

Андреев Николай Валерьевич

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК  
МАНГАНИТОВ-МУЛЬТИФЕРРОИКОВ  $\text{GdMnO}_3$ ,  $\text{YbMnO}_3$  и  $\text{YMnO}_3$

01.04.07 - физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2013

Работа выполнена на кафедре теоретической физики и квантовых технологий  
ФГАОУ ВПО «Национальный Исследовательский Технологический Университет  
«МИСиС», г. Москва

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор  
Муковский Яков Моисеевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор  
Васильев Александр Николаевич  
(Физический факультет МГУ, г. Москва)  
кандидат физико-математических наук, доцент  
Малинкович Михаил Давыдович  
(НИТУ «МИСиС», г. Москва)

Ведущая организация: Институт проблем технологии микроэлектроники и  
особочистых материалов РАН, г. Черноголовка, МО.

Защита состоится 6 июня 2013 г. В 15-30 на заседании диссертационного совета Д 212.132.08 при НИТУ «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект 4, ауд. Б-607.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС»

Автореферат разослан ” ” 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
доктор физико-математических наук, профессор

С.И. Мухин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Введение. Актуальность проблемы.** В 1960-х годах были обнаружены материалы с сосуществованием электрического и магнитного упорядочения, позже названные мультиферроиками [1-2]. Интерес к данным материалам обусловлен как фундаментально научными причинами, так и возможным практическим применением. Наличие связи магнитной и электрической подсистем в мультиферроиках в идеале предоставляет возможность с помощью электрического поля управлять магнитными свойствами материала и, наоборот, осуществлять модуляцию электрических свойств магнитным полем. С точки зрения электроники подобные свойства давали бы возможность создания устройств, преобразующих информацию в форме намагниченности в электрическое напряжение и обратно [3-4]. Однако до начала 21 века материалы, в которых подсистемы с электрическим и магнитным упорядочением сильно взаимодействуют друг с другом, обнаружены не были.

Ситуация меняется в 2003 году в результате открытия нового класса мультиферроиков, в которых электрическая поляризация создается непосредственно вследствие магнитного упорядочения [5]. В том же году удается в тонкопленочном виде синтезировать феррит висмута  $\text{BiFeO}_3$  [6], единственный из известных мультиферроиков, обладающий магнитным и электрическим упорядочением при комнатной температуре. Результатом этих открытий стал резкий всплеск интереса к данной тематике, не затухающий в течение последних десяти лет:

Одними из наиболее активно изучаемых классов мультиферроиков являются манганиты редкоземельных элементов (РЗЭ)  $\text{RMnO}_3$  ( $R = \text{Gd-Lu, Y}$ ). Свойства мультиферроиков появляются в соединениях  $\text{RMnO}_3$  по мере продвижения по ряду 4f-элементов с уменьшением радиуса РЗЭ. Такое уменьшение приводит к изменению кристаллографической симметрии решетки. В стабильном состоянии соединения  $\text{RMnO}_3$  с  $R = \text{La, Pr, } \dots, \text{Gd, Dy}$  имеют орторомбически искаженную перовскитную структуру  $o\text{-RMnO}_3$ , а соединения с  $R = \text{Ho, } \dots, \text{Yb, Lu}$  – гексагональную  $h\text{-RMnO}_3$  [7-8]. Для соединений, находящихся в этом ряду вблизи межфазной границы, разница в значениях свободной энергии образования орторомбической и гексагональной фаз невелика, что даёт возможность, изменяя внешние параметры синтеза, управлять кристаллической структурой соединений. В орторомбических манганитах-мультиферроиках ( $R = \text{Gd – Tb}$ ) электрическая поляризация является результатом возникновения магнитного упорядочения, а в гексагональных ( $R = \text{Ho – Lu, Y}$ ) – результатом структурного превращения [9].

Настоящая работа посвящена получению и изучению манганитов-мультиферроиков в тонкопленочной форме. Можно ожидать, что физические свойства тонких пленок данных соединений могут в значительной мере отличаться от свойств объемных моно- и поликристаллических объектов. Это может быть как по причине значительного влияния поверхности, так и вследствие высокой чувствительности физических свойств материалов к структурным искажениям, вносимым как в процессе роста, так и подложкой, в том числе, и из-за возможного несоответствия параметров решетки подложки и пленки при эпитаксиальном росте. Ещё одним интересным эффектом при синтезе тонких пленок является возможность так называемой эпитаксиальной стабилизации [10], т. е. получения в тонкопленочном виде кристаллической структуры соединения, отличной от структуры стабильной в объемном состоянии. Для манганитов-мультиферроиков близость значений свободной энергии образования орторомбической и гексагональной фаз позволяет посредством эпитаксиальной стабилизации управлять кристаллической структурой соединений, и, как следствие, создавать материалы с новыми уникальными физическими свойствами [11].

В работе для исследования были выбраны манганиты иттрия  $\text{YMnO}_3$ , иттербия  $\text{YbMnO}_3$ , и гадолиния  $\text{GdMnO}_3$ . Манганит иттрия  $\text{YMnO}_3$  сравнительно хорошо изучен и использовался нами в качестве модельной системы при отработке технологии получения и характеристики, манганиты гадолиния  $\text{GdMnO}_3$  и иттербия  $\text{YbMnO}_3$  изучены значительно менее подробно, и им посвящена основная часть содержания работы.

**Цели и задачи исследования.** Целью диссертационной работы являлось получение тонких плёнок манганитов-мультиферроиков имеющих как орторомбическую ( $R = \text{Gd}, \text{Yb}$ ), так и гексагональную ( $R = \text{Y}, \text{Yb}$ ) структуру, выявление особенностей роста и изучение структуры, изучение магнитных, электрических и оптических свойств полученных образцов, а также магнитоэлектрического взаимодействия в исследуемых материалах.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- Определить возможность использования метода ионно-плазменного распыления для роста тонких пленок манганитов  $\text{RMnO}_3$  ( $R = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Yb}$ ).
- Отработать лабораторную технологию получения тонких плёнок манганитов-мультиферроиков методом реактивного высокочастотного магнетронного распыления с использованием распылительной системы со сдвоенными катодами.

– Определить возможность использования пленок монокристаллов  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{NdGaO}_3$  и  $\text{LaAlO}_3$  для роста орторомбических манганитов ( $R = \text{Gd}, \text{Yb}$ ), и монокристаллов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SrTiO}_3$  для роста гексагональных манганитов ( $R = \text{Y}, \text{Yb}$ ).

– Определить соответствие химического состава полученных пленок пленки составу мишени.

– Определить текстуру и степень структурного совершенства выращенных пленок. Исследовать влияние параметров роста на структурные свойства.

– Подобрать методики для исследования физических свойств и исследовать физические свойства пленок, установить их связь со структурными особенностями.

**Научная новизна.** Впервые методом реактивного высокочастотного магнетронного распыления с использованием распылительной системы со сдвоенными катодами:

- получены тонкие пленки  $\text{GdMnO}_3$  на монокристаллических подложках  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{NdGaO}_3$ ,  $\text{LaAlO}_3$ ;

- получены тонкие пленки  $\text{YbMnO}_3$  и  $\text{YbMnO}_3$ , на монокристаллических подложках  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SrTiO}_3$ , что потребовало предварительного нанесения тонкого буферного слоя Pt.

Продемонстрирована возможность эпитаксиальной тонкопленочной стабилизации  $\text{YbMnO}_3$  в метастабильной при нормальных условиях орторомбической модификации на монокристаллических подложках  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{NdGaO}_3$ ,  $\text{LaAlO}_3$  при получении методом реактивного высокочастотного магнетронного распыления.

Установлено, что температура магнитного упорядочения в пленочных образцах ниже, чем в объемных. Вместе с тем полученные образцы являются мультиферроиками.

Впервые продемонстрировано влияние внешнего магнитного поля на электрические свойства манганита иттербия в тонкопленочном виде, визуализировано распределение электрических доменов в пленках.

Высокое качество полученных образцов позволило при исследовании методом ЭПР выявить тонкую структуру иона  $\text{Gd}^{3+}$  в тонкопленочных образцах орторомбического манганита гадолиния. Исходя из особенностей тонкой структуры предполагается, что основной вклад в спектры ЭПР тонкой пленки дают ионы гадолиния, расположенные на границе пленка/подложка. Установлено, что ниже 50 К ион  $\text{Gd}^{3+}$  не ведет себя как парамагнитный.

Впервые проведено изучение магнитооптических спектров пленок  $\text{GdMnO}_3$ , обнаружена существенная разница между спектрами поглощения и магнитооптическими спектрами пленок  $\text{GdMnO}_3$  на подложке  $\text{SrTiO}_3$ . В спектрах MCD обнаруже-

ны две основные особенности: зарядовый переход между марганцевыми  $d$  состояниями при  $\sim 2$  эВ и край полосы перехода от кислородных  $p$  состояний к  $d$  состояниям при  $\sim 3$  эВ.

**Практическое значение работы.** Разработана технология получения тонких плёнок манганитов-мультиферроиков методом реактивного высокочастотного магнетронного распыления с использованием распылительной системы со сдвоенными катодами. Определён температурный интервал подложек, состав рабочей атмосферы для роста эпитаксиальных монокристаллических тонких пленок орторомбических манганитов-мультиферроиков на монокристаллических подложках  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{NdGaO}_3$  и гексагональных манганитов мультиферроиков на монокристаллических подложках  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с буферным подслоем платины. Высокая степень совершенства кристаллической структуры выращенных пленок позволяет использовать их в качестве объектов для фундаментальных исследований, качество поверхности позволяет использовать их в различных тонкопленочных гетероструктурах.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы были представлены на семи международных конференциях и семинарах: “Oxide Materials for Electronic Engineering fabrication, properties and application OMEE-2009” June, 2009, Lviv, Ukraine; “Moscow International Symposium on Magnetism” August, 2011, Moscow, Russia; Strongly Correlated Electron Systems 2011 (SCES'2011), 29 August – 3 September 2011, Cambridge, UK; “INPAC / Methusalem Group meeting” November 18, 2011, at La Foresta (Vaalbeek), Belgium; “International Symposium on Metastable Amorphous and Nanostructured Materials”, June, 2012, Moscow, Russia; “The Joint European Magnetic Symposia” September, 2012, Parma, Italy; “Kolkata Moscow Symposium” January, 2013, Kolkata, India.

