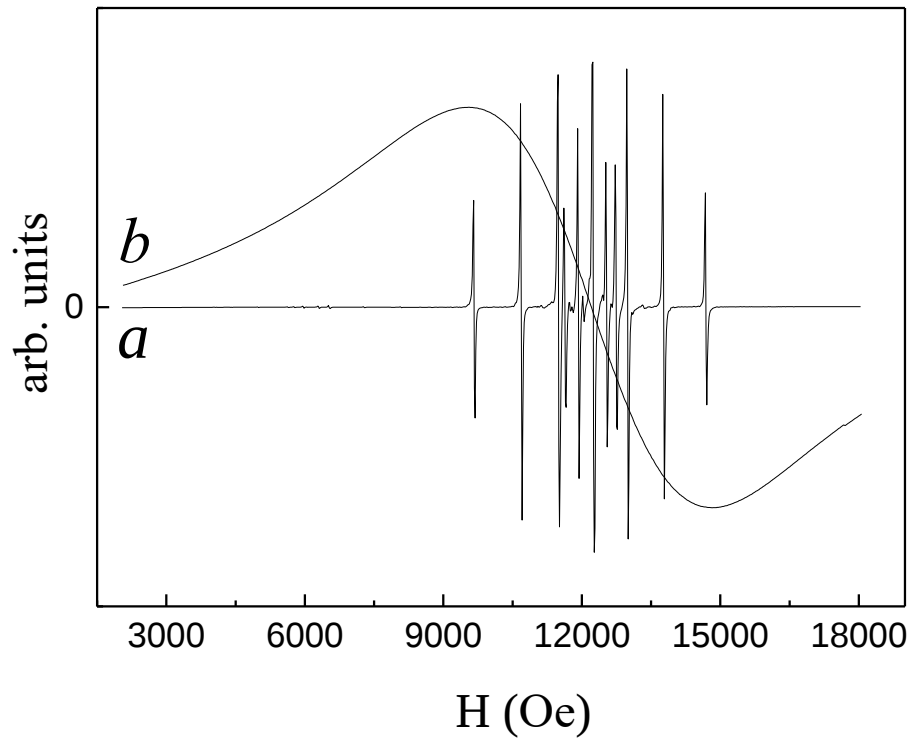


Рис. 31. Вид спектров ЭПР в **Q** диапазоне тонкой плёнки $\text{GdMnO}_3/\text{LaAlO}_3$ при $T = 250 \text{ K}$ (a), монокристалла GdMnO_3 при $T = 300 \text{ K}$ (b).

Угловые зависимости положений линий в спектре ЭПР тонкой плёнки GdMnO_3 на подложке LaAlO_3 при комнатной температуре во внешнем магнитном поле, направленном перпендикулярно оси (001) тонкой плёнки, в **X** и **Q** диапазонах приведены на рисунках 32, 33. Мы предполагаем, что наблюдаемая группа линий обусловлена ионом гадолиния.

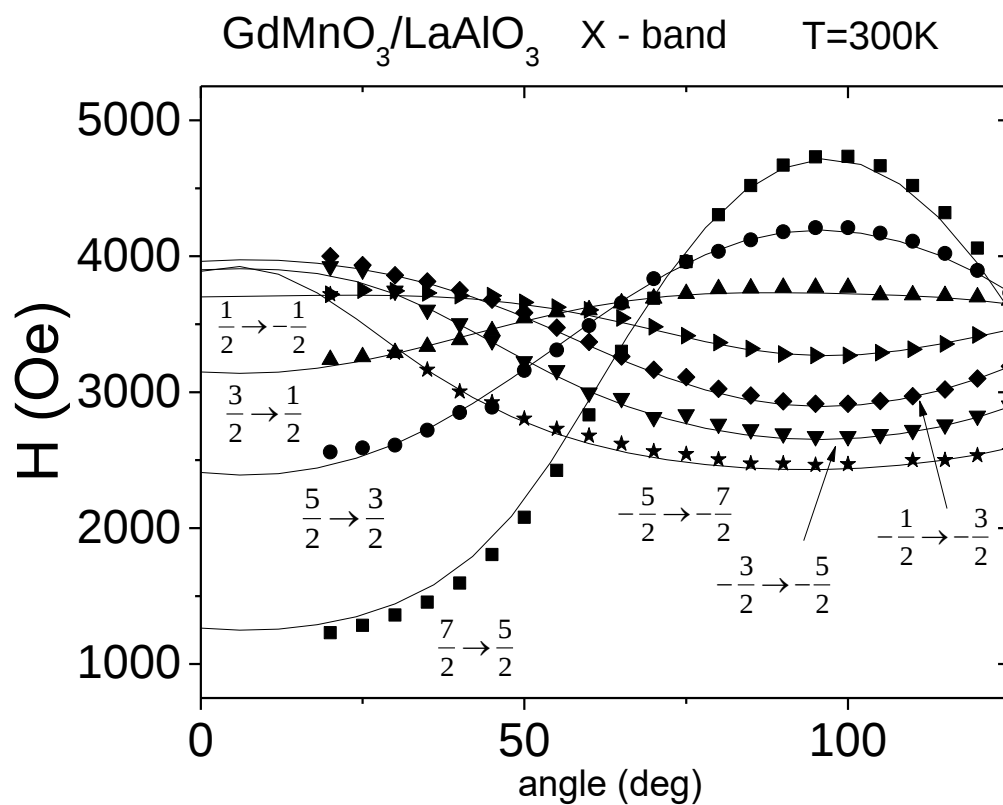


Рис. 32. Угловые зависимости положений линий ЭПР тонкой плёнки $\text{GdMnO}_3/\text{LaAlO}_3$ в X диапазоне. Символами обозначены экспериментальные значения резонансных магнитных полей, сплошными линиями – теоретический расчёт. Цифрами обозначены переходы между подуровнями тонкой структуры.

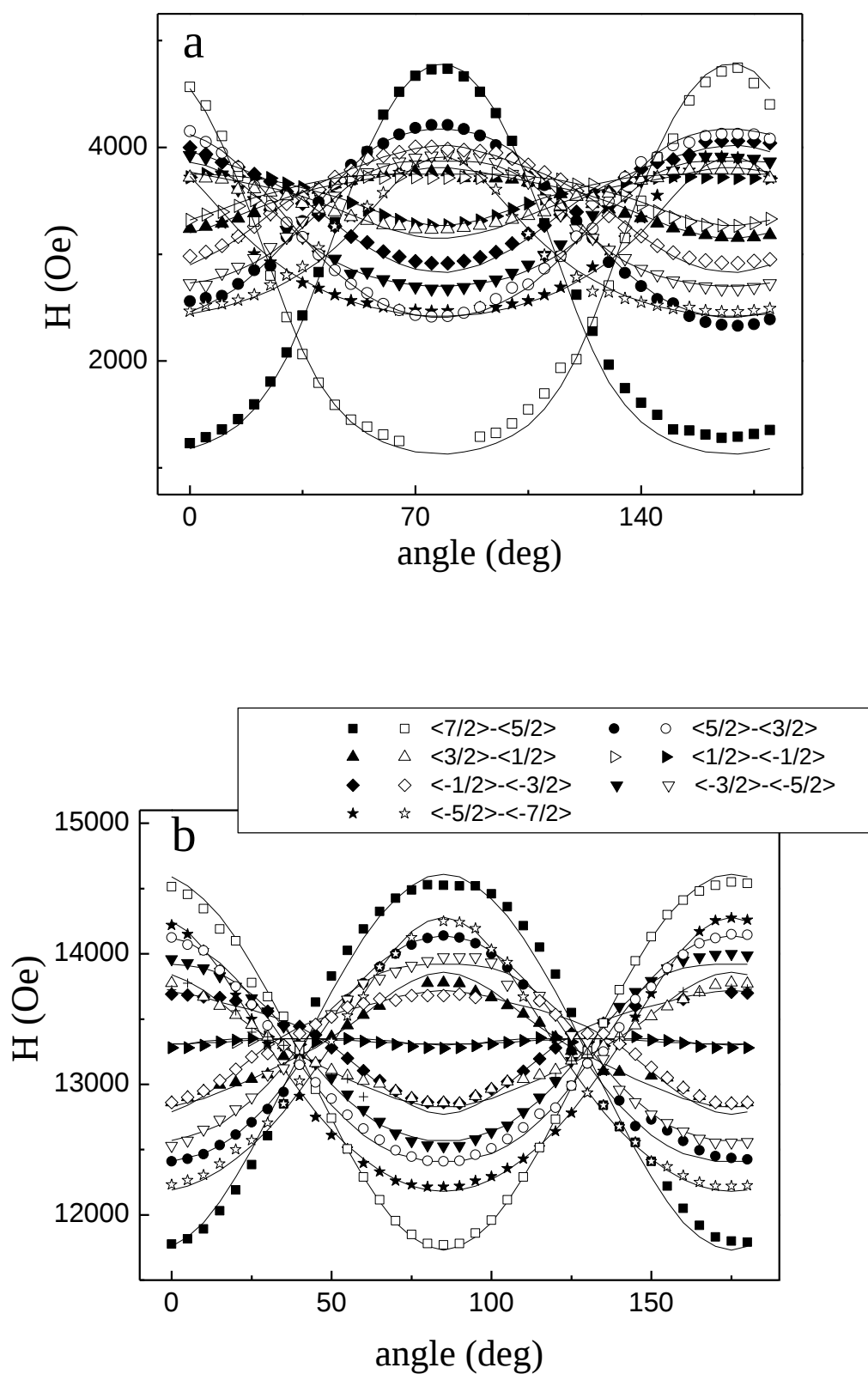


Рис. 33. Угловые зависимости положений линий ЭПР тонкой плёнки $\text{GdMnO}_3/\text{LaAlO}_3$ в а) X и б) Q диапазонах. На вставке символами обозначены переходы между подуровнями тонкой структуры.

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 $^8S_{7/2}$, которое описывается гамильтонианом кристаллического поля [134]

$$H_{cr} = g\mu_B BS + \frac{1}{3}\sum_m(b_2^m O_2^m + c_2^m \Omega_2^m) + \frac{1}{60}\sum_m(b_4^m O_4^m + c_4^m \Omega_4^m) + \frac{1}{1260}\sum_m(b_6^m O_6^m + c_6^m \Omega_6^m), \quad (3.2.1)$$

где g – фактор, $\mu_B = e\hbar/2mc$ – магнетон Бора, e – элементарный заряд, $\hbar$ – постоянная Планка, m – масса электрона, c – скорость света, 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 угловых зависимостей резонансных значений магнитного поля при комнатной температуре в X и Q диапазонах, совпадают и имеют в единицах 10^{-4} см^{-1} следующие значения:

$$b_2^0 = 192 \pm 1, b_2^2 = 62 \pm 1, c_2^2 = -179 \pm 1, b_4^0 = -4 \pm 1, b_4^2 = -4 \pm 1, b_4^4 = 8 \pm 1, b_6^0 = 5.6 \pm 0.5, b_6^6 = 7 \pm 0.5; g_y = 1.995, g_z = 1.965$$

Угловые зависимости положений линий магнитного резонанса в спектре ЭПР Gd^{3+} , рассчитанные по этим параметрам, показаны на рисунках 31-32 сплошными линиями (программа MATLAB приведена в приложении С). При этом учитывалось, что парамагнитный центр Gd^{3+} может быть локализованным в разных доменах тонкой плёнки: в доменах, развёрнутых относительно друг друга на 90° в плоскости ab , и в доменах третьего типа, развёрнутых примерно на 85° относительно первого типа доменов. Во избежание сильного наложения линий и экспериментальных точек в угловой зависимости X и Q диапазонов значения для третьего центра не приведены.

Угловые зависимости положений линий в спектре ЭПР тонкой плёнки $GdMnO_3$ на подложке $LaAlO_3$, зарегистрированном при смене положения плёнки на 90° в X диапазоне при комнатной температуре, показаны на рисунке 34.

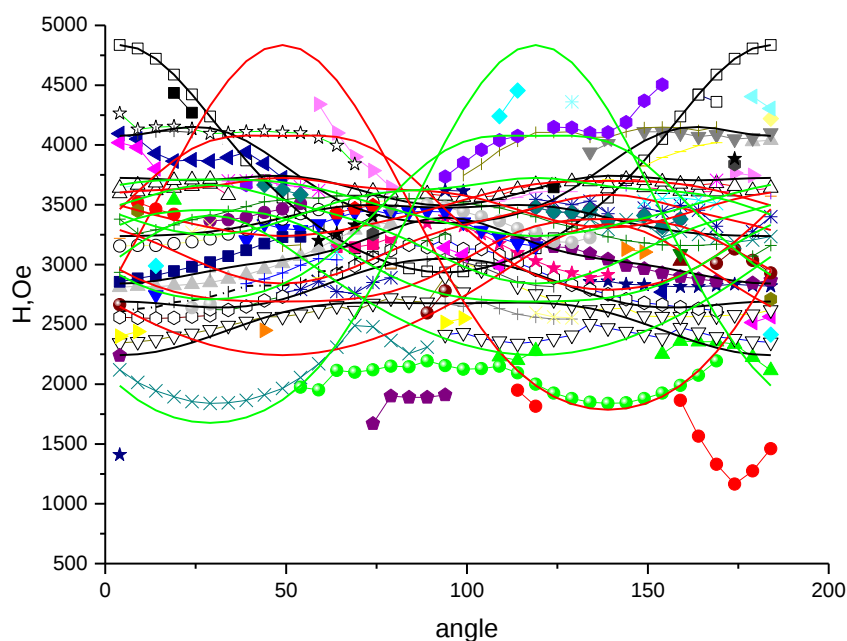


Рис. 34. Угловые зависимости положений линий спектра ЭПР тонкой плёнки $\text{GdMnO}_3/\text{LaAlO}_3$ в плоскости XZ. Символами обозначены экспериментальные значения резонансных магнитных полей, сплошными линиями – теоретический расчёт.

Полученные нами параметры спинового гамильтониана $\text{GdMnO}_3/\text{LaAlO}_3$ для иона гадолиния совпадают по порядку величин со значениями, полученными при описании угловой зависимости резонансных значений магнитного поля в спектре ЭПР примесного иона гадолиния в монокристалле LaAlO_3 [135], где при $T = 293$ К были определены следующие параметры спинового гамильтониана для парамагнитного центра Gd^{3+} (в единицах 10^{-4} см^{-1}):

$$b_2^0 = 371.2, b_4^0 = 6.17, b_6^0 = 1.0, b_6^6 = 7.6; g_{\parallel} = 1.9908, g_{\perp} = 1.986$$

В спектре ЭПР $\text{GdMnO}_3/\text{LaAlO}_3$ наблюдаются линии, относящиеся к запрещённым переходам, и это возможно при низкой симметрии парамагнитного центра [130]. Гамильтониан кристаллического поля, который использовали при описании угловой зависимости положений линий магнитного резонанса, применим к парамагнитным центрам моноклинной симметрии. Ион гадолиния в интерфейсе тонкоплёночной гетероструктуры обладает локальной симметрией, и это обуславливает появление линий запрещённых переходов в эксперименте. В спектре магнитного резонанса $\text{GdMnO}_3/\text{LaAlO}_3$ линий от парамагнитного центра Mn^{3+} не наблюдали, так как спин иона марганца равен двум ($S = 2$). В кристаллическом поле уровни расщепляются, и основное состояние

описывается синглетом и двумя возбуждёнными дублетами $|\pm 1\rangle$ и $|\pm 2\rangle$, расстояния между которыми превышают величину кванта СВЧ излучения.

Температурные зависимости положений линий в спектрах ЭПР $\text{GdMnO}_3/\text{LaAlO}_3$, зарегистрированные в различных магнитных полях, приведены на рисунке 35. В температурном интервале от 250 до 50 К резонансные значения магнитных полей меняются, что соответствует поведению примесного иона Gd^{3+} в LaAlO_3 [135], где наблюдали изменение положения линий в температурном интервале 20-690 К (рис. 36). В тонкой плёнке GdMnO_3 на подложке LaAlO_3 ниже 50 К резонансные значения магнитного поля остаются постоянными (рис. 35). Необходимо отметить, что ниже 43 К в монокристалле GdMnO_3 наблюдается фазовый переход (см. приложение В), который, вероятно, и влияет на температурное поведение Gd^{3+} в тонкой плёнке GdMnO_3 на подложке LaAlO_3 .

