

УДК 538.245;539.232

ПЛЕНКИ МАНГАНИТА $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, ПОЛУЧЕННЫЕ ЭКСТРАКЦИОННО-ПИРОЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© 2008 г. Г. С. Патрин^{1,2}, К. П. Полякова¹, Т. Н. Патрушева², Д. А. Великанов¹,
Д. А. Балаев¹, К. Г. Патрин¹, А. А. Клабуков¹

E-mail: pkr@iph.krasn.ru

Представлены результаты исследований магнитных свойств пленок манганита $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, впервые полученных экстракционно-пиролитическим методом. Показано влияние температуры синтеза пленок манганита на магнитные свойства.

Интерес к исследованию манганитов со структурой перовскита обусловлен явлением колоссального магнитосопротивления (КМС), обнаруженным в этих соединениях [1]. Известно [2], что свойства этих материалов в большой степени зависят от состава, условий получения, а также от размерности системы. В пленочном состоянии гранулированные или поликристаллические манганиты были получены различными способами: катодным распылением [3], магнетронным распылением [4], химическим осаждением из раствора [5]. Методом химического осаждения из газовой фазы получены пленки в аморфном состоянии [6]. Было установлено, что размер гранул сильно влияет на магнитные и транспортные свойства пленочных структур [7, 8]. Известно также, что растворные методы имеют тенденцию к образованию пленок сложнооксидных соединений с наноразмерной кристаллической структурой [6, 9]. Одним из таких методов получения пленок оксидов является экстракционно-пиролитический метод [9]. В настоящей работе представлены результаты исследования магнитных свойств поликристаллических пленок манганита $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, полученных экстракционно-пиролитическим методом.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Суть экстракционно-пиролитического 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 осуществляли методом центрифугирования со скоростью вращения 3000 об·мин⁻¹. Ранее было показано, что на процесс формирования оксидной пленки из раствора большое влияние оказывает концентрация наносимого раство-

ра [10]. В частности, показано, что при использовании 2%-ного раствора полученные пленки манганита $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ обладали лучшей морфологией поверхности. В связи с этим для получения пленок манганита $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ был использован раствор с концентрацией 2%. После нанесения смачивающей пленки подсушивали ее над нагревателем при температуре 390–410 К. Затем пленки помещали в вертикальную печь. После пиролиза при температуре 770 К в течение 5–10 мин подложку с пленкой охлаждали вне печи в течение 2 мин и далее наносился следующий слой. В процессе пиролиза образовывался аморфный или мелкокристаллический слой. Всего было нанесено 10 слоев. Далее проводили отжиг на воздухе при различных температурах. Здесь представлены результаты исследований пленок, осажденных в идентичных условиях и подверженных отжигу при температурах 1000 К (пленка № 1) и 1070 К (пленка № 2) в течение 2 ч.

Рентгенофазовый анализ был выполнен на дифрактометре ДРОН-4-07 с гониометром ГУР-9. Съемку образцов вели в медном отфильтрованном CuK_α -излучении с вращением образца вокруг нормали к его плоскости.

Химический состав и толщину пленок контролировали методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа.

Изображения пленок методом атомно-силовой микроскопии получены на воздухе с использованием мультимодового сканирующего зондового микроскопа Solver P47 (НТ-МДТ, Россия) в полуконтактном режиме с кремниевым кантилевером с постоянной жесткостью около 5 Н·м⁻¹. Изображения получали, как минимум, в трех разных точках для каждого из образцов.

Магнитные измерения были выполнены с использованием СКВИД-магнитометра в полях до 500 Э и вибрационного магнитометра в полях до 30 кЭ в интервале температур $T = 4.2\text{--}160$ К.

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск.

² Сибирский федеральный университет, Красноярск.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Проведенные исследования позволили установить следующее. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ установил, что химический состав пленок соответствует химической формуле $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. Рентгеноструктурный анализ показал, что пленки, полученные на стадии пиролиза и не подверженные последующему отжигу, имели рентгеноаморфную структуру. Последующий отжиг приводил к образованию поликристаллического однофазного перовскита. При увеличении температуры отжига наблюдали уменьшение ширины пика, свидетельствующее об увеличении размера зерна в этих пленках. Размер зерна, установленный с помощью атомно-силовой микроскопии для пленок, синтезированных при температуре 1070 К, составлял 50 нм.

