

*На правах рукописи*

КЛАБУКОВ АНДРЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК МАНГАНИТОВ,  
ПОЛУЧЕННЫХ ЭКСТРАКЦИОННО-ПИРОЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

01.04.11 - физика магнитных явлений

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Красноярск – 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте физики  
им. Л.В. Киренского Сибирского отделения РАН  
и в ФГАОУ ВПО «Сибирский Федеральный Университет»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук  
Патрин Г. С.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук  
Васьковский В. О.  
доктор физико-математических наук  
Мягков В. Г.

Ведущая организация: Томский государственный университет (г. Томск)

Защита состоится «\_\_»\_\_\_\_\_ 2011 г. в \_\_\_\_\_ часов  
в конференц-зале главного корпуса ИФ СО РАН на заседании диссертационного  
совета Д 003.055.02 по защите диссертаций в Институте физики им. Л. В. Киренского  
СО РАН Адрес: 660036 г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 38. С диссертацией  
можно ознакомиться в библиотеке Института физики им. Л. В. Киренского СО РАН

Автореферат разослан «\_\_»\_\_\_\_\_ 2011 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор физико-математических наук

Втюрин А. Н.

## **Общая характеристика работы**

### **Актуальность**

Важность практического применения эффекта КМС в современных системах микроэлектроники, автоматики и контроля обуславливает актуальность поиска новых материалов. Это довольно сложная задача для исследователей, так как в данный момент не существует четко выраженных критериев для обнаружения эффекта колоссального магнетосопротивления.

В настоящее время активно исследуются системы разбавленных манганитов, с эффектом КМС у которых на много порядков превосходит эту величину у многослойных пленок и гранулированных систем, и эти соединения могут работать при комнатных температурах.

Величина магнетосопротивления также может меняться в зависимости от природы замещающего элемента. Потенциальная возможность управления величинами КМС путем варьирования состава магниторезистора делает частично замещенные манганиты перспективными материалами.

Хотя общий уровень существующей теории не позволяет в полной мере описывать экспериментальные данные, эффект КМС уже сейчас может служить основой различных технических приложений. Манганиты используются как высокотемпературные проводники и электроды термопар для электрохимических устройств, а также в качестве катализаторов, легированные манганиты редкоземельных элементов интересны как перспективные материалы для создания на их основе цифровых микросхем с магнитооптическими преобразователями. Эти материалы рассматриваются так же как перспективные для разработки спинового (управляемого магнитным полем) транзистора. В отличие от прототипов транзистора на основе слоистых металлических структур, работающих лишь при низких температурах и имеющих значительные токи утечки, спиновый транзистор на основе легированных манганитов лантана, обладающих не только КМС, но и высоким абсолютным электрическим сопротивлением, может быть свободен от указанных недостатков. В легированных манганитах наблюдается также эффект спин-поляризованного туннелирования носителей зарядов, что открывает возможности разработки нового класса приборов, основанных на этом эффекте.

## **Цель работы**

Целью работы является разработка технологии получения наноразмерных тонкопленочных материалов состава (La-Sr)-Mn-O и (Pr-Ca)-Mn-O из растворов экстрактов (оптимизация составов материалов, стадий процессов экстракции – пиролиза, режимных факторов отжига для обеспечения гомогенности сложнооксидных материалов), с помощью мягкого метода синтеза сложнооксидных материалов с заданным составом, и исследование их структурных, магнитных, электрических свойств. Также в данной работе рассматривается влияние условий получения образцов на вышеперечисленные свойства.

*Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:*

- изучить и освоить метод пиролитической экстракции для получения соединений манганитов;
- определить оптимальные технологические условия для синтеза  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  и  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ;
- получить, используя экстракционную технологию, растворы  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  и  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ . Синтезировать массивные (порошки) и тонкопленочные образцы манганитов;
- исследовать структурные, магнитные и электрические свойства образцов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  и  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ .

## **Научная новизна работы**

Разработан новый метод получения сложнооксидных материалов для функциональной электроники с использованием процессов экстракции металлов – компонентов сложных оксидов для очистки их от примесей и перевода в органическую фазу.

Впервые растворным экстракционно-пиролитическим методом получены тонкие наноразмерные пленки разбавленных манганитов на кварцевых подложках, определены условия формирования их мезоструктуры для оптимизации магнитных характеристик.

*Наиболее важные практические результаты:*

Разработаны высокоэффективные процессы получения различных функциональных оксидных материалов с заданными свойствами с использованием экстракционно-пиролитического метода.