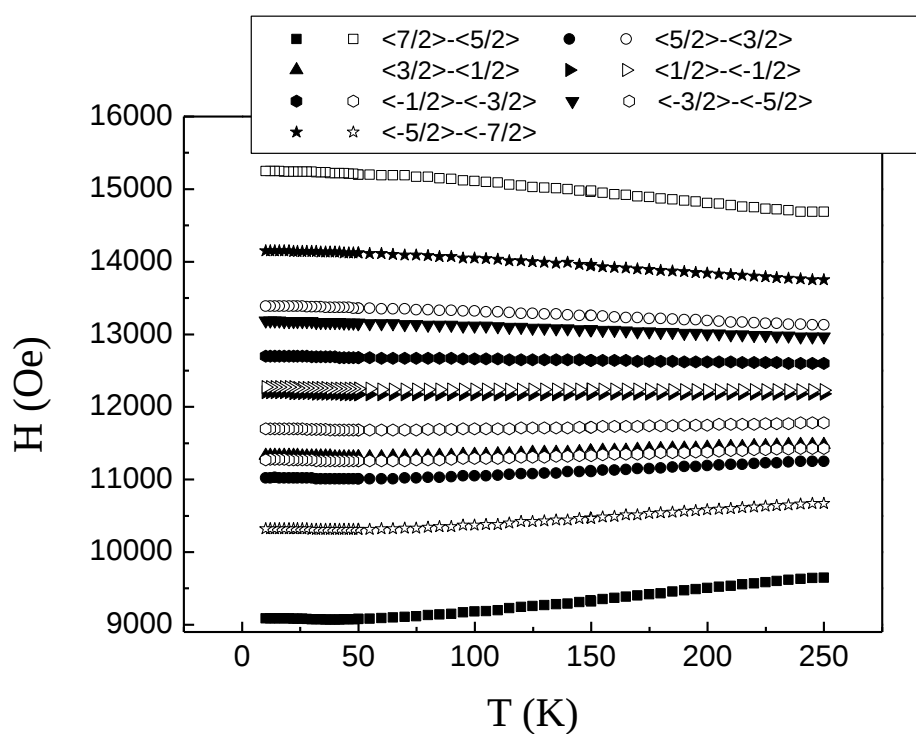


Рис. 35. Температурные зависимости положений линий ЭПР $\text{GdMnO}_3/\text{LaAlO}_3$ в Q диапазоне.

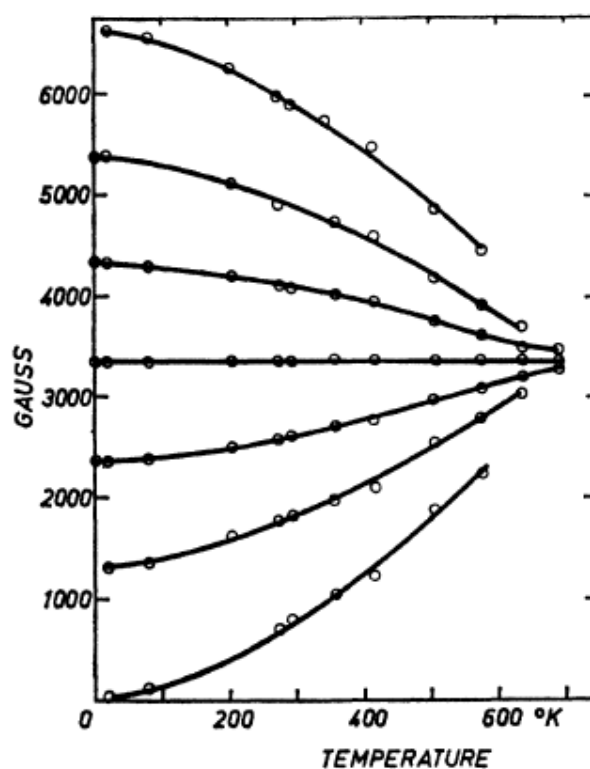


Рис. 36. Температурные зависимости положений линий ЭПР Gd^{3+} , допированного в LaAlO_3 [135].

Из температурных зависимостей положений линий ЭПР в $\text{GdMnO}_3/\text{LaAlO}_3$ были получены температурные зависимости параметров b_2^0 и b_4^0 тонкой структуры парамагнитного центра иона гадолиния моноклинной симметрии. Эти зависимости приведены на рисунке 37 в сравнении с соответствующими данными для примесного Gd^{3+} , допированного в LaAlO_3 [135]. Характер температурных зависимостей параметров b_2^0 и b_4^0 иона гадолиния, допированного в LaAlO_3 , и Gd^{3+} в $\text{GdMnO}_3/\text{LaAlO}_3$ совпадает в диапазоне 300-50 К; отличаются лишь абсолютные значения параметров. Ниже 50 К в параметры Gd^{3+} в $\text{GdMnO}_3/\text{LaAlO}_3$ не меняются.

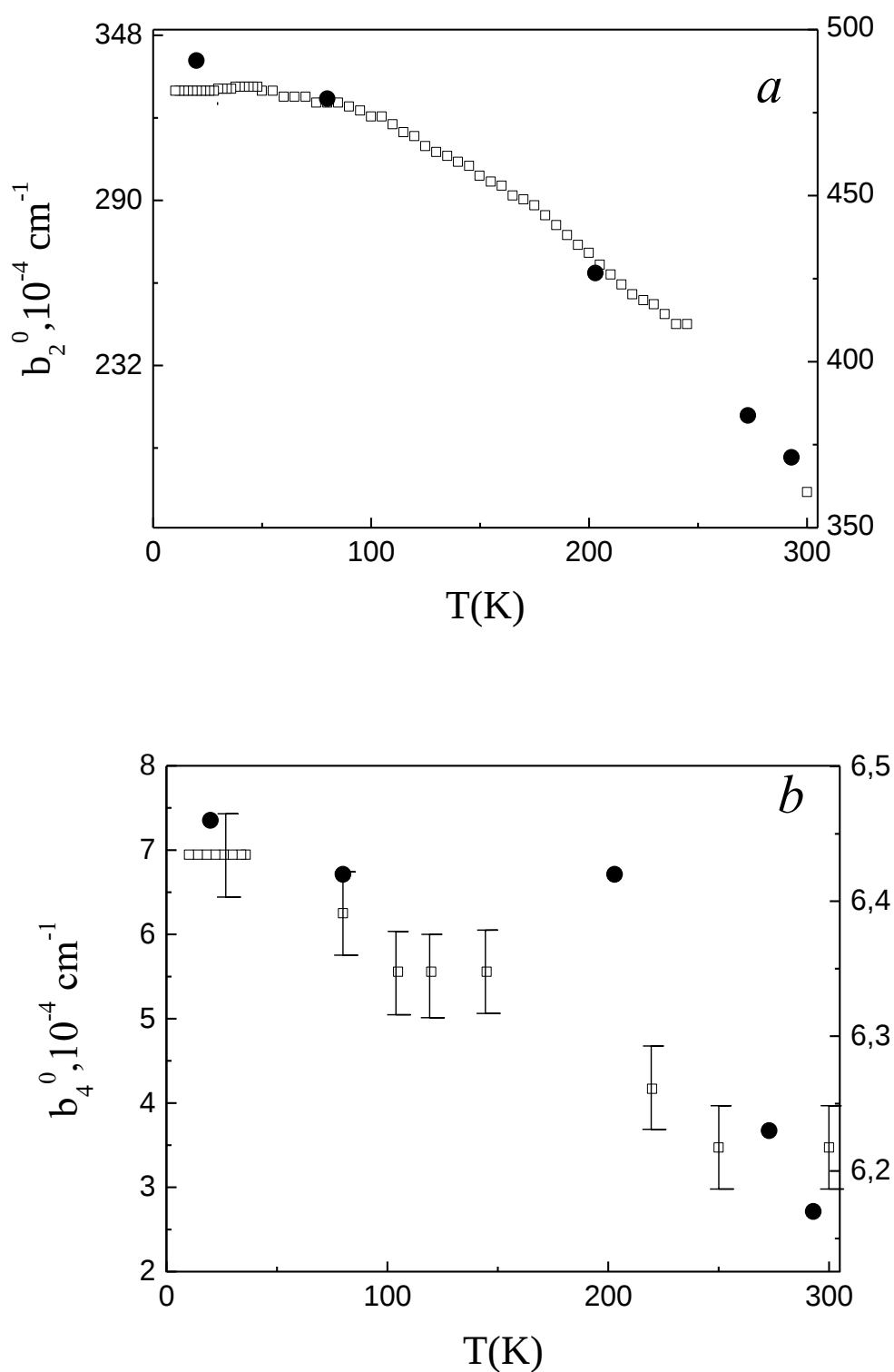


Рис. 37. Температурные зависимости параметров а) b_2^0 и б) b_4^0 спинного гамильтониана парамагнитного центра Gd^{3+} . Квадраты (левая шкала) – результаты наших измерений для $GdMnO_3/LaAlO_3$, закрашенные круги (правая шкала) – данные из [135] для Gd^{3+} , допированного в $LaAlO_3$.

Спектры ЭПР $\text{GdMnO}_3/\text{LaAlO}_3$, полученные при наложении механического напряжения, представлены на рисунке 38. Для создания механического напряжения на образец радиусом 1.5 мм через специальный немагнитный стержень давили грузами массами 476 (m_1), 460 (m_2) и 252 (m_3) г в различных комбинациях. Было замечено, что вид спектра меняется с увеличением одноосного давления ($p = mg/\pi r^2$), оказываемого на плёнку (зоны изменений на рис. 38 заключены в окружности). Мы связываем наблюдаемые изменения с переориентацией доменов в плёнке под действием внешнего давления на образец. Поскольку вид спектра при действии давления меняется не во всех областях, можно предположить, что переориентация доменов – постепенный процесс. По-видимому, под действием давления домены с парамагнитным центром Gd^{3+} начинают переориентироваться, стремясь занять более компактное, параллельное друг другу, положение.

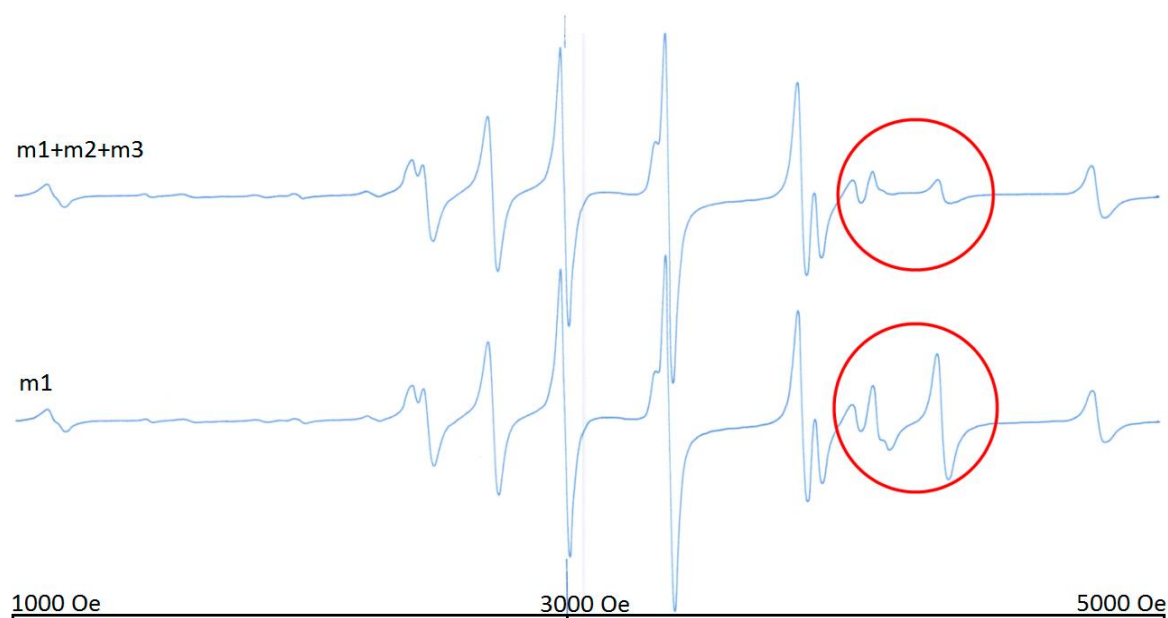


Рис. 38. Изменение вида спектров ЭПР тонкой плёнки $\text{GdMnO}_3/\text{LaAlO}_3$ под действием внешнего одноосного давления.

Таким образом, тонкая структура спектра ЭПР тонкой плёнки GdMnO_3 на подложке LaAlO_3 обусловлена вкладом парамагнитного центра иона гадолиния в интерфейсе гетероструктуры, расположенного в доменах трёх различных ориентаций. На основании анализа угловых зависимостей резонансных значений магнитного поля в спектрах ЭПР $\text{GdMnO}_3/\text{LaAlO}_3$ рассчитаны параметры тонкой структуры иона гадолиния моноклинной симметрии.

3.3. Исследование магнитных свойств монокристалла GdMnO_3

Спектр ЭПР монокристалла GdMnO_3 , зарегистрированный в $\mathbf{X}$ диапазоне при 300 К, существенно отличается от спектра тонкой плёнки GdMnO_3 на подложке LaAlO_3 (см. рис. 30). Во всём температурном диапазоне спектр ЭПР монокристалла GdMnO_3 состоит из одной широкой линии лоренцевой формы при всех ориентациях магнитного поля по отношению к кристаллографическим осям. Наблюдаемая лоренцева форма линии описывается с учётом вклада дисперсии с параметром $\alpha < 0$. Так как ширина линии ЭПР монокристаллического образца порядка величины резонансного поля (H_{res}), необходимо учитывать циркулярную компоненту возбуждающего линейно поляризованного микроволнового поля и, следовательно, включить резонанс с противоположным магнитным полем ($-H_{\text{res}}$) [136].

На рисунке 39 приведён спектр ЭПР монокристалла GdMnO_3 в сравнении с эталоном BaMnF_4 .

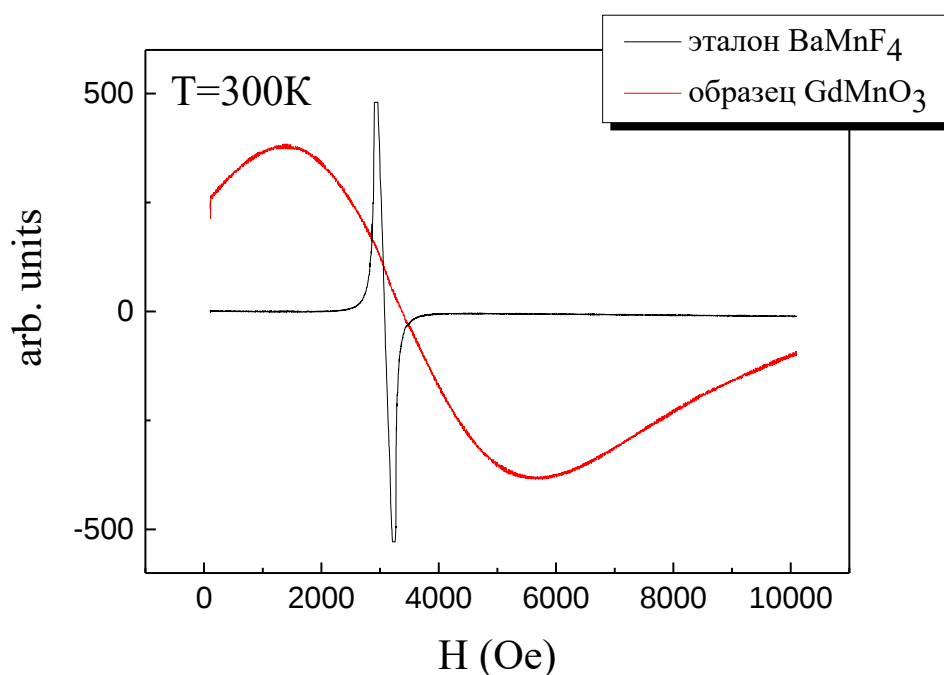


Рис. 39. Спектры ЭПР монокристаллов GdMnO_3 и BaMnF_4 при $T = 300$ К.

Рисунок 40 демонстрирует температурную зависимость положений линий ЭПР в монокристалле GdMnO_3 в $\mathbf{Q}$ диапазоне. Положение линии ЭПР не сильно зависит от температуры выше 50 К. При ~ 43 К в монокристалле GdMnO_3 наблюдается антиферромагнитное упорядочение (см. приложение В), приводящее к сильному уширению линии ЭПР, и поэтому величина эффективного резонансного поля устанавливается с большой погрешностью, что на рис. 40 отражено разбросом точек в

области ниже 50 К. Подобного не происходило с температурными зависимостями положения линий тонкой структуры $\text{GdMnO}_3/\text{LaAlO}_3$, которые ниже 50 К характеризовались постоянством резонансных значений H (рис. 35).

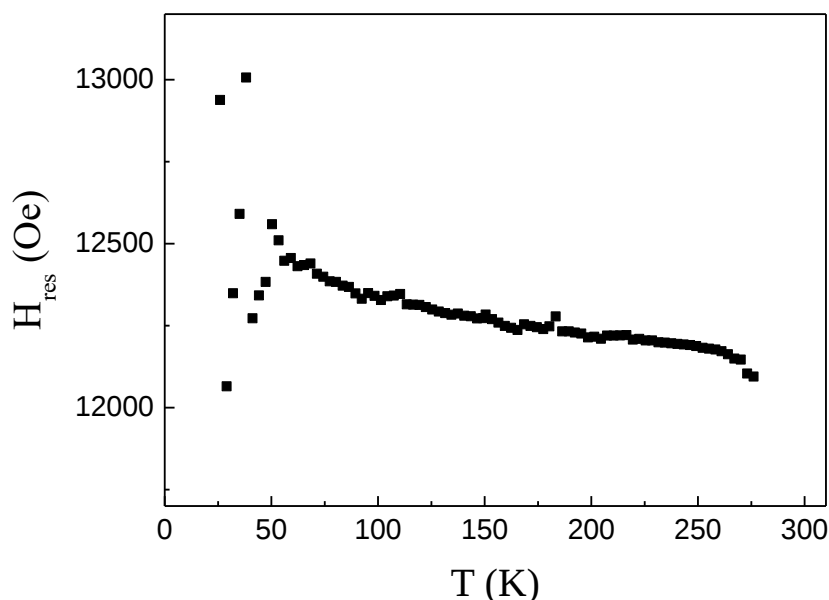


Рис. 40. Температурная зависимость положения линии ЭПР монокристалла GdMnO_3 в Q диапазоне.

