

SUMMARY. By means of differential thermal analysis, polithermal polarization microscopy, infrared and electron spectroscopy, roentgen phase analysis methods thermal behavior, structure and optical properties of transition metals isovalerates  $(\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{COO})_2\text{M}$  (where  $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) have been researched. It has been ascertained that transition metal isovalerates are potentially mesogen compounds and can be perspective for developing liquid crystal compositions and mesomorphic glasses.

1. Mirnaya T.A., Volkov S.V. // Green Industrial Applications of Ionic Liquids. NATO Science. Ser. II (Mathematics, Physics and Chemistry) / Eds. R.D. Rogers et al. -Dordrecht; Boston; London: Kluwer Academ. Publ., 2002. -P. 439—456.
2. Klimusheva G., Bugaychuk S., Garbovskiy Yu. et al. // Optics Letters. -2006. -31. -P. 235—237.

3. Мирная Т.А., Судовцова Л.С., Яремчук Г.Г. и др. // Журн. неорган. химии. -2004. -49, № 9. -С. 1557—1561.
4. Duffy J.A., Ingram M. D. // J. Chem. Soc. A. -1969. -№ 16. -P. 2398—2402.
5. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
6. Вдовина Л.М., Коблова О.Е., Кохно Т.А. // Изв. вузов СССР. Химия и хим. технол. -1977. -20, № 1. -С. 11—15.
7. Groombridge C.J., Harris R.K., Packer K.J. et al. // J. Solid State Chem. -1985. -59. -P. 306—316.
8. Мирная Т.А., Полищук А.П., Молочаева В.И., Толочко А.С. // Кристаллография. -1991. -36, № 2. -С. 377—383.
9. Marques E.F., Burrows H.D., da Graca Miguel M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. -1998. -94. -P. 1729—1735.

Институт общей и неорганической химии  
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 14.05.2008

УДК 548.736.64

С.О. Солопан, О.І. В'юнов, А.Г. Білоус

## СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОШАРОВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ $\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x\text{TiO}_3$ ТА $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$

Одержано багатошарові композиційні структури на основі плівок феромагнітного матеріалу  $\text{La}_{0,775}\text{Sr}_{0,225}\text{MnO}_3$ , нанесених на сегнетоелектричні підкладки  $\text{Ba}_{0,996}\text{Y}_{0,004}\text{TiO}_3$ . Показано вплив різних методів нанесення плівок на їх електрофізичні властивості. Проведено структурні та електрофізичні дослідження одержаних двошарових структур та показано можливість керування магніторезистивними властивостями феромагнітної плівки за рахунок властивостей підкладки.

Останнім часом увагу дослідників привертають сегнетомагнітні матеріали (матеріали, в яких сегнетоелектричні та магнітні властивості проявляються одночасно: електричним полем можна керувати магнітними властивостями, а магнітним полем можна керувати електричними властивостями) [1—3]. Великий інтерес до цього класу матеріалів викликаний можливістю їх широкого практичного застосування в різних галузях науки та техніки [4, 5].

Відомо, що взаємодія сегнетоелектричної та феромагнітної фаз у композиційних сегнетомагнітних структурах може відбуватися кількома шляхами: за рахунок лінійного магнітоелектричного ефекту (індукована магнітним полем електрична поляризація та індукована електричним полем на-

магніченість); ефекту взаємного магнітоелектричного контролю (переключення спонтанної поляризації магнітним полем та спонтанної намагніченості електричним полем) та ефекту магнітоємкості (зміна діелектричної сталої під дією магнітного поля) [6]. Представляє інтерес створення та дослідження нових можливостей взаємодії між сегнетоелектричною та феромагнітною фазами в багатошарових композиційних (плівкових) системах.

Тому метою даної роботи було створення композиційних структур на основі феромагнітних плівок  $\text{La}_{0,775}\text{Sr}_{0,225}\text{MnO}_3$ , нанесених на сегнетоелектричні підкладки легovanого титанату барію з ефектом позитивного температурного коефіцієнту опору (ПТКО)  $(\text{Ba}_{1-y}\text{Y}_y\text{TiO}_3)$ , та дослідження їх кри-

© С.О. Солопан, О.І. В'юнов, А.Г. Білоус, 2009

талографічних і магніторезистивних властивостей.

Плівки  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$  одержували різними методами — трафаретним друком та магнетронним напиленням. Попередньо за допомогою золь-гель методу синтезували нанорозмірний порошок даного складу, який застосовували і для нанесення плівок трафаретним методом, і для спікання мішеней, що використовувались при напиленні плівок магнетронним методом [7].