**Публикации.** Материалы диссертации опубликованы в 12 печатных работах, список которых приведен в конце автореферата. Из них 7 в изданиях входящих в список ВАК РФ.

**Объём и структура диссертации.** Работа изложена на 114 страницах, иллюстрирована 73 рисунками и 1 таблицей. Работа состоит из введения, обзора литературы, методической части, трех глав и заключения. Список цитированной литературы содержит 158 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность представленной работы и сформулированы цели и задачи исследования.

В первой главе работы приведен **литературный обзор** по исследованию мультиферроиков, и, в частности, орторомбических и гексагональных манганитов, в которых сосуществует магнитное и электрическое упорядочение. Приведена краткая классификация видов электрического и магнитного упорядочения. Рассмотрены основные механизмы косвенного обмена, ответственные за возникновение магнитного упорядочения в оксидных системах. Описаны фундаментальные физические проблемы сосуществования электрического и магнитного упорядочения. Представлена классификация сегнетоэлектриков на основе понятий «собственных сегнетоэлектриков», т.е. таких, в которых поляризация является параметром фазового перехода, и «несобственных сегнетоэлектриков», в которых поляризация является только частью более сложного искажения решетки или появляется как побочный продукт другого упорядочения со своим параметром фазового перехода. Подробно описано открытие сегнетоэлектричества, порожденного магнитным упорядочением в материалах со сложными спиновыми структурами, так называемых «фрустрированных магнетиках». Представлены экспериментальные результаты, относящиеся к данному открытию, и современное теоретическое обоснование возникновения электрической поляризации в магнитоупорядоченном состоянии. В разделе, посвященном орторомбическим манганитам-мультиферроикам, подробно описана кристаллическая структура соединений. Рассмотрено влияние радиуса редкоземельного иона на возникновение в данном семействе тех или иных магнитных и кристаллических фаз. Приведено подробное описание и объяснение наблюдаемого в данных соединениях взаимодействия между магнетизмом и электричеством. Изложены основные экспериментальные результаты изучения магнитных, электрических и решеточных свойств мультиферроика орторомбического манганита гадолиния  $\text{GdMnO}_3$ . Для гексагональных манганитов описана кристаллическая и магнитная структура, подчеркнута разница между высокотемпературной centrosymmetric и низкотемпературной сегнетоэлектрической фазами. Представлены основные результаты, относящиеся к изучению взаимодействия магнитной и электрической подсистем.

Завершается литературный обзор разделом, посвященным тонким пленкам. Кратко рассмотрены основные механизмы роста пленок, объясняются понятия эпитаксии и эпитаксиальной стабилизации. Представлено описание современных направлений исследования тонких пленок гексагональных и орторомбических манганитов мультиферроиков, а также приведено краткое изложение ключевых работ, выполненных в данной области.

Во второй главе работы представлена **методическая часть** диссертации.

Для получения тонкопленочных образцов был выбран метод ионно-плазменного

распыления материалов, который позволял осуществить стехиометрический перенос сложных оксидов мишени к подложке.

Мишени для роста тонких пленок манганитов  $\text{RMnO}_3$  ( $\text{R} = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Yb}$ ) изготавливались по стандартной керамической технологии с предварительным твердофазным синтезом. В качестве исходных компонентов были использованы порошки  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  и  $\text{MnO}_2$  категорий «ЧДА» или выше. Порошки оксидов  $\text{R}_2\text{O}_3$  ( $\text{R} = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Yb}$ ) предварительно прокаливались в течение 5 часов при температуре  $900^\circ\text{C}$  для получения нужной стехиометрии компонентов в соединении. После чего порошки  $\text{R}_2\text{O}_3$  и  $\text{MnO}_2$  взвешивались и смешивались в количествах, пропорциональных необходимой стехиометрии, затем тщательно перемешивались и спрессовывались в диски диаметром 28 мм и толщиной 3-4 мм. Синтез проводился в несколько стадий при температурах  $900\text{--}1300^\circ\text{C}$  на воздухе. Плотность полученных мишеней составляла около 80% от теоретического значения.

При приготовлении мишеней, их кристаллическая структура и фазовый состав контролировались методами рентгеновского анализа. Получаемые мишени были однофазными и имели орторомбическую структуру в случае  $\text{GdMnO}_3$  (пространственная группа  $\text{Pbm}\bar{n}$ ,  $a = 5.310 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.840 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.430 \text{ \AA}$ ) и гексагональную в случае  $\text{YMnO}_3$  ( $a = 6.14 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.41 \text{ \AA}$ ) и  $\text{YbMnO}_3$  ( $a = 6.058 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.356 \text{ \AA}$ ).

Для получения пленок манганитов с орторомбической структурой o- $\text{RMnO}_3$  в качестве подложек были выбраны монокристаллы перовскитоподобных соединений (001) $\text{SrTiO}_3$  (STO,  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ ,  $a = 3.90 \text{ \AA}$ ), (110)STO, (001) $\text{LaAlO}_3$  (LAO,  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ ,  $a = 3.79 \text{ \AA}$ ), (001) $\text{NdGaO}_3$  (NGO,  $\text{Pbnm}$ ,  $a = 5.431 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.499 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.710 \text{ \AA}$ ). Для получения плёнок с гексагональной структурой h- $\text{RMnO}_3$  использовались подложки (001) $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{R}\bar{3}\text{c}$ ,  $a = 4.75 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.99 \text{ \AA}$ ) и (111)STO с буферным функциональным слоем платины.

Эпитаксиальный рост гексагональных манганитов непосредственно на подложках был затруднен. Необходимый для их роста платиновый подслои толщиной около 10 нм был изготовлен методом катодного распыления платиновой мишени на постоянном токе, в качестве рабочего газа использовался аргон, давление  $2 \cdot 10^{-2}$  Торр. Температура подложки во время напыления изменялась от  $250^\circ\text{C}$  до  $800^\circ\text{C}$ .

Рост плёнок манганитов толщиной около 150 нм осуществлялся методом реактивного высокочастотного магнетронного распыления. Магнетрон лабораторного изготовления имел конструкцию типа “facing targets” [12] со сдвоенными, расположенными друг напротив друга, катодами. Преимущество такой схемы состоит в практически точном переносе состава многокомпонентных соединений от мишени к пленке с сохранением высокой скорости распыления. Температуры подложки во



время роста изменялась в диапазоне от 650 °С до 900 °С. В качестве рабочей атмосферы использовалась смесь аргона и кислорода. Рабочее давление газовой смеси составляло  $1.5 \cdot 10^{-3}$  Торр, соотношение парциальных давлений кислорода и аргона являлось технологическим параметром напыления, и изменялось в широких пределах.

Химический состав полученных пленок был исследован методом резерфордовского обратного рассеяния (Rutherford backscattering spectrometry - RBS) (исследования проводились в ИЯФ МГУ).

Рентгенофазный и рентгеноструктурный анализ пленок проводился на дифрактометрах ДРОН 4.0 и Rigaku Ultima IV с использованием  $\text{CuK}\alpha$  и  $\text{CoK}\alpha$  -излучения. Методика анализа включала в себя  $\theta$ - $2\theta$  сканирование, сканирование по углу  $\varphi$  и снятие полюсных фигур и кривых качания.

Изображение интерфейса пленка – (буферный слой) – подложка, а также картина микродифракции пленки и подложки были получены на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) модели JEM-2100 фирмы Jeol при ускоряющем напряжении 200 кВ (исследования проводились в ЦКП «Материаловедение и металлургия», НИТУ «МИСиС»).

Свойства поверхности образцов изучались в католическом университете г. Лёвен, Бельгия с помощью методов атомно-силовой микроскопии (atomic force microscopy – AFM, микроскоп Bruker Dimension 3100), атомно-силовой микроскопии проводимости (conductive atomic force microscopy – c-AFM, микроскоп Bruker SPM AutoProbe M5), микроскопии пьезоотклика (piezo force microscopy – PFM, микроскоп Bruker Dimension 3100) и низкотемпературной электростатической силовой микроскопии (low temperature electrostatic force microscopy – LT EFM, микроскоп лабораторного изготовления VSM lab. KULeuven).

Исследования магнитных свойств тонких пленок проводились на СКВИД-магнетометре Quantum Design MPMS-5XL. Были проведены измерения магнитной восприимчивости в температурном интервале 4–300 К в различных магнитных полях до 1.5 Тл, а также исследования зависимости намагниченности от приложенного магнитного поля (до 5 Тл) при различных температурах (измерения проводились в Институте физики им. Л. В. Киренского СО РАН, г. Красноярск).

Измерения спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) проводились в X- и Q- диапазонах на спектрометре Bruker EleXsys E500 и спектрометре фирмы Varian в температурном интервале измерений 4–300 К (измерения проводились в Казанском физико-техническом институте им. Завойского, КазНЦ РАН).

Исследования оптических свойств тонких пленок включали в себя снятие спектров пропускания и поглощения пленок при комнатной температуре и спектров магнитно кругового дихроизма (magnetic circular dichroism – MCD) в температурном интервале 4–300 К (исследования проводились в университете г. Шеффилд, Великобритания).