На рисунке 41 представлена угловая зависимость ширины линии ЭПР монокристалла GdMnO_3 в плоскости ab при вращении магнитного поля перпендикулярно оси c кристалла (закрашенные квадраты) в сравнении с умноженной на два угловой зависимостью рассчитанной ширины линии $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$ [137] (сплошная линия). Угловую зависимость ширины линии ЭПР в высокотемпературном приближении аппроксимировали следующим выражением:

$$\Delta H \approx \frac{\hbar}{g\mu_B} \frac{M_2}{\omega_{ex}}, \quad (3.3.1)$$

где ΔH – ширина линии, $\hbar$ – постоянная Планка, g – фактор, μ_B – магнетон Бора, M_2 – второй момент линии, $\omega_{ex} \approx J/\hbar$ – обменная частота. Гамильтониан взаимодействия спинов ионов марганца имеет следующий вид:

$$H(\text{Mn}) = \sum J_{ij}(S_i S_j) + \sum G_{ij}[S_i S_j] + H_{cr},$$

где первый член – это гейзенберговский обмен между спинами ионов марганца (J_{ij} – изотропное обменное взаимодействие), второй член описывает анизотропное взаимодействие Дзялошинского-Мория между спинами ионов марганца (G_{ij} – константа Дзялошинского-Мория), H_{cr} – гамильтониан кристаллического поля. Величина

изотропного обменного взаимодействия между ионами марганца для соединений RMnO_3 в плоскости ac (J_{ac}) монокристалла и между плоскостями (J_b) не одинакова. Для GdMnO_3 эти величины соответственно 0.8 мэВ и 1.25 мэВ [97], для LaMnO_3 – 1.2 мэВ и 2.5 мэВ [138]. Предполагая, что $J \approx \sqrt{4J_{ac}^2 + 2J_b^2}$, получаем $J(\text{GdMnO}_3) = 2.38$ мэВ, $J(\text{LaMnO}_3) = 4.27$ мэВ. Таким образом, усредненное обменное взаимодействие, а, следовательно, и обменная частота в GdMnO_3 примерно в два раза меньше, чем в LaMnO_3 . Соответственно, вклад в ширину линии от второго и третьего слагаемых гамильтониана в GdMnO_3 увеличивается примерно в два раза по сравнению с LaMnO_3 . Разница между экспериментально наблюдаемыми значениями ширины линии ЭПР GdMnO_3 и умноженной на два теоретически рассчитанной для $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$ определяет вклад от диполь-дипольных взаимодействий между ионами марганца и гадолиния (круги на рис. 38). Вклад кристаллического поля иона гадолиния в ширину линии ЭПР был рассчитан при использовании параметров тонкой структуры, полученных для иона Gd^{3+} в тонкой плёнке $\text{GdMnO}_3/\text{LaAlO}_3$, по формулам, приведенным в [139], и показан на рисунке пунктирной линией.

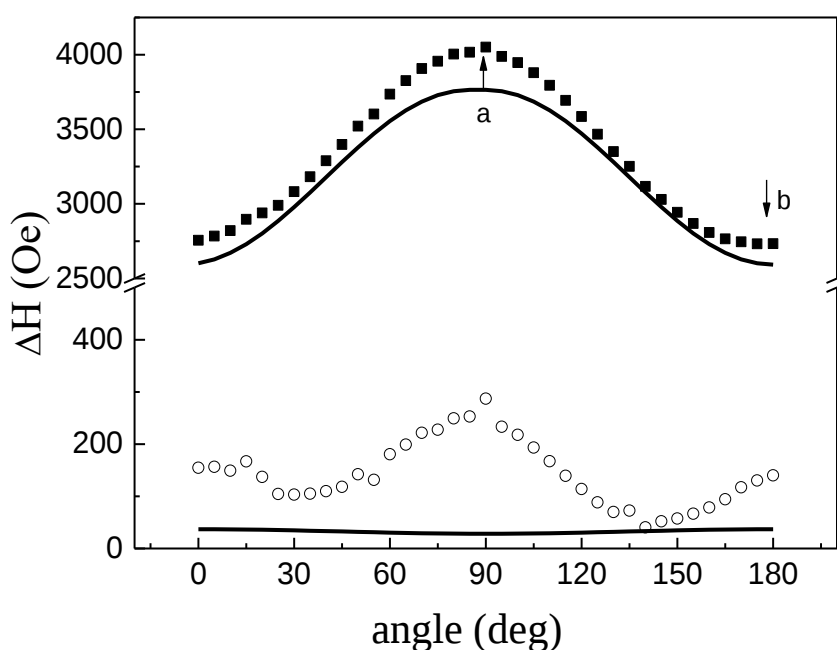


Рис. 41. Угловая зависимость ширины линии ЭПР монокристалла GdMnO_3 в плоскости ab при комнатной температуре (квадраты), умноженная на два ширина линии ЭПР в $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$, рассчитанная в [137] (сплошная линия), разность между экспериментальными значениями ширины линии ЭПР в плоскости ab и теоретической оценкой вклада в ширину линии ЭПР от ионов марганца (круги), вклад тонкой структуры ионов гадолиния (штрихи).

Температурные зависимости ширины линии спектра ЭПР монокристалла GdMnO_3 в **X** и **Q** диапазонах приведены на рисунке 42. 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, то 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, причём разность ширины линии ЭПР в **X** и **Q** диапазонах зависит от температуры и уменьшается с её ростом. При температуре 300 К ширина линии ЭПР монокристалла 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 1.92.

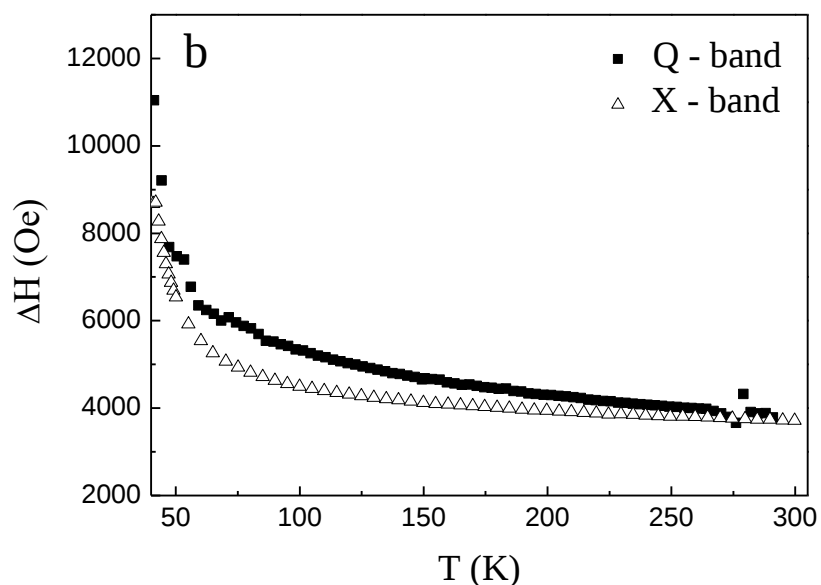


Рис. 42. Температурные зависимости ширины линии ЭПР монокристалла GdMnO_3 в **X** и **Q** диапазонах.

Таким образом, исследованы угловая и температурная зависимости ширины линии ЭПР монокристалла GdMnO_3 .

3.4. Исследование магнитных свойств тонкой плёнки GdMnO_3 на подложке SrTiO_3 методом ЭПР

Выбор подложки в данном случае обусловлен тем, что SrTiO_3 со структурой перовскита обладает виртуально сегнетоэлектрическими свойствами, проявляющимися при наложении внешних электрических полей или давления, либо при замещении кислорода. При температуре 105 К в SrTiO_3 наблюдается структурный фазовый переход из кубической ($Pm\bar{3}m$, $T > 105$ К) в тетрагональную фазу с пространственной группой $I4/mcm$ ($T < 105$ К), связанный с поворотом октаэдров. Ниже 105 К наблюдается двойникование подложки SrTiO_3 . Двойники, параллельные направлению (011), шириной 10-50 мкм являются сегнетоэлектрическими доменами.

В работе [141] изучена зависимость дифракции рентгеновских лучей и нейтронов от концентрации ионов празеодима в $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{TiO}_3$ и температуры и показано, что температура структурного перехода из тетрагональной фазы в кубическую возрастает и при $x = 0.05$ близка к комнатной. Авторы [141] объясняют аномалии диэлектрических свойств перемещениями электронов между Pr^{3+} и Pr^{4+} . В работе [142] установлено, что электрические поля влияют на параметры тонкой структуры примесного Gd^{3+} в монокристалле SrTiO_3 .

Рентгеноструктурный анализ структуры и фазового состава исследуемой тонкой плёнки GdMnO_3 на подложке SrTiO_3 показал, что все образцы являются однофазными, плёнка же состоит из эллипсообразных зёрен различных размеров, имеющих либо горизонтальную, либо вертикальную ориентацию относительно подложки, что свидетельствует о наличии доменов с 90° разворотом. Плёнка $o\text{-GdMnO}_3$ растёт на квадратной поверхности решётки SrTiO_3 . При этом одна из сторон плёнки GdMnO_3 равна $\sqrt{2} \cdot a$, (диагональ квадрата) [108], где a – сторона решётки подложки ($a_{\text{SrTiO}_3} = 3.905 \text{ \AA}$). Определённая из этого выражения сторона плёнки в гетероструктуре $o\text{-GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ равна $5.522 \text{ \AA}$, в то время как параметры кристаллической решётки материала плёнки GdMnO_3 составляют $a = 5.866 \text{ \AA}$, $b = 7.431 \text{ \AA}$, $c = 5.318 \text{ \AA}$ [144]. Прямоугольный характер решётки плёнки в плоскости (001) обеспечивает образование дислокаций несоответствия и двух видов *in-plane* доменов, развернутых в плоскости подложки на 90° (рис. 43).

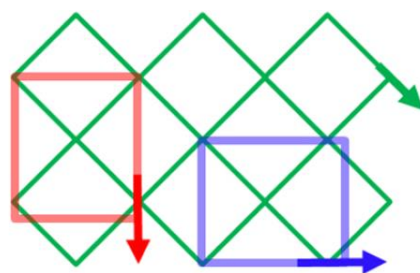


Рис. 43. Рост плёнки GdMnO_3 на поверхности подложки SrTiO_3 в плоскости 001 [108] .

В $\text{GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ на частоте 9.4 ГГц наблюдалась группа линий с сильной угловой анизотропией. Вид спектра ЭПР тонкой плёнки GdMnO_3 на подложке SrTiO_3 при комнатной температуре в $\mathbf{X}$ диапазоне представлен на рисунке 44 линией 1. Для сравнения на этом же рисунке приводится вид спектра ЭПР тонкой плёнки GdMnO_3 на подложке LaAlO_3 (линия 2) и вид спектра ЭПР монокристалла GdMnO_3 (линия 3). Высокая диэлектрическая проницаемость SrTiO_3 (340-360 при 300 К [143], см. также приложение А) значительно ухудшает качество спектра $\text{GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ по сравнению с $\text{GdMnO}_3/\text{LaAlO}_3$, уменьшая соотношение сигнал/шум.

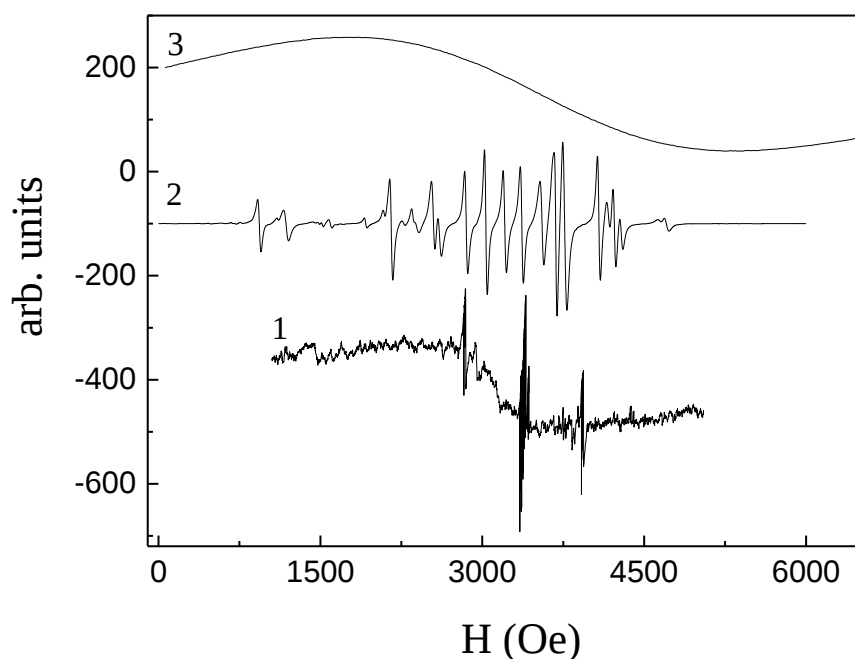


Рис. 44. Вид спектров ЭПР 1) $\text{GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3$, 2) $\text{GdMnO}_3/\text{LaAlO}_3$, 3) монокристалла GdMnO_3 в $\mathbf{X}$ диапазоне при комнатной температуре.

Угловые зависимости положений линий в спектре ЭПР $\text{GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ при комнатной температуре, во внешнем магнитном поле, направленном перпендикулярно оси (001) тонкой плёнки, в $\mathbf{X}$ диапазоне приведены на рисунке 45.

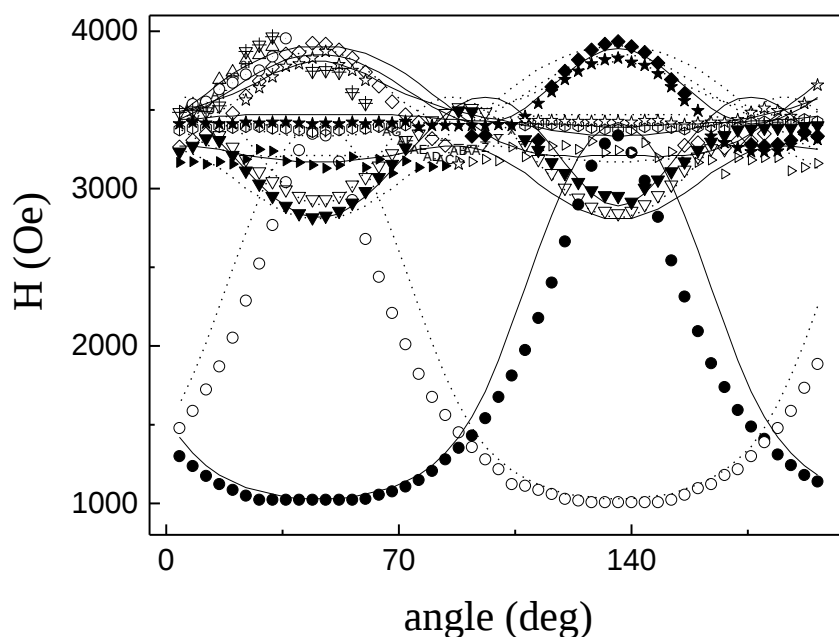


Рис. 45. Угловые зависимости положений линий ЭПР тонкой плёнки $\text{GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ в X диапазоне. Закрашенные символы – экспериментальные значения резонансных магнитных полей, сплошные линии – теоретический расчёт (разрешенные переходы).

Из анализа угловых зависимостей резонансных значений магнитного поля при комнатной температуре в X диапазоне получены параметры тонкой структуры гамильтониана кристаллического поля (выражение 3.2.1) для парамагнитного центра иона гадолиния триклинной симметрии, которые в единицах 10^{-4} см^{-1} имеют следующие значения:

$$c_2^2 = -132 \pm 1, c_4^2 = -12.5 \pm 1, c_4^4 = -38 \pm 1, c_6^2 = -1 \pm 1, c_6^4 = -8 \pm 1, c_6^6 = -28 \pm 1, \\ b_2^0 = -22 \pm 1, b_2^2 = 94 \pm 1, b_4^0 = 12.5 \pm 1, b_4^2 = 12 \pm 1, b_4^4 = 90 \pm 1, b_6^0 = -24 \pm 0.5, \\ b_6^2 = -2 \pm 0.5, b_6^4 = 4 \pm 0.5, b_6^6 = 10 \pm 0.5; g_x = 1.99, g_z = 1.98$$

Угловые зависимости положений линий магнитного резонанса в спектре ЭПР Gd^{3+} , рассчитанные по этим параметрам (программа MATLAB, приложение С), показаны на рисунке 45 сплошными линиями.

При описании угловой зависимости резонансных значений магнитного поля в спектре ЭПР примесного иона гадолиния (0.1%) в SrTiO_3 при $T = 300 \text{ K}$ были получены следующие параметры (в единицах 10^{-4} см^{-1}) [144]:

$$b_4^0 = -5.7 \pm 0.2, b_6^0 = 0.5 \pm 0.3, b_6^6 = 7 \pm 0.5; g = 1.992 \pm 0.002.$$

Отметим, что угловые зависимости положений линий тонкой структуры спектра ЭПР тонкой плёнки $\text{GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ подобны угловым зависимостям положений линий

Fe^{3+} , допированного (0.05%) в SrTiO_3 (рис. 46) [145]. При этом в нашем случае ионы железа не допировались в подложку специально, а могли попасть туда только как примесь в природных солях титана.