Для отримання плівок методом трафаретного друку [8] гомогенний колоїдний розчин нанорозмірного порошку в етиленгліколі наносили на підложки та проводили їх термообробку при 800 °С впродовж 2 год. При застосуванні методу магнетронного напилення в якості мішені використовували попередньо спечені керамічні мішені, плівки напиляли з використанням установки ВУП-5М [9]. Після напилення проводили термообробку плівок при 800 °С впродовж 2 год.

В якості підкладок для нанесення плівок манганіту застосовували кераміку  $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$ , що має позитивний температурний коефіцієнт опору [10], а для порівняння використовували підложки на основі  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (ВК-100-1, Кінешма, Росія).

Рентгенівські дослідження всіх систем проводили на дифрактометрі ДРОН-4-07 ( $\text{CuK}\alpha$ -випромінення) в інтервалі  $2\theta = 10\text{--}150^\circ$ . Структурні параметри уточнювали методом повнопрофільного аналізу Рітвельда. Товщину плівки визначали за допомогою скануючого електронного мікроскопу Superprobe 733 (JEOL, Японія). Електричний опір плівок вимірювали чотиризондовим

Т а б л и ц я 1

Структурні параметри порошку  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$  для нанесення плівок та об'ємних матеріалів підкладок

Зразок	Пр.гр.	Z	a	c	V, Å <sup>3</sup>	G [hkl]
			Å			
$\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$	$R\bar{3}c$	6	5.502(4)	13.349(6)	350.0 (4)	0
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$R\bar{3}c$	6	4.754(1)	12.982(1)	254.1 (1)	1.61 [001]
$\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$	$P4mm$	1	3.9969(2)	4.0341(3)	64.448(8)	1.17 [110]

методом в інтервалі температур 77—350 К, магнітоопір (MR) — в магнітних полях до 1200 кА/м і вираховували за формулою  $MR = (R_0 - R_H)/R_0 \cdot 100\%$ , де  $R_0$  — електричний опір в нульовому магнітному полі;  $R_H$  — електричний опір в магнітному полі з напруженістю  $H$ . Срібні контакти, що використовувались для проведення вимірювань, наносили методом магнетронного напилення.

За результатами рентгенофазового аналізу, приведеними в табл. 1, порошок  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ , отриманий золь-гель методом, що використовувався для нанесення плівок, характеризується ромбодричною структурою перовскіту із просторовою групою  $R\bar{3}c$ . В свою чергу, матеріали, що використовувались в якості підкладок, на які наносили плівки манганіту, мали структуру тетрагонального перовскіту із просторовою групою  $P4mm$  ( $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$ ) і ромбодричну структуру із просторовою групою  $R\bar{3}c$  ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Під час проведення розрахунків використовували метод Рітвельда. Для одержання коректних даних при розрахунку параметрів плівок проводили одночасно уточнення параметрів структури плівки і підкладки. Як видно із представлених даних

Т а б л и ц я 2

Структурні параметри плівок  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ , отриманих методами трафаретного друку та магнетронного напилення з використанням різних підкладок

Метод приготування	Склад підкладки	a	c	V, Å <sup>3</sup>	G [hkl]
		Å			
Трафаретний друк	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	5.5223(6)	13.3720(1)	353.16(7)	0.15 [001]
	$\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$	5.5195(1)	13.3654(4)	352.63(1)	0.14 [110]
Магнетронне напилення	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	5.529(7)	13.37(1)	354.0(7)	1.4 [001]
	$\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$	5.5131(1)	13.3877(3)	352.40(1)	0.08 [110]

табл. 2, кристалографічні параметри підкладки впливають і на переважну орієнтацію півки, і на її кристалографічні параметри. Зміна кристалографічних параметрів підкладки приводить до зміни кристалографічних параметрів півки. Це можна пояснити кристалізацією півки у напрямку орієнтації площини підкладки.

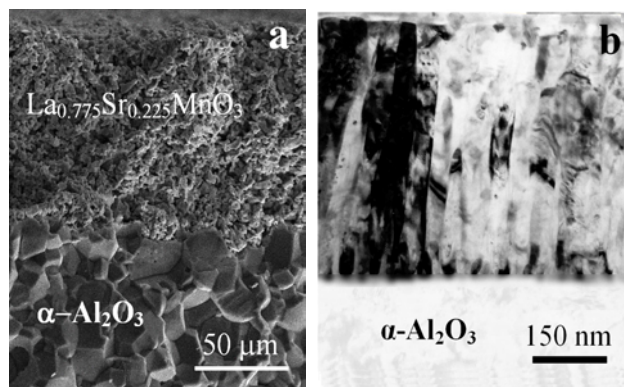


Рис. 1. Електронні мікрофотографії півки  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ , нанесеної на підкладку  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  методами трафаретного друку (а) та магнетронного напилення (б).

