

05

Особенности магнитных свойств пленок манганита $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, полученных экстракционно-пиролитическим методом

© Г.С. Патрин, К.П. Полякова, Т.Н. Патрушева, Д.А. Великанов

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск
Красноярский государственный университет
Красноярский государственный технический университет
E-mail: patrin@iph.krasn.ru

Поступило в Редакцию 4 октября 2006 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований магнитных свойств пленок манганита, впервые полученных экстракционно-пиролитическим методом. Установлено, что на магнитные характеристики существенно влияют условия отжига. При температурах отжига $T < 970$ К имеют место сильные термомагнитные эффекты и пленки проявляют свойства, подобные спин-стекольным. При повышении температуры отжига до $T \geq 1020$ К пленка показывает свойства, типичные для ферромагнитных систем.

PACS: 75.47.Lx

Благодаря эффекту колоссального магнитосопротивления (КМС) манганиты со структурой перовскита в настоящее время являются предметом многочисленных исследований [1]. Свойства таких соединений в значительной мере зависят не только от состава и внешних условий, но и от размерности системы [2]. По современным представлениям [1,3,4] эффект КМС связывается с явлением электронного фазового расслоения. Это явление обусловлено весьма тонким энергетическим балансом от конкурирующих вкладов, главным образом решеточного и магнитного происхождения. Перевод системы в гранулированное или квазидвумерное состояние может существенно изменять энергетическую структуру вещества, а это открывает дополнительные возможности для придания новых свойств. В пленочном состоянии гранулированные или поликристаллические манганитные соединения были получены различными способами: катодным распылением [5,6], магнетронным распылением [7], химическим осаждением из раствора [8], а также

методом химического осаждения из газовой фазы получены пленки в аморфном состоянии [9]. Было установлено, что размер гранул сильно влияет на магнитные и транспортные свойства пленочных структур. Так в [10] уменьшение размеров микрочастиц от 60 до 10 nm ведет к увеличению магнетосопротивления примерно в 5 раз и при $T < 300$ K к смене типа проводимости от металлического к полупроводниковому. А в [11] показано, что при изменении размера гранул от 14 до 27 nm температура Кюри повышается от 220 до 234 K.

Мы предприняли попытку синтезировать пленки манганита $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ экстракционно-пиролитическим методом с целью исследования их магнитных свойств. Для начала был выбран состав с $x = 0.3$, поскольку в этой системе он имеет самую высокую температуру магнитного упорядочения. Суть этого метода заключается в экстракции компонентов из водных растворов, смешении их в требуемом соотношении, нанесении раствора на подложку и последующем пиролизе. Нанесение пленки на подложку из кварцевого стекла осуществлялось методом центрифугирования со скоростью вращения 300 revol/min. На процесс формирования оксидной пленки из раствора большое влияние оказывает концентрация наносимого раствора. Для получения пленок манганита был использован раствор с концентрацией 2%. После нанесения смачивающей пленки производили подсушивание пленки над нагревателем при температуре 390–410 K. Затем пленки помещались в вертикальную печь. После пиролиза при температуре 770 K в течение 5–10 min подложка с пленкой охлаждалась вне печи в течение 2 min, и далее наносился следующий слой. В процессе пиролиза образовывался аморфный или мелкокристаллический слой. Всего было нанесено 10 слоев. Далее проводился отжиг на воздухе при различных температурах.

Химический состав и толщина пленок контролировались методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. При паспортизации методами рентгеноструктурного анализа установлено, что пленки, полученные на стадии пиролиза и не подверженные последующему отжигу, имели рентгеноаморфную структуру. Последующий отжиг приводит к образованию поликристаллического однофазного перовскита. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ показал, что изготовленные пленки соответствуют композиции $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [12]. Магнитные измерения были выполнены на СКВИД-магнитометре в полях $H = 0 \div 64$ kA/m в интервале температур $T = 4.2 \div 350$ K.

Мы исследовали изменение магнитных свойств пленок в зависимости от условий отжига. Пленки были получены в одном цикле и имели толщину $t = 270$ нм. Оказалось, что при одной и той же температуре пиролиза поведение намагниченности зависит как от температуры отжига, так и от времени отжига. На рис. 1 приведены полевые зависимости двух пленок F1 и F2. Пленка F1 сначала отжигалась при температуре $T = 870$ К (часть *a*), проводились измерения, а затем отжиг повторялся при $T = 1000$ К (часть *b*). Пленка F2 (часть *c*) была изначально отожжена при $T = 1000$ К. Время отжига при каждой температуре было два часа. Видно, что после первичного отжига пленки F1 насыщение в полях $H < 80$ кА/м не достигается, а петля гистерезиса является суперпозицией двух петель. Вторичный отжиг этой пленки приводит к тому, что намагниченность возрастает, достигается насыщение, петля гистерезиса сужается и принимает вид, характерный для ферромагнетика. Однако в конечном итоге параметры кривой намагничивания для этой пленки все же отличаются (петля шире, намагниченность насыщения меньше) от параметров для пленки F2 (сравни части *a* и *b*).