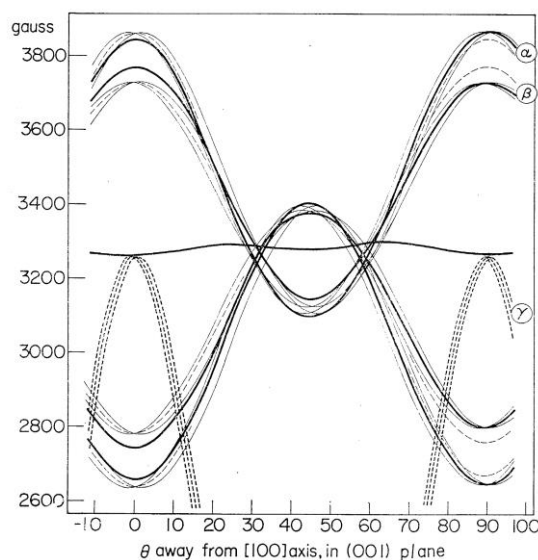


Рис. 46. Угловая зависимость положений линий тонкой структуры иона Fe^{3+} , допированного в SrTiO_3 [145].

На рисунке 47 приведена температурная зависимость положений линий в спектре ЭПР $\text{GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ на частоте 9.4 ГГц. При комнатной температуре в спектре проявляется тонкая структура иона гадолиния. В интервале от 200 до 350 К резонансное значение магнитного поля практически не зависит от температуры. В интервале температур 300-340 К интенсивность линий тонкой структуры уменьшается ($5/2 \rightarrow 7/2$). При 350 К её практически не наблюдается. С исчезновением тонкой структуры ширина линии при изменении температуры не меняется. В спектре ЭПР наблюдается линия на $g \sim 2$. Ширина этой дополнительной линии уменьшается с повышением температуры и при 350 К примерно равна 340 Э. Это в несколько раз больше ширины линии тонкой структуры Gd^{3+} и в ~ 7 раз меньше ширины линии в монокристалле GdMnO_3 , которая при комнатной температуре равна 2500 Э. Возможной причиной наблюдения дополнительной линии на $g \sim 2$ служит обменное сужение линий подсистемы ионов марганца и гадолиния в GdMnO_3 .

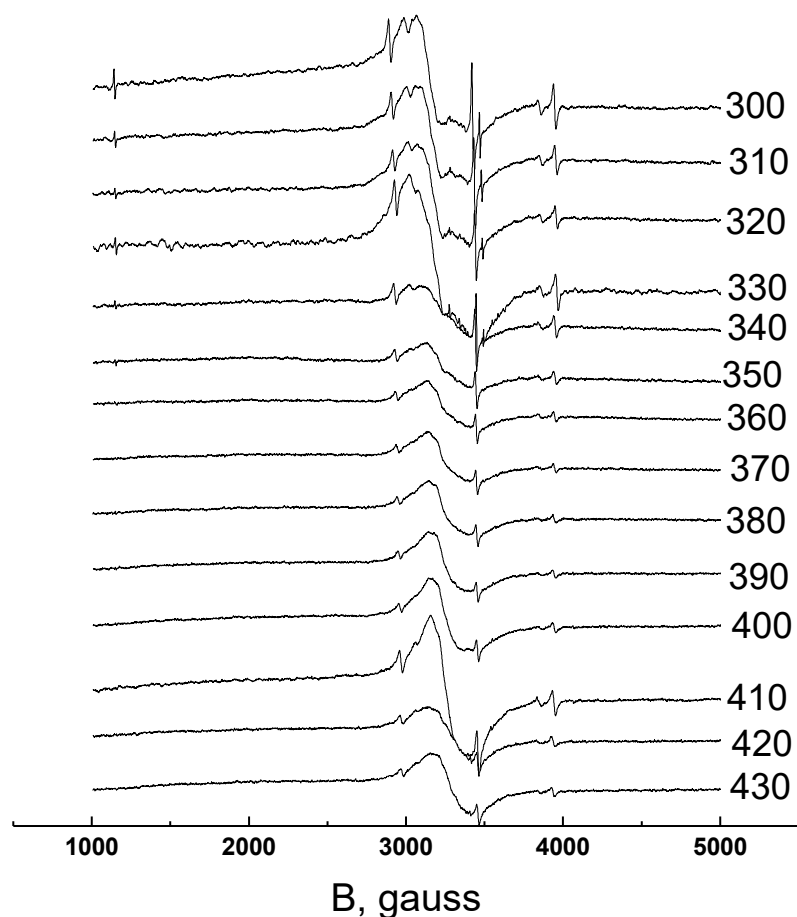


Рис. 47. Температурная зависимость спектра ЭПР тонкой плёнки $\text{GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ на частоте 9.4 ГГц. Справа указаны значения температуры в К.

Вероятной причиной значительных отличий спектров ЭПР монокристалла GdMnO_3 и плёнки GdMnO_3 , выращенной на подложке SrTiO_3 , нам представляется неточное совпадение параметров решётки подложки и материала плёнки. Поскольку параметры решёток не совпадают, то при напылении тонкой плёнки позиции атомов и углы между ними относительно исходной кристаллической структуры GdMnO_3 , в том числе угол Mn-O-Mn , искажаются. Увеличение угла Mn-O-Mn приводит к изменению величины обменного изотропного взаимодействия между ионами марганца согласно правилу Гуденафа-Канамори-Андерсона [146], а также к изменению параметров кристаллического поля. Величина J связана с шириной линии в спектре ЭПР соотношением 3.3.1. Из этого выражения видно, что ширина линии уменьшается с ростом обменной частоты, которая, в свою очередь увеличивается с ростом величины обменного изотропного взаимодействия J между ионами марганца. Согласно правилу Гуденафа-Канамори-Андерсона [146], J увеличивается при увеличении угла Mn-O-Mn , что, видимо, и происходит при напылении плёнки. Как следствие этого, мы наблюдаем более узкую линию в спектре ЭПР

$\text{GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ по сравнению с обменносуженной линией ЭПР монокристалла GdMnO_3 . Известно также, что параметры кристаллической структуры и угол Mn-O-Mn в соединении GdMnO_3 могут меняться под действием внешнего давления [147, 148] и при допировании ионов гадолиния или марганца в подложку [149].

Таким образом, отличия в виде спектров ЭПР тонкой плёнки GdMnO_3 на подложке SrTiO_3 и монокристалла GdMnO_3 можно объяснить несовпадением параметров решётки подложки и материала плёнки.

3.5. Осцилляции в спектре ЭПР тонких плёнок GdMnO_3 и YbMnO_3 на виртуальном сегнетоэлектрке SrTiO_3

Исследование $\text{GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ и $\text{YbMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ методом ЭПР показало, что для этих систем в температурных интервалах 40-100 и 40-150 К соответственно помимо основной линии на экране осциллографа в режиме *tune* имеют место две, а при некоторых температурах и три, кривые поглощения, сменяющие друг друга во времени. На рисунке 48 представлен вид этих кривых для $\text{YbMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ при 45 К.

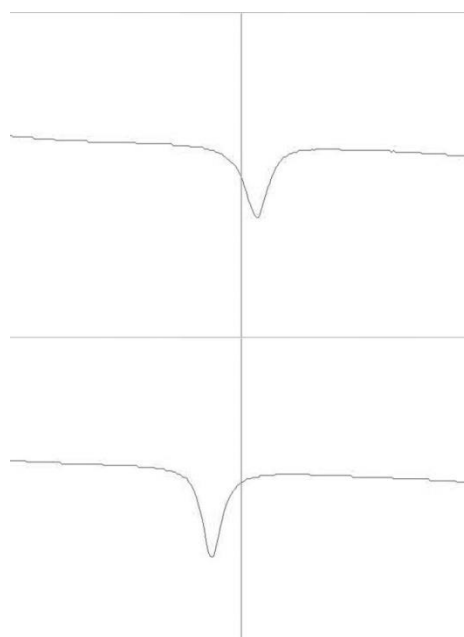


Рис. 48. Вид кривых поглощения $\text{YbMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ на экране осциллографа спектрометра Bruker EleXsys EMX с разностью во времени около 1 с. Центральная линия настроена на частоту 9.39 ГГц. На рисунке показана фотография экрана осциллографа спектрометра.

Температурную зависимость диэлектрической проницаемости SrTiO_3 изучали ранее [150]. Низкотемпературные аномалии диэлектрических потерь авторы [151] связали с формированием тонких сегнетоэлектрических кластеров или областей с когерентной

переориентацией дефектных состояний в квантовых параэлектриках. Показано [151], что диэлектрические свойства SrTiO_3 претерпевают сильные изменения при допировании его ионами других металлов. В работе [152] проведены измерения диэлектрической релаксации SrTiO_3 , допированного ионами марганца. Показано, что характер температурной зависимости константы диэлектрического поглощения зависит от частоты измерений. Были проведены [152] измерения констант диэлектрического поглощения SrTiO_3 , допированного ионами марганца, в частотном диапазоне 10 Гц–1 МГц. Максимальные значения диэлектрической проницаемости $\text{SrTiO}_3:0.02\text{Mn}^{2+}$ при 100 кГц составили 450 и 2500 (ε'' и ε' соответственно, $\varepsilon = \sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}$).

Титанаты стронция и бария давно уже используются в технике СВЧ в качестве рабочих тел [153]. Авторами [153] предложена модель, объясняющая, как при помощи планарного конденсатора возбуждаются гиперзвуковые волны в сегнетоэлектрике посредством наведённого пьезоэффекта. При $T = 78$ К они наблюдали значительное усиление нелинейного отклика на бигармонический сигнал при частотах, близких к СВЧ.

Принимая во внимание вышесказанное, мы исследовали диэлектрическую проницаемость $\text{GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3$. Для измерений нами был изготовлен плоский конденсатор с диэлектриком из $\text{GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ между обкладками. Этот конденсатор помещали в гелиевый проточный криостат и на частоте 100 кГц измеряли температурные зависимости электроёмкости в процессах нагревания и охлаждения (рис. 49). Диэлектрическая проницаемость на частоте 100 кГц была рассчитана по формуле $\varepsilon = Cd/\varepsilon_0 S$, где C – измеренная ёмкость, S – площадь пластин, d – толщина образца, ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума. При охлаждении ε начинает возрастать ниже 120 К и резко падает до минимального значения при 40 К. При нагревании ε начинает возрастать выше 40 К, но степень роста зависит от скорости изменения температуры.

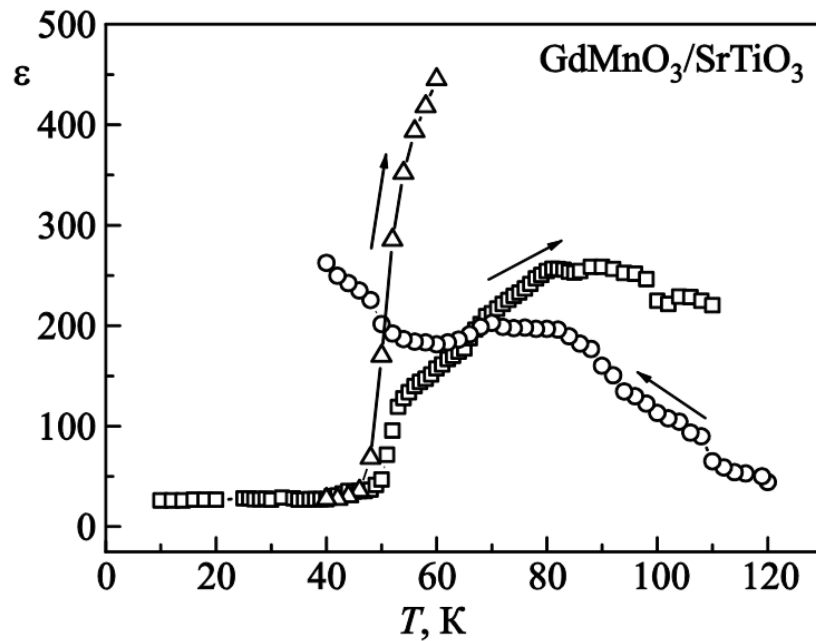


Рис. 49. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\text{GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ при нагревании со скоростью 10 К/мин (треугольники), при нагревании со скоростью 1 К/мин (квадраты), при охлаждении (кружочки).

Подобное изменение ϵ с температурой наблюдали ранее [154] при изучении влияния нестехиометричного расположения ионов Sr и Ti на ферроэлектрические свойства керамики SrTiO_3 . Авторы [154] исследовали зависимость пирозлектрического тока в керамике SrTiO_3 с соотношением $\text{Sr}/\text{Ti} = 0.96$. Вначале образец охлаждали до $T = 2$ К в электрическом поле ($E = 14$ кВ/см), с направлением напряжённости электрического поля перпендикулярно плоскости образца, изготовленного в форме диска, а затем, после процедуры короткого замыкания, измеряли температурные зависимости пирозлектрического тока при трёх скоростях нагревания (2, 4, 6 К/мин). Пик кривой “ток/температура” не смещался вдоль оси T , но с увеличением скорости изменения температуры росло максимальное значение тока: $I_{\text{max}}(2 \text{ К/мин}) = 2$ нА, $I_{\text{max}}(6 \text{ К/мин}) = 5$ нА. Авторы [155] отмечают, что поляризация увеличивается при охлаждении нестехиометрического образца SrTiO_3 до 10 К и ниже. Таким образом, диэлектрические свойства зависят от дефектов решётки и тепловых колебаний атомов около положения равновесия. В работе [155] изучали последствия влияния квантовых флуктуаций на структурные фазовые переходы в SrTiO_3 . Было установлено, что квантовые флуктуации полностью подавляют ферроэлектрические переходы и снижают температуру перехода в тетрагональную фазу со 130 до 110 К, при этом кислородные октаэдры разворачиваются в соседних элементарных ячейках противоположно друг другу. Отсутствие истинного сегнетоэлектрического перехода предлагает подавление квантовых флуктуаций, что

приводит к квантовой параэлектрической фазе при очень низких температурах. На формирование квантового когерентного состояния [156] при температуре ~ 37 К указывает резкое сужение линий тонкой структуры примесного иона Fe^{3+} при внешнем одноосном давлении.

Рисунок 50 демонстрирует температурные зависимости частоты поглощения резонатора, в который помещена тонкая плёнка YbMnO_3 на подложке SrTiO_3 . На этом рисунке наряду с резонансной частотой резонатора (закрашенные квадраты) и частотами поглощения образца показаны частоты колебаний в SrTiO_3 после удаления (механического) с него плёнки (сплошная линия). Из рисунка видно, что при изменении температуры на 1 К частота дополнительного пика изменяется на 60 МГц.

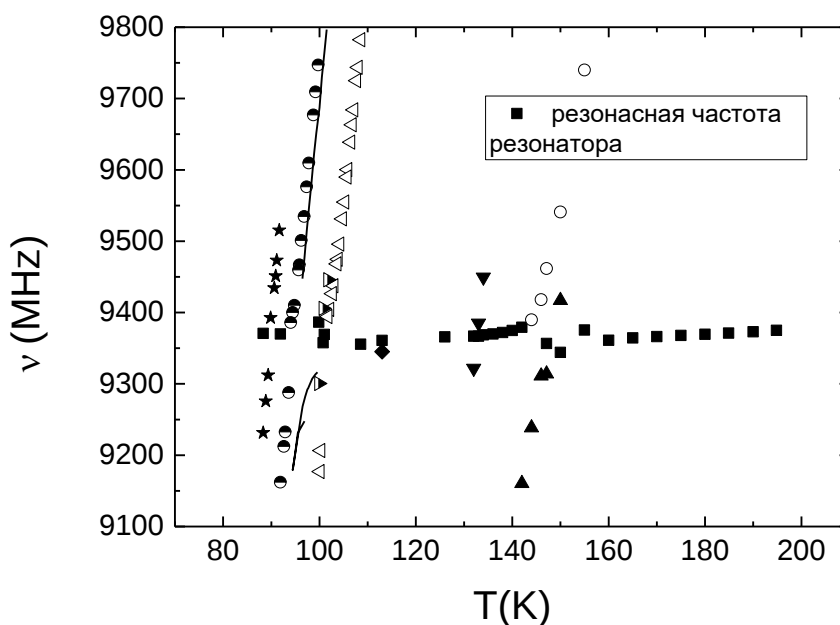


Рис. 50. Температурные зависимости частоты поглощения резонатора, в который помещён образец $\text{YbMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ (резонансная частота резонатора показана квадратами, частота колебаний в SrTiO_3 после механического удаления плёнки – сплошной линией).

Рисунок 51 демонстрирует вид спектра магнитного резонанса $\text{GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ при нескольких температурах; при увеличении магнитного поля наблюдаются осцилляции поглощаемой СВЧ мощности, амплитуда которых зависит от величины магнитного поля.