### **Практическая ценность**

Значимость эффекта КМС не ограничивается практическим применением. С точки зрения фундаментальной науки он предоставляет широкие возможности для исследования физики сильно коррелированных электронных систем, к числу которых относятся рассматриваемые вещества. Тесная взаимосвязь орбитальных, зарядовых и спиновых степеней свободы, присущая манганитам, делает их чрезвычайно интересными объектами с точки зрения фундаментальной физики. Исследование этих систем уже позволило открыть такие новые явления как КМС и магнетосопротивление, обусловленное гранулярностью материала.

Для решения этих проблем разработка новых, эффективных, малозатратных и универсальных методов, обеспечивающих получение функциональных материалов с высокими физическими параметрами, является весьма актуальной задачей.

Разработанный экстракционно-пиролитический метод предусматривает использование экстракционных систем для получения неорганических веществ и материалов непосредственно из органических растворов, минуя стадию реэкстракции металлов в водную фазу и последующего синтеза. Экстракционно-пиролитический метод был использован в настоящей работе для получения КМС материалов.

Основными достоинствами данного метода являются возможность получения однородных промежуточных и конечных продуктов, простота и низкая стоимость аппаратного оформления и реактивов, универсальность, как для получения продуктов разнообразного состава, так и различных материалов – керамики, высокодисперсных порошков, пленок с различными электрофизическими свойствами. Высокая реакционная способность нанокристаллов, полученных в результате пиролиза, снижает температурные и временные параметры синтеза по сравнению с другими методами синтеза. Возможно получение продуктов различного состава в зависимости от их природы и условий синтеза.

Он позволяет получить однородные простые и сложнооксидные материалы в виде порошков и тонких пленок повышенной чистоты из растворов экстрактов, которые смешиваются в стехиометрических соотношениях и не изменяют стехиометрию при термической деструкции.

### **На защиту выносятся**

— Принципиальная технологическая схема получения функциональных оксидных материалов экстракционно-пиролитическим методом, включающая использование однородных паст, содержащих экстрагируемые соединения металлов или их смеси, для получения порошков и керамик, и растворы экстрагируемых соединений для получения пленочных материалов.

— Результаты экстракционно-пиролитического синтеза манганитов состава (La-Sr)-Mn-O и (Pr-Ca)-Mn-O в виде гомогенных порошков и тонких пленок, данные по изучению их физико-химических свойств.

Диссертация содержит результаты экспериментальных исследований структурных и магнитных свойств и применения экстракционно-пиролитического метода для получения магнитных материалов.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждается воспроизводимостью результатов параллельных и независимых экспериментов. Надежность аналитического контроля и измерений физических свойств образцов обеспечена использованием сертифицированных приборов.

### **Апробация**

Материалы диссертации были представлены на:

- Научно-практической конференции студентов и аспирантов «Россия в современном мире: проблемы и перспективы развития» (Красноярск, 2006 г.);
- X и XIII Международных научных конференциях «Решетневские чтения», (Красноярск, 2006 г., 2009 г.);
- X и XI Международных симпозиумах «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» - ODPO-10 (Ростов-на-Дону, 2007 г., 2008г.);
- III и IV Евро-Азиатских симпозиумах «Trends in MAGnetism»: Nanospintronics. EASTMAG-2007 (Казань, 2007 г.), EASTMAG-2010., (Екатеринбург, 2010 г.).
- На конференции «Functional materials» ICFM-2007 (Крым, 2007 г.);
- Московском Международном симпозиуме по магнетизму (Москва, 2008 г.);

- III Байкальской международной конференции (Иркутск, 2008 г.);
- Международной конференции «Trends in nanomechanics and nanoengineering», (Красноярск, 2009 г.);
- XXI международной конференции «Новые магнитные материалы микроэлектроники», (Москва, 2009 г.).

### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 7 печатных работ, из них в центральных научных журналах - 4.

### **Структура и объем работы**

Диссертация содержит следующие разделы: введение, обзор литературы, описания метода получения и методов исследования, результаты и обсуждение, заключение. Общий объем работы составляет 122 страницы машинописного текста, включая 1 таблицу, 40 рисунков и список цитированной литературы (77 наименований).

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** указана актуальность темы, сформулирована цель и задачи работы. Приведены основные положения, выносимые на защиту. Рассмотрена научная и практическая значимость работы. Приведена аннотация полученных результатов и структура диссертации.

**В первой главе** диссертации проведен обзор теоретических и экспериментальных работ, касающихся частично замещенных марганитов. Очевидно, что раскрыть все аспекты проблем в обзоре ограниченного объема невозможно. Поэтому основное внимание уделено последним теоретическим и экспериментальным работам, посвященным изучению фазового состава, влияния степени замещения и условий синтеза на конечные свойства образцов частично замещенных марганитов.