Однако более сильное различие этих пленок проявляется в температурном поведении намагниченности (рис. 2). Для пленки F1 после первичного отжига наблюдаются сильные термомагнитные эффекты (кривая 1), и температурная зависимость здесь имеет вид, подобный тому, что присуще спиновым стеклам. Такие зависимости отмечаются при исследовании магнитных свойств разбавленных кристаллов манганитов лантана [6]. После повторного отжига ситуация заметно улучшается, но зависимость $\sigma(T)$ все еще имеет „касп“ (кривая 2), хотя и менее выраженный. В случае пленки F2 термомагнитный эффект выражен гораздо слабее и, как видно из рис. 2 (кривая 3), поведение намагниченности является близким к ферромагнитному. Также обращает на себя внимание сильное различие температур Кюри (T_C) и поведение намагниченности пленок в окрестности T_C . После отжига температура Кюри повышается, переход становится более выраженным.

При измерении электропроводности в области от азотных до комнатных температур установлено, что обе пленки данного состава имеют высокоомное сопротивление и, в соответствии с литературными данными [1], попадают в область существования диэлектрической фазы.

Из предварительного анализа структурных данных на атомном уровне микроскопе следует, что пленки обладают зернистой структурой. Причем у исходной пленки структура мелкозернистая, а после отжига

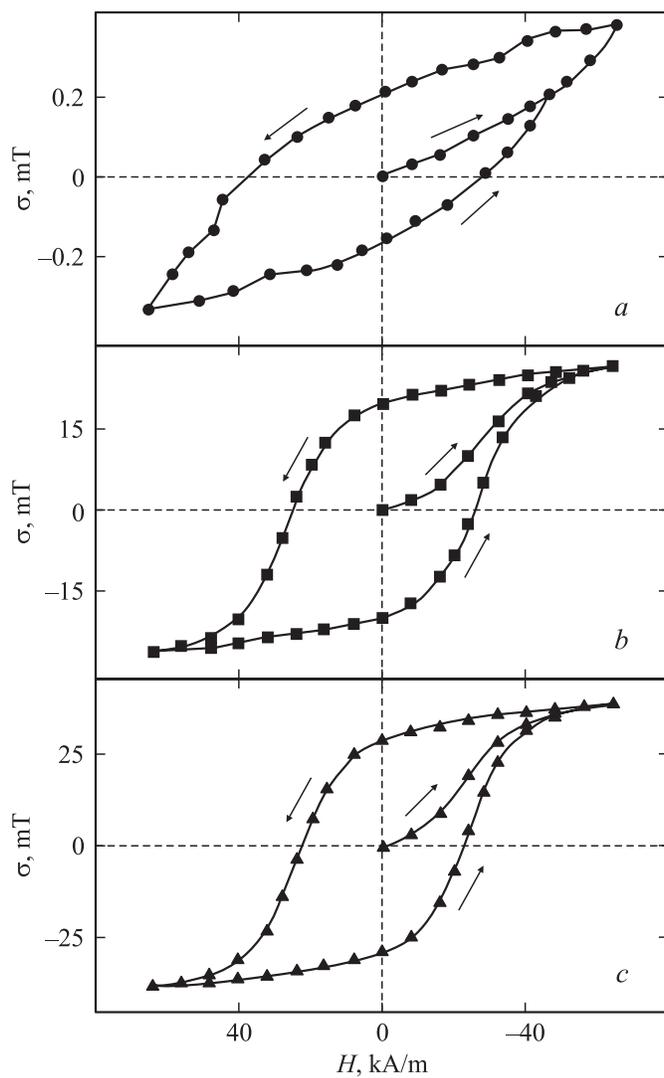


Рис. 1. Полевые зависимости намагниченности пленок $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$: *a* — пленка F1, $T_{amb} = 870$ К; *b* — пленка F1, $T_{amb} = 1000$ К; *c* — пленка F2, $T_{amb} = 1000$ К. Температура измерения $T = 4.2$ К.

