

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

ЗОЛЬ–ГЕЛЬ СИНТЕЗ ПЛІВОК СИСТЕМИ  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$  ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ

Показано можливість золь–гель синтезу плівок твердого розчину  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$  з використанням нейонногенної поверхнево-активної речовини та вивчено їх електрофізичні властивості. Встановлено, що одержані плівки характеризуються високими значеннями електрофізичних характеристик, зокрема величиною магніторезистивного ефекту  $MR \geq 8\%$ .

*ВСТУП.* Заміщені манганіти лантану  $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{Ln} - \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$ ;  $\text{M} - \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ ) вже декілька десятиліть привертають увагу дослідників. Інтерес до цих матеріалів перш за все викликаний наявністю в них ефекту колосального магнітоопору [1–3]. Завдяки даному ефекту ці матеріали свого часу розглядалися як перспективні для розробки нового покоління магнітних сенсорів та пристроїв магнітного запису [4, 5]. В останні роки вони також знаходять широке застосування у медицині, при гіпертермії пухлин [6], в електроніці при створенні матеріалів з від'ємним показником заломлення [7, 8], сегнетомагнітних матеріалів [9, 10] та в інших галузях [11]. Ефект колосального магнітоопору в манганітах обумовлений існуванням в них просторово неоднорідного магнітного упорядкування, яке приводить до перколяційного переходу метал–напівпровідник, що підтверджується даними електричних та магнітних досліджень [12].

Електричні та магнітні властивості заміщених манганітів на основі  $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{Ln} - \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$ ;  $\text{M} - \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ ) досить чутливі як до кількості та типу легуючого елементу, так і до особливостей технології їх приготування [13, 14]. Незважаючи на ряд недоліків (відносно висока температура синтезу, неможливість забезпечення хімічної однофазності на молекулярному рівні) метод твердофазних реакцій часто використовується при одержанні об'ємних зразків. Пояснюється це, зокрема, тим, що він дозволяє витримувати стехіометричне співвідношення компонентів у зразках. Також застосовують хімічний метод осадження з розчинів, перевагами якого є високий ступінь гомогенності матеріалів та можливість одержувати частки з розмірами зерен порядку десятків нанометрів. Значний інтерес викликає синтез манганітів лантану золь–гель методом [15]. Зумовлено це тим, що він дозволяє одержувати не тільки наночастки, але й плівки, а також забезпечує високий

ступінь гомогенності. При цьому процеси одержання зразків відбуваються при відносно низьких температурах.

Тому метою роботи було дослідження особливостей золь–гель методу синтезу плівок складу  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$  та вивчення їх структурних і електрофізичних властивостей.

*ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.* Плівки одержували золь–гель методом з використанням колоїдних гелів. Для дотримання стехіометрії при синтезі плівок даних систем нами було запропоновано використовувати синтезовані нанорозмірні частки, які отримували за методикою, описаною в роботі [16]. Потім наночастки розчиняли при нагріванні в розбавленому 25 %-му розчині азотної кислоти з додаванням лимонної кислоти як комплексоутворювача. До розчину додавали 50 %-й надлишок лимонної кислоти та етиленгліколю в перерахунку на кількість молей розчиненої сполуки. Розчин витримували від 2 до 4 год при температурі 80 °С, охолоджували та додавали до нього поверхнево-активну речовину Triton X100 у кількості, необхідній для одержання 10 %-го розчину, та гомогенізували розчин впродовж 1 год.

Отриманий розчин наносили на підкладку за допомогою приладу Spin coater SCI-20 у декілька шарів, з проміжною сушкою кожного шару при 120 °С. Синтезовані плівки піддавали термообробці при різних температурах (200–1000 °С) на повітрі протягом 1 год.

Фазовий склад, параметри кристалічної ґратки й фактори переважної орієнтації зерен плівок та підкладок визначали методом рентгенівської дифракції на дифрактометрі ДРОН-4 ( $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання). Мікроструктуру поверхні плівок вивчали за допомогою електронного скануючого мікроскопу Superprobe 733 (JEOL, Японія). Електроопір плівок вимірювали чотиризондовим методом в інтервалі температур від –194 до 100 °С. Срібні

контакти наносили методом магнетронного напылення. Магнітоопір вимірювали в магнітних полях до 1200 кА/м та розраховували, використовуючи співвідношення  $MR = (\rho_H - \rho_0)/\rho_H \cdot 100\%$ , де  $\rho_0$  — опір у нульовому магнітному полі,  $\rho_H$  — у магнітному полі напруженістю  $H$ .