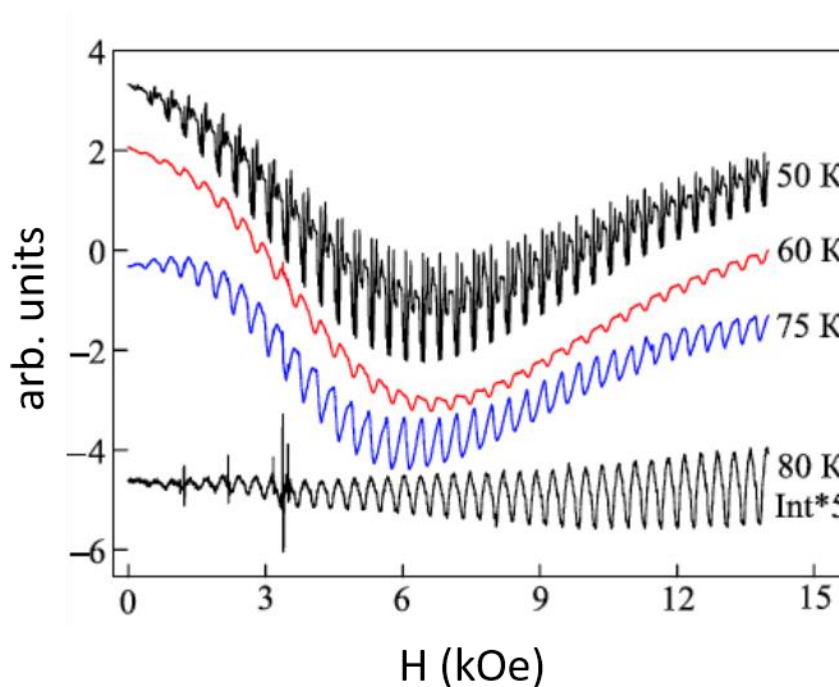


Рис. 51. Вид спектра магнитного резонанса $\text{GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ при различных температурах.

Зависимость осцилляций от магнитного поля приведена на рисунке 52.

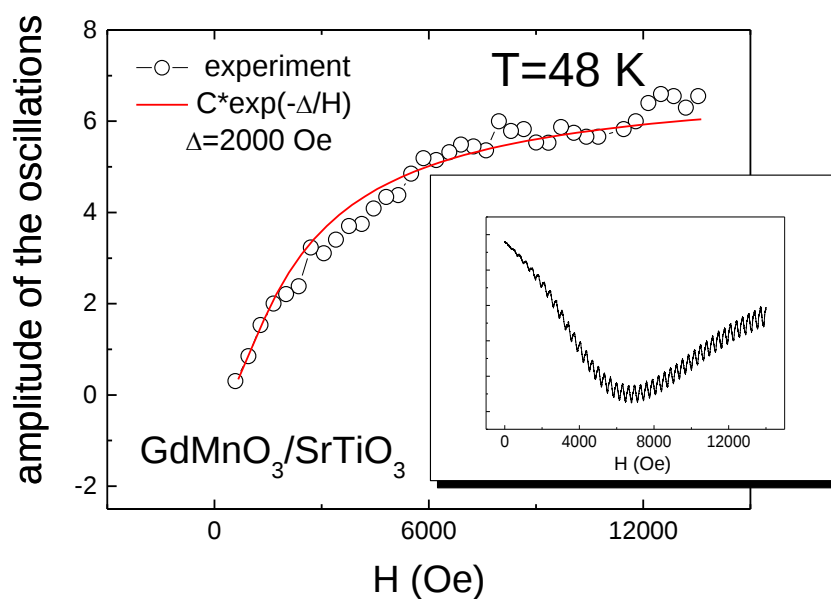


Рис. 52. Зависимость амплитуды осцилляций от величины магнитного поля. На вставке представлен вид спектра магнитного резонанса $\text{GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ при 48 K.

Из рисунка 53 видно, что осцилляции от $\text{GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ наблюдаются на фоне широкой линии порядка 8000 Э, резко сужающейся до 1000 Э при 78 K, что свидетельствует о магнитном фазовом переходе при этой температуре, наблюдающемся в монокристалле GdMnO_3 при ~43 K (см. приложение В).

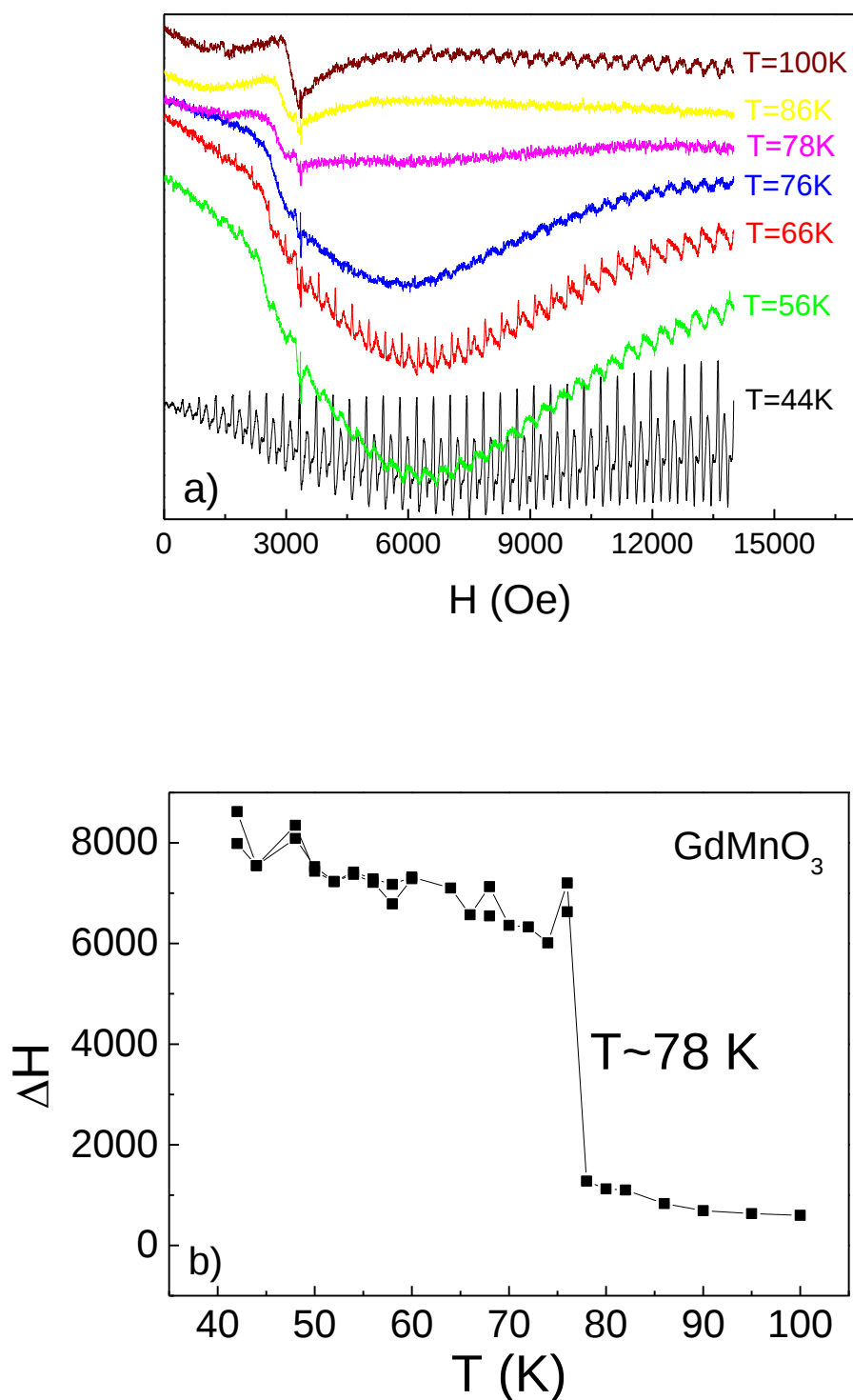


Рис. 53. Температурные зависимости а) спектра магнитного резонанса $\text{GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ в X диапазоне; б) ширина линии магнитного резонанса $\text{GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3$.

Вид осцилляций в спектре магнитного резонанса подобен кривым размерного резонанса, наблюдавшегося в тонких металлических пластинках (эффект Гантмахера) [157]. Подобную картину наблюдали также в спектре двумерного газа в интерфейсе двух диэлектриков [158, 159].

Таким образом, в температурном диапазоне 40–100 К для $\text{GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ и 40–120 К для $\text{YbMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ в спектрах ЭПР наблюдаются осцилляции линий поглощения СВЧ мощности. Из температурных зависимостей спектра ЭПР $\text{GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ определена температура магнитного фазового перехода, в 2 раза превысившая таковую для монокристалла GdMnO_3 .

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

1. Выявлено влияние свойств материала подложки на магнитные свойства мультиферроидных тонких плёнок: сегнетоэлектрический материал подложки способствует возникновению дополнительного ферромагнитного слоя в интерфейсе “тонкая плёнка/подложка”, причём в случае сегнетоэлектрической подложки с большим значением спонтанной поляризации величина намагниченности ферромагнитного слоя выше.

2. Установлено, что в тонких плёнках $\text{YbMnO}_3/\text{LaAlO}_3$, $\text{GdMnO}_3/\text{LaAlO}_3$ и $\text{LuFeO}_3/\text{NdGaO}_3$ ферромагнитный слой не формируется, что связано с диэлектрическим характером подложки.

3. Тонкая структура спектров ЭПР тонкой плёнки GdMnO_3 обусловлена интерфейсными явлениями в гетероструктурах.

4. На основании анализа угловых зависимостей резонансных значений магнитного поля в спектрах ЭПР $\text{GdMnO}_3/\text{LaAlO}_3$ рассчитаны параметры тонкой структуры парамагнитного центра иона гадолиния моноклинной симметрии в интерфейсе гетероструктуры.

5. Исследованы температурная и угловая зависимости ширины линии ЭПР монокристалла GdMnO_3 .

6. Определена величина магнитного фазового перехода $\text{GdMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ ($T_N(\text{Mn}^{3+}) = 78 \text{ K}$), которая в ~ 2 превысила температуру магнитного фазового перехода в монокристалле GdMnO_3 .

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.ф.-м.н. Рушане Михайловне Ерёминой за оказанное внимание в ходе выполнения этой работы. Часть экспериментальной работы (ЭПР исследования) проведена автором при консультации к.ф.-м.н. И.И. Фазлижанова, кому автор признателен. Также выражаю благодарность соавторам статей, к.ф.-м.н. Т.П. Гавриловой и к.ф.-м.н. И.В. Яцыку, которые вместе с автором этой работы принимали участие в подготовке образцов к измерениям и оформлении публикаций. За помощь при освоении методики измерения намагниченностей выражаю благодарность И.Ф. Гильмутдинову.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

СВЧ – сверхвысокочастотное (излучение)

ZFC (zero-field-cooled) –нагрев после охлаждения без магнитного поля

FC (field-cooled) – охлаждение в магнитном поле

T_N – температура Нееля

T_C – температура Кюри

$GdMnO_3$ – манганит гадолиния

$YbMnO_3$ – манганит иттербия

$LuFeO_3$ – феррит лютеция

$LaAlO_3$ – алюминат лантана

$SrTiO_3$ – титанат стронция

$LiNbO_3$ – ниобат лития

$NdGaO_3$ – галлат неодима

a, b, c – кристаллографические оси

α, β, γ – кристаллографические углы

χ – магнитная восприимчивость

M – намагниченность

J – изотропное обменное взаимодействие

ε – диэлектрическая проницаемость ($\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$)

ε' – действительная часть комплексной величины диэлектрической проницаемости

ε'' – мнимая часть комплексной величины диэлектрической проницаемости

P – поляризация

g – фактор ($g = \hbar\omega/\mu_B H_{res}$)

g_e – фактор свободного электрона ($g_e = 2.0023$)

Δg – сдвиг фактора ($\Delta g = g - g_e$)

СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ

Парамагнетик – вещество, которое намагничивается во внешнем магнитном поле в направлении этого поля. Собственные магнитные моменты парамагнетика ориентируются во внешнем магнитном поле, создавая результирующее поле, превышающее внешнее.

Ферромагнетик – вещество, которое ниже определённой критической температуры (точка Кюри) приобретает намагниченность в отсутствии внешнего магнитного поля.

Антиферромагнетик – вещество, которое ниже определённой критической температуры (точка Нееля) становится магнитно упорядоченным в отсутствии внешнего магнитного поля, при этом магнитные моменты соседних атомов или ионов ориентированы антипараллельно друг к другу, и намагниченность вещества в целом равна нулю.

Мультиферроик (сегнетомагнетик) – материал с двумя или более типами упорядочения: ферромагнитным, ферроэлектрическим (сегнетоэлектрическим), ферроэластическим (сегнетоэластическим).

Мультиферроик I типа – мультиферроик, в котором магнитное и электрическое упорядочение происходят независимо, обычно характеризуется слабым магнитоэлектрическим эффектом.

Мультиферроик II типа – мультиферроик с совместным электрическим и магнитным упорядочением, с сильным магнитоэлектрическим эффектом.

Сегнетоэлектрик (ферроэлектрик) – вещество, которое в определённом интервале температур обладает спонтанной поляризацией, в отсутствие внешнего электрического поля. Температура, при которой исчезает спонтанная поляризация и происходит перестройка кристаллической структуры – температура (точка) Кюри.

Виртуальный сегнетоэлектрик – вещество, в котором при понижении температуры наблюдаются все признаки приближающегося сегнетоэлектрического фазового перехода, но сам переход в сегнетоэлектрическое состояние не происходит.

Параэлектрик – нелинейный диэлектрик; не обладает спонтанной поляризацией, относительная диэлектрическая проницаемость уменьшается с ростом температуры.

Диэлектрик – вещество, плохо проводящее электрический ток, способны к поляризации во внешнем электрическом поле.

Магнитоэлектрический эффект – индуцированная магнитным полем электрическая поляризация и индуцированная электрическим полем намагниченность.

Намагниченность – векторная физическая величина, характеризующая магнитное состояние вещества, определяется как магнитный момент единицы объёма вещества.

Поляризация – явление, связанное со смещением связанных зарядов или поворотом электрических диполей под воздействием внешних сил или спонтанно, характеризуется вектором электрической поляризации, называемым **поляризованностью**.

Точка Кюри – температура, при которой происходит скачкообразное изменение свойств симметрии вещества (магнитной – в ферромагнетиках, электрической – в сегнетоэлектриках). При температурах, ниже точки Кюри ферромагнетик обладает самопроизвольной намагниченностью, сегнетоэлектрик – самопроизвольной поляризуемостью, выше точки Кюри ферромагнетик становится парамагнетиком, в сегнетоэлектриках исчезает упорядоченная ориентация диполей.

Точка Нееля – антиферромагнитная точка Кюри. При температурах выше точки Нееля разрушается характерная для антиферромагнетиков магнитная структура, и они становятся парамагнетиками.

Спиновое стекло – состояние магнитной системы со случайным распределением спин-спиновых взаимодействий. В системе отсутствует дальний порядок, но беспорядок замороженный, т.е. не меняется во времени. В спиновых стёклах конкурируют ферромагнитные и антиферромагнитные взаимодействия, распределённые случайным (но постоянным во времени) образом благодаря случайному расположению магнитных атомов.

Кристаллическая решётка – это воображаемый геометрический образ для анализа строения кристаллов, который представляет собой объёмно-пространственную сетчатую структуру, в узлах которой располагаются атомы, ионы или молекулы вещества.

Перовскит – минерал CaTiO_3 с кубической кристаллической решёткой.

Элементарная ячейка – наименьшая структурная единица кристаллической решётки, которая обнаруживает все свойства её симметрии.

Домен – макроскопическая область в кристалле, в пределах которой все элементарные ячейки поляризованы (в случае сегнетоэлектриков) или намагничены (в случае ферромагнетиков) одинаково. В соседних доменах вектор поляризации (или намагниченности) имеет другое направление, но ту же величину.

Доменная стенка – переходная область (граница) между доменами

Структурный фазовый переход – фазовые переходы в кристаллических веществах, состоящие в перестройке структуры за счёт изменения взаимного расположения отдельных атомов, ионов или их групп и приводящие обычно к изменению типа симметрии кристалла. При понижении температуры до точки Кюри, как правило, происходит структурный фазовый переход из кристаллической структуры с более

высокой симметрией в кристаллическую структуру с более низкой симметрией, сопровождающийся изменением свойств – упругих, электрических, магнитных.

Сингония кристалла – система с определённым соотношением длин рёбер и углов между гранями элементарной ячейки. Существует семь сингоний: триклинная ($a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$), моноклинная ($a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$), ромбическая (орторомбическая) ($a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), тетрагональная ($a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), тригональная ($a \neq b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$), гексагональная ($a \neq b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$), кубическая ($a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$).

Кристаллографическая пространственная группа – группа симметрии, описывающая симметрию расположения атомов в кристаллической решётке. Всего существует 230 пространственных групп симметрии, относящихся к семи существующим сингониям.

Символ Германа-Могена – символ кристаллографической пространственной группы, содержит символ решётки Браве (заглавная буква P, A, B, C, I, R или F) и международный символ точечной группы. В данной работе используются обозначения пространственных групп $Pm\bar{3}m$ (кубическая сингония), $Pnma$ (орторомбическая сингония), $P6_3cm$ (гексагональная сингония), $P6_3/mmc$ (гексагональная сингония), $I4/mcm$ (тетрагональная сингония), $R\bar{3}c$ (тригональная сингония).

Эпитаксия – процесс ориентированного наращивания, в результате которого новая фаза продолжает кристаллическую решетку подложки.

Дислокации несоответствия – плоскость одного из веществ в эпитаксиально выращенных гетероструктурах, не соприкасающаяся с другим веществом в виду несоответствия параметров решёток веществ гетероструктуры.