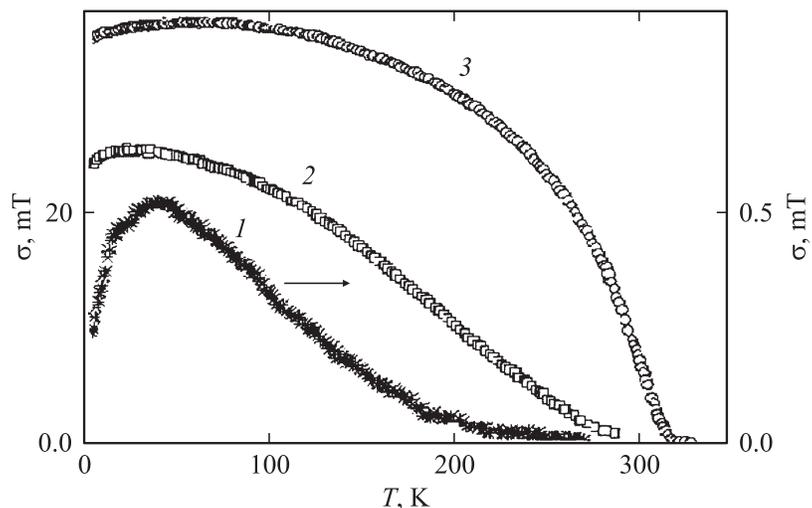


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности: 1 — пленка F1, $T_{амм} = 870$ К; 2 — пленка F1, $T_{амм} = 1000$ К; 3 — пленка F2, $T_{амм} = 1000$ К. Поле измерения $H = 64$ кА/м.

зерна начинают увеличиваться в размерах и даже могут, сливаясь, покрывать макроскопические области. Таким образом, мы имеем то, что сразу после пиролиза пленка находится в рентгеноаморфном состоянии и отжиг на воздухе приводит к образованию гранул, размеры которых зависят от температуры отжига. При малых размерах кристаллитов мы имеем ансамбль слабо взаимодействующих между собой гранул. В этом случае магнитные свойства пленки определяются главным образом индивидуальными свойствами гранул, а, как известно [5], при уменьшении размеров частиц температура Кюри и намагниченность насыщения уменьшаются. Это обстоятельство и объясняет малую величину намагниченности, форму петли гистерезиса и свойства, подобные спин-стекловым (рис. 1, а и рис. 2, кривая 1). Повторный отжиг этой пленки приводит к увеличению размеров гранул и, видимо, к дополнительному обогащению кислородом. Для пленки F2 формирование структуры и насыщение кислородом происходит сразу при одной и той же температуре. Гранулы зарождаются и разрастаются до размеров, когда проявляются свойства объемного материала и даже

сливаются, образуя сплошные области. Хотя окончательные режимы отжига одни и те же для обеих пленок, тем не менее свойства пленок F1 и F2 различаются. Это можно связать с разными условиями начала формирования структуры и насыщения кислородом. Первичный отжиг определяет центры кристаллизации и задает структурный беспорядок, а высокотемпературный отжиг сильнее влияет на насыщение кислородом и определяет химический беспорядок [13].

Итак, основные результаты этого исследования состоят в том, что: разработан новый метод получения манганитов в пленочном состоянии;

показано влияние условий отжига на формирование структуры пленок и на возможность придания заданных магнитных свойств путем подбора температуры и времени отжига.

Настоящие исследования ведутся при финансовой поддержке РФФИ (грант № 05-02-166671-а) и РФФИ-Енисей (грант № 05-02-97708-а).

Список литературы

- [1] *Dagotto E.T., Hotta T., Moreo A.* // Phys. Rep. 2001. V. 344. P. 1.
- [2] *Пул Ч., Оуэнс Ф.* Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2004. 328 с.
- [3] *Горьков Л.П.* // УФН. 1998. Т. 168. С. 665.
- [4] *Каган М.Ю., Кугель К.И.* // УФН. 2001. Т. 171. С. 577.
- [5] *Andres A., Rubio J., Castro G. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. P. 713.
- [6] *Colino J.M., Andres A.* // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. P. 142509.
- [7] *Li T., Wang B., Dai H., Du Y. et al.* // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. P. 123505.
- [8] *Kar S., Sarkar S., Ghosh B. et al.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 085412.
- [9] *Dubourdieu D., Audier M., Roussel H. et al.* // J. Appl. Phys. 2002. V. 92. P. 379.
- [10] *Cheng S.L., Lin J.L.* // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. P. 114318.
- [11] *Dey R., Nath T.K.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 214425.
- [12] *Hammouche A., Siebent E., Hammou A.* // Mater. Res. Bull. 1989. V. 24. P. 367.
- [13] *Jimenes M., Martinez J.L., Herrero E. et al.* // Physics B. 1997. V. 234–236. P. 708.