

УДК 538.9

О.І. ТОВСТОЛИТКІН

Інститут магнетизму Національної академії наук України та Міністерства освіти і науки України  
бульв. Вернадського, 366, Київ, 03142, Україна

### НОВІ ФУНКЦІОНАЛЬНІ МОЖЛИВОСТІ НАНОСТРУКТУРОВАНІХ ОКСИДНИХ МАГНЕТИКІВ

За матеріалами наукового повідомлення на засіданні Президії НАН України  
15 травня 2013 року

*У доповіді висвітлено нові ефекти, виявлені експериментально в композитних тонкоплівкових структурах на основі певного класу оксидів – оксидів  $ABO_3$  зі структурою перовскіту. Вагомі результати в цьому напрямі почали з'являтися лише останніми роками, коли успіхи в галузі тонкоплівкових технологій уможливили приготування високоякісних плівок багатокомпонентних матеріалів. Особливу увагу приділено роботам, які виконуються за участю науковців Інституту магнетизму НАН України та МОН України і дають змогу виявити нові якості штучних оксидних структур, а також створити лабораторні макети магніто-керованих пристроїв.*

*Ключові слова: багатофункціональні елементи, перовскітні гетероструктури, оксидні магнетики, магніто-калоричний ефект, матеріали з від'ємним показником заломлення.*

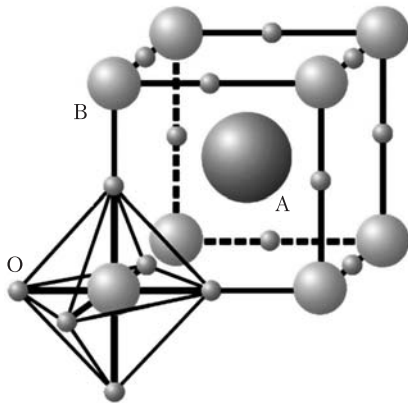
---

Стрімкий розвиток інформаційних технологій, що відбувався переважно завдяки зменшенню розмірів електронних компонентів, останнім часом істотно гальмується через наявність фундаментальних обмежень, спричинених, зокрема, появою небажаних квантових і флуктуаційних ефектів та проблемами з відведенням тепла [1, 2].

Один із напрямів подолання вищезазначених перепон пов'язують з розвитком *адаптивної електроніки*, тобто електроніки, що ґрунтується на використанні багатофункціональних елементів, здатних оперативнo й керовано переналагоджуватися під дією зовнішніх впливів (електричного і магнітного полів, керованого деформування тощо) [1]. Тому на передній план виступає потреба в композитних наноструктурах з розширеною функціональ-

ністю та здатністю легко адаптуватися. При цьому функціональних можливостей матеріалів, створених природою, недостатньо. Отже, головний вектор руху спрямований на розроблення штучних систем, що комбiнують компоненти з різними властивостями [1, 2]. Перспективним у цьому напрямі є використання складних оксидів, зокрема оксидів  $ABO_3$  зі структурою перовскіту (рис. 1).

Оксиди цього структурного типу виявляють розмаїття фізичних властивостей [3–8]. Серед них є матеріали, чутливі до зовнішніх магнітних полів (манганіт лантану  $LaMnO_3$  і сполуки на його основі), електричних полів (титанат барію  $BaTiO_3$  і сполуки на його основі) та ін. Матеріали з рекордним проявом оберненого п'єзоелектричного ефекту  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.72}Ti_{0.28}O_3$  також належать до цього структурного типу. Одержання перовскітних гетеро- та наноструктур — дієвий шлях до створення керованих електронних компонентів із розширеною функціональністю.



**Рис. 1.** Структура перовскітних оксидів із загальною хімічною формулою  $ABO_3$

Отже, розроблення й дослідження одно- та багатошарових структур на основі перовскітних оксидів — один із пріоритетних напрямів фундаментальних і прикладних досліджень у