Вопросы, рассматриваемые в первой главе, выбирались из соображений их близости к экспериментальному и теоретическому материалу, обсуждаемому в оригинальной части работы. Так, основное внимание было уделено вопросам влияния примесей и условий синтеза на магнитные и транспортные свойства марганитов.

**Во второй главе** диссертации содержится описание экспериментальных методик измерения и установок, использованных при исследованиях.

В частности, описание методик дифференциально-термического анализа, который применялся для исследования процессов термического разложения карбоксилатов; рентгенофазового и рентгеноспектрального флуоресцентного анализа, которыми исследовался фазовый и химический составы полученных образцов. Исследования морфологии поверхности проводилось методом атомно-силовой микроскопии. Для изучения магнитных свойств использовался SQUID-магнетометр (в полях до 1 000 эрстед) и вибрационный магнетометр (в полях свыше 1 000 эрстед). Измерение электрического сопротивления полученных образцов проводилось стандартным четырехзондовым методом. Также в качестве экспресс-метода начальной регистрации образцов использовался магнитооптический стенд, сам анализ проводился с использованием меридионального эффекта Керра.

**В третьей главе** дано описание основных положений экстракционно-пиролитического метода как универсального метода получения функциональных оксидных материалов в виде объемных материалов, а также пленок и покрытий. Описываются основные стадии синтеза, а именно, экстракционное извлечение целевых компонентов из водных растворов, смешивание их в необходимом соотношении, подготовка и нанесение на подложку (в случае тонкопленочных образцов), пиролиз, производимый для удаления из объема образца органической фазы, и высокотемпературный отжиг, необходимый для образования конечного продукта и насыщения его кислородом.

Экстракция, как процесс селективного извлечения какого-либо элемента из растворов смеси веществ, имеет следующие достоинства: низкие рабочие температуры; рентабельность извлечения ценных компонентов, возможность разделения изотопов; относительная простота аппаратуры и доступность ее автоматизации.

Ранее экстракционно-пиролитический метод был успешно использован для получения нанокристаллических пленок феррооксидов [1] и ВТСП различных составов, как объемных образцов, так и пленок. С использованием этого метода были получены магнитные пленки с ультрадисперсной структурой, что важно для снижения анизотропии магнитных элементов. Возможности экстракционно–



пиролитического метода простираются на создание сенсорных устройств, солнечных батарей, пьезоэлектрических, пироэлектрических материалов (керамик и пленок) [2].

По результатам данных дифференциально-термического анализа была определена температура пиролиза для данных соединений,  $T_{пир} \sim 775$  К.

Для определения оптимальной температуры фазообразования были синтезированы массивные образцы (керамики) состава  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  и проведены исследования полученных образцов методом рентгенофазового анализа. Исходя из этих данных была определена оптимальная температура отжига, для данных соединений она лежит в пределах 975 – 1 075 К.

Далее, методом пиролитической экстракции были синтезированы тонкопленочные образцы состава  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  и  $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  с различной концентрацией раствора (1.5 ÷ 4 %) на подложке из аморфного кварца.

Следует отметить, что данная степень замещения выбрана не случайно. Для манганита лантана была выбрана степень равная 0.3, поскольку в этой системе он имеет самую высокую температуру магнитного упорядочения (~ 300 – 350 К). Для манганита празеодима была выбрана степень равная 0.3, в связи с высокой чувствительностью данного состава к воздействию внешнего магнитного поля.

Нанесение покрытия осуществлялось методом центрифугирования. После нанесения смачивающей пленки производили подсушивание пленки над нагревателем при температуре 395 – 415 К. Затем пленки помещались в вертикальную печь. После пиролиза при температуре 775 К в течение 5 – 10 минут подложка с пленкой охлаждалась вне печи в течение 2 минут, и далее наносился следующий слой. В процессе пиролиза образовывался аморфный или мелкокристаллический слой. Всего было нанесено от 7 до 15 слоев. Далее проводился отжиг на воздухе при температурах от 1 025 до 1 095 К.

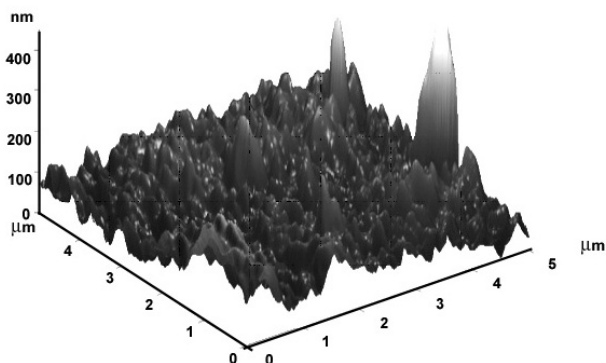
Методами рентгеноструктурного анализа установлено, что пленки, полученные на стадии пиролиза и не подверженные последующему отжигу, имели рентгеноаморфную структуру. Последующий отжиг приводит к образованию поликристаллического перовскита.