Переходный металл – элемент побочной подгруппы периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева, в атомах которого появляются электроны на **d** или **f** орбиталях.

Редкоземельные элементы – группа из 17 элементов, включающая скандий, иттрий, лантан и лантаноиды, относятся к более широкой группе переходных металлов, своё название получили из-за редкого нахождения в земной коре. Магнитные свойства редкоземельных элементов обусловлены **f** электронами.

Спинтроника (спиновая электроника) – раздел квантовой электроники, занимающийся изучением спинового токопереноса (спин-поляризованного транспорта) в твердотельных веществах, и соответствующая инженерная область. В устройствах спинтроники, в отличие от устройств обычной электроники, энергию или информацию переносит не электрический ток, а ток спинов.

Стрейнтроника (англ. strein – деформация) – новое направление в физике конденсированного состояния, использующее методы деформационной инженерии и физические эффекты, наведённые механическими деформациями в твёрдых телах, для реализации нового поколения устройств информационных, сенсорных и энергосберегающих технологий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baltz V., Manchon A., Tsoi M., Moriyama T., Ono T., Tserkovnyak Y. Antiferromagnetic spintronics // *Rev. Mod. Phys.* – 2018. – Vol. 90. – P. 015005 (1-57).
2. Борисенко И.В., Демидов В.В., Климов Ф.Ф., Овсянников Г.А., Константиныч К.И., Никитов С.А., Преображенский В.Л., Tiercelin N., Pernod P. Магнитное взаимодействие в гетероструктуре манганит/интерметаллид // *Письма в ж. тв. тела.* – 2016. – Т. 42 (3). – С. 1-10.
3. Бухараев А.А., Звездин Ф.К., Пятаков А.П., Фетисов Ю.К. Стрейнтроника – новое направление микро- и наноэлектроники и науки о материалах // *Усп. физ. наук.* – 2018. – Т.188 (12). – С. 1288-1330.
4. Fiebig M., Lottermoser T., Meier D., Trassin M. The evolution of multiferroics // *Nat. Rev.* – 2016. – Vol. 1 – P. 16046 (1-14).
5. Schneider C.W., Mukherjee S., Shimamoto K., Das S., Luetkens H., White J.S., Bator M., Hu Y., Stahn J., Prokscha T., Suter A., Salman Z., Kenzelmann M., Lippert T., Niedermaier C. Coexisting multiple order parameters in single-layer LuMnO₃ // *Phys. Rev. B.* – 2016. – Vol. 94. – P. 054423 (1-6).
6. Gareeva Z.V., Mazhitova F.A., Doroshenko R.A. Ferroelectric polarization in antiferromagnetically coupled ferromagnetic film // *J. Magn. Magnetic Mater.* – 2016. – Vol. 414. – P. 74-77.
7. Овсянников Г.А., Кислинский Ю.В., Константиныч К.И., Шадрин Ф.В., Демидов В.В., Петржик Ф.М. Спиновая фильтрация в сверхпроводниковых мезоструктурах с ферромагнитной туннельной прослойкой из манганита // *ЖЭТФ.* – 2017. – 151 (4). – С. 736-743.
8. Li G., Huang X., Hu J., Song G., Zhang W. Strain relaxation induced coexistence of ferromagnetism and antiferromagnetism in (110)-oriented LuMnO₃ thin films on YAlO₃: a first principles study // *Phys. Rev. B.* – 2018. – Vol. 97 – P. 085140 (1-7).
9. Betancourt J., Paudel T.R., Tsybal E.Y., Velez J.P. Spin-polarized two-dimensional electron gas at GdTiO₃/SrTiO₃ interfaces: insight from first-principles calculation // *Phys. Rev. B.* – 2017. – Vol. 96 – P. 045113 (1-8).
10. Samoshkina Yu.E., Edelman I.S., Stepanova E.A., Neznakhin D.S., Ollefs K., Andreev N.V., Chichkov V.I. Magnetic and XMCD studies of Pr_{1-x}Sr_xMnO₃ manganitic films // *J. Magn. Magnetic Mater.* – 2017. – Vol. 428. – P. 43-49.

11. Гребенькова Ю.Э., Соколов Ф.Э., Эдельман И.С., Андреев Н.В., Чичков В.И., Муковский Я.М. Линейный и квадратичный магнитооптические эффекты в проходящем свете в тонких плёнках $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ // Письма в ЖЭТФ. – 2013. – Т. 98 (8). – С. 518-522.
12. Демидов В.В., Борисенко И.И., Климов Ф.Ф., Овсянников Г.А., Петржик А.М., Никитов С.А. Магнитная анизотропия напряжённых эпитаксиальных манганитных плёнок // ЖЭТФ. – 2011. – Т. 139 (5). – С. 945-951.
13. Ramesh R., Spaldin N.A. Multiferroics: progress and prospects in thin films // Nature Mater. – 2007. – Vol. 6. – P. 21-29.
14. Fontcuberta J. Multiferroic RMnO_3 thin films // Physique. – 2015 – Vol. 16. – P. 204-226.
15. Wang J., Neaton J.B., Zheng H., Nagarajan V., Ogale S.B., Liu B., Viehland D., Vaithyanathan V., Schlom D.G., Waghmare U.V., Spaldin N.A., Rabe K.M., Wuttig M., Ramesh R. Epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin film heterostructures // Science. – 2003. – Vol. 299. – P. 1719-1722.
16. Kimura T., Goto T., Shintani H., Ishizaka K., Arima T., Tokura Y. Magnetic control of ferroelectric polarization // Nature. – 2003. – Vol. 426. – P. 55-58.
17. Valasek J. Piezo-electric and allied phenomena in Rochelle salt // Phys. Rev. – 1921. – Vol. 17. – P. 475-478.
18. Смоленский Г.А., Юсупов В.А., Крайник Н.Н., Аграновская А.А. Сосуществование ферроэлектрического и ферромагнитного состояний // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1961. – Т. 25. – С. 1345-1360.
19. Ascher E., Rieder H., Schmid H., Stössel H. Some properties of ferromagnetoelectric nickel-iodine boracite $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$ // J. Appl. Phys. – 1966. – Vol. 37. – P. 1404-1405.
20. Смоленский Г.Ф., Чупис И.Е. Ферромагнетизм // Успехи Сов. физ. – 1982 – Т. 137. – С. 475-493.
21. Schmid H. The Dice-Stone der Würfelstein: Some personal souvenirs around the discovery of the first ferromagnetic ferroelectric // Ferroelectrics. – 2012. – Vol. 427. – P. 1-33.
22. Newnham R.E., Kramer J.J., Schulze W.A., Cross L.E. Magnetoferroelectricity in Cr_2BeO_4 // J. Appl. Phys. – 1978. – Vol. 49. – P. 6088-6091.
23. Schmid H. Multi-ferroic magnetoelectrics // Ferroelectrics. – 1994. – Vol. 162. – P. 317-338.
24. Curie P. Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique // J. Phys. – 1894. – Vol. 3. – P. 393-415.

25. *Fiebig M.* Revival of the magnetoelectric effect // *J. Phys. D. Appl. Phys.* – 2005. – Vol. 38 – P. R123-R152.
26. *Jung J.H., Matsubara M., Arima T., He J. P., Kaneko Y., Tokura Y.* Optical Magnetoelectric Effect in the Polar GaFeO₃ Ferrimagnet // *Phys. Rev. Lett.* – 2004 – Vol. 93. – P. 037403 (1-4).
27. *Kimura T., Goto T., Shintani H., Ishizaka K., Arima T. Tokura Y.* Magnetic control of ferroelectric polarization // *Nature.* – 2003. – Vol. 426. – P. 55-58.
28. *Hur N., Park S., Sharma P.A., Ahn J.S., Guha S., Cheong S.-W.* Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields // *Nature.* – 2004. – Vol. 429. – P. 392-395.
29. *Lawes G., Harris A.B., Kimura T., Rogado N., Cava R.J., Aharony A., Entin-Wohlman O., Yildirim T., Kenzelmann M., Broholm C., Ramirez A.P.* // Magnetically driven ferroelectric order in Ni₃V₂O₈ // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – Vol. 95. – P. 087205 (1-4).
30. *Tokura Y.* Multiferroics as quantum electromagnets // *Science.* – 2006. – Vol. 312. – P. 1481-1482.
31. *Alken B.B., Pulstra T.T.M., Filippetti A., Spaldin N. A.* The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO₃ // *Nature Mater.* – 2004. – Vol. 3. – P. 164-170.
32. *Fennie C.J., Rabe K.M.* Ferroelectric transition in YMnO₃ from first principls // *Phys. Rev. B.* – 2005. – Vol. 72. – P. 100103(R) (1-4).
33. *Ederer C., Spaldin N.A.* BaNiF₄: an electric field-switchable weak antiferromagnet // *Phys. Rev. B.* – 2006. – Vol. 7. – P. 257601 (1-4).
34. *Solovyev I.V., Nikolaev S.A.* Spin dependence of ferroelectric polarization in the double exchange model for manganites // *Phys. Rev. B.* – 2014. – Vol. 90. – P. 184425 (1-13).
35. *Kimura T., Goto T., Shintani H., Ishizaka K., Arima T., Tokura Y.* Magnetic control of ferroelectric polarization // *Nature.* – 2003. – Vol. 426. – P. 55-58.
36. *Ikeda N., Ohsumi H., Ohwada K., Ishii K., Inami T., Kakurai K., Murakami Y., Yoshii K., Mori S., Horibe Y., Kitô H.* Ferroelectricity from iron valence ordering in the charge-frustrated system LuFe₂O₄ // *Nature.* – 2005. – Vol. 436. – P. 1135-1138.
37. *Subramanian M.A., He T., Chen J., Rogado N.S., Calvarese T.G., Sleight A.W.* Giant room-temperature magnetodielectric response in the electronic ferroelectric LuFe₂O₄ // *Adv. Mater.* – 2006. – Vol. 18. – P. 1737-1739.
38. *Fujimura N., Ishida T., Yoshimura T., Ito N.* Epitoxially grown YMnO₃ film: new candidate for nonvolatile memory devices // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – Vol. 69. – P. 1011-1013.

39. Ito D., Fujimura N., Yoshimura T., Ito T. Ferroelectric properties of YMnO₃ epitaxial films for ferroelectric-gate field-effect transistors // J. Appl. Phys. – 2003. – Vol. 93. – P. 5563-5567.
40. Salvador P.A., Doan N.-D., Mercey D., Raveau D. Stabilization of YMnO₃ in a perovskite structure as a thin film // Chem. Mater. – 1998. – Vol.10 – P. 2592-2595.
41. Yoo D.C., Lee J.Y., Kim I.S., Kim Y.T. Microstructure control of YMnO₃ thin films on Si(100) substrates // Thin solid films. – 2002. – Vol. 416 – P. 62-65.
42. Suzuki K., Fu D.S., Nishizawa K., Miki T., Kato K. Ferroelectric property of alkoxy-derived YMnO₃ films crystallized in argon // Jpn. J. Appl. Phys. – 2003. – Vol. 42 – P. 5692-5695.
43. Zhou L., Wang Y.P., Liu Z.G., Zou W.Q., Du Y.W. Structure and ferroelectric properties of ferroelectromagnetic YMnO₃ thin films prepared by pulsed laser deposition // Phys. Status Solidi A. – 2004. – Vol. 201. – P. 497-501.
44. Kim K.T., Kim C.L. The effects of drying temperature on the crystallization of YMnO₃ thin films prepared by sol-gel method using alkoxides // J. Eur. Ceram. Soc. – 2004. – Vol. 24. – P. 2613-2617.
45. Shigemitsu N., Sakata H., Ito D., Yoshimura T., Ashida A., Fujimura N. Pulsed-Laser-Deposited YMnO₃ epitaxial films with square polarization-electric field hysteresis loop and low-temperature growth // Jpn. J. Appl. Phys. – 2004. – Vol. 43 – P. 6613-6616.
46. Kim D., Klingensmith D., Dalton D., Olariu V., Gnadinger F., Rahman M., Mahmud A., Kalkur T.S. C-axis oriented MOCVD YMnO₃ thin film and its electrical characteristics in MFIS FeTRAM // Integr. Ferroelectr. – 2004. – Vol. 68. – P. 75-84.
47. Chye Y., Liu T., Li D., Lee K., Lederman D., Myers T. H. Molecular beam epitaxy of YMnO₃ on c-plane GaN // Appl. Phys. Lett. – 2006 – Vol. 88 – P. 132903 (1-3).
48. Posadas A., Yau J.-B., Ahn C.H., Han J., Gariglio S., Johnston K., Rabe K. M., Neaton J.B. Epitaxial growth of multiferroic YMnO₃ on GaN // Appl. Phys. Lett. – 2005. – Vol. 87. – P. 17195 (1-3).
49. Bertaut F., Forrat F., Fang P. Les manganites de terres rares et d'yttrium: une nouvelle classe de ferroélectriques // C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. – 1963. – Vol. 256. – P. 1958-1961.
50. Gelard I., Dubourdieu C., Pailhes S., Petit S., Simon C. Neutron diffraction study of hexagonal manganite YMnO₃, HoMnO₃, and ErMnO₃ epitaxial films // Appl. Phys. Lett. – 2008. – Vol. 92. – P. 232506 (1-3).

51. Jang S. Y., Lee D., Lee J.-H., Noh T.W., Jo Y., Jung M.-H., Chung J.-S. Oxygen vacancy induced re-entrant spin glass behavior in multiferroic ErMnO_3 thin films // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – Vol. 93 – P. 162507 (1-3).
52. Murugavel P., Lee J.-H., Lee D., Noh T.W., Jo Y., Jung M.-H., Oh Y.S., Kim K.H. Physical properties of multiferroic hexagonal HoMnO_3 thin films // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – Vol. 90 – P. 142902 (1-3).
53. Chen X.B., Nguyen T.M.H., Lee D., Jang S.Y., Noh T.W., Yang I.S. Spin exchange interactions in hexagonal manganites RMnO_3 (R = Tb, Dy, Ho, Er) epitaxial thin films // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – Vol. 99 – P. 052506 (1-3).
54. Wang J., Neaton J.B., Zheng H., Nagarajan V., Ogale S.B., Liu B., Viehland D., Vaithyanathan V., Schlom D.G., Waghmare U.V., Spaldin N.A., Rabe K.M., Wuttig M., Ramesh R. Epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin film heterostructures // *Science*. – 2003. – Vol. 299. – P. 1719-1722.
55. Wang J., Zheng H., Ma Z., Prasertchoung S., Wuttig M., Droopad R., Yu J., Eisenbeiser K., Ramesh R. Epitaxial BiFeO_3 thin films on Si // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 85. – P. 2574-2576.
56. Murugavel P., Saurel D., Prelliera W., Simon Ch., Raveau B. Tailoring of ferromagnetic $\text{Pr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ /ferroelectric $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ superlattices for multiferroic properties // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 85. – P. 4424-4426.
57. Ueda K., Tabata H., Kawai T. Ferromagnetism in LaFeO_3 - LaCrO_3 superlattices // *Science*. – 1998. – Vol. 280. – P. 1064-1066.
58. Baettiga P., Spaldin N.A. Ab initio prediction of a multiferroic with large polarization and magnetization // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 86. – P. 012505 (1-3).
59. Azuma M., Takata K., Saito T., Ishiwata S., Shimakawa Y., Takano M. Designed ferromagnetic, ferroelectric $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 127. – P. 8889-8892.
60. Duan C.-G., Jaswal S.S., Tsymbal E.Y. Predicted Magnetoelectric Effect in Fe/BaTiO_3 multilayers: ferroelectric control of magnetism // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – Vol. 97. – P. 047201 (1-4).
61. Hellman F., Hoffman A., Tserkovnyak Y., Beach G.S.D., Fullerton E.E., Lighton C., MacDonald A.H., Ralph D.C., Arena D.A., Durr H.A., Fischer P., Grollier J., Ytremans J.P., Jungwirth T., Kimel A.V., Koopmans B., Krivorotov I.N., May S.J., Petford-Long A.K., Rondinelli J.M., Samarth N., Schuller I.K., Slavin A.N. Interface-induced phenomena in magnetism // *Rev. Mod. Phys.* – 2017. – Vol. 89. – P. 025006 (1-79).