Відомо, що поверхня підкладок ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), які застосовували для нанесення плівок, має гідрофобну природу, яка створюється під час обробки підкладок у кислотному розчині. Потрібно також зазначити, що, згідно з літературними даними, отримані полімерні гелі мають високу величину кута змочування, що приводить до збільшення поверхневого натягу розчинів [17] та згортання розчину гелю і, як наслідок, запобігає його рівномірному розподіленню. Для вирішення цих проблем було запропоновано використовувати поверхнево-активну речовину, яка, з одного боку, дозволить зменшити кут змочування розчинів і, відповідно, зменшити поверхневий натяг розчинів, а, з іншого боку, підвищить взаємодію розчину з підкладкою за рахунок гідрофобної взаємодії ПАР та підкладки. Крім того, використання ПАР дозволить зв'язати органічні молекули за рахунок асоціації [18].

**ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** Було встановлено, що під час одержання плівок відбувалось утворення полімерного комплексу, який взаємодіє з міцелярним розчином, та асоціації органічного субстрату з міцелями, що узгоджується з літературними даними [19].

Товщина плівок не пропорційно залежить від кількості шарів нанесеного гелю, що пов'язано зі швидкістю нанесення та в'язкістю гелю [20]. Тому нами були проведені додаткові дослідження, які показали, що ефективним є нанесення 3 шарів при швидкості 3600 об/хв. Як показали електронно-мікроскопічні дослідження, плівки  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$  були однорідними і мали товщину 250–500 нм, у залежності від кількості нанесених шарів (рис. 1).

Проведено рентгенівські дослідження плівок методом ковзаючого відбиття (без віднімання вкладу підкладки) при різних температурах термообробки (рис. 2). Встановлено, що кристалічна плівка починає утворюватись після термообробки вже при 600 °С, однак на рентгенограмі спостерігається велика кількість піків підкладки, що зникають при підвищенні температури термообробки. Цей факт можна пояснити слабкою кристалічністю плівок після термообробки при 600 °С, що приводить до більш глибокого проникнення рент-

генівських променів. Підвищення температури термообробки викликає кристалізацію плівки, про що може свідчити збільшення інтенсивності піків на рентгенограмі.

Детальний рентгеноструктурний аналіз дозволить розрахувати параметри елементарної комірки плівки. Було показано, що одержана плівка характеризується ромбоєдричною структурою та має часткову переважну просторову орієнтацію в напрямку [001], яка приводить до посилення рефлексів від кристалографічної площини (104) і близьких до неї.

У таблиці наведені кристалографічні параметри плівки, які були обчислені за методом Рітвельда. Складність розрахунку полягала у великій кількості інтенсивних піків підкладки на рентгенограмі, тому для одержання коректних даних одночасно проводили уточнення параметрів підклад-

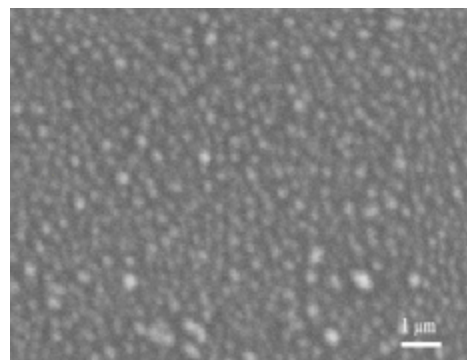


Рис. 1. Мікрофотографія поверхні плівки  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$  на підкладці  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , отриманої золь-гель методом з використанням ПАР.

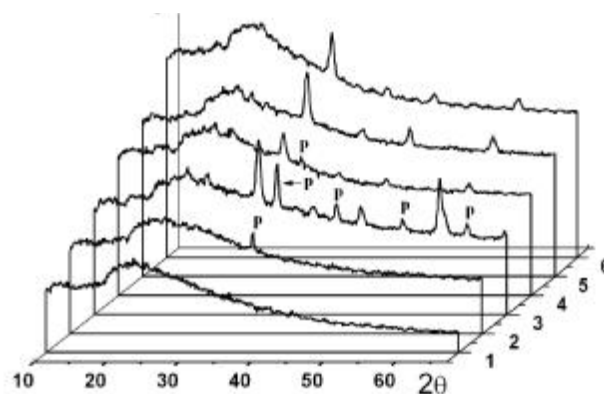


Рис. 2. Рентгенограми плівок  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ , одержаних золь-гель методом з використанням ПАР на підкладці  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , при різних температурах термообробки: 1 — 200; 2 — 500; 3 — 600; 4 — 700; 5 — 900; 6 — 1100 °С; p — піки підкладки.