*Пленки  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ :*

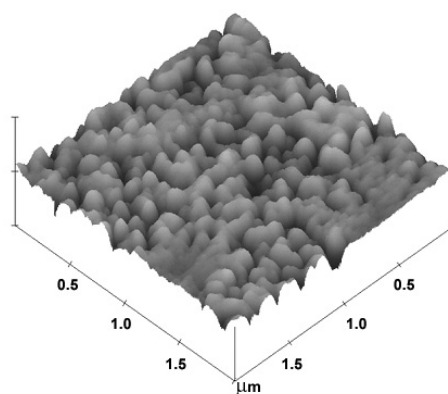
Рентгенофазовый анализ показал, что изготовленные пленки соответствуют композиции  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ .

Исследование поверхности методом атомно-силовой микроскопии показало образование кратерной структуры. Диаметр углублений 180–200 нм. Фотографии показывают также наличие текстуры, при которой ряды мелких зерен диаметром 30 нм чередуются с рядами крупных зерен размером 70 нм.

С целью улучшения морфологии поверхности пленок были проведены эксперименты с использованием растворов разных концентраций. Наиболее хорошие результаты были получены для 2<sup>х</sup> % раствора. В этом случае сами образцы обладают зернистой структурой, причем форма и размеры зерен однородны. Зерна ориентированы перпендикулярно подложке. Увеличение температуры или времени отжига ведет к тому, что зерна начинают увеличиваться в размерах и даже могут, сливаясь, покрывать макроскопические области (см. рис. 1, 2). В этих условиях намагниченность всей пленки будет определяться как индивидуальными магнитными параметрами зерен, так и их распределением по направлениям и размерам. При отжиге происходит насыщение зерен кислородом, что влияет на их магнитные характеристики. По этой причине более качественным пленкам (крупные зерна, их слияние и т.п.) присуще ферромагнитное поведение, а эффекты, характерные для случайной системы, подавляются.



**Рис. 1. Микрофотографии поверхности пленки  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  (2%), температура отжига 1 000 К, время отжига 1 час.**

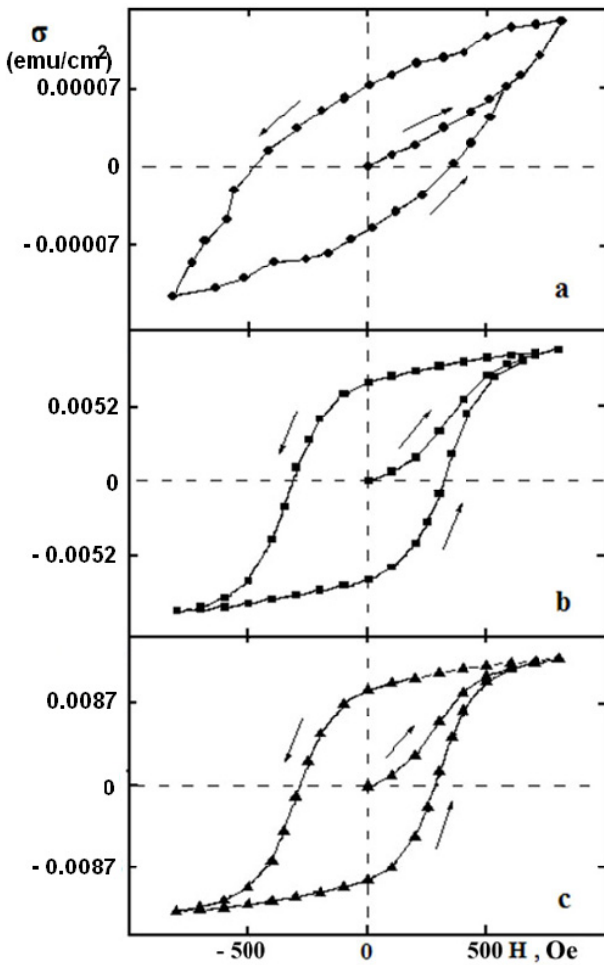


**Рис. 2. Микрофотографии поверхности пленки  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  (2%), температура отжига 1 000 К, время отжига 3 часа.**

Кривая намагничивания, измеренная с помощью вибрационного магнетометра в магнитном поле до 10 кЭ при температуре 4.2 К, показала, что насыщение наступает в магнитном поле  $\sim 2$  кЭ.