62. Nan C.-W., Liu G., Lin Y., Chen H. Magnetic-field-induced electric polarization in multiferroic nanostructures // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – Vol. 94 – P. 197203 (1-4).
63. Nagarajan V., Prasertchoung S., Zhao T., Zheng H., Ouyang J., Ramesh R., Tian W., Pan X.Q., Kim D.M., Eom C.B., Kohlstedt H., Waser R. Size effects in ultrathin epitaxial ferroelectric heterostructures // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 84. – P. 5225-5227.
64. Zheng H., Wang J., Lofland S.E., Ma Z., Mohaddes-Ardabili L., Zhao T., Salamanca-Riba L., Shinde S.R., Ogale S.B., Bai F., Viehland D., Jia Y., Schlom D.G., Wuttig M., Roytburd A., Ramesh R. Multiferroic BaTiO₃-CoFe₂O₄ nanostructures // *Science.* – 2004. – Vol. 303 – P. 601-663.
65. Wood V.T., Austin A.E. In *Magnetoelectric interaction phenomena in crystal*. Eds: Freeman A., Schmid. H. Gordon and Breach: London. – 1975. – P. 181-194.
66. Srinivasan G., Rasmussen E.T., Gallegos J., Srinivasan R., Bokhan Yu. I., Laletin V.M. Magnetoelectric bilayer structures of magnetostrictive and piezoelectric oxides // *Phys. Rev. B.* – 2001. – Vol. 64 – P. 214408 (1-6).
67. Srinivasan G., Rasmussen E.T., Levin B.J., Hayes R. Magnetoelectric effects in bilayers and multilayers of magnetostrictive and piezoelectric perovskite oxides // *Phys. Rev. B.* – 2002. – Vol. 65. – P. 134402 (1-7).
68. Dong S., Cheng J., Li J.F., Viehland D. Enhanced magnetoelectric effects in laminate composites of Terfenol-D/Pb(Zr,Ti)O₃ under resonant drive // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – Vol. 83. – P. 4812-4814.
69. Dzyaloshinskii E.I. Thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism in antiferromagnetic substances // *Sov. Phys. JETP.* – 1957. – Vol. 5 – P. 1259-1272.
70. Moriya T. Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism // *Phys. Rev.* – 1960. – Vol. 120. – P. 91-98.
71. Nogues J., Schuller I. Exchange bias // *J. Magn. Magnetic Mater.* – 1999. – Vol. 192. – P. 203-232.
72. Dawber M., Rabe K.M., Scott J.F. Physics of thin-film ferroelectric oxides // *Rev. Modern Phys.* – 2005. – Vol. 77. – P. 1083-1130.
73. Klenov D.O., Tailor T.R., Stemmer S. SrTiO₃ films on platinized (0001) Al₂O₃: Characterization of texture and nonstoichiometry accommodation // *J. Mater. Res.* – 2004. – Vol. 19. – P. 1477-1486.
74. Chen H.-M., Tsaur S.-W., Li J.-Y. Leakage Current Characteristics of Lead-Zirconate-Titanate Thin Film Capacitors for Memory Device Applications // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1998. – Vol. 37. – P. 4056.

75. *Stolichnov I., Tagantsev A.* Space-charge influenced-injection model for conduction in $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin films // *J. Appl. Phys.* – 1998. – Vol. 84. – P. 3216-3225.
76. *Contreras J.R., Kohlstedt H., Poppe U., Waser R.* Surface treatment effects on the thickness dependence of the remanent polarization of $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ capacitors // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – Vol. 83 – P. 126-128.
77. *Dawber M., Scott J.F., Harimann A.J.* Effect of donor and acceptor dopants on Schottky barrier heights and vacancy concentrations in barium strontium titanate // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2001. – Vol. 21. – P. 1633-1636.
78. *Lookman A., Bowman R.M., Gregg J.M., Kut J., Rios S., Dawber M., Ruediger A., Scott J.F.* Thickness independence of true phase transition temperatures in barium strontium titanate films // *J. Appl. Phys.* – 2004. – Vol. 96. – P. 555-562.
79. *Plumlee. R.* Sandia Laboratories Report No. SC-RR-67-730. – 1967.
80. *Scott J.F., Pouligny B.* Raman spectroscopy of submicron KNO_3 films. II. Fatigue and space-charge effects // *J. Appl. Phys.* – 1988. – Vol. 64. – P. 1547-1551.
81. *Mills G., Gordon M.S., Metiu H.* Oxygen adsorption on Au clusters and a rough Au(111) surface: The role of surface flatness, electron confinement, excess electrons, and band gap // *J. Chem. Phys.* – 2003. – Vol. 118. – P. 4198-4205.
82. *Hartman A.J., Neilson M., Lamb R.N., Watanabe K., Scott J.F.* Ruthenium oxide and strontium ruthenate electrodes for ferroelectric thin-films capacitors // *Appl. Phys. A.* – 2000 – Vol. 70. – P. 239.
83. *Brennan C.* Characterization and modelling of thin-film ferroelectric capacitors using C-V analysis // *Integr. Ferroelectr.* – 1992. – Vol. 2. – P. 73.
84. *Park C.H., Chadi D.J.* Microscopic study of oxygen-vacancy defects in ferroelectric perovskites // *Phys. Rev. B.* – 1998. – Vol. 57. – P. R13961-R13964.
85. *Arlt G., Neumann H.* Internal bias in ferroelectric ceramics: Origin and time dependence // *Ferroelectrics.* – 1988. – Vol. 87. – P. 109-120.
86. *Scott J.F., Dawber M.* Oxygen-vacancy ordering as a fatigue mechanism in perovskite ferroelectrics // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – Vol. 76. – P. 3801-3803.
87. *Woodward D.I., Reaney I.M., Yang G.Y., Dickey E.C., Randall C.A.* Vacancy ordering in reduced barium titanate // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 84. – P. 4650-4652.
88. *Do D.-H., Evans P.G., Isaacs E.D., Kim D.M., Eom C.B., Dufresne E.M.* Structural visualization of polarization fatigue in epitaxial ferroelectric oxide devices // *Nat. Mater.* – 2004. – Vol 3. – P. 365-369.

89. Kim M., Dusher G., Browning N.D., Sohlberg K., Pandelites S.T., Pennycock S.J. Nonstoichiometry and the electrical activity of grain boundaries in SrTiO_3 // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – Vol. 86. – P. 4056-4059.
90. Shimamoto K., Mukherjee D., Bingham N.S., Suszka A.K., Lippert T., Niedermayer C., Schneider C.W. Single-axis-dependent structural and multiferroic properties of orthorhombic RMnO_3 (R=Gd – Lu) // *Phys. Rev. B.* – 2017. – V.95. – P. 184105 (1-9).
91. Midya A., Das S.N., Mandal P. Anisotropic magnetic properties and giant magnetocaloric effect in antiferromagnetic RMnO_3 crystals (R=Dy, Tb, Ho, and Yb) – *Phys. Rev. B.* – 2011. – V. 84. – P. 235127 (1-10).
92. Loa I., Adler P., Grzechnik A., Syassen K., Schwarz U., Hanfland M., Rozenberg G.Kh., Gorodetsky P., Pasternak M.P. Pressure-induced quenching of the Jahn-Teller distortion and insulator-to-metal transition in LaMnO_3 // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – Vol. 87. – P. 125501 (1-4).
93. Lorenz B. Hexagonal Manganites (RMnO_3): Class (I) multiferroics with strong coupling of magnetism and ferroelectricity // *ISRN Cond. Mat. Phys.* – 2013. – Vol. 2013 – P. 497073 (1-43).
94. Mukherjee S., Shimamoto K., Windsor Y.W., Ramakrishnan M., Parchenko S., Staub U., Chapon L., Ouladdiaf B., Medarde M., Shang T., Müller E.A., Kenzelmann M., Lippert T., Schneider Ch. W., Niedermayer Ch. Multiferroic phase diagram of E-type RMnO_3 films studied by neutron and X-ray diffraction // *Phys. Rev. B.* – 2018. – Vol. 98. – P. 174416 (1-12).
95. Okamoto H., Imamura N., Hauback B.C., Karpinen M., Yamauchi H., Fjellvag H. Neutron powder diffraction study of crystal and magnetic structures of orthorhombic LuMnO_3 // *Solid State Commun.* – 2008. – Vol. 146. – P. 152-156.
96. Van Aken B.B., Palstra T.M.T., Filippetti A., Spaldin N.A. The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO_3 // *Nature Mater.* – 2004. – Vol. 3. – P. 164-170.
97. Mochizuki M., Furukawa N. Microscopic model and phase diagrams of the multiferroic perovskite manganites // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 80. – P. 134416 (1-22).
98. Salvador P.A., Doan T.-D., Mercey B., Raveau B. Stabilization of YMnO_3 in a Perovskite Structure as a Thin Film // *Chem. Mater.* – 1998. – Vol. 10. – P. 2592-2595.
99. Bosak A.A., Kamenev A.A., Graboy I.E., Antonov S.V., Gorbenko O.Yu., Kaul A.R., Dubourdieu C., Senateur J.P., Svechnikov V.L., Zandbergen H.W., Holländer B. Epitaxial phase stabilisation phenomena in rare earth manganites // *Thin Solid Films.* – 2001. – Vol. 400. – P. 149-153.
100. Lee J.-H., Murugavel P., Ryu H., Lee D., Jo J.Y., Kim J.W., Kim H.J. Kim K.H., Jo Y., Jung M.-H., Oh Y.H., Kim Y.-W., Yoon J.-G., Chung J.-S., Noh T.W. Epitaxial

stabilization of a new multiferroic hexagonal phase of TbMnO₃ Thin Films // *Adv. Mater.* – 2006. – Vol. 18. – P. 3125.

101. Lee J.-H., Murugavel P., Lee D., Noh T.W., Jo Y., Jung M.-H., Jang K. H., Park J.-G. Multiferroic properties of epitaxially stabilized hexagonal DyMnO₃ thin films // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – Vol. 90. – P. 012903 (1-3).

102. Lee D., Lee J.-H., Jang S.Y., Murugavel P., Koc Y.-D., Chung J.-S. Growth behavior of artificial hexagonal GdMnO₃ thin films // *J. Cryst. Growth.* – 2008. – V. 310. – P. 829-835.

103. Martin L.W., Chu Y.-H., Ramesh R. Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films // *Mater. Sci. Eng.: R: Rep.* – 2010. – Vol. 68. – P. 89-133.

104. Fujimura N., Ishida T., Yoshimura T., Ito T. Epitaxially grown YMnO₃ film: new candidate for nonvolatile memory devices // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – Vol. 69. – P. 1011-1013.

105. Wu K.H., Chen H.-J., Hsieh C.C., Luo C.W., Uen T.M., Lin J.-Y., Juang J.Y. Epitaxial-strain effects on electronic structure and magnetic properties of hexagonal YMnO₃ Thin films studied by femtosecond spectroscopy // *J. Supercond. Nov. Magn.* – 2013. – Vol. 26. – P. 801-807.

106. Martí X., Sánchez F., Fontcuberta J., García-Cuenca M.V., Ferrater C., Varela M. Exchange bias between magnetoelectric YMnO₃ and ferromagnetic SrRuO₃ epitaxial films // *J. Appl. Phys.* – 2006. – Vol. 99. – P. 08P302 (1-3).

107. Farokhipoor S., Magén C., Venkatesan S., Íñiguez J., Daumont C.J.M., Rubi D., Snoeck E., Mostovoy M., de Graaf C., Müller A., Döblinger M., Scheu C., Noheda B. Artificial chemical and magnetic structure at the domain walls of an epitaxial oxide // *Nature.* – 2014. – Vol. 515. – P. 379-383.

108. Li X., Lu C., Dai J., Dong S., Chen Y., Hu N., Wu G., Liu M., Yan Z., Liu G.-M. Novel multiferroicity in GdMnO₃ thin films with self-assembled nano-twinned domains // *Scientific Reports.* – 2014. – Vol. 4. – P. 0719 (1-5)

109. Andreev N.V., Sviridova T.A., Chichkov V.I., Volodin A.P., van Haesendonck C., Mukovskii Ya.M. Crystal structure and surface morphology of magnetron sputtering deposited hexagonal and perovskite-like YbMnO₃ thin films // *J. Allow. Comp.* – 2014. – Vol. 586. – P. 343-347.

110. Chowdhury U., Goswami S., Bhattacharya D., Ghosh J., Basu S., Neogi. S. Room temperature multiferroicity in orthorhombic LuFeO₃ // *Appl. Phys. Lett.* – 2014. – Vol. 105. – P. 052911 (1-4).

111. Bain A.G., Berry J.F. Diamagnetic correction and Pascal's constants // J. Chem. Educ. – 2008. – Vol. 85. – P.532-536.
112. Cannella V., Mydosh. J. Magnetic ordering in gold-iron alloys // Phys. Rev. – 1972. – Vol. 6 – P. 4220-4237.
113. Shtrrington D., Kirkpatrick S. Solvable model of a spin-glass // Phys. Rev. Lett. – 1975. –Vol. 35. – P. 1792-1796.
114. Hemberger J., Lobina S., Krug von Nidda H.-A., Tristan N., Ivanov V. Yu., Mukhin A. A., Balbashov A.M., Loidl A. Complex interplay of 3d and 4f magnetism in $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$ // Phys. Rev. B. – 2004. – Vol. 70. – P. 024414 (1-8).
115. Krupka J., Geyer R.G., Kuhn M., Hinken J.H. Dielectric properties of single crystals of Al_2O_3 , LaAlO_3 , NdGaO_3 , SrTiO_3 , and MgO at cryogenic temperatures // Microwave Theory Tech. – 1994. – Vol. 42. – P. 1886-1890.
116. Petousis I., Mrdjenovich D., Ballouz E., Liu M., Winston D., Chen W., Graf T., Schladt T.D., Persson K.A., Prinz F.B. High-throughput screening of inorganic compounds for the discovery of novel dielectric and optical materials // Mat. Project. Sci. Data. – 2017. – Vol. 4. – P. 160134 (1-12).
117. Viana R., Lunkenheimer P., Hemberger J., Bohmer R, Loidl A. Dielectric spectroscopy in SrTiO_3 // Phys. Rev. B. – 1994. – Vol. 50. – P. 601-604.
118. Huang Y.H., Fjelvag H., Karppinen M., Hauback B.C., Yamaushi H., Goodenough J.B. Crystal and magnetic structure of the ortorombic perovskite YbMnO_3 . // Chem. Mater. – 2006. – Vol. 18. – P. 2130-2134.
119. Wang W., Mundy J.A., Brooks C.M., Moyer J.A., Hotz M.E., Muller D.A., Schlom D.G., Wu. W. Visualizing weak ferromagnetic domains in multiferroic hexagonal ferrite thin film // Phys. Rev. B. – 2017. – Vol. 95. – P. 134443 (1-7).
120. Lin L., Zhang H. M., Liu M. F., Shoudong S., Zhou S., Li D., Wang X., Yan Z. B., Zhang Z. D., Zhao J., Dong Sh., Liu J.-M. Hexagonal phase stabilization and magnetic orders of multiferroic $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{FeO}_3$ // Phys. Rev. B. – 2016. – Vol. 93. – P. 075146 (1-9).
121. Dong S., Liu J.-M., Cheong S.-W., Ren Z. Multiferroic materials and magnetoelectric physics: symmetry, entanglement, excitation, and topology // Adv. Phys. – 2015. – Vol. 64. – P. 519-626.
122. Magome E., Moriyshi C., Kuroiwa Y., Masuno A., Inoue H. Noncentrosymmetric Structure of LuFeO_3 in Metastable State // Jpn. J. Appl. Phys. – 2010. – Vol. 49. – P. 09ME06 (1-4).

123. Jeong Y.K., Lee J.-H., Ann S.-J., Jang H.M. Epitaxially constrained hexagonal ferroelectricity and canted triangular spin order in LuFeO_3 thin films // Chem. Mater. – 2012. – Vol. 24. – P. 2426-2428.
124. Wang W.B., Zhao J., Wang W.B., Gai Z., Balke N., Chi M.F., Lee H.N., Tian W., Zhu L.Y., Cheng X.M., Keavney D.J., Yi J.Y., Ward T.Z., Snijders P.C., Christen H.M., Wu W.D., Shen J., Xu X.S. Room-temperature multiferroic hexagonal LuFeO_3 films // Phys. Rev. Lett. – 2013. – Vol. 110. – P. 237601 (1-5).
125. Disseler S.M., Borchers J.A., Brooks C.M., Mundy J.A., Moyer J.A., Hillsberry D.A., Thies E.L., Tenne D.A., Heron J., Holtz M.E., Clarkson J.D., Stiehl G.M., Schiffer P., Muller D.A., Schlom D.G., Ratcliff W.D. Magnetic structure and ordering of multiferroic hexagonal LuFeO_3 // Phys. Rev. Lett. – 2015 – Vol. 114. – P. 217602 (1-6).
126. Cao S., Zhang X., Sinha K., Wang W., Wang J., Dowben P.A., Xu X. Phase separation in LuFeO_3 films // Appl. Phys. Lett. – 2016. – Vol. 108. – P. 202903 (1-10).
127. Zhu W., Pi L., Tan S., Zhang Y. Anisotropy and extremely high coercivity in weak ferromagnetic LuFeO_3 // App. Phys. Lett. – 2012. – Vol. 100. – P. 052407 (1-4).
128. Zhang L., Chen X.M. Dielectric relaxation in LuFeO_3 ceramics // Solid State Comm. – 2009. – Vol. 149. – P. 1317-1321.
129. Mori T., Kamegashira N., Aoki K., Shishido T., Fukuda T. Crystal growth and crystal structures of the LnMnO_3 perovskites: $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ and Gd // Mater. Lett. – 2002. – Vol. 54. – P. 238-243.
130. Lee D., Lee J.-H., Murugavel P. Epitaxial stabilization of artificial hexagonal GaMnO_3 thin film // Appl. Phys. Lett. – 2007. – Vol. 90. – P. 182504 (1-3).
131. Бойков Ю.А., Лильенфорс Т., Олссон Е., Клаесон Т., Данилов В.А. Изменения электросопротивления плёнок $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, индуцированные взаимопревращениями включений ферро- и неферромагнитных фаз в их объёме // Физика тв. тела. – Т. 53. – С. 2058-2063.
132. Иванова Т.А., Петрашень В.Е., Чежина Н.В., Яблоков Ю.В. Эффект Яна--Теллера низкоспинового Ni^{3+} в керамике LaAlO_3 // Физика тв. тела. – Т. 44. – С. 1407-1409.
133. Francis H.R.J., Moss S.C., Jacobson A.J. X-ray truncation rod analysis of the reversible temperature-dependent [001] surface structure of LaAlO_3 // Phys. Rev. B. – 2001. – Vol. 64. – P. 235425 (1-9).
134. Альтиулер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп // М.: Наука. – 1972. – 672 с.
135. Low W., Zusman Z. Paramagnetic resonance spectrum of gadolinium in LaAlO_3 // Phys. Rev. – 1963. – Vol. 130. – P. 144-150.