**Параметри елементарної комірки\* об'ємного зразка та плівки  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ , нанесеної золь-гель методом**

Склад	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	<i>G</i> [ <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> ]
	Å			
Підкладка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	4.754(1)	12.982(1)	254.1 (1)	1.61 [001]
Об'ємний зразок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$	5.502(4)	13.349(6)	350.05(4)	0
Плівка $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$	5.523(1)	13.371(3)	353.26(1)	0.83 [001]

\* *Z* = 6 (кількість формульних одиниць в елементарній комірниці), пр.гр.  $R\bar{3}c$ .

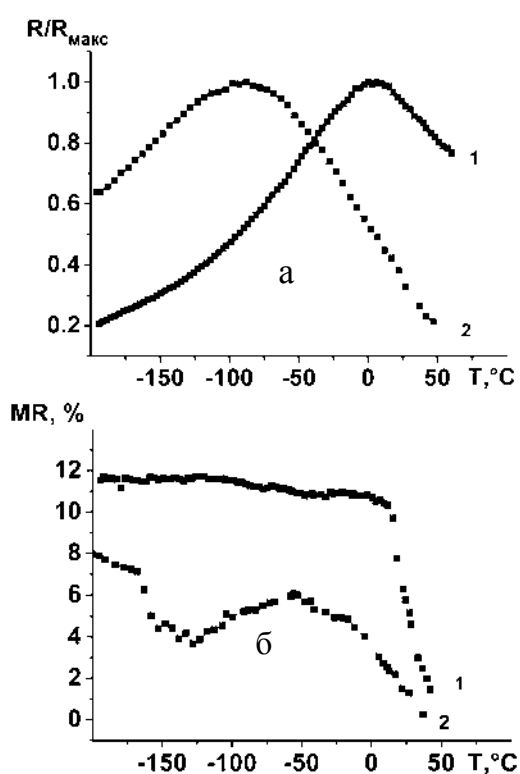


Рис. 3. Температурна залежність нормованого електричного опору ( $R/R_{\text{макс}}$ ) (а), магнітоопору (*MR*) (б) об'ємного матеріалу (1) та плівки  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ , нанесеної золь-гель методом на підкладку  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (2).

ки. Як видно з наведеної таблиці, кристалографічні параметри підкладки та її переважна простаорова орієнтація впливають на параметри плівки.

На рис. 3 показані температурні залежності питомого опору об'ємного зразка, одержаного з нанорозмірних часток та плівки  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ , нанесеної на підкладку  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  за допомогою золь-гель методу. Як видно, максимум залежності пито-

мого опору плівки від температури, який пояснюється наявністю фазового переходу з феромагнітного металічного в парамагнітний діелектричний стан, спостерігається при більш низьких температурах у порівнянні з об'ємним матеріалом. Даний ефект може бути зумовлений кількома факторами, зокрема, хімічним складом плівки та її структурними параметрами [21]. Як показали попередні

дослідження, отримана плівка є однофазною, а її хімічний склад близький до складу об'ємного керамічного зразка. В той же час, як видно з наведеної таблиці, кристалографічні параметри плівки є дещо відмінними від параметрів керамічного зразка та мають часткову переважну орієнтацію, що пов'язано з безпосереднім впливом кристалографічних параметрів підкладки під час кристалізації плівки. Крім того, на питомий опір плівок впливають форма часток, структурна та магнітна розупорядкованість [22].

Як показали результати електрофізичних досліджень плівки (рис. 3), залежність магнітоопору від температури подібна залежності, характерній для полікристалічних зразків з вираженою структурною розупорядкованістю, про що свідчить поява додаткового внеску в магніторезистивний ефект у низькотемпературній області.

**ВИСНОВКИ.** Таким чином, у роботі встановлено, що при золь-гель одержанні плівок  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$  на підкладці з  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  не відбувається утворення рівномірних плівок. Показано, що це пов'язано з впливом гідрофобної природи підкладок та з величиною поверхневого натягу гелів, що вдалося змінити за рахунок додавання до них розчину поверхнево-активної речовини. Досліджено структурні та електрофізичні властивості плівки  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ , отриманої золь-гель методом з використанням поверхнево-активної речовини. Показано, що кристалографічні параметри та переважна орієнтація елементарної комірки підкладки впливають на властивості плівки. Одержані плівки мають високі значення електрофізичних характеристик, зокрема величину магніторезистивного ефекту  $MR \geq 8\%$ .

**РЕЗЮМЕ.** Показана можливість золь-гель синтезу плінок твердого розчину  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$  с при-

менением неионогенного поверхностно-активного вещества и изучены их электрофизические свойства. Показано, что полученные пленки характеризуются высокими значениями электрофизических характеристик, в частности величиной магнеторезистивного эффекта  $MR \geq 8\%$ .