**Магнітокалоричний ефект у різних матеріалах**

Матеріал	T,**K	$\Delta S/\mu_0\Delta H$ ,*** Дж·К <sup>-1</sup> ·кг <sup>-1</sup> ·Тл <sup>-1</sup>
Gd <sub>5</sub> Si <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	276	-3,7
Gd <sub>5</sub> Si <sub>1</sub> Ge <sub>3</sub>	136	-13,6
MnAs	318	-6,4
MnFeP <sub>0,45</sub> As <sub>0,55</sub>	310	-3,6
Ni <sub>52,6</sub> Mn <sub>23,1</sub> Ga <sub>24,3</sub>	300	-3,6
Ni <sub>50</sub> Mn <sub>37</sub> Sn <sub>13</sub>	299	3,8
Ni <sub>50</sub> Mn <sub>34</sub> In <sub>16</sub>	219	2,4
CoMnSi <sub>0,95</sub> Ge <sub>0,05</sub>	215	1,8
MnCoGeB <sub>0,02</sub>	287	-9,5
LaFe <sub>11,7</sub> Si <sub>1,3</sub>	184	-6,0
LaFe <sub>11,57</sub> Si <sub>1,43</sub> H <sub>1,3</sub>	291	-5,6
La <sub>0,7</sub> Ca <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub>	259	-0,9
La <sub>0,7</sub> Ca <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub> //SrTiO <sub>3</sub>	265	-1,5
La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub>	348	-0,3
La <sub>0,7</sub> Ca <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub> //BaTiO <sub>3</sub> (стимульований ефект)*	190	-9

\* — дані роботи [8], які відображують стимульований магнітокалоричний ефект у перовскітних гетероструктурах;

\*\* — температура, за якої спостерігається магнітокалоричний ефект;

\*\*\* — параметр, що кількісно характеризує магнітокалоричний ефект (ізотермічна зміна ентропії, нормована на одиницю магнітної індукції).

фізичних лабораторіях багатьох країн світу. Серед таких оксидів на особливу увагу заслуговують сполуки на основі марганцю.

Оксиди марганцю зі структурою перовскіту (так звані заміщені манганіти) вирізняються надзвичайно сильною чутливістю їхньої електричної провідності до зовнішнього магнітного поля (ефект колосального магнітоопору) [6, 7]. З іншого боку, це матеріали з високим ступенем спінової поляризації носіїв заряду, що робить їх перспективними для використання в елементах спінтроники. Спінтроніка — це електроніка, в якій носієм інформації є не електронний заряд, а електронний спін (виключно квантовий фізичний параметр), що може сприяти створенню нових приладів, які комбінують стандартну мікро- (нано-)електроніку зі спінзалежними ефектами [7].

Відкриття ефекту колосального магнітоопору стимулювало широкі дослідження заміщених манганітів і споріднених систем. В Інституті магнетизму НАН України та МОН України проводять роботи, спрямовані на вивчення електричних, магнітних і резонансних властивостей тонких плівок заміщених манганітів та багатошарових структур на їхній основі. Науковцями Інституту виконано серію теоретичних та експериментальних робіт, у яких розроблено новий підхід до аналізу двофазних систем «ферромагнітний метал — парамагнітний напівпровідник» і встановлено фундаментальні закономірності трансформації електричних та резонансних властивостей таких систем під дією зовнішніх впливів [9, 10]. Досліджено характер зміни магнітних і магніторезистивних властивостей композитних перовскітних структур «ферромагнетик — сегнетоелектрик» під дією зовнішніх магнітного й електричного полів [4, 8]. Вагомою перевагою таких структур є можливість впливати за допомогою електричного поля на магнітні параметри матеріалу і, навпаки, здатність керувати електричними характеристиками завдяки змінам магнітного поля. Крім важливого фундаментального значення реалізація взаємовпливу електричних і магнітних підсистем може зумовити якісні зміни у сферах інформатики й мобільного зв'язку, а також сприятиме подальшому розвитку спінтроники.

Важливим напрямом є дослідження наноструктур, у яких магнітний компонент інтегрований з матеріалами, що характеризуються сильним проявом оберненого п'єзоелектричного ефекту [8]. Це має велике значення для розроблення нових електро- та магнітокерованих пристроїв, зокрема магнітокалоричних охолоджувачів і магніторезистивної пам'яті з довільним доступом.

Магнітокалоричні ефекти виникають у матеріалах, у яких індуковані зовнішнім магнітним полем процеси спричинюють температурні зміни. Ці ефекти вже давно використовують у лабораторіях для досягнення наднизьких температур (температур, нижчих за десяти частки Кельвіна) [8]. Нещодавнє відкриття гігантського магнітокалоричного ефекту за температури, близької до кімнатної, навело на думку про застосування цього ефекту в промисловості й побуті [11]. Проте лише обмежена кількість матеріалів виявляє гігантський магнітокалоричний ефект (див. табл.).