136. *Joshi J.P., Bhat S.V.* On the analysis of broad Dysonian electron paramagnetic resonance spectra // *J. Magn. Reson.* – 2004. – Vol. 168. – P. 284-287.
137. *Deisenhofer J., Eremin M.V., Zakharov D.V., Ivanshin V.A., Eremina R.M., Krug von Nidda H.-A., Mukhin A.A., Balbashov A.M., Loidl A.* Crystal field, Dzyaloshinsky-Moriya interaction, and orbital order in $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$ probed by ESR // *Phys. Rev. B.* – 2002. – Vol. 65. – P. 104440 (1-6).
138. *Gontchar L.E., Nikiforov A.E.* Superexchange in insulating manganites $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.05$) // *Phys. Rev. B.* – 2002. – Vol. 66. – P. 014437 (1-9).
139. *Яцык И.В., Ерёмкина Р.М., Шакирзянов М.М., Муковский Я.М., Круг фон Нидда Х.-А., Лойдл А.* Ступенчатые изменения в температурной зависимости ширины линии ЭПР монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ // *Письма в ЖЭТФ.* – 2008. – Т. 87. – С. 517-521.
140. *Hemberger J., Lobina S., Krug von Nidda H.-A., Tristan N., Ivanov V.Yu., Mukhin A.A., Balbashov A.M., Loidl A.* Complex interplay of 3d and 4f magnetism in $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$ // *Phys. Rev. B.* – 2004. – Vol. 70. – P. 024414 (1-8).
141. *Случинская И.А., Лебедев А.И., Ерко А.* Локальная структура и зарядовое состояние примеси Рг в SrTiO_3 по данным XAFS-спектроскопии // *Физика тв. тела.* – 2012. – Т. 54. – С. 917-920.
142. *Unoki H., Sakudo T.* Electric Field Effect on the ESR of Gd^{3+} in SrTiO_3 // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1974. – Vol. 37. – P. 145-152.
143. *Прудан А.М., Гольман Е.К., Козырев А.Б., Козлов А.А., Логинов В.Л.* Диэлектрическая проницаемость плёночного титаната стронция в составе структуры $\text{SrTiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ // *Письма в ЖТФ.* – 1998. – Т. 24 – С. 8-12.
144. *Rimai L., Mars G.A.* Electron paramagnetic resonance of trivalent Gadolinium ions in Strontium and Barium Titanates // *Phys. Rev.* – 1962. – Vol. 127. – P. 702-710.
145. *Вонсовский С.В.* Магнетизм: магнитные свойства диа-, пара-, ферро-, антиферро- и ферримагнетиков // *М.: Наука.* – 1971. – 1032 С.
146. *Oliveira J., Moreira J.A., Almeida A., Rodrigues V.H., Costa M. M. R., Tavares P.B., Bouvier P., Guennou M., Kreisel J.* Structural and insulator-to-metal phase transition at 50 GPa in GdMnO_3 // *Phys. Rev. B* – 2012. – Vol. 85. – P. 052101.
147. *Lin C., Zhang Y., Liu J., Li X., Li Y., Tang L., Xiong L.* Pressure-induced structural change in orthorhombic perovskite GdMnO_3 // *J. Phys.: Condens. Matter* – 2012. – Vol. 24. – P. 115402.
148. *Андреев Н.В., Свиридов Т.А., Табачкова Н.Ю.* Изв. ВУЗов. Материалы электронной техники – 2011. – Т. 1. – С. 63.

149. *Unoki H., Sakudo T.* Electron Spin Resonance of Fe^{3+} in SrTiO_3 with special reference to the 110 K phase transition // *J. Phys. Soc. Jap.* – 1967. – Vol. 23(3). – P. 546-552.
150. *Леманов В.В., Смирнов Е.П., Сотников Ф.И., Weihnacht M.* Диэлектрическая релаксация в $\text{SrTiO}_3 : \text{Mn}$ // *Физика тв. тела.* – 2004. – Т. 46. – С. 1402-1408.
151. *Viana R., Lunkenheimer P., Hemberger J., Bohmer R., Loidl A.* Dielectric spectroscopy in SrTiO_3 // *Phys. Rev. B.* – 1994. – Vol. 50. – P. 601-604.
152. *Леманов В.В., Смирнов Е.П., Сотников Ф.И., Weihnacht M.* Диэлектрическая релаксация в $\text{SrTiO}_3 : \text{Mn}$ // *Физика тв. тела.* – 2004. – Т. 46. – С. 1402-1408.
153. *Вендик О.Г.* Сегнетоэлектрики в технике СВЧ // М.: Советское радио. – 1979. – 63 с.
154. *Guo Y.Y., Liu H.M., Yu D.P., Liu J.-M.* Ferroelectricity and superparamagnetism in Sr/Ti nonstoichiometric SrTiO_3 // *Phys. Rev. B.* – 2012. – Vol. 85. – P. 104108 (1-6).
155. *Zhong W., Vanderbilt D.* Effect of quantum fluctuations on structural phase transitions in SrTiO_3 and BaTiO_3 // *Phys. Rev. B.* – 1996 – Vol. 53. – P. 5047-5050.
156. *Alex Müller K., Berlinger W., Tosatti E.* Indication for a novel phase in the quantum paraelectric regime of SrTiO_3 // *Zeitschrift für Physik B. Condens. Matter.* – 1991. – V. 84. – P. 277-283.
157. *Gantmakher V.F.* Radio frequency effects in metals // *Progr. Low Temp. Phys.* – 1967. – Vol. 5. – P. 181-234.
158. *Warusawithana M.P., Richter C., Mundy J.A., Roy P., Ludwig J., Paetel S., Heeg T., Pawlicki A.A., Kourkoutis L.F., Zheng M., Lee M., Mulcahy B., Zander W., Zhu Y., Schubert J., Eckstein J.N., Muller D.A., Hellberg C.S., Mannhart J., Schlom D.G.* LaAlO_3 stoichiometry is key to electron liquid formation at $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interfaces // *Nature Commun.* – 2013. – Vol. 4. – P. 2351 (1-9).
159. *Gardner H.J., Kumar A., Yu L., Xiong P., Warusawithana M.P., Wang L., Vafeek O., Schlom D.G.* Enhancement of superconductivity by a parallel magnetic field in two-dimensional superconductors // *Nature Phys.* – 2011. – Vol. 7. – P. 895-900.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица

Значения составляющих диэлектрической проницаемости ($\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$) и поляризации (P) материала подложек тонкоплёночных гетероструктур

	ε' (Т, К)	ε'' (Т, К)	P , мкК/см ² (Т, К)
SrTiO ₃	9000 (10), 1300 (100), 250 (300) [1] 20000 (20), 1400 (100), 300 (300) [2]	7.50 (10), 1 (100), 0.20 (300) [1] 18 (20), 0.38 (100), 1.65 (300) [2]	0-120 (300) [4]
LiNbO ₃	35.53 (300) [3]		70-85 (300) [5]
LaAlO ₃	23.75 (20), 23,8 (200), 24 (300) [2]	$95 \cdot 10^{-6}$ (20), $178 \cdot 10^{-6}$ (70) [2]	
NdGaO ₃	21.21 (70), 21,55 (200), 21.85 (300) [2]	$21.21 \cdot 10^{-3}$ (70), $39.87 \cdot 10^{-4}$ (200), $34.96 \cdot 10^{-4}$ (300) [2]	

[1] *Phys. Rev. B* **1994**, 50, 601; [2] *Microwave Theor. Tech.* **1994**, 42, 1886; [3] *Mat. Project. Sci. Data.* **2017**, 4, 160134; [4] *Phys. Rev. B* **2010**, 82, 174119; [5] *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 95, 257601

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Таблица

Температуры фазовых переходов монокристаллов o -GdMnO₃, o -YbMnO₃, o -LuFeO₃, h -LuFeO₃

	T_{N1} (K)	$T_{N2} = T_C$ (K)	$T_{C=FE}$ (K)
o -GdMnO ₃ [1, 2, 3, 4]	~43	~20	8
o -YbMnO ₃ [5, 6, 3]	43	37	37
o -LuFeO ₃ [7, 8, 9]	620		~600-700
h -LuFeO ₃ [10, 7]	440	130	1050

[1] *Phys. Rev. B* **2009**, 80, 134416; [2] *Phys. Rev. B* **2005**, 71, 224425; [3] *Phys. Rev. B* **2017**, 95, 184105, [4] *Phys. Rev. B* **2006**, 74, 100403; [5] *Phys. Rev. B* **2007**, 75, 144425; [6] *Phys. Rev. B* **2010**, 81, 100411; [7] *Phys. Rev. Lett* **2013**, 110, 237601; [8] *J. Phys.: Condens. Matter* **2016**, 28, 156001; [9] *App. Phys. Lett.* **2014**, 105, 052911; [10] *Phys. Rev. B* **2014**, 90, 014436

ПРИЛОЖЕНИЕ С

Программа для расчёта угловых зависимостей положения линий ЭПР на примере тонкой плёнки $\text{GdMnO}_3/\text{LaAlO}_3$, MATLAB

```
% GdMnO3 угловая зависимость резонансных полей
% t - матрица кристаллического поля, размерность 8*8
% подложка LaAlO3
beta=0.000067173; % магнетон бора, чтобы получить Кельвин
nu=37*0.048; % ед. изм. Кельвин

c22=0.00;
c21=-0.0;
c42=0.0;
c43=0.0000;
c44=0.000;
c63=0.00;
c66=0;

b20=0.05; % единица измерения Кельвин
b21=0.0-sqrt(-1)*c21;
b22=-0.023-sqrt(-1)*c22;
b40=0.001;
b41=-0.000;
b42=0.00-sqrt(-1)*c42;
b43=-0.00-sqrt(-1)*c43;
b44=0.00-sqrt(-1)*c44;
b60=0.00;
b62=-0.000;
b64=0.00;
b63=0.000-sqrt(-1)*c63;
b66=-0.00-sqrt(-1)*c66;

gxx=1.998;
gyy=1.998;
gzz=1.998;
gxy=0.00;
gyx=gxy;
gxz=0.00;
gzx=gxz;
gyz=0.00;
gzy=gyz;

H=0;
te=0;
phi=0;%pi/2;

for i=1:30;
    teta(i)=6*i;
    i

for H=10000:16000; % ед. изм. Эрстед

    for i1=1:8;
        for j1=1:8;
            t(i1,j1)=0;
        end;
    end;
    t(1,1)=7*b20+7*b40+b60;
```

```

t(1,1)=t(1,1)+7/2*(gzz*H*beta*cos(te));
t(1,2)=sqrt(7)/2*beta*(H*cos(phi)*sin(te)*gxx);
t(1,2)=t(1,2)+0.5*3*sqrt(7)*b21+6*5*sqrt(7)*b41;
t(1,3)=sqrt(21)*b22+5*sqrt(21)*b42+5*sqrt(21)*b62;
t(1,4)=2*3*sqrt(35)*b43+36*2*sqrt(35)*b63;
t(1,5)=sqrt(35)*b44+3*sqrt(55)*b64;
t(1,7)=sqrt(7)*b66;

t(2,1)=conj(t(1,2));
t(2,2)=1*b20-13*b40-5*b60+5/2*(gzz*H*beta*cos(te));
t(2,3)=sqrt(3)*beta*(H*cos(phi)*sin(te)*(gxx));
t(2,3)=t(2,3)+0.5*4*sqrt(3)*b21-6*5*sqrt(3)*b41;
t(2,4)=3*sqrt(5)*b22+sqrt(5)*b42-21*sqrt(5)*b62;
t(2,5)=4*3*sqrt(5)*b43-36*7*sqrt(5)*b63;
t(2,6)=5*sqrt(3)*b44-7*sqrt(3)*b64;
t(2,8)=sqrt(7)*b66;

t(3,1)=conj(t(1,3));
t(3,2)=conj(t(2,3));
t(3,3)=-3*b20-3*b40+9*b60+3/2*(gzz*H*beta*cos(te));
t(3,4)=sqrt(15)/2*beta*(H*cos(phi)*sin(te)*(gxx));
t(3,4)=t(3,4)+0.5*sqrt(15)*b21-6*3*sqrt(15)*b41;
t(3,5)=2*sqrt(15)*b22-4*sqrt(15)*b42+7*sqrt(15)*b62;
t(3,7)=5*sqrt(3)*b44-7*sqrt(3)*b64;

t(4,1)=conj(t(1,4));
t(4,2)=conj(t(2,4));
t(4,3)=conj(t(3,4));
t(4,4)=-5*b20+9*b40-5*b60+1/2*(gzz*H*beta*cos(te));
t(4,5)=2*beta*(H*cos(phi)*sin(te)*(gxx));
t(4,6)=2*sqrt(15)*b22-4*sqrt(15)*b42+7*sqrt(15)*b62;
t(4,7)=3*4*sqrt(5)*b43+36*7*sqrt(5)*b63;
t(4,8)=sqrt(35)*b44+3*sqrt(55)*b64;

t(5,1)=conj(t(1,5));
t(5,2)=conj(t(2,5));
t(5,3)=conj(t(3,5));
t(5,4)=conj(t(4,5));
t(5,5)=-5*b20+9*b40-5*b60-1/2*(gzz*H*beta*cos(te));
t(5,6)=sqrt(15)/2*beta*(H*cos(phi)*sin(te)*(gxx));
t(5,6)=t(5,6)-sqrt(15)*0.5*b21+6*3*sqrt(15)*b41;
t(5,7)=3*sqrt(5)*b22+sqrt(5)*b42-21*sqrt(5)*b62;
t(5,8)=-6*sqrt(35)*b43-2*36*sqrt(35)*b63;

t(6,1)=conj(t(1,6));
t(6,2)=conj(t(2,6));
t(6,3)=conj(t(3,6));
t(6,4)=conj(t(4,6));
t(6,5)=conj(t(5,6));
t(6,6)=-3*b20-3*b40+9*b60-3/2*(gzz*H*beta*cos(te));
t(6,7)=sqrt(3)*beta*(H*cos(phi)*sin(te)*(gxx));
t(6,7)=t(6,7)-0.5*4*sqrt(3)*b21+6*5*sqrt(3)*b41;
t(6,8)=sqrt(21)*b22+5*sqrt(21)*b42+5*sqrt(21)*b62;

t(7,1)=conj(t(1,7));
t(7,2)=conj(t(2,7));
t(7,3)=conj(t(3,7));
t(7,4)=conj(t(4,7));
t(7,5)=conj(t(5,7));
t(7,6)=conj(t(6,7));
t(7,7)=1*b20-13*b40-5*b60-5/2*(gzz*H*beta*cos(te));

```

```

t(7,8)=sqrt(7)/2*beta*(H*cos(phi)*sin(te)*(gxx));
t(7,8)=t(7,8)-0.5*3*sqrt(7)*b21-6*5*sqrt(7)*b41;

t(8,1)=conj(t(1,8));
t(8,2)=conj(t(2,8));
t(8,3)=conj(t(3,8));
t(8,4)=conj(t(4,8));
t(8,5)=conj(t(5,8));
t(8,6)=conj(t(6,8));
t(8,7)=conj(t(7,8));
t(8,8)=7*b20+7*b40+b60-7/2*(gzz*H*beta*cos(te));

[V,K]=eig(t)

en1(H)=K(1,1);
en2(H)=K(2,2);
en3(H)=K(3,3);
en4(H)=K(4,4);
en5(H)=K(5,5);
en6(H)=K(6,6);
en7(H)=K(7,7);
en8(H)=K(8,8);
field(H)=H;
if abs(abs(en1(H)-en2(H))-nu)<0.005
    hres(1,i)=H;

end;
if abs(abs(en2(H)-en3(H))-nu)<0.005
    hres(2,i)=H;

end;
if abs(abs(en3(H)-en4(H))-nu)<0.005
    hres(3,i)=H;

end;
if abs(abs(en4(H)-en5(H))-nu)<0.005
    hres(4,i)=H;

end;
if abs(abs(en5(H)-en6(H))-nu)<0.005
    hres(5,i)=H;

end;
if abs(abs(en6(H)-en7(H))-nu)<0.005
    hres(6,i)=H;

end;
if abs(abs(en7(H)-en8(H))-nu)<0.005
    hres(7,i)=H;

end;
end;

te=6*i*pi/180;
GdAl(i,1)=teta(i)-7;

GdAl(i,2)= (hres(1,i)-0);
GdAl(i,3)= (hres(2,i)-0);
GdAl(i,4)= (hres(3,i)-0);
GdAl(i,5)= (hres(4,i)-0);

```

```
GdAl(i,6)= (hres(5,i)-0);  
GdAl(i,7)= (hres(6,i)-0);  
GdAl(i,8)= (hres(7,i)-0);  
  
end;  
save GdAl.dat GdAl -ascii;  
hres;  
  
line(teta,hres);
```