

Andrzej Łoziński

Akademia Morska w Gdyni

CIENKIE FERROMAGNETYCZNE WARSTWY TYPU PEROWSKITU LSCO

W artykule zaprezentowano opracowanie technologii wytwarzania cienkich ferromagnetycznych warstw LSCO $-(La,Sr)CoO_3$, omówiono metody pomiarów ich parametrów rezystancyjnych, termicznych i magnetorezystancyjnych, przedstawiono wyniki pomiarów, wskazano przykładowe zastosowania tych warstw.

Słowa kluczowe: *cienkie warstwy ferromagnetyczne, LSCO.*

WSTĘP

Perowskitem nazywa się tytanian wapnia $CaTiO_3$ o regularnej, centrosymetrycznej sieci krystalicznej z jonami tlenu w środku powierzchni ścian sześciangu tworzącymi oktaedron, małym jonem tytanu w środku oraz dużymi jonami baru w jego narożnikach. Ogólnie tlenki o takiej strukturze przyjęto nazywać tlenkami typu perowskitu. Każda zatem struktura, zawierająca oktaedron tlenowy z małym kationem wypełniającym (B) i dużymi kationami w narożnikach (A), uważana jest za strukturę typu perowskitu ABO_3 .

Gdy wiązania jonowe wzdłuż wszystkich trzech osi są takie same, istnieje przestrzenna jednorodność, czyli izotropia. Jeżeli jon A nieznacznie zwiększy się lub B zmniejszy, pozostanie kontakt między jonami A i O, osłabiając wiązania z jonem B. Odwrotnie, gdy jon B wzrośnie lub A zmaleje – zostaną osłabione wiązania z jonem A. W takiej sytuacji podstawowa regularna sieć ulega dystorsji w wyniku nieznacznego przesunięcia jonów na miejscach A i B. Przesunięcia te wynoszą ułamek angstroma.

Modyfikacje domieszkami jonów różniących się rozmiarami geometrycznymi, a także wartościowością, pozwalają uzyskać nowe kompozycje o odmiennych właściwościach [2]. Jednym z interesujących parametrów, który można modyfikować poprzez zmianę koncentracji domieszek, jest przewodność elektryczna tlenków. Po modyfikacji przewodnictwo elektryczne niestechiometrycznych tlenków wykazuje mieszany jonowo-elektronowy charakter. Istnieje duże zainteresowanie tlenkami o strukturze perowskitu ze względu na możliwość ich praktycznych zastosowań oraz ułatwioną modyfikację właściwości [1]. Możliwość ingerencji już na poziomie składu chemicznego pozwala zmieniać strukturę

krystaliczną tlenków o budowie perowskitu. Różnice rozmiarów i wartościowości występujących zamiennie jonów modyfikują właściwości materiałów.

Tytułowa struktura LSCO jest tlenkiem lantanowo-strontowo-kobaltowym $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$, będącym roztworem stałym tlenku lantanowo-kobaltowego LaCoO_3 (LCO) i strontowo-kobaltowego SrCoO_3 (SCO), w którym jony lantanu są częściowo zastąpione przez jony strontu. LCO, jak i SCO, należą do związków typu perowskitu o strukturze trygonalnej. Stront i lantan w strukturze zajmują miejsca A, natomiast kobalt znajduje się na miejscu B. Stwierdzono, że częściowe zastąpienie jonów Sr jonami La w systemie LSCO zmienia w znacznym stopniu jego przewodność elektryczną.