Глава 3 посвящена росту и изучению **эпитаксиальных пленок манганита гадолиния  $\text{GdMnO}_3$  (o-GMO) в стабильной в объемном виде орторомбической модификации**. Проведенный методом RBS химический анализ показал, что состав пленок, полученных после оптимизации условий роста, в пределах точности метода совпадает со стехиометрией соединения.

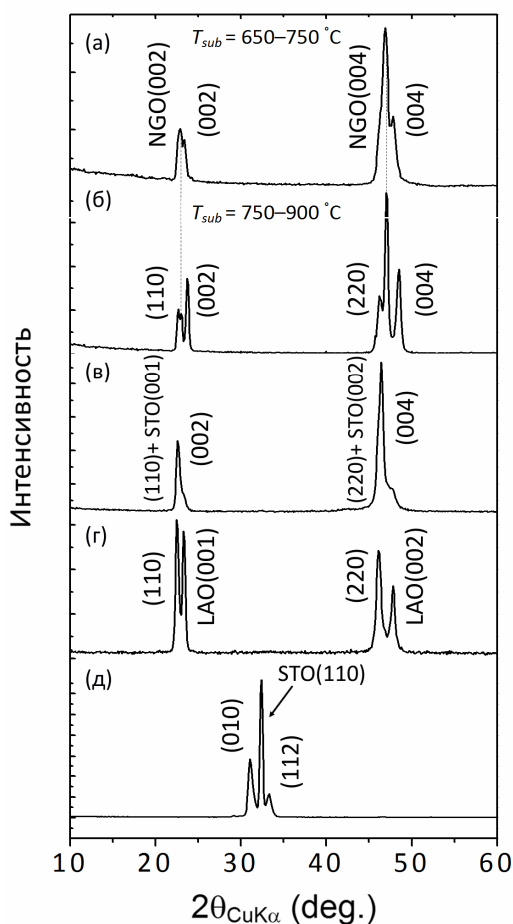


Рис.1 – Дифрактограммы пленок o-GMO на подложках (а,б) NGO, (в) STO(001), (г) LAO(001), (д) STO(110).

Рентгеноструктурный анализ, включал в себя снятие рентгенограмм  $\theta$ - $2\theta$  сканирования для определения фазового состава и поперечной (out-of-plane) ориентации пленок, а также снятие прямых полюсных фигур для определения ориентации пленок в плоскости подложки (in-plane).

На рисунке 1 представлены дифрактограммы полученных образцов. Пленки имеют структуру орторомбического манганита гадолиния o-GMO, при этом текстура пленок зависит от параметров решетки и ориентации среза подложки, а также от температуры нагрева подложки во время процесса роста ( $T_{sub}$ ).

Для пленок o-GMO||NGO(001), растущих при  $T_{sub} = 650–750$  °C, плоскости (001) пленки и подложки параллельны: o-GMO(001)||NGO(001). Прямоугольная в плоскости (001) решетка o-GMO ложится на прямоугольную решетку NGO с ориентационным соотношением  $[100]_{\text{o-GMO}(001)} \parallel [100]_{\text{NGO}(001)}$ .

В пленках, полученных на подложке NGO(001) при температурах  $T_{sub} = 750–900$  °C, существуют несколько видов доменов с различной out-of-plane ориентацией o-GMO(001)||NGO(001) и o-GMO(110)||NGO(001). За счет формирования второй ориентации в пленке происходит релаксации напряжений, межплоскостное расстояние первой ориентации становится меньше и приближается к значению для объемного материала.

ла. В плоскости (110) пленка имеет прямоугольную решетку, которая, при эпитаксиальном росте, располагается вдоль диагональных направлений  $[110]$  подложки. Ориентационные соотношения роста  $[001]o\text{-GMO}(110) \parallel [110]NGO(001)$  и  $[001]o\text{-GMO}(110) \parallel [1\bar{1}0]NGO(001)$ .

Плёнки, полученные на кубической подложке  $STO(001)$  при температурах выше температуры фазообразования ( $T_{sub} \sim 650^\circ\text{C}$ ), имеют два вида поперечной (out-of-plane) ориентации  $o\text{-GMO}(001) \parallel STO(001)$  и  $o\text{-GMO}(110) \parallel STO(001)$ . Наименьшее несоответствие параметров решеток при ориентации  $o\text{-GMO}(001) \parallel STO(001)$  обеспечивается за счет разворота решетки пленки на  $45^\circ$  относительно подложки.  $o\text{-GMO}$  растет на квадратной решетке  $STO$  со сторонами равными  $\sqrt{2} \cdot a_{STO}$ . При этом квадратная решетка подложки диктует растущей пленке симметрию 4-го порядка. В результате чего, в пленке, имеющей в плоскости (001) прямоугольную решетку, образуются два вида in-plane доменов, развернутых в плоскости подложки на  $90^\circ$ . Соответствующие эпитаксиальные соотношения –  $[100]o\text{-GMO}(001) \parallel [110]STO(001)$  и  $[010]o\text{-GMO}(001) \parallel [110]STO(001)$ .

В случае второй ориентации  $o\text{-GMO}(110) \parallel STO(001)$  прямоугольная элементарная ячейка пленки в плоскости (110) укладывается на учетверенную элементарную ячейку подложки со сторонами  $2 \cdot a_{STO}$ . также  $[001]o\text{-GMO}(110) \parallel [100]STO(001)$  и  $[001]o\text{-GMO}(110) \parallel [010]STO(001)$ .

Пленки  $o\text{-GMO}$  на  $LAO(001)$  имеют один вид поперечной (out-of-plane) ориентации относительно подложки  $o\text{-GMO}(110) \parallel LAO(001)$  качественно повторяющий случай второй ориентации на  $STO(001)$ . Прямоугольная решетка пленки растет на учетверенной квадратной решетке подложки со сторонами  $2a_{LAO}$  с эпитаксиальными соотношениями  $[001]o\text{-GMO}(110) \parallel [100]LAO(001)$  и  $[001]o\text{-GMO}(110) \parallel [010]LAO(001)$ .

Для пленок на подложке  $STO(110)$  наблюдается текстура более сложного вида. В пленке присутствуют два вида поперечной (out-of-plane) ориентаций относительно подложки  $o\text{-GMO}(010) \parallel STO(110)$  (основная) и  $o\text{-GMO}(112) \parallel STO(110)$  (дополнительная). Прямоугольная в плоскости (010) решетка пленки со сторонами  $c_{o\text{-GMO}} = 7.430 \text{ \AA} \times a_{o\text{-GMO}} = 5.31 \text{ \AA}$  ложится на прямоугольную в плоскости (110) решетку подложки  $a_{STO} = 3.9 \text{ \AA} \times \sqrt{2} \cdot a_{STO} = 5.51 \text{ \AA}$ . Ориентационное соотношение  $[001]o\text{-GMO}(010) \parallel [001]STO(110)$ . Для второй ориентации  $o\text{-GMO}(112) \parallel STO(110)$  существуют два вида доменов различных (in-plane) ориентаций в плоскости подложки:  $[1\bar{1}0]o\text{-GMO}(112) \parallel [001]STO(110)$  и  $[\bar{1}10]o\text{-GMO}(112) \parallel [001]STO(110)$ .

Результаты рентгеноструктурного анализа для пленок  $o\text{-GMO} \parallel NGO(001)$  были подтверждены с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Пленка  $o\text{-GMO} \parallel NGO(001)$ , полученная при температуре ниже  $750^\circ\text{C}$ , имеет столб-

чатую структуру при толщине около 150 нм (рис. 2а). Изображение ПЭМ высокого разрешения (рис. 2б) демонстрирует, что пленка обладает хорошим кристаллическим качеством с отчетливым атомным расположением. Между пленкой и подложкой наблюдается четко выраженный и ровный интерфейс. Для плёнки o-GMO||NGO(001), полученной при температуре выше 750 °С, электронно-микроскопическое изображение (рис. 2в) подтверждает наличие доменов второй поперечной (out-of-plane) ориентации с осью *c*, лежащей в плоскости подложки.

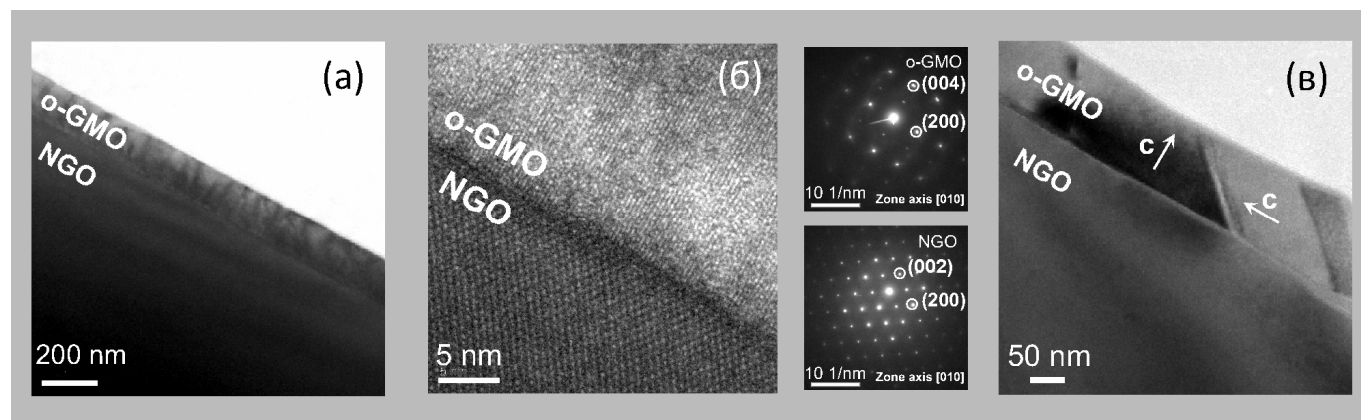


Рис. 2 – Изображения (а) ПЭМ и (б) ПЭМ высокого разрешения поперечного среза пленки o-GMO||NGO ( $T_s < 750$  °С). Картины электронной дифракции для пленки и подложки. (в) ПЭМ поперечного среза пленки o-GMO||NGO ( $T_s > 750$  °С).