Результати робіт, виконаних за участю співробітників Інституту магнетизму, вперше показали, що перовскітні гетероструктури можуть виявляти *стимульований* гігантський магнітокалоричний ефект [8]. Мається на увазі якісно новий ефект, який не характерний для окремих компонентів гетероструктури, а виникає внаслідок суперпозиції певних властивостей кожного з компонентів. Для конкретної комбінації перовскітних оксидів (манганіт лантану-кальцію//титанат барію) було визначено, що величина ізотермічної зміни ентропії, нормованої на одиницю магнітної індукції, становить близько  $9 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{Тл}^{-1}$ , що є порівнянним з рекордними величинами магнітокалоричного ефекту, досягнутими дотепер (див. табл.). Оптимізація параметрів, а також геометрії композитної структури може забезпечити істотне підсилення цього ефекту.

Слід зазначити, що магнітокалоричні охолоджувачі екологічно чисті, сприятливі для навколишнього середовища і їх можна розглядати як альтернативу звичайним компресійним холодильникам. Вважають, що вже найближчим часом вони стануть конкурентоспроможними (рис. 2) і витіснять традиційні холодильники, які

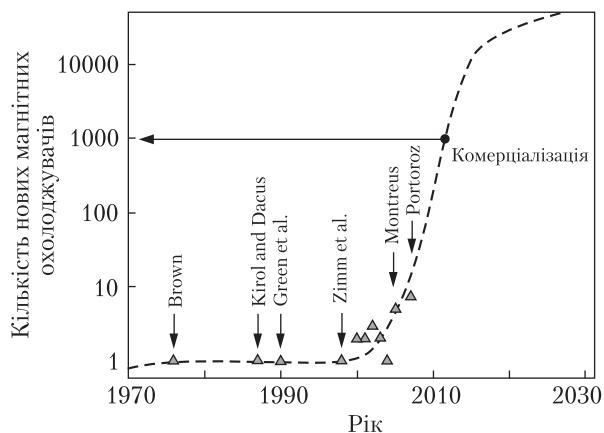


Рис. 2. Кількість нових магнітних охолоджувачів, розроблених і виготовлених різними фірмами впродовж кожного з років [12]

споживають багато енергії і використовують матеріали, що руйнують озоновий шар Землі [12].

Науковці Інституту магнетизму у співробітництві з дослідниками інших інститутів НАН України (Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського, Інституту радіофізики і електроніки ім. О.Я. Усикова, Харківського фізико-технічного інституту) синтезували й дослідили керовані магнітним полем штучні структури на основі заміщених манганітів, які показують від'ємне значення коефіцієнта заломлення в міліметровому діапазоні електромагнітних хвиль [5]. Перевагою таких структур є значна зміна їхніх магнітних і діелектричних характеристик за відносно невеликої зміни зовнішніх параметрів, таких як магнітне та електричне поля. На сьогодні створено лабораторний макет керованого магнітним полем відгалужувача для пристроїв міліметрового діапазону хвиль.

Нині вивчення властивостей оксидних наноструктур — один із пріоритетних напрямів світових досліджень, адже вони пропонують нову фізику і мають реальні перспективи практичного застосування. Завдяки ефективним експериментальним і теоретичним роботам українські науковці перебувають на передньому краю досліджень у зазначеній галузі. Однак подальший розвиток цього