Изменение режимов отжига заметно влияет на магнитные свойства. Так, для одинаково полученных пленок F1 и F2 получены следующие результаты. На рис. 3 приведены полевые зависимости двух пленок F1 и F2 состава  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  (концентрация 2%).

Пленка F1 сначала отжигалась при температуре  $T = 875$  К (рис. 3 а), проводились измерения, а затем отжиг повторялся при  $T = 1\,000$  К (рис. 3 б).



**Рис. 3. Полевые зависимости намагниченности пленок**

**$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ :**

- а** – пленка F1 ( $T_{\text{отж}} = 875 \text{ К}$ ),
  - б** – пленка F1 ( $T_{\text{отж}} = 1\ 000 \text{ К}$ ),
  - с** – пленка F2 ( $T_{\text{отж}} = 1\ 000 \text{ К}$ ).
- Температура измерения  $T = 4.2 \text{ К}$ .**

Пленка F2 (рис. 3 с) была изначально отожжена при  $T = 1\ 000 \text{ К}$ . Время отжига при каждой температуре два часа. Видно, что после первичного отжига пленки F1 насыщение в полях  $H < 1 \text{ кЭ}$  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 от параметров для пленки F2 (петля шире, намагниченность насыщения меньше).

Это разница в поведении наблюдалась и в температурных зависимостях  $\sigma(T)$ . Для пленки F1 после

первичного отжига наблюдаются сильные термомагнитные эффекты (рис. 4, кривая 1), и температурная зависимость здесь имеет вид подобный тому, что присуще спиновым стеклам. После повторного отжига ситуация заметно улучшается, но зависимость  $\sigma(T)$  все еще имеет «касп» (рис. 4, кривая 2), хотя и менее выраженный. В случае пленки F2 термомагнитный эффект выражен гораздо слабее и, как видно из рис. 4 (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.

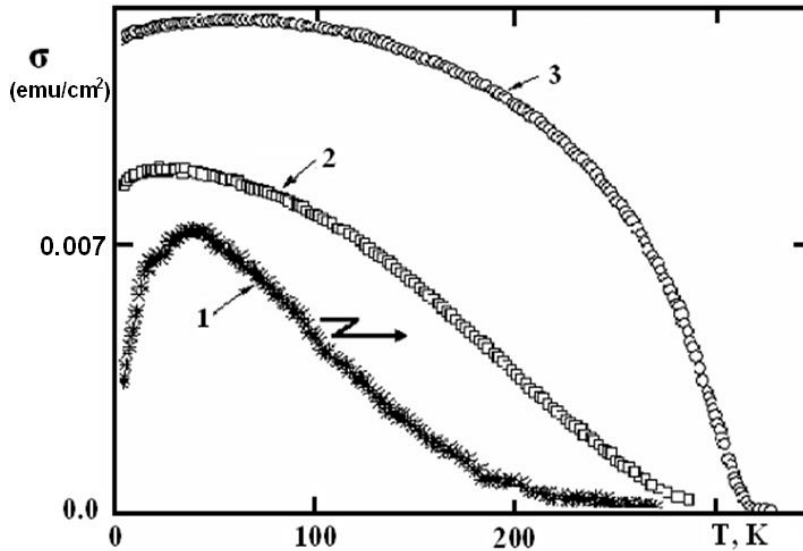


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности: 1 – пленка F1, температура отжига 875 К, 2 – пленка F1, температура отжига 1 000 К, 3 – пленка F2, температура отжига 1 000 К. Поле измерения  $H = 800$  Э.

При малых размерах кристаллитов мы имеем ансамбль слабовзаимодействующих между собой гранул. В этом случае магнитные свойства пленки определяются главным образом индивидуальными свойствами гранул, а, как известно [3], при уменьшении размеров частиц температура Кюри и намагниченность насыщения уменьшаются. Это обстоятельство и объясняет малую величину намагниченности, форму петли гистерезиса и свойства, подобные спин-стекольным (рис. 3 а и рис. 4, кривая 1). Повторный отжиг этой пленки приводит к увеличению размеров гранул и, по-видимому, 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 [4].

Использование состава с более высокими концентрациями, например 4 %, ведет к ухудшению магнитных параметров вне зависимости от режимов отжига, сохраняется поведение подобное спин-стекольному.

*Пленки  $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ :*

Получение пленок с магнитными ионами Pr дало следующие результаты.