Для визначення мікроструктури і товщини отриманих півки були проведені електронно-мікроскопічні дослідження (рис. 1). Результати досліджень показали, що полікристалічні півки, нанесені методом трафаретного друку (рис. 1, а), мали зернисту пористу структуру, а їхня товщина становила близько 100 мкм. У той же час півки, нанесені методом магнетронного напилення, мали форму стовпців із шириною порядку 50 нм, а товщина півки становила порядку 500 нм (рис. 1, б).

На рис. 2 показані температурні залежності магнітоопору для зразків  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$  у полікристалічному і півковому виді, отриманих різними методами.

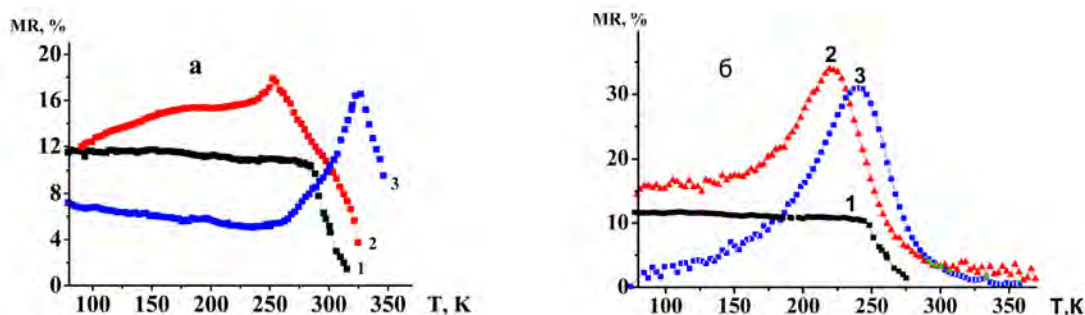


Рис. 2. Температурна залежність магніторезистивності об'ємних зразків  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$  (1) та півки, нанесених на підкладки  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (2),  $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$  (3) методами трафаретного друку (а) та магнетронного напилення (б).

них різними методами.

Як відомо з літературних джерел [11, 12], магнітоопір монокристалічних та півкових зразків манганітів має характерний максимум поблизу температури переходу “металевий феромагнетик—діелектричний парамагнетик” (температури Кюрі  $T_C$ ), що зменшується при відхиленні від температури  $T_C$ . В свою чергу для полікристалічних зразків у низькотемпературній області ( $T < T_C$ ) з'являється додатковий внесок у  $MR$ , що монотонно зростає зі зниженням температури. Появу додаткового внеску зв'язують зі спін-залежним розсіюванням носіїв заряду в міжзеренній області або зі спін-поляризованим тунелюванням через міжзеренні границі [13]. Як видно з рис. 2, у керамічному зразку  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ , а також у півках, нанесених на підкладки з легованого титанату барію, отриманих різними методами, добре видно обидва внески (криві 1, 3).

Залежність  $MR(T)$  для півки на підкладці з  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  має вигляд, характерний для зразків із сильно розширеним фазовим переходом, що спостерігається в сильно неоднорідних або напружених манганітах [14]. Подібна залежність існує для всіх півки  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ , одержаних різними методами на підкладці з  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Температури фазових переходів для півки на підкладці з  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  і легованого титанату барію різні, що, очевидно, пов'язано з розходженням у просторовій орієнтації кристалографічних площин півки відносно підкладки [15].

Дослідженнями встановлено також вплив ПТКО-ефекту підкладки  $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$  на властивості магнітної півки. На рис. 3 наведено приклад одержаної композиційної структури, що використовувалась для електрофізичних досліджень, з результатів яких випливає, що при відсутності напруги і при подачі напруги між елек-

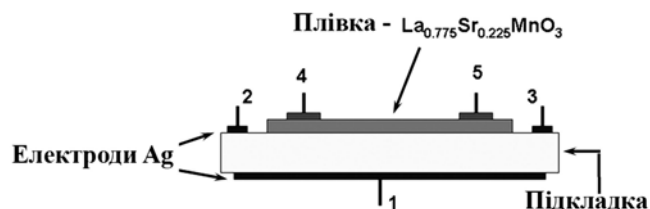


Рис. 3. Композиційна структура на основі плівки  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ , нанесеної на підкладку різного складу. 1–5 — електроди для електрофізичних вимірювань.