напрямку потребує оновлення парку вимірювальних приладів, а також розширення координат досліджень як між установами НАН України та підприємствами електронної промисловості, так і з передовими зарубіжними лабораторіями.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Ha S.D., Ramanathan S.* Adaptive oxide electronics: A review // *J. Appl. Phys.* — 2011. — V. 110. — P. 071101 (1–20).
2. *Vaz C.A.F.* Electric field control of magnetism in multiferroic heterostructures // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2012. — V. 24. — P. 333201 (1–29).
3. *Tovstolytkin A.I., Dzyublyuk V.V., Podyalovskii D.I. et al.* Complex phase separation in  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$  films revealed by electron spin resonance // *Phys. Rev. B.* — 2011. — V. 83, N 18. — P. 184404 (1–6).
4. *Solopan S.A., V'yunov O.I., Belous A.G. et al.* Magnetolectric effect in composite structures based on ferroelectric-ferromagnetic perovskites // *J. Europ. Ceram. Soc.* — 2010. — V. 30, N 2. — P. 259–263.
5. *Khodzitsky M.K., Kalmykova T.V., Tarapov S.I. et al.* Left-handed behavior of strontium-doped lanthanum manganite in the millimeter waveband // *Appl. Phys. Lett.* — 2009. — V. 95, N 8. — P. 082903 (1–3).
6. *Tovstolytkin A., Pogorily A., Vovk A. et al.* Magnetoresistance and phase separation in thin films of moderately Sr-doped manganites // *J. Magn. Magn. Mater.* — 2004. — V. 272–276, N 3. — P. 1839–1840.
7. *Позорилій А.М., Рябенко С.М., Товстоліткін О.І.* Спінтроніка. Основні явища. Тенденції розвитку // *УФЖ. Огляди.* — 2010. — Т. 6, № 1. — С. 37–97.
8. *Moysa X., Hueso L.E., Maccherozzi F. et al.* Giant and reversible extrinsic magnetocaloric effects in  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  films due to strain // *Nature Materials.* — 2013. — V. 12, N 1. — P. 52–58.
9. *Dzhezheriya Yu.I., Tovstolytkin A.I.* A remarkable transformation of magnetic resonance spectra as a result of a mutual influence of coexisting para- and ferromagnetic phases // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2007. — V. 19, N 24. — P. 246212 (1–14).
10. *Tovstolytkin A.I., Pogorily A.M., Dzhezheriya Yu.I. et al.* Interference of coexisting para- and ferromagnetic phases in partially crystallized films of doped manganites // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2009. — V. 21, N 38. — P. 386003 (1–7).
11. *Pecharsky V.K., Gschneidner Jr. K.A.* Giant magnetocaloric effect in  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$  // *Phys. Rev. Lett.* — 1997. — V. 78. — P. 4494–4497.
12. *Gschneidner Jr. K.A., Pecharsky V.K.* Thirty years of near room temperature magnetic cooling: Where we are today and future prospects // *Int. J. Refriger.* — 2008. — V. 31. — P. 945–961.

*А.І. Товстоліткін*

Институт магнетизма

Национальной академии наук Украины  
и Министерства образования и науки Украины  
бульв. Вернадского, 36б, Киев, 03142, Украина

НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ  
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ОКСИДНЫХ  
МАГНЕТИКОВ

В докладе освещены новые эффекты, которые были экспериментально обнаружены в композитных тонкопленочных структурах на основе определенного класса оксидных материалов — оксидов  $\text{ABO}_3$  со структурой перовскита. Важные результаты в этом направлении начали появляться только в последние годы, когда успехи в области тонкопленочных технологий сделали возможным изготовление высококачественных пленок многокомпонентных материалов. Особое внимание обращается на работы, выполняемые с участием научных сотрудников Института магнетизма НАН Украины и МОН Украины и позволяющие обнаружить новые качества искусственных оксидных структур, а также создать лабораторные макеты магнитоуправляемых устройств.

*Ключевые слова:* многофункциональные элементы, перовскитовые гетероструктуры, оксидные магнетики, магнитокалорический эффект, материалы с отрицательным показателем преломления.

*А.І. Товстоліткін*

Institute of Magnetism

of National Academy of Sciences of Ukraine  
and Ministry of Education and Science of Ukraine  
36b Vernadskogo Blvd, Kyiv, 03142, Ukraine

NEW FUNCTIONALITIES  
OF NANOSTRUCTURED OXIDE MAGNETICS

The report concentrates on elucidation of new effects which were experimentally revealed in composite thin-film structures based on a certain class of oxide materials —  $\text{ABO}_3$  perovskite oxides. Important results in this direction started to appear only in recent years when advances in thin-film technologies have made it possible to fabricate high-quality multicomponent films. A special attention is paid to the works which are performed with the participation of the scientists of Institute of Magnetism of NAS of Ukraine and MES of Ukraine and which allow revealing qualitatively new functionalities in artificial oxide structures and developing prototypes of magnetically tuned devices.

*Keywords:* multifunctional elements, perovskite heterostructures, oxide magnetism, magnetocaloric effect, negative refraction index materials.