**Топография поверхности.** Полученные образцы имеют гладкую поверхность (рис. 3), значения RMS шероховатости составляют от 0.5 нм до 1 нм для пленок на подложках NGO и STO(001), около 0.5 нм на подложках LAO и около 1.5 нм для STO(110). Изображение поверхности o-GMO||NGO(001) демонстрирует присутствие равноосных «зерен-островков» диаметром около 50 нм, что согласуется с утверждением о столбчатой структуре пленки, сделанным на основе ПЭМ изображения поперечного среза.

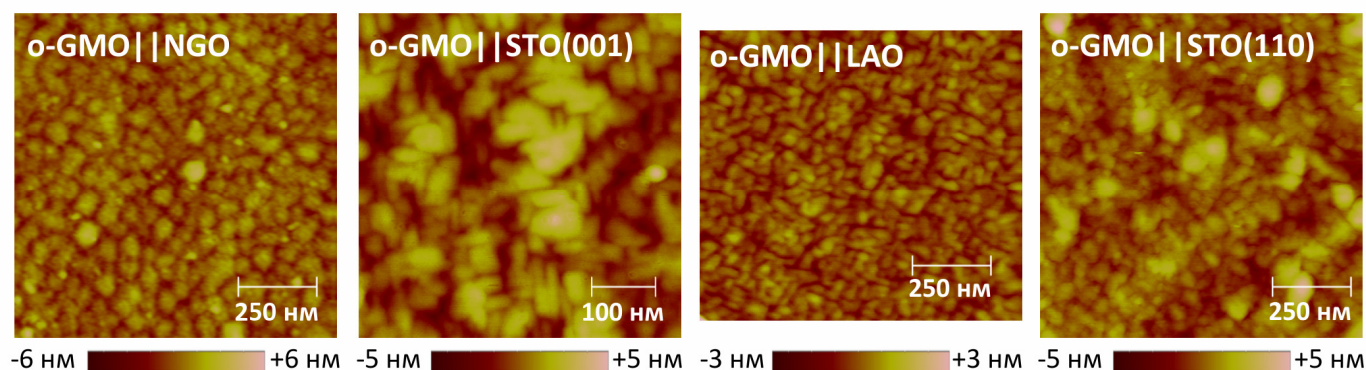


Рис. 3. – AFM изображения топографии поверхности пленок o-GMO.

Поверхность образцов o-GMO||STO(001) и o-GMO||LAO(001) состоит из эллипсообразных зерен, имеющих две различных ориентации относительно подложки, угол между которыми составляет  $90^\circ$ , что согласуется с данными рентгеновского анализа о присутствии доменов с  $90^\circ$  разворотом в данной плоскости. Для пленок o-GMO||STO(110) результатом сложного текстурного состава является разброс горизонтальных и вертикальных размеров зерен в широких пределах.

**Магнитные свойства.** Изучение магнитных свойств проводилось на пленках o-GMO на подложке STO(001). Температурные зависимости намагниченности образца o-GMO||STO(001), снятые в режиме нагрева после охлаждения без магнитного поля (zero-field-cooled – ZFC) и охлаждения в поле (field-cooled – FC) величиной 100 Э, направленном перпендикулярно поверхности пленки, при температуре ниже примерно 35 К начинают расходиться (рис. 4а). Разница в температурной зависимости возникает при температуре близкой к температуре магнитного упорядочения для объемного материала  $T_N(\text{Mn}^{3+}) \sim 43$  К [13]. При увеличении магнитного поля (2000 Э, рис. 4б) начало расхождения кривых смещается в сторону более низких температур. Такое поведение может указывать на наличие в пленке состояния спинового стекла со сложной комбинацией ферромагнитного и антиферромагнитного взаимодействия либо скошенного антиферромагнитного упорядочения. Гистерезис на зависимости намагниченности от приложенного поля подтверждает наличие ферромагнитного вклада в упорядочение в пленке (рис. 4в).

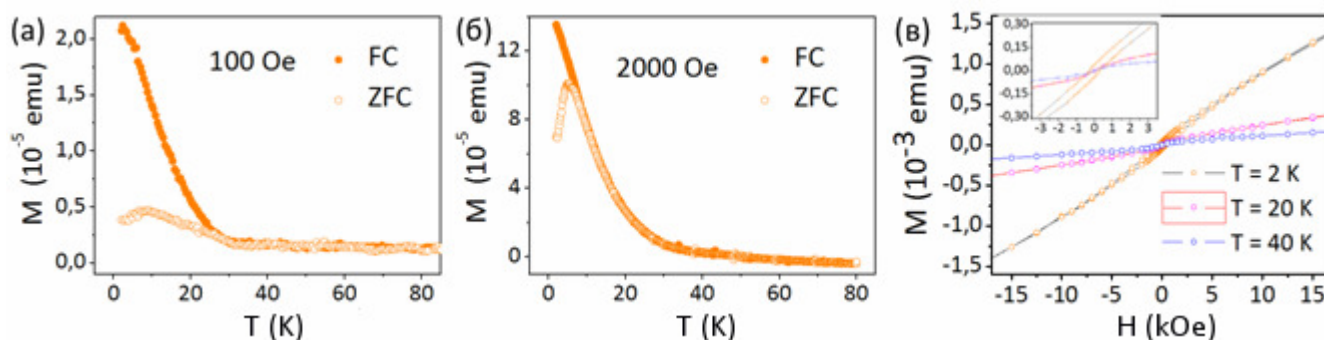


Рис. 4. – Температурные зависимости намагниченности в режимах ZFC и FC для пленок o-GMO||STO(001). Поле величиной (а) 100 Э и (б) 2000 Э направлено перпендикулярно плоскости подложки. (в) Кривые намагничивания при температурах 2 К, 20 К и 40 К; на вставке увеличенная окрестность 0 Э

**Исследование спектров электронного парамагнитного резонанса.** В ЭПР спектре пленки o-GMO на подложке LAO наблюдалась группа линий с сильной угловой анизотропией) (Рис. 5, кривая 2). Предполагается, что наблюдаемая группа линий принадлежит парамагнитным центрам иона  $\text{Gd}^{3+}$ . Из анализа угловой зависимости линий в спектре ЭПР в X- и Q- диапазонах, были получены параметры спино-



вого гамильтониана o-GMO||LAO для иона гадолиния, совпадающие по порядку величины со значениями для примесного иона гадолиния в монокристалле LAO [14]. В температурном интервале от 250 до 50 К резонансные значения магнитных полей меняются, и наблюдаемое изменение соответствует поведению спектров примесного иона  $Gd^{3+}$  в LAO[14] (рис. 6). Однако в случае пленки o-GMO||LAO изменение параметров резонансных линий происходит только до 50 К, а ниже резонансные значения магнитного поля остаются постоянными, т.е. ниже 50 К ион  $Gd^{3+}$  не ведет себя как парамагнитный, мы связываем такое поведение с влиянием магнитного фазового перехода, происходящего в o-GMO при температуре около 40 К.

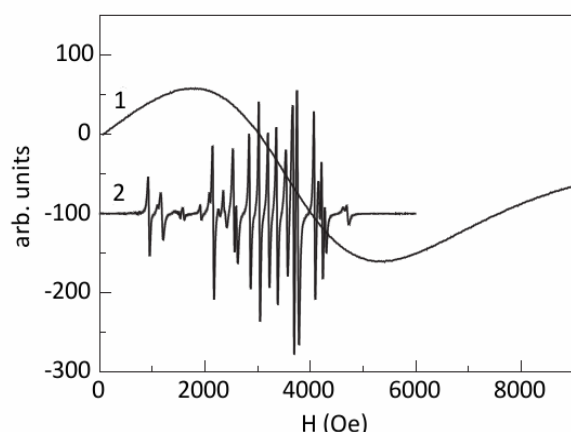


Рис 5. – Вид спектров ЭПР o-GMO в X-диапазоне при температуре  $T = 300$  К. 1 – Монокристалл. 2 – Тонкая пленка o-GMO||LAO.

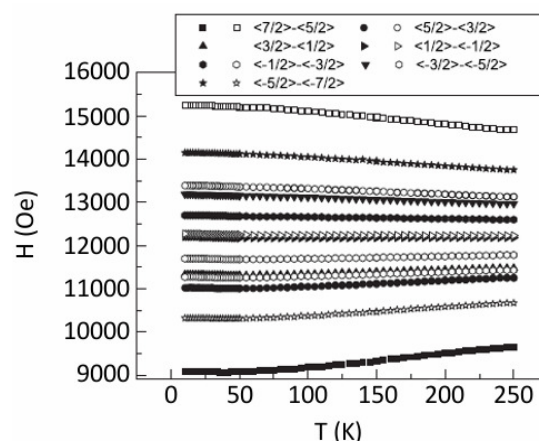


Рис 6. – Температурные зависимости положений линий ЭПР в o-GMO||LAO в Q-диапазоне.