**SUMMARY.** The possibility of sol-gel synthesis of films of  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$  solid solutions using nonionic surfactant has been showed and their electrical properties. It has been shown that the films obtained are characterized by a high values of electrical characteristics, in particular the magnitude of the magnetoresistive effect was  $MR \geq 8\%$ .

1. Cherepanov V.A., Barkhatova L.Y., Voronin V.I. // J. Solid State Chem. -1997. -**134**. -P. 38—44.
2. Kamata H., Yonemura Y., Mizusaki J. et al. // J. Phys. Chem. Solids. -1995. -**56**. -P. 943—950.
3. Tokura Y., Uruschibara A., Aarimoto Y. et al. // J. Phys. Chem. Soc. Jpn. -1994. -**63**, № 11. -P. 3931—3935.
4. Локтев В.М., Погорелов Ю.Г. // Физика низких температур. -2000. -**26**, № 3. -С. 171—193.
5. Нагаев Э.Л. // Успехи физ. наук. -1996. -**166**, № 8. -С. 833—858.
6. Masashige Shinkai Akira Ito // Adv. Biochem Engin/Biotechnol. -2004. -**91**. -P. 191—220.
7. Grigorenko A.N., Geim A.K., Gleeson H.F. et al. // Nature. -2005. -**438**. -P. 335
8. Khodzitsky M.K., Kalmykova T.V., Tarapov S.I. et al. // Appl. Phys. Lett. -2009. -**95**. -P. 082903.
9. Nan Ce-Wen, Bichurin M.I., Dong S. et al. // J. Appl. Phys. -2008. -**103**. -P. 031101—031136.

10. Солопан С.О., В'юнов О.І., Коваленко Л.Л., Білоус А.Г. // Укр. хим. журн. -2006. -**70**, № 1. -С. 28—31.
11. Ye J.W., Kim Y.B., Millis A.J. et al. // Phys. Rev. Lett. -1999. -**83**. -P. 3737—3740.
12. Губкин М.К., Перекалина Т.М. // Письма в ЖЭТФ. -1994. -**10**. -С. 727—730.
13. Haghiri-Gosnet A-M., Renard J-P. // J. Phys. D: Appl. Phys. -2003. -**36**, № 8. -P. R127—R150.
14. Mitchell J.F., Argurion D.N., Potter C.D. et al. // Phys. Rev. B. -1996. -**54**, № 9. -P. 6172—6183.
15. Annika Pohl. PhD thes. ... cand. tech. sciences. -Uppsala, Sweden, 2004.
16. Солопан С.А., Белоус А.Г., В'юнов О.І., Коваленко Л.Л. // Журн. неорган. химии. -2008. -**53**, № 2. -С. 197—203.
17. Brinker C.J. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing / Ed. C.J. Brinker, G.W. Scherer. -San Diego, California: Academ. Press, A Division of Harcourt Brace & Company, 1990.
18. Холмберг К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / Под ред. К. Холмберг, Б. Йёнссон, Б. Кронберг, Б. Линдман. -М.: Бином, 2007.
19. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. -М.: Наука, 1991.
20. Tharwat F. Tadros Applied Surfactants Principles and Applications. -New York: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
21. Chen Ch.-C., de Lozanne A. // Appl. Phys. Lett. -1998. -**73**, № 26. -P. 3950—3952.
22. Gross R., Alff L., Buchner B. et al. // J. Magn. Magn. Mater. -2000. -**211**, № 1—3. -P. 150—159.

Інститут загальної та неорганічної хімії  
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 04.12.2009

УДК 532.783 : 541.48

**И.И. Токменко, Т.А. Мирная, Г.Г. Яремчук**

## **ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\|\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO}$**

Методами дифференциального термического анализа и поляризационной микроскопии исследованы фазовые равновесия и определен концентрационно-температурный интервал существования жидких кристаллов и стекол, а также исследованы электронные спектры поглощения жидкокристаллических расплавов и стекол в бинарной системе  $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\|\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO}$ .

**ВВЕДЕНИЕ.** Алканоаты металлов являются представителями ионных металломезогенов, которые обладают ценными оптическими, нелинейно-оптическими и электрофизическими свойствами [1]. Анизотропные алканоатные стекла, пред-

ставляющие собой замороженную жидкокристаллическую фазу, имеют особый интерес для создания современных оптических материалов, сред для генерации/модулирования лазерного излучения и голографической записи информации [2].

© И.И. Токменко, Т.А. Мирная, Г.Г. Яремчук, 2010