1. PROCES WYTWARZANIA

Zastosowano proces wykonania cienkich warstw, stosując technologię zol-żel, bazującą na wodnych roztworach soli metali wchodzących w skład wytwarzanej kompozycji. Substancja wyjściowa zostaje rozpuszczona i w wyniku solwatacji tworzy roztwór rzeczywisty. Cząsteczki rozpuszczonej substancji łączą się ze sobą, tworząc duże, spolimeryzowane zespoły. W ten sposób roztwór rzeczywisty przechodzi w koloidalny (zol), a następnie tworzy się osad (żel). Zole są substancją niestabilną termodynamicznie, co można zaobserwować jako proces starzenia się. Zachodzi on w wyniku koagulacji i aglomeracji cząstek mniejszych w większe. W wyniku takiego procesu trwałość zoli obniża się. Po naniesieniu warstwy na podłoże i wykonaniu wstępnej obróbki termicznej powstaje żel. Odparowane zostają rozpuszczalniki organiczne, pozostawiając warstwę nieorganiczną. Żel zawiera fazę ciekłą i stałą. Faza stała tworzy sieć, która służy utrzymaniu nieruchomo fazy ciekłej. Obie warstwy są bardzo zdyspergowane. Powstanie żelu zależy w równym stopniu od natury ciała rozpuszczonego (substancji wyjściowej) i zastosowanego rozpuszczalnika, jak i od temperatury. Końcowa obróbka termiczna pozwala uzyskać ceramikę o zadanych parametrach i określonej strukturze krystalicznej.

Etapy procesu zol-żel bazującego na roztworach wodnych są następujące:

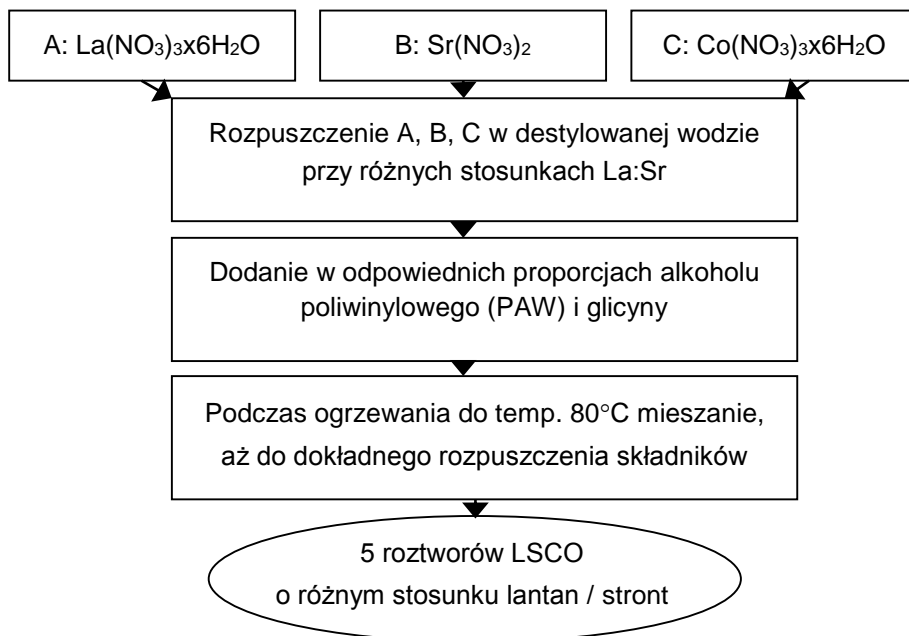
- utworzenie zoli – hydroliza soli kationów metalicznych;
- żelowanie – odparowanie wody, proces odwadniający.

Żelowanie ma na celu zniesienie bariery energetycznej, więc następuje spontaniczna koagulacja zolu, tworząc żel.

2. EKSPERYMENT

Warstwy ceramiczne LSCO wykonane zostały w dwóch etapach:

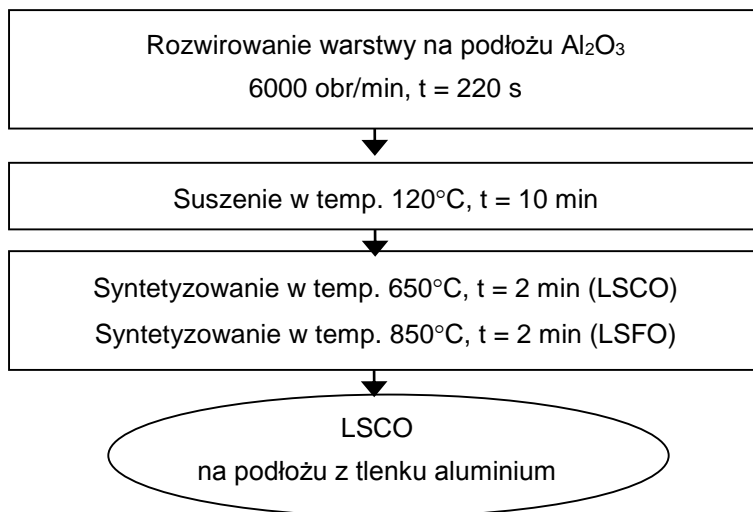
I. Proces wykonania roztworów przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Proces wykonania roztworów LSCO