**Оптические свойства.** На рис. 7 представлены данные полученные из разницы между эллиптичностью света наведенной магнитными полями  $\pm 5$  кЭ для пленок o-GMO||STO, это стандартные MCD спектры. На рис. 8 – спектры, измеренные после уменьшения магнитного поля от  $\pm 5$  кЭ до нуля, так называемые остаточные MCD спектры. В спектрах существуют две основные особенности: зарядовый переход между марганцевыми  $d$  состояниями при  $\sim 2$  эВ и край полосы перехода от кислородных  $p$  состояний к  $d$  состояниям при  $\sim 3$  эВ. Вместе результаты представленные на рис. 7 и рис. 8 выглядят достаточно неожиданно поскольку форма стандартного и остаточного MCD спектров сильно отличаются между собой, что можно считать уникальным поведением поскольку обычно остаточный спектр повторяет форму стандартного спектра, в масштабе отношения между остаточной и индуцированной намагниченностью. Различное поведение может объясняться различной полевой и температурной зависимостью особенностей при 2 эВ и 3 эВ. Поведение вели-

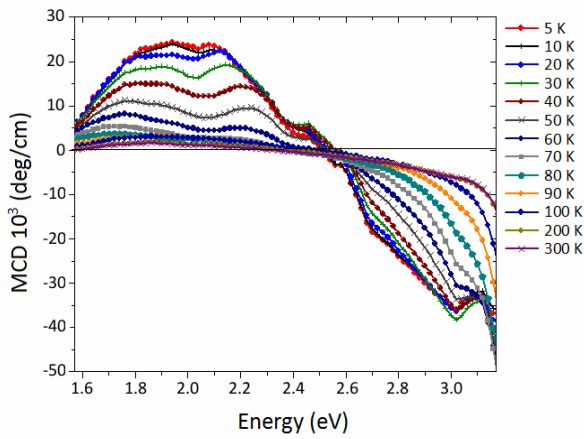


Рис 7. – MCD спектр *o*-GMO||STO, снятый в магнитном поле 5 кЭ при различных температурах. Вклад от чистой подложки STO вычтен из данных.

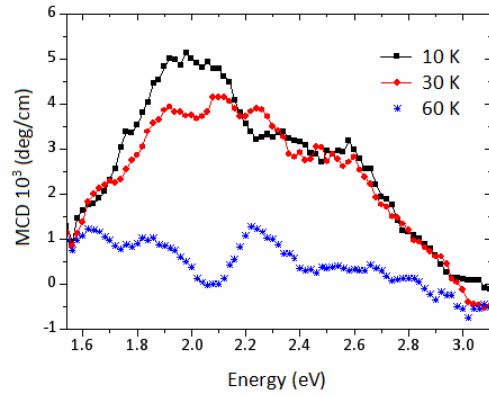


Рис 8. – Остаточный, т.е. полученный после уменьшения магнитного поля от  $\pm 5$  кЭ до нуля, MCD спектр *o*-GMO||STO при температурах 10 K, 30 K и 60 K. Вклад от STO вычтен из данных.

чины MCD при  $\sim 2$  эВ, хорошо описывается спиновым упорядочением ионов Mn, что указывает на применимость методов магнето-оптики для изучения магнитных свойств.

#### Глава 4. Тонкие пленки эпитаксиально стабилизированного орторомбического $\text{YbMnO}_3$ (*o*-YbMO).

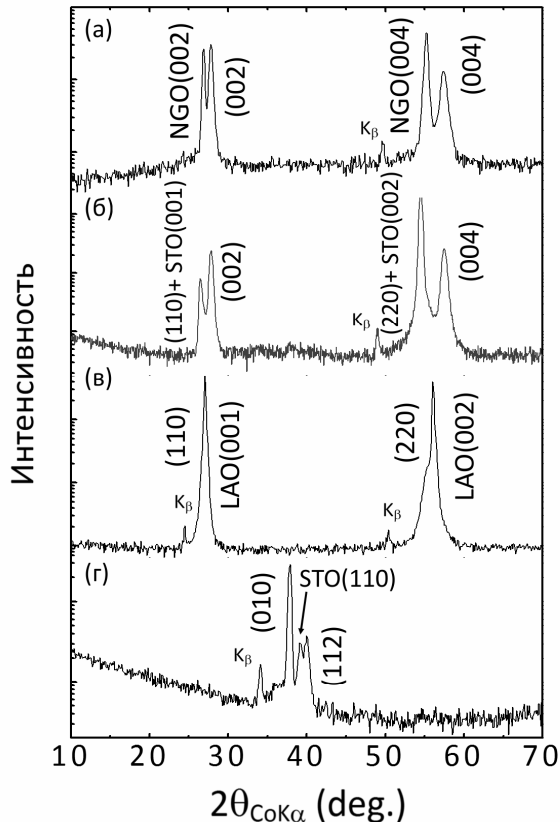


Рис. 9 – Дифрактограммы пленок *o*-YbMO на подложках (а) NGO, (б)STO(001), (в) LAO(001), (г) STO(110).

Манганит иттербия  $\text{YbMnO}_3$  имеет две кристаллические модификации: стабильную при нормальных условиях гексагональную и метастабильную орторомбическую, которая может быть получена с помощью высокого давления и тонкоплёночной эпитаксии.

Орторомбическая модификация *o*-YbMO была эпитаксиально стабилизирована на монокристаллических подложках NGO(001), STO(001), STO(110) и LAO(001). На рис. 9 представлены рентгенограммы полученных пленок. Используя расчет дифракционного спектра для объемного *o*-YbMO (Pbnm,  $a = 5.2208 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.8033 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.3053 \text{ \AA}$ ), можно утверждать, что во всех случаях на рентгенограммах помимо отражений от подложки присутствуют отражения, принадлежащие фазе *o*-YbMO. Текстура пленок отличается для каж-

дого вида подложки и качественно почти совпадает со случаем пленок o-GMO, за исключением того факта, что текстура пленок на подложке NGO выше температуры фазообразования не зависит от температуры подложки.

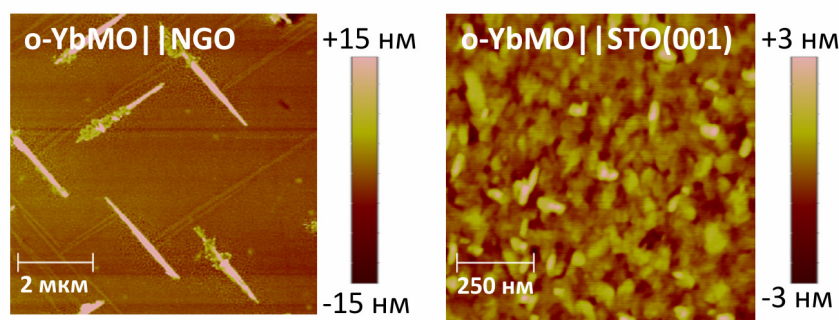


Рис. 10 – AFM изображения топографии поверхности пленок o-YbMO

Вид топографии поверхности пленок o-YbMO (рис. 10) несколько отличался от пленок o-GMO несмотря на одинаковую симметрию и качественно совпадающую текстуру. Основная часть поверхности o-YbMO||NGO(001) состоит из

равноосных зерен диаметром около 80 нм и имеет малую величину шероховатости ~0.4 нм (RMS). Помимо этого в пленке присутствуют периодические линзовидные включения размером 3000 нм × 300 нм и высотой около 40 нм, которые располагаются под углом 90° друг к другу вдоль направлений подложки [100] и [010]. Можно предположить, что данные включения принадлежат поперечной ориентации o-YbMO(110)||NGO(001) не проявляющейся при рентгеноструктурном анализе, однако вполне возможной в данной системе в силу близких величин периодов межатомных расстояний пленки и подложки при данной ориентации. Пленки на подложке STO(001) имеют гладкую поверхность с шероховатостью около 0.6 нм и состоят из вытянутых зерен размером 80 нм × 40 нм. Зерна имеют две различных ориентации относительно подложки, угол между которыми составляет 90°, хотя это и не столь явно как для o-GMO||STO(001).

### Сегнетоэлектрические свойства. Магнитоэлектрическое взаимодействие.

Для исследования электрических свойств использовались пленки o-YbMO, выращенные на подложке (001) STO легированной пятью весовыми процентами ниобия (STO:(Nb)), что при сохранении кристаллической симметрии и параметров решетки STO, позволяет создать в материале электрическую проводимость металлического типа. При измерениях в качестве нижнего электрода выступала подложка, а для создания верхнего на o-YbMO через механическую маску был нанесен платиновый «пятячок» толщиной около 50 нм и площадью ~1 мм<sup>2</sup>. Полученный таким образом конденсатор помещался в измерительную цепь, Измерения производились в гелиевом криостате фирмы Oxford, оснащенный сверхпроводящим магнитом.

Нами использовалась методика измерений сходная с так называемой “Positive-Up-Negative-Down” (PUND) методикой из работы [15]. Измеренный сегнетоэлек-



трический вклад в вольтамперную характеристику образца  $I_{PU}(V)$  после интегрирования и нормировки дает поляризационную кривую. На рис 11 представлены зависимости  $I_{PU}(V)$  и  $P(E)$  для  $o\text{-YbMO//STO}(:\text{Nb})$  при температуре 4.2 К и различных значениях магнитного поля, направленного в плоскости подложки вдоль направления [110]. Поляризация в пленках увеличивается при приложении магнитного поля. На вставке представлена зависимость поляризации насыщения от приложенного магнитного поля. Данный результат можно считать первым обнаружением магнито-электрической связи в тонких пленках  $o\text{-YbMO}$ .