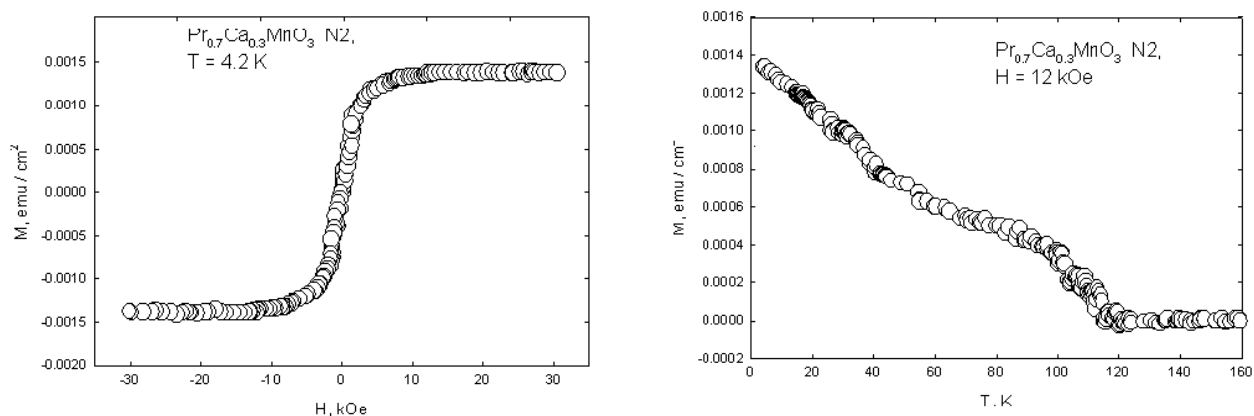
Рентгенофазовый анализ показал, что изготовленные пленки соответствуют композиции  $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ .

Изменение морфологии пленок манганита празеодима при увеличении температуры и времени отжига аналогично пленкам манганита лантана. То есть, так же происходит рост зерен (при повышении температуры отжига от 1 000 до 1 070 К средний размер зерна увеличивается с 70 до 100 нм) и выравнивание поверхности покрытия.

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 К и 50 К для пленок отожженных при 1 000 К и 1 070 К соответственно, исчезающий при охлаждении в магнитном поле 500 Э. Температурная зависимость имеет вид подобный тому, что присуще спиновым стеклам и наблюдалась ранее в пленках манганита  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ .

Для пленок системы Pr-Ca-Mn-O, обнаружено, что даже лучшие из полученных пленок являются двухфазными в магнитном отношении (см. рис. 5).

Кривая температурной зависимости намагниченности насыщения пленки № 2 скорее всего является суперпозицией соответствующих кривых с температурой Кюри ~ 60 К и 120 К. Последнее может быть свидетельством того, что при температуре отжига 1 070 К образуется магнитная фаза с более высокой температурой Кюри.



**Рис. 5. Кривые намагничивания при температуре 4.2 К и температурные зависимости магнитного момента насыщения пленок  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , полученных при температурах синтеза 1 000 и 1 070 К.**

Существование двух ферромагнитных фаз с различными температурами Кюри трудно объяснить, поскольку по данным рентгенофазового анализа пленки манганита  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  являются однофазными. Известно, что манганит этого состава имеет температуру Кюри ферромагнитной фазы 120 К. В связи с этим можно предположить, что ферромагнитная фаза с температурой Кюри 60 К не принадлежит фазе этого состава. Причиной образования низкотемпературной фазы может быть химическая неоднородность из-за кислородной нестехиометрии в пленках, полученных при температуре синтеза 1 070 К. Для получения магнитной фазы с температурой Кюри 120 К, скорее всего, потребуются более высокие температуры отжига.

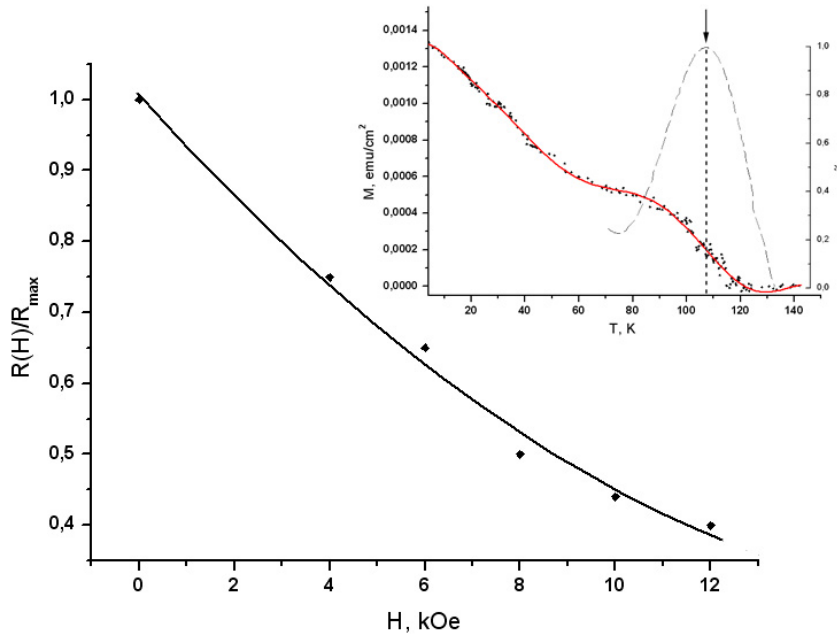
Для редкоземельных манганитов, в отличие от La-Sr-Mn-O системы, еще остается ряд нерешенных технологических проблем.