Магнитные измерения проведены на пленках манганита, полученных при температурах отжига 1000 К (пленка № 1) и 1070 К (пленка № 2). Исследование температурной зависимости магнитного момента в полях до 500 Э показало наличие термомагнитных эффектов. Так, при охлаждении пленки без поля кривые температурной зависимости магнитного момента имеют “касп” при температурах 40 и 50 К соответственно для пленок № 1 и 2, исчезающий при охлаждении в магнитном поле 500 Э. Температурная зависимость магнитного момента пленки № 2, измеренная в магнитном поле 500 Э, представлена на рис. 1. Как видно, температурная зависимость имеет вид, подобный тому, что присуще спиновым стеклам. Такие зависимости отмечаются при исследовании магнитных свойств разбавленных кристаллов манганитов лантана и, в частности, наблюдались в исследовании поликристаллических пленок манганита $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [10, 11]. В магнитном поле до 30 кЭ были измерены кривые намагничивания при температуре 4.2 К. Следует отметить высокие поля насыщения для обеих пленок: 15 кЭ (пленка № 1) и 12 кЭ (пленка № 2). Температурные зависимости намагниченности насыщения, измеренные в магнитном поле 15 кЭ (пленка № 1) и 12 кЭ (пленка № 2) показаны на рис. 2. Как видно, в температурных зависимостях намагниченности насыщения пленок, полученных при различных температурах отжига, наблюдается существенное различие. Характер температурной зависимости пленки № 1 ближе к ферромагнитному поведению (часть *a*), в отличие от соответствующей зависимости пленки 2 (часть *б*). Температура Кюри пленки № 1 равна ~50 К. Кривая температурной зависимости намагниченности насыщения пленки № 2 скорее всего является суперпозицией соответствующих кривых с температурой Кюри ~60 и 120 К. Последнее может быть свидетельством того, что при температуре отжига 1070 К образуется магнитная фаза с более высокой температурой Кюри. Для интерпретации по-

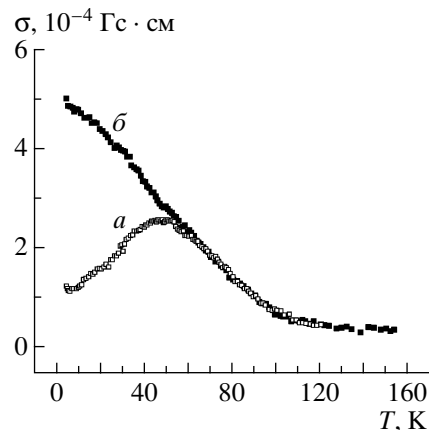


Рис. 1. Температурные зависимости магнитного момента единицы площади пленки манганита № 2, измеренные в магнитном поле 500 Э (*a* – при охлаждении в отсутствие магнитного поля, *б* – при охлаждении в магнитном поле 500 Э).

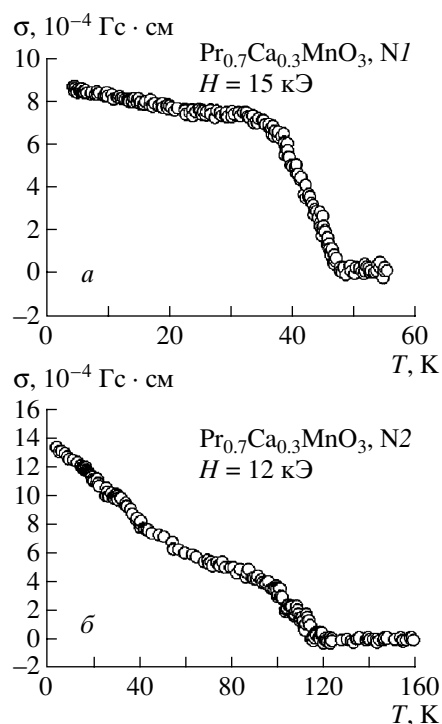


Рис. 2. Температурные зависимости магнитного момента насыщения единицы площади пленок $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, полученных при температурах синтеза 1000 (часть *a*) и 1070 К (часть *б*).

лученных результатов требуются дополнительные исследования как структуры, так и магнитных свойств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты проведенных исследований состоят в следующем:

методом пиролитической экстракции впервые получены пленки манганита $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$;

на основе рентгеноструктурного фазового анализа установлено образование на подложке из плавленного кварца поликристаллического однофазного перовскита при изотермическом отжиге на воздухе при температурах 1000 и 1070 К;

при охлаждении в отсутствие магнитного поля на кривых температурной зависимости магнитного момента, измеренных в магнитном поле 500 Э, обнаружены особенности, характерные для спинового стекла;

показана зависимость магнитных свойств от температуры синтеза.

Настоящие исследования ведутся при финансовой поддержке РФФИ, грант № 05-02-16671-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dagotto E., Hotta T., Moreo A.* // Phys. Rep. 2001. V. 344. № 1. P. 1.
2. *Пул Ч., Оуэнс Ф.* Нанотехнологии. М.: Техносфера. 2004. С. 328.
3. *De Andres A., Rubio J., Castro G. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. № 4. P. 713.
4. *Li T., Wang B., Dai H. et al.* // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. № 12. 123505.
5. *Kar S., Sarkar S., Ghosh B., Raychaudhuri A.K.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. № 8. 085412.
6. *Dubourdieu D., Audier M., Roussel H., Senateur J.P.* // J. Appl. Phys. 2002. V. 92. № 1. P. 379.
7. *Cheng S.L., Lin J.L.* // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. № 11. P. 114318.
8. *Dey R., Nath T.K.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. № 21. 214425.
9. *Патрушева Т.Н., Холькин А.И.* // Хим. технология. 2003. № 4. С. 2.
10. *Патрин Г.С., Полякова К.П., Патрушева Т.Н. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2007. Т. 71. № 5. С. 632.
11. *Патрин Г.С., Полякова К.П., Патрушева Т.Н., Великанов Д.А.* // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. С. 30.