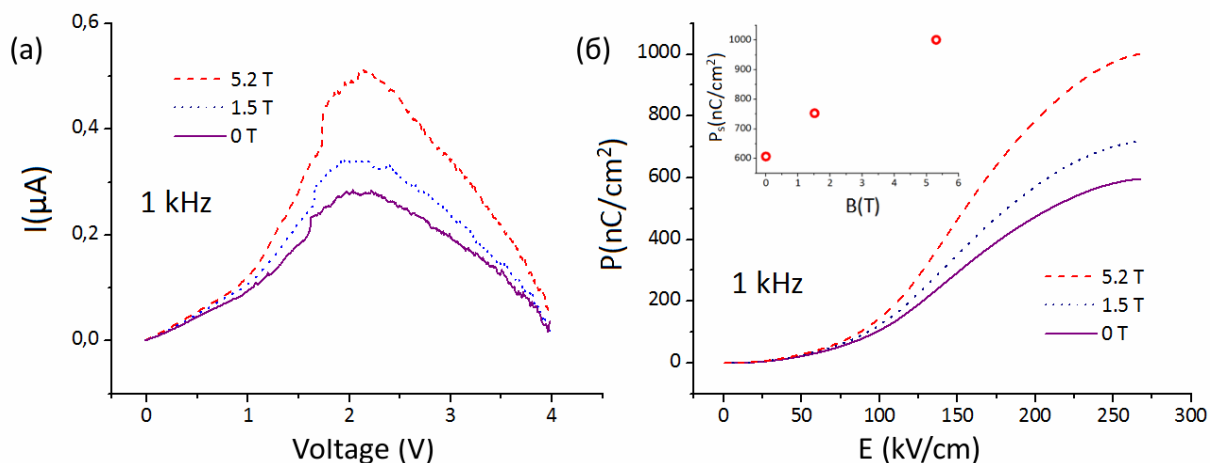


Рис. 11 – (а)  $I_{PU}(V)$  и (б)  $P(E)$  для пленки  $o\text{-YbMO//STO}(:\text{Nb})$  при температуре 4.2 К и различных значениях магнитного поля, приложенного в плоскости подложки вдоль направления [110]. На вставке: зависимость поляризации насыщения от магнитного поля.

Визуализация поверхностного распределения зарядов индуцированных магнитным полем, в пленках  $o\text{-YbMO}$  на уровне микронных размеров была выполнена с помощью детальных низкотемпературных исследований методом электростатической силовой микроскопии (electrostatic-force microscopy, далее EFM). На рис. 12 представлены EFM изображения электростатической структуры поверхности пленок  $o\text{-YbMO//STO}(:\text{Nb})$  без магнитного поля (а) и во внешнем магнитном поле 4 Тл (б) и 6 Тл (в) приложенном параллельно плоскости подложки. Области различного контраста отображают распределение электростатических доменов на поверхности пленки. В первом приближении контрастные участки могут быть приписаны доменам различного направления (знака) нормальной компоненты локального электростатического поля. При изменении внешнего магнитного поля от 0 Тл до 6 Тл, EFM изображения демонстрируют появление доменной структуры при 4 Тл вместе с сильным увеличением контраста при увеличении магнитного поля. Характерный размер доменов составляет около 200 нм. Образование доменов такого вида может являться результатом возникновения поверхностного заряда под действием электрической поляризации порожденной магнитным полем. В работе [16] на основании

зависимости электрической поляризации от направления магнитного поля и текстуры пленок орторомбического  $\text{Y}\text{MnO}_3$  возникновение электрической поляризации вдоль направления  $a$  было приписано возникновению циклоидальной магнитной структуры марганца в плоскости  $ab$ . Можно предположить, что в нашем случае для пленок  $o\text{-YbMO}$  за возникновение электрической поляризации также ответственна циклоидальная магнитная структура. При этом образование электрических доменов с различной нормальной компонентой вектора поляризации согласуется с кристаллической структурой пленок, в которых присутствуют домены двух поперечных ориентаций, характерные размеры которых, полученные на основе данных ПЭМ, примерно соответствуют характерным размерам электростатических доменов.

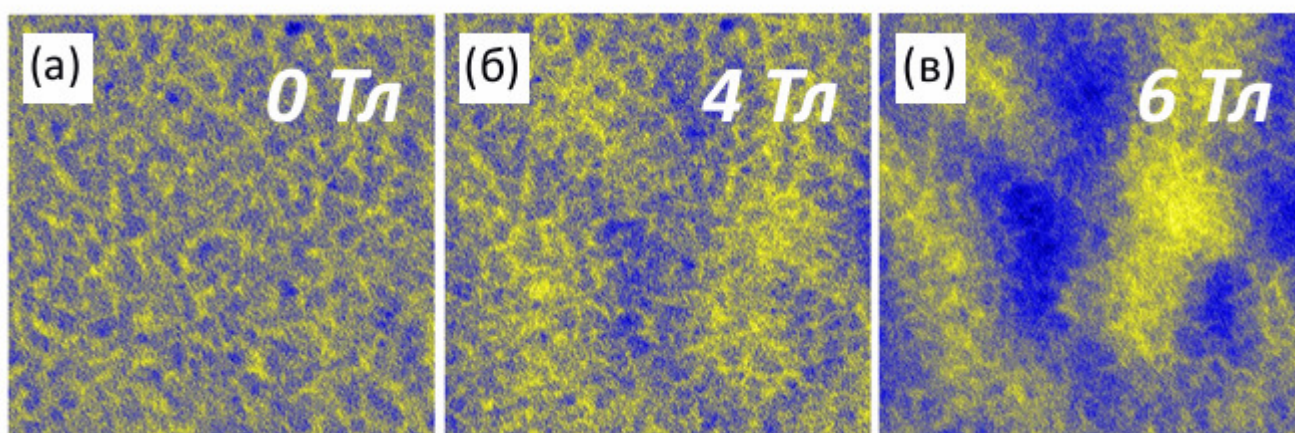


Рис. 12 – EFM изображения поверхности пленки  $o\text{-YbMO}||\text{STO}(:\text{Nb})$ , при температуре 4.2 K в отсутствие магнитного поля (а) и во внешнем магнитном поле 4 Тл (б) и 6 Тл (в) приложенном параллельно плоскости пленки. Область сканирования 1 мкм  $\times$  1 мкм.

В главе 5 рассматриваются эпитаксиальные тонкие плёнки гексагональных манганитов иттрия  $\text{Y}\text{MnO}_3(\text{h-YMO})$  и иттербия  $\text{YbMnO}_3(\text{h-YbMO})$ , выращенные на подложках сапфира  $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$  и титаната стронция  $\text{STO}(111)$  с буферным слоем платины. Платиновый подслой обеспечивает эпитаксиальный рост гексагональных манганитов и позволяет исключить из измерения электрических свойств пленок толстую диэлектрическую подложку.

Рентгеноструктурный анализ показал, что полученный катодным распылением платиновый подслой выше температуры 150 °C растёт эпитаксиально на  $\text{STO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с плоскостью (111) параллельной плоскостям подложек. Из AFM изображений поверхности следует, что в зависимости от температуры подложки во время напыления рост платины на  $\text{STO}(111)$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$  проходит либо по механизму Франка и Ван дер Мерве (2D рост, интервал от 150 °C – до 300 °C), либо по механизму Фолмера и Вебера (3D рост, интервал от 300 °C – до 800 °C).

Пленки h-YMO и h-YbMO при температуре подложки выше 700 °С растут на платине эпитаксиально. На рис. 13а представлены рентгенограммы для h-RMO||Pt||STO и h-RMO||Pt||Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R=Y,Yb). Видимые пики соответствуют отражению от плоскости (111) платинного подслоя, а также кратным отражениям от плоскостей (001) h-RMO. Исходя из вида дифрактограмм  $\theta$ -2 $\theta$  сканирования можно заключить, что в пленках h-RMO существует одна поперечная ориентация с плоскостью (001) параллельной плоскости подложки. Основное отличие рентгенограмм пленок h-YbMO и h-YMO заключается в том, что максимумы от отражения (0 0 2L) в h-YbMO состоят из сдвоенных пар пиков. Это особенно хорошо видно для отражений с большими значениями кристаллографических индексов (рис. 13б). Причиной присутствия сдвоенных пиков является сосуществование двух фаз с одинаковой кристаллической структурой h-YbMO и несколько отличающимися периодами *c*. На основе результатов  $\phi$ -сканирования (рис. 13в) получены эпитаксиальные соотношения роста в плоскости подложки, общие для всех 4-х видов образцов: [100]h-RMO(001)||[11 $\bar{2}$ ]Pt(111) и [100]h-RMO(001)||[ $\bar{1}$  1 2]Pt(111) (рис. 13г).

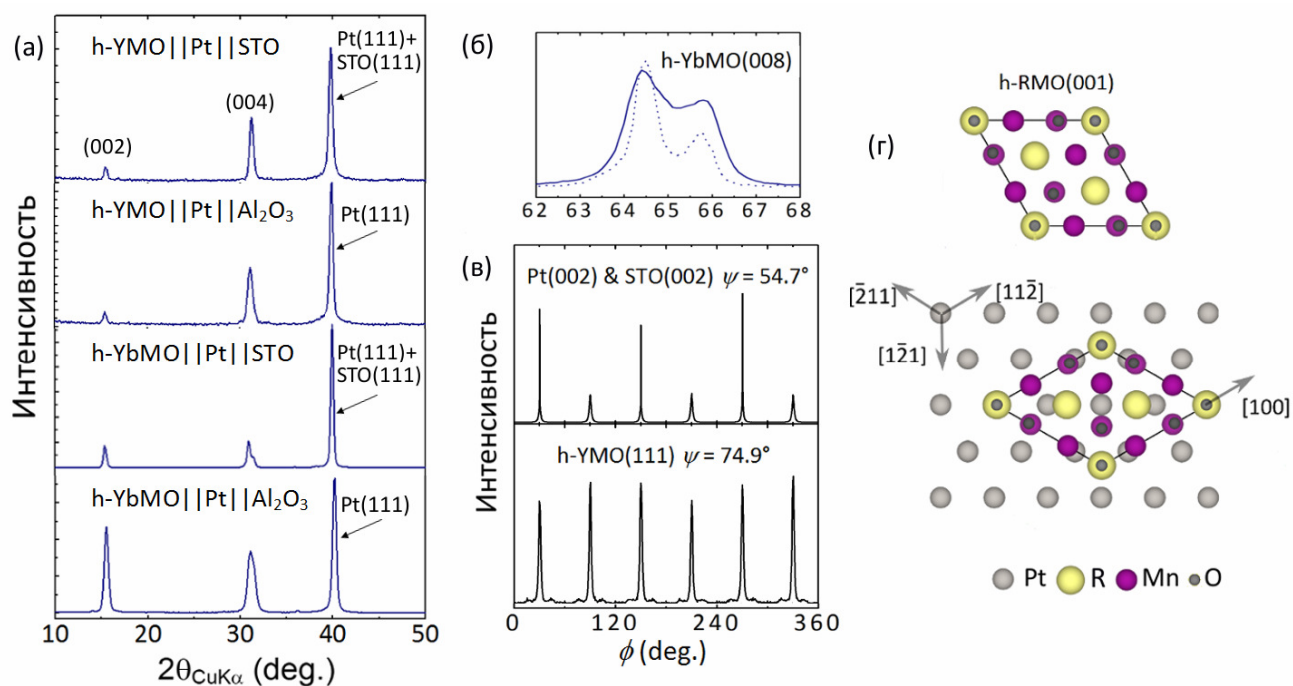


Рис. 13 – (а) Дифрактограммы  $\theta$ -2 $\theta$  пленок h-YMO и h-YbMO. (б) Пленок h-YbMO в окрестности отражения (008). (в) Для пленок h-YMO||Pt||STO(111) кривые рентгеновского  $\phi$ -сканирования для отражений (002) Pt и (002) STO; (111) h-YMO. (г) Схематическая иллюстрация ориентационных соотношений между Pt и h-RMO.