#### *Электрические свойства*

При измерении электросопротивления при комнатной температуре и при температуре жидкого азота (77 К) установлено, что все пленки состава  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  имеют высокое сопротивление ( $\square$  30 Ом·см) и согласно [5] попадают в область существования диэлектрической фазы.

Однако для пленок состава  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , измерения удельного электросопротивления проведенные при комнатной температуре, показали, что его значения также попадают область существования диэлектрической фазы и составляют 1 – 2 Ом·см. Это соответствует литературным данным для манганита

исследуемого состава  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ . Тем не менее, вблизи температуры перехода в парамагнитное состояние (115 – 120 К) обнаружен магниторезистивный эффект порядка 250 % (измерения проведены четырехзондовым методом) (см. рис. 6).



**Рис. 6. Кривая зависимости относительного сопротивления от величины внешнего магнитного поля при температуре ~115 – 120 К.**

**Вставка: температурная зависимость магнитного момента пленки  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , и магнитная восприимчивость этой пленки в данной области.**

Одной из причин столь высокого электросопротивления может быть присутствие ионов марганца валентности, отличной от 3 и 4 ( $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ ), или же, что более вероятно, это связано с самой структурой пленки. Размер зерен имеет порядок десятков нанометров, это приводит к увеличению доли поверхности. Также на границах, образуется диэлектрическая фаза (дефицит кислорода). Все это в совокупности и приводит к столь высокому электросопротивлению.

**В заключении** диссертации сформулированы основные выводы работы.

1. Впервые экстракционно-пиролитическим методом получены пленки манганитов. Этот метод, ранее применявшийся для получения феррооксидов, был существенно модифицирован для получения сложных трехкомпонентных оксидных соединений. В результате получены наноразмерные манганиты. Экстракционно-пиролитическим методом синтезированы массивные (керамические, путем



прессования из порошков) и тонкопленочные образцы манганитов состава  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  и  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . Изначально характерный размер зерен полученных материалов имеет порядка 10 – 15 нм, дальнейшая термообработка ведет к увеличению размеров зерен, в зависимости от условий термообработки.

2. Методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа установлено, что химический состав пленок соответствует химическим формулам  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  и  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ . Пленки, полученные на стадии пиролиза, и не подверженные последующему отжигу, имели рентгеноаморфную структуру. Последующий изотермический отжиг на воздухе при температурах 975 – 1 070 К приводит к образованию поликристаллической структуры пленок.

3. Установлено, что условия температурного отжига (температура и время отжига) и концентрация раствора влияют на морфологию поверхности и магнитные свойства полученных пленок. Так для пленок  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  установлено, что оптимальной концентрацией раствора является 2 %. В этом случае, подбирая температуру отжига (оптимальная 1 000 К) удается получать пленки по магнитным параметрам соответствующие монокристаллам манганитов. Отклонения в режимах отжига или увеличение концентрации раствора ведет к поведению намагниченности, подобному спин-стекольной. Для пленок  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , приготовленных из 2<sup>х</sup> - процентного раствора, отожженных при 1 000 К кривые намагничивания изначально имеют вид характерный для ферромагнетиков, а «спин-стекольность» проявляется при температурах отжига  $\leq 870$  К. В результате получены пленки по своим параметрам идентичные монокристаллам манганитов.

4. Для пленок  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , полученных в разных технологических режимах ( $T_{\text{отж}} = 970 - 1\ 070$  К, концентрация 1.5 ÷ 4.5 %) магнитные свойства отличаются от свойств классических манганитов. Так кривые намагничивания при температуре 4.2 К и температурные зависимости намагниченности насыщения пленок  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , полученных при температурах синтеза  $T \leq 1070$  К, имеет вид характерный для смеси двух ферромагнитных фаз. Магнитно-однофазное состояние, типичное для монокристаллов (температура перехода  $\sim 120$  К), не достигается при температурах синтеза характерных для пленок манганитов. Эта особенность связывается с сильным влиянием нестехиометрии по кислороду, и, возможно, с измененным химическим состоянием ионов Pr, обладающих высокой реакционной способностью.