Fig. 1. Flow chart of initial solutions for LSCO film preparation

II. Proces wytwarzania warstw przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Proces wytwarzania warstw LSCO

Fig. 2. Flow chart of LSCO film production

Wykonano po pięć roztworów o różnej procentowej zawartości lantanu i strontu. Skład chemiczny roztworów przedstawiony został w tabeli 1.

Tabela 1. Składy chemiczne roztworów LSCO

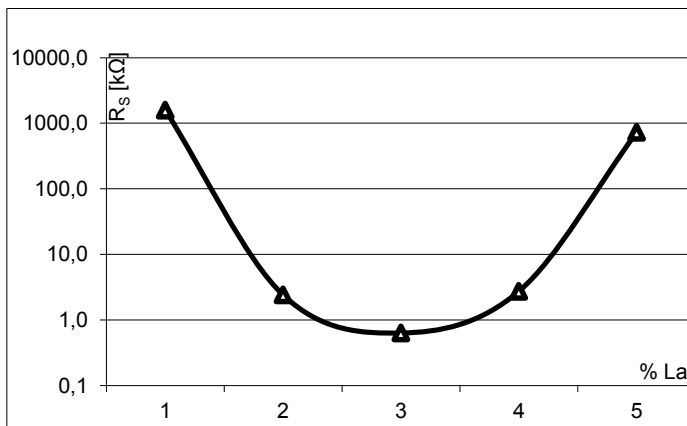
Table 1. Chemical compositions of LSCO solid solutions

Roztwór	Wzór chemiczny	Lantan [%]	Stront [%]
1	LaCoO_3	100	0
2	$(\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})\text{CoO}_3$	75	25
3	$(\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})\text{CoO}_3$	50	50
4	$(\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,75})\text{CoO}_3$	25	75
5	SrCoO_3	0	100

Grubość jednokrotnie nanoszonych warstw wynosiła 2,5 μm . Kilkakrotne powtarzanie procesu, przedstawionego na rysunku 2, pozwala uzyskać grubsze warstwy.

3. POMIARY

Rezystancję na kwadrat warstw ceramicznych w temperaturze otoczenia wyznaczono metodą czterostrzową [6]. Wyniki tych pomiarów przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Rezystancja na kwadrat warstw nr 1 do 5 w temperaturze otoczenia

Fig. 3. Room temperature resistivity R_S of films no. 1–5

Dla kompozycji 3 wykonano pomiary rezystancji w funkcji temperatury.

Cienką warstwę zanurzano w kąpeli z oleju silikonowego z możliwością regulacji temperatury w zakresie 290–320K. Temperaturowy współczynnik rezystancji został obliczony z wzoru:

$$\alpha = \frac{1}{R_s} \frac{dR_s}{dT} \cdot 100\% \quad (1)$$

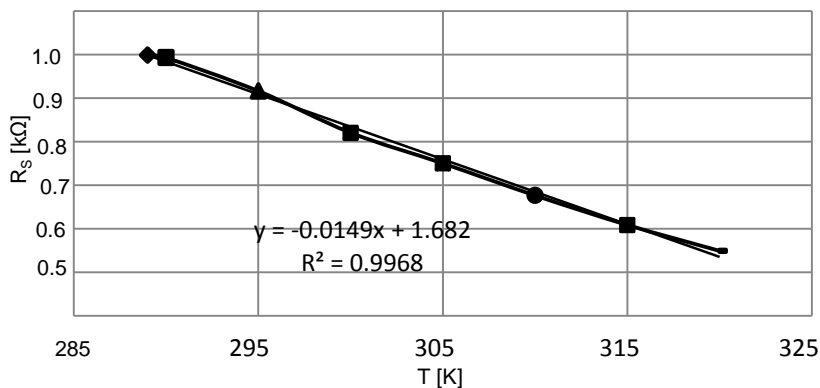
gdzie:

- α – temperaturowy współczynnik rezystancji,
- R_s – rezystancja warstwy [Ω], tutaj rezystancja na kwadrat (R_{\square}),
- T – temperatura [K].

Wyniki pomiarów przedstawiono na rysunku 4.

Wartość współczynnika α obliczono, korzystając z wielomianu $y = 0,0149x + 1,682$, przybliżającego rezultaty pomiarów z rysunku 4 $\alpha = y' \cdot 100 = -1,49\%/K$.

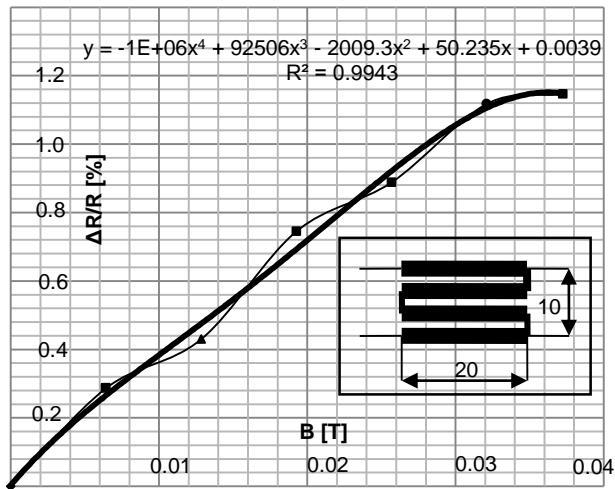
Interesująca nas rezystancja warstw była niestabilna i wykazywała znaczne wahania w czasie. Wyrzewanie warstw w temperaturze 200°C przez dwa miesiące pozwoliło uzyskać wartości rezystancji stabilne w czasie. Prawdopodobnie jest to efekt chemisorpcji, zachodzącej między gazem a powierzchnią warstwy [3].



Rys. 4. Temperaturowy współczynnik rezystancji kompozycji nr 3

Fig. 4. Thermal coefficient of film no. 3

Na rysunku 5 przedstawiono magnetorezystancyjne właściwości badanej kompozycji.



Rys. 5. Magnetorezystancja warstwy nr 3 zorientowanej równolegle do kierunku pola magnetycznego oraz kształt badanej próbki

Fig. 5. Magnetoresistance of film no. 3 oriented longitudinally with respect to the magnetic field and the shape of the examined sample

Pomiary wykonano z użyciem cewki Helmholtza, aby uzyskać jednorodne pole magnetyczne.

WYNIKI POMIARÓW I PODSUMOWANIE

Badana ferromagnetyczna kompozycja $(La_{50}, Sr_{50})CoO_3$ wykazuje w temperaturze otoczenia prawie metaliczną przewodność. Jej temperaturowy współczynnik rezystancji α wynosi $-1,49\%/K$.

Kompozycja wykazuje dodatni efekt magnetorezystancyjny (rezystancja wzrasta wraz ze wzrostem pola B), nasylenie występuje, gdy pole magnetyczne B osiągnie około 0,04 T.

Prawie metaliczna przewodność badanej kompozycji pozwala wykorzystać ją jako elektrodę dla warstw ferroelektrycznych [5]. Ponadto podobieństwo i zbliżone wymiary jej struktury krystalicznej i struktur krystalicznych ferroelektryków typu perowskitu wpływają pozytywnie na redukcję naprężeń mechanicznych, obserwowanych między ferroelektrykiem a elektrodą metalową. Zaprezentowaną kompozycję stosowano jako elektrody dla cienkich piroelektrycznych warstw PLZT [4].