На рис. 14 представлено изображение ПЭМ поперечного среза плёнки h-YMO||Pt||STO(111). Толщина платинового слоя составляет около 10 нм. Как между подложкой и платиновым подслоем, так и между платиновым подслоем и пленкой наблюдается четко выраженный и достаточно ровный интерфейс, при этом пленка и



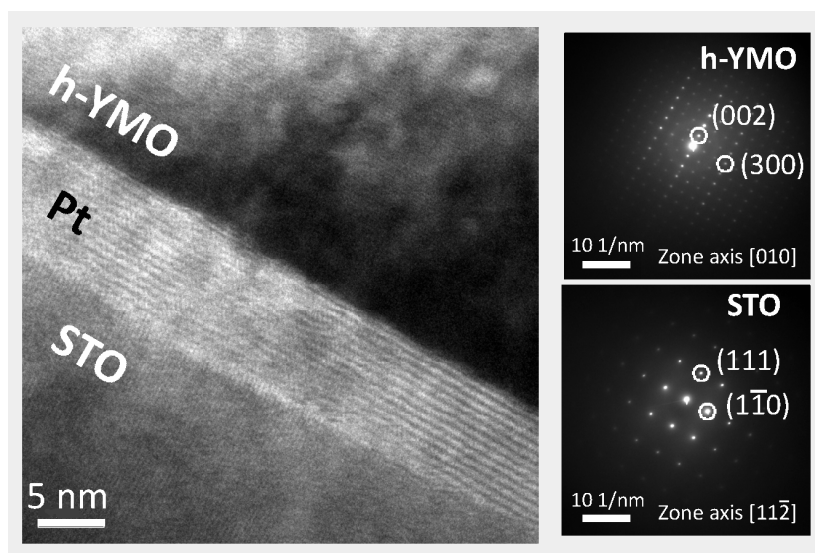


Рис.14 – Изображения ПЭМ высокого разрешения поперечного среза пленки  $h\text{-YbMO}\parallel\text{Pt}\parallel\text{STO}$ . Картины электронной дифракции для пленки и подложки.

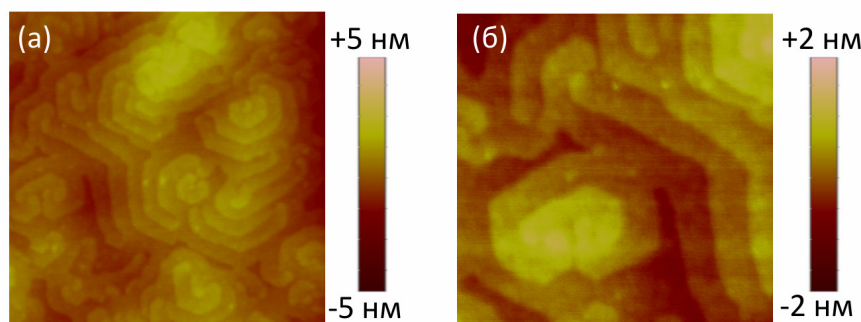


Рис.15 – AFM изображения топографии поверхности пленок  $h\text{-YbMO}$  (а)  $1\text{ мкм} \times 1\text{ мкм}$ ; (б)  $0.5\text{ мкм} \times 0.5\text{ мкм}$

подслои обладают хорошим кристаллическим качеством с отчетливым расположением атомных плоскостей. Вид картин электронной дифракции подтверждает установленные ранее ориентационные соотношения между пленкой и подложкой.

**Топография поверхности.** Поверхность пленок гексагональных манганитов состоит из спиралей роста (рис. 15) и имеет шероховатость порядка 0.5-2 нм. Высота ступенек спиралей и, следовательно, нормальная компонента вектора Бюргерса винтовых дислокации, из которой выходят спирали,

примерно соответствует половине межплоскостного расстояния  $c_{h\text{-YbMO}}$ .

**Проблема проводимости и локальные электрические свойства.** С помощью атомно-силовой микроскопии проводимости (с-AFM) показано, что поверхность пленок  $h\text{-RMO}$  является непроводящей, однако имеет локальные точки пробоя, плотность которых составляет  $10^{-1}$  штук/ $\text{мкм}^2$  для  $h\text{-YMO}$  и  $2 \times 10^{-3}$  штук/ $\text{мкм}^2$  для  $h\text{-YbMO}$ . Природа происхождения точек пробоя в пленках гексагональных манганитов не была установлена в ходе работы, однако при определении физических свойств локальных областей размером порядка нескольких микронов методами сканирующей зондовой микроскопии их присутствие не является важным ограничивающим фактором.

Сегнетоэлектрические свойства полученных пленок при комнатной температуре были продемонстрированы с помощью сканирующей микроскопии пьезоотклика (PFM). На рис. 16 представлен PFM отклик от поверхности пленки  $h\text{-YbMO}\parallel\text{Pt}\parallel\text{STO}$ , после предварительной поляризации области размером  $1\text{ мкм} \times 1\text{ мкм}$  постоянным

напряжением величиной  $-10$  В, на изображении виден четкий контраст поляризованной квадратной области, подтверждающий сегнетоэлектрическую природу пленок.

**Магнитные свойства.** Магнитный переход в образцах  $h\text{-YMO}||\text{Pt}||\text{Al}_2\text{O}_3$  наблюдался при температуре  $40$  К (Рис. 17), что значительно ниже чем для объемного  $h\text{-YMO}$  ( $77$  К). Подобное смещение температуры перехода можно отнести на счет сильной зависимости свойств соединения от напряжений, возникающих в плёнке из-за расхождения параметров решёток подложки и плёнки.

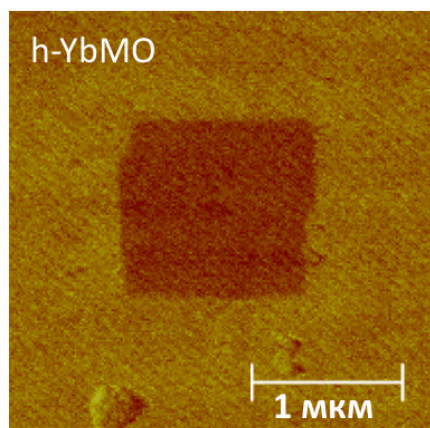


Рис.16 – Изображение пьезоотклика от поверхности пленки  $h\text{-YbMO}||\text{Pt}||\text{STO}$  после поляризации области  $1\text{ мкм} \times 1\text{ мкм}$  напряжением  $-10$  В.

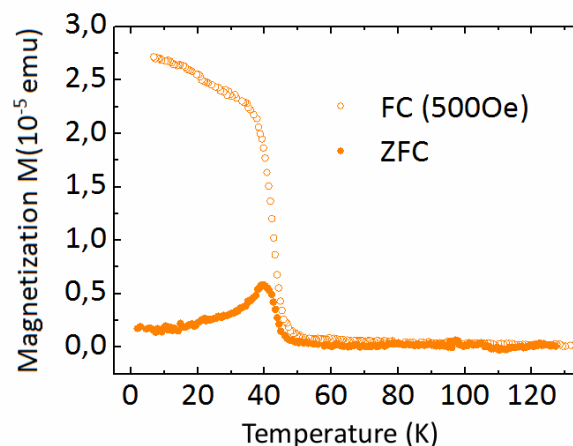


Рис 17. – Температурная зависимость намагниченности в режимах ZFC и FC для  $h\text{-YMO}||\text{Pt}||\text{STO}$  Поле величиной  $500$  Э направлено параллельно плоскости подложки.

### Основные выводы:

Метод реактивного высокочастотного магнетронного распыления с использованием распылительной системы со сдвоенными катодами может быть успешно использован для лабораторного получения тонких плёнок манганитов-мультиферроиков.

Манганит иттербия, имеющий в нормальных условиях гексагональную симметрию, может быть эпитаксиально стабилизирован в метастабильной орторомбической модификации на монокристаллических перовскитоподобных подложках.

В зависимости от условий напыления и выбора подложечного материала текстура пленок орторомбических манганитов состоит либо из поперечных доменов с осью  $c$ , перпендикулярной плоскости подложки, либо с осью  $c$ , лежащей в плоскости подложки, либо наблюдается сосуществование кристаллических ориентаций этих двух видов. Пленки имеют гладкую поверхность с шероховатостью около  $0.5$  нм состоящую из «зерен-островков», морфология которых меняется в зависимо-

сти от текстуры пленки. Пленки гексагональных манганитов растут с осью  $c$  перпендикулярно плоскости подложки по так называемому спиралевидному механизму (spiral-shaped growth) с образованием ступенек роста, высота которых соответствует половине межплоскостного расстояния  $C_h\text{-YbMO}$ .