5. Проведены исследования электрических свойств полученных тонкопленочных образцов состава  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  и  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ . Исходные пленки обоих составов являются высокоомными, но последующий длительный отжиг уменьшает сопротивление. Для пленок  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  после дополнительного отжига в области перехода в парамагнитное состояние магниторезистивный эффект имеет величину порядка 250 %. Высокомное состояние объясняется наличием межгранулярных диэлектрических границ вследствие недостатка кислорода.

### **Основные результаты диссертации опубликованы в работах:**

1. Патрин Г.С., Полякова К.П., Патрушева Т.Н., Великанов Д.А., Балаев Д.А., Патрин К.Г., Клабуков А.А.. *Пленки манганита  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , полученные экстракционно-пиролитическим методом*// Сборник трудов. 10<sup>ый</sup> Международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов». (ODPO-10). Ростов-на Дону, п. Лоо. Россия. -2007. -Т. 3. -С. 23-24.
2. Патрин Г.С., Полякова К.П., Патрушева Т.Н., Великанов Д.А., Балаев Д.А., Патрин К.Г., Клабуков А.А.. *Пленки манганита  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , полученные экстракционно-пиролитическим методом*// Изв. РАН, сер. Физ.. -2008. -Т. 72, № 8. С. 1221-1223.
3. Патрин Г.С., Полякова К.П., Патрушева Т.Н., Великанов Д.А., Балаев Д.А., Патрин К.Г., Клабуков А.А., Волков Н.В. *Зависимость магнитных свойств поликристаллических пленок манганитов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  и  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  от температуры синтеза*// Труды 11<sup>го</sup> Международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов». Ростов-на-Дону, п. Лоо. Россия, -2008. -Т. 2. -С. 55-57.
4. Patrin G.S., Polyakova K.P., Patrusheva T.N., Velikanov D.A., Volkov N.V., Balaev D.A., Patrin K.G., Klabukov A.A.. *Synthesis and magnetic properties of manganite  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  films*// Solid State Phenomena, -2009, -vol.152-153, -С. 100-103.
5. Патрин Г.С., Полякова К.П., Патрушева Т.Н., Великанов Д.А., Балаев Д.А., Клабуков А.А., Патрин К.Г., Волков Н.В. *Зависимость магнитных свойств поликристаллических пленок  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  от условий синтеза*// Сборник трудов XXI Международной конференции «Новое в магнетизме и магнитных материалах». Россия. Москва. -2009. -С.119-121.
6. Patrin G.S., Polyakova K.P., Patrusheva T.N., Velikanov D.A., Volkov N.V., Balaev D.A., Patrin K.G., Klabukov A.A.. *Synthesis and magnetic properties of polycrystalline  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  manganite films*// Journal of Siberian Federal University. Mathematics & Physics, -2010. 3(1). -С. 104-110.

7. Клабуков А.А., Патрин Г.С., Патрушева Т.Н., Полякова К.П., Великанов Д.А., Патрушев В.В.. *Наноструктурированные тонкие пленки манганита  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ , полученные экстракционно-пиролитическим методом*// Радиотехника и электроника, - 2010. -Т. 55, -№ 3. -С. 379–384.

### Цитированная литература

1. Патрушева Т.Н., Полякова К.П., Холькин А.И., Середкин В.И.// Известия вузов. Электроника. -2002. -№2. -С. 17.
2. Патрушева Т.Н., Холькин А.И.. *Функциональные материалы, полученные экстракционно-пиролитическим методом*// Учебное пособие. -2005.
3. de Andres A., Rubio J., Castro G., Taboada S.. «Structural and magnetic properties of ultrathin epitaxial  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  manganite films: Strain versus finite size effects» // Appl. Phys. Lett.. -2003. -V. 83. -P. 713.
4. Jimenes M., Martinez J.L., Herrero E., Alonso J., et. al.. «Structural and magnetoresistance study of  $La_xMn_yO_{3\pm z}$ » // Physics B. -1997. V. 234–236. -P. 708-709.
5. Dagotto E., Hotta T., Moreo A.. «Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation»// Phys. Reports. -2001. -V. 344, -№ 1–3. -P. 1-153.

Подписано в печать 13.04.2011

Формат 60×84/16. Усл. печ. л. Тираж 70. Заказ № 27

Отпечатано в типографии Института физики СО РАН  
660036, Красноярск, Академгородок 50, стр. 38, ИФ СО РАН