тромами 2 і 3 спостерігається різка зміна нахилу кривої  $R(T)$  поблизу фазового переходу (рис. 4, криві 2, 3). При подачі напруги між електродами 1 і 2 (крива 1) відбувається зсув фазового переходу, а також зниження опору плівки.

Дані закономірності можна пояснити чутливістю легованого титанату барію, у якому проявляється ПТКО-ефект, до зовнішнього електричного поля і магнітоелектричним зв'язком між шарами.

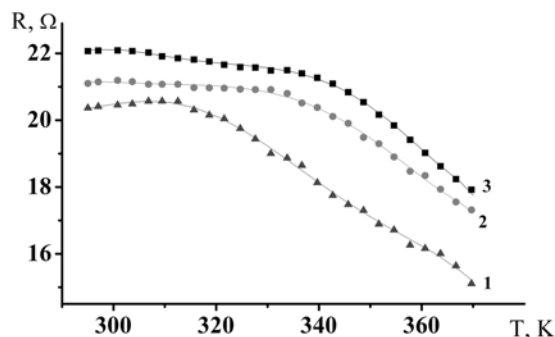


Рис. 4. Залежність опору плівки  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ , нанесеної на підкладку  $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$ , від температури при накладанні зовнішнього електричного поля  $U = 30$  В між електродами 1 і 2 (1); 2 і 3 (2) та без зовнішнього електричного поля (3).

Таким чином, нами показана можливість одержання двошарових структур на основі ферромагнітних плівок  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ , нанесених на сегнетоелектричні підкладки  $\text{Ba}_{1-y}\text{Y}_y\text{TiO}_3$ . Досліджено структурні властивості композиційних структур та визначено вплив параметрів елементарної комірки підкладки на параметри плівки. Показано можливість впливу на магніторезистивні властивості плівки за рахунок ПТКО-ефекту сегнетоелектричної підкладки в композиційних структурах.

**РЕЗЮМЕ.** Получены многослойные композиционные структуры на основе пленок ферромагнитного материала  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ , нанесенных на сегнетоэлектрические подложки  $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$ . Показано влияние различных методов нанесения пленок на их электрофизические свойства. Проведены структурные и электрофизические исследования полученных двухслойных структур, показана возможность управления магниторезистивными свойствами ферромагнитной пленки за счет свойств подложки.

**SUMMARY.** Multilayered composite structures based on ferromagnetic films  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$  deposited on ferroelectric  $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$  substrate, have been prepared. The effect of method of film deposition on their electrophysical properties has been shown. Structure and electrophysical properties of two-layered structures has been investigated, and the possibility to control the magnetoresistivity of the ferromagnetic film by properties of substrate has been shown.

1. Ramesh R., Nicola A. // Nature Materials. -2007. -6. -P. 21—29.
2. Schmid H. Multi-ferroic magnetoelectrics. Ferroelectrics. -1994. -162. -P. 665—685.
3. Eerenstein W., Mathur N.D., Scott J.F. // Nature. -442, I.7104. -P. 759—765.
4. Hans Schmid Introduction to the proceed of the 2nd int. conf. on magnetoelectric interaction phenomena in crystals, MEIPIC-2 // Ferroelectrics. -Vol. 161, November 1994. -P. 1—28.
5. Manfred Fiebig Revival of the magnetoelectric effect // J. Phys. D: Appl. Phys. -2005. -38. -R123—R152.
6. Ce-Wen Nan, Bichurin M.I., Shuxiang Dong et al. // J. Appl. Phys. -2008. -103, 031101.
7. Belous A.G., V'yunov O.I., Pashkova E.V. et al. // Inorganic Materials. -2003. -39, № 2. -C. 212—222.
8. Dutronc P., Carbonne B., M'eni F., Lucat C. // Sens. Actuators B. -1992. -6. -P. 279—284.
9. Tovstolytkin A.I., Pogorily A.N., Matviyenko A.I. et al. // J. Appl. Phys. -2005. -98, 043902.
10. Belous A.G., V'yunov O.I., Kovalenko L.L. // Ferroelectrics. -2001. -254, № 1–4. -P. 91—99.
11. Li X.W., Gupta A., Xiao G., Gong G.Q. // Appl. Phys. Lett. -1997. -71, № 8. -P. 1124.
12. Ghosh K., Ogale S.B., Ramesh R. et al. // Phys. Rev. B. -2000. -59, № 1. -P. 533—537.
13. Dorr K. // J. Phys. D: Appl. Phys. -2006. -39. -P. 125—150.
14. Dorr K. // Ibid. -2006. -39. -P. 125—150.
15. Nath T. K., Rao R.A., Lavric D., Eom C.B. // Appl. Phys. Lett. V. -1999. -74, № 11. -P. 1615—1617.