Полученные в работе пленки обладают высокой степенью совершенства кристаллической структуры, позволяющей использовать их в качестве объектов для фундаментальных исследований.

В пленках орторомбического манганита гадолиния и гексагонального манганита иттрия при низких температурах существует скошенное антиферромагнитное упорядочение, либо состояние спинового стекла.

В спектре ЭПР пленки орторомбического  $\text{GdMnO}_3$  на подложке  $\text{LaAlO}_3$  наблюдается тонко разрешенная структура иона  $\text{Gd}^{3+}$ . Исходя из особенностей тонкой структуры, предполагается, что основной вклад в спектры ЭПР тонкой пленки дают ионы гадолиния, расположенные на границе пленка/подложка. Установлено, что ниже 50 К ион  $\text{Gd}^{3+}$  не ведет себя как парамагнитный.

Наблюдается существенная разница между спектрами поглощения и магнитооптическими спектрами пленок орторомбического  $\text{GdMnO}_3$  на подложке  $\text{SrTiO}_3$ . В спектрах MCD существуют две основные особенности: зарядовый переход между марганцевыми  $d$  состояниями при  $\sim 2$  эВ и край полосы перехода от кислородных  $p$  состояний к  $d$  состояниям при  $\sim 3$  эВ. Величина MCD при  $\sim 2$  эВ, хорошо согласуется со спиновым упорядочением ионов Mn, что указывает на применимость методов магнито-оптики для изучения магнитных свойств.

Полученные пленки гексагональных манганитов обладают сегнетоэлектрическими свойствами при комнатной температуре, что на уровне микронных размеров продемонстрировано с помощью микроскопии пьезоотклика (PFM).

Полученные пленки орторомбического манганита иттербия при низких температурах являются сегнетоэлектриками с величиной поляризации насыщения около  $\sim 300$  нКл/см<sup>2</sup>. В пленках наблюдается магнитоэлектрический эффект, который заключается в увеличении величины поляризации при приложении внешнего магнитного поля. Индуцированная магнитным полем поляризация, возможно, является результатом возникновения циклоидальной магнитной структуры марганца в пленках  $\text{o-YbMO}$ . Исходя из данных низкотемпературной электростатической силовой микроскопии (LT EFM), пленки состоят из доменов с различным знаком электрической поляризации и характерным размером около 200 нм. Предположительно, электростатические домены соответствуют кристаллическим доменам различной поперечной ориентации.

### Список публикаций.

- 1 Andreev N., Abramov N., Chichkov V., Pestun A., Sviridova T. and Mukovskii Ya. / Fabrication and Study of GdMnO<sub>3</sub> Multiferroic Thin Films // *Acta Physica Polonica (A).*–2010.–V. 117.–P. 218-220.
- 2 Андреев Н., Свиридова Т., Табачкова Н., Чичков В. и Муковский Я. / Рост, структура и магнитные свойства эпитаксиальных тонких плёнок мультиферроика GdMnO<sub>3</sub> // *Материалы электронной техники. Известия вузов.*–2011.–№ 1.–С. 63-66.
- 3 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<sub>3</sub>: монокристалла и тонкой пленки на подложке LaAlO<sub>3</sub> // *Письма в ЖЭТФ.*–2012.–Т. 96.–№ 6.–С. 455-459.
- 4 Andreev N. V., Sviridova T. A., Tabachkova N. Yu., Chichkov V. I., and Mukovskii Ya. M. / The Growth, Structure, and Magnetic Properties of Thin Epitaxial Films of GdMnO<sub>3</sub> Multiferroics // *Russian Microelectronics.*–2012.–V. 41. –№ 8 –P. 80-84.
- 5 Al Qahtani M. S., Alshammari M. S., Blythe H.J., Fox A.M., Gehring G.A., Andreev N., Chichkov V., Mukovskii Ya. / Magnetic and optical properties of multiferroic GdMnO<sub>3</sub> film//*Journal of Physics: Conference Series.*–2012.–V. 391.–P. 012083.
- 6 Andreev N., Chichkov V., Sviridova T., Tabachkova N., Volodin A., Van Haesendonck C., and Mukovskii Ya. / Growth, structure, surface topography and magnetic properties of GdMnO<sub>3</sub> multiferroic epitaxial thin films // *EPJ Web of Conferences.*–2013.–V. 40.–P.15014.
- 7 Andreev N. V., Chichkov V.I., Sviridova T.A., Volodin A.P., Van Haesendonck C. and Mukovskii Ya.M./ Cristal structure and surface morphology of magnetron sputtering deposited hexagonal and perovskite-like YbMnO<sub>3</sub> thin films // *Journal of Alloys and Compounds.*–2013.– <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.156>
- 8 N. Andreev, V. Chichkov, A. Pestun, and Ya. Mukovskii. / Fabrication and study of GdMnO<sub>3</sub> multiferroic thin films. // International Scientific Workshop “Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and application.” – OMEE-2009. Lviv, Ukraine, June 22-26, 2009. Book of Abstracts. P.178.
- 9 Andreev N.V., Chichkov V.I., Sviridova T.A., Tabachkova N.Yu., Volodin A.P., Mukovskii Ya.M. / Growth and properties of multiferroic thin films YMnO<sub>3</sub>. // Moscow International Symposium on Magnetism. August 21-25, 2011. Book of abstracts. p.481.
- 10 M.S. Al Qahtani, M.S. Alshammari, H.J. Blythe, A.M. Fox, G.A. Gehring, N. Andreev, V. Chichkov, and Ya. Mukovskii. / Magnetic and optical properties of multiferroic GdMnO<sub>3</sub> film. // Strongly Correlated Electron Systems 2011 (SCES'2011), 29 August – 3 September 2011, Cambridge, UK. Abstracts. p.132.
- 11 N.V. Andreev, V.I. Chichkov, T.A. Sviridova, A.P. Volodin, C. Van Haesendonck and Ya.M. Mukovskii. / Cristal structure and surface morphology of magnetron sputtering deposited hexagonal and perovskite-like multiferroic YbMnO<sub>3</sub> thin films. // 19th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials. ISMANAM 2012, Moscow, Russia, 18-22 June 2012. Book of Abstracts p.168.
- 12 N. Andreev, V. Chichkov, C. Van Haesendonck, T. Sviridova, A. Volodin, Y.

Mukovskii. Growth, structure, surface topography and magnetic properties of  $\text{GdMnO}_3$  multiferroic epitaxial thin films. Book of Abstracts Joint European Magnetic Symposia JEMS2012 9-14 Sept. 2012, Parma, Italy

### Список цитированной литературы.

- 1 Смоленский Г.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н. и др. К вопросу о сосуществовании сегнетоэлектрического и ферромагнитного состояний. // Изв. АН СССР. Сер. Физ.—1961.—Т. 25.—№ 11.—С. 1333.
- 2 Schmid H. Multi-ferroic magnetoelectrics // *Ferroelectrics*.—1994.—V. 162.—P. 317–338.
- 3 Звездин А.К., Пятаков А.П. Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках // *УФН* —2004.—Т. 174.—№ 4.—С. 465-470
- 4 Ramesh R., Spaldin N. A. Multiferroics: progress and prospects in thin films // *Nature Materials* -2007.-V.6-P.21-29.
- 5 Kimura T., Goto T., Shintani H. et al. Magnetic control of ferroelectric polarization // *Nature*.—2003.—V. 426.—P. 55–58.
- 6 Wang J., Neaton, J. B., Zheng H. et al. Epitaxial  $\text{BiFeO}_3$  multiferroic thin film heterostructures // *Science*.—2003.—V. 299.—P. 1719–1722.
- 7 Yakel H. L. On the structures of some compounds of the perovskite type // *Acta Crystallogr.*—1955.—V. 8.—P. 394-398.
- 8 Yakel H. L. On the crystal structure of the manganese(III) trioxides of the heavy lanthanides and yttrium // *Acta Crystallogr.*—1963.—V. 16.—P. 957-962.
- 9 Cheong S-W., Mostovoy M. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity // *Nature Materials*.—2007.—V. 6.—P. 13–20.
- 10 Gorbenko O. Yu., Samoilencov S. V., Graboy I. E., Kaul A. R. Epitaxial Stabilization of Oxides in Thin Films // *Chem. Mater.*—2002.—V. 14—P. 4026–4043.
- 11 Martin L.W., Chu Y.-H., Ramesh R. Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films // *Materials Science and Engineering R*.—2010.—V. 68.—P. 89–133.
- 12 Hoshi Y., Naoe M., Yamanaka S. High-rate low-temperature sputtering method of facing-targets.// *Electron. Comm. Jpn. Pt. I* —1982.—V. **65**.—P. 106 .
- 13 Kimura T., Lawes G., Goto T. et al. Magnetoelectric phase diagrams of orthorhombic  $\text{RMnO}_3$  ( $\text{R} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{and Dy}$ ) // *Phys. Rev. B*.—2005.—V. 71. —P. 224425.
- 14 Low W., Zusman Z. Paramagnetic resonance spectrum of gadolinium in  $\text{LaAlO}_3$  // *Phys. Rev.*—1963.—V. 130.—P. 144-150.
- 15 Fina I., Fàbrega L., Langenberg E. et al. Non-ferroelectric contributions to the hysteresis cycles in manganite thin films; A comparative study of measurement techniques // *J. App. Phys.*—2011.—V. 109. —P. 074105.
- 16 Fina I., Fàbrega L., Martí X. et al. Magnetic switch of polarization in epitaxial orthorhombic  $\text{YMnO}_3$  thin films // *Appl. Phys. Lett*—2010.—V. 97.—P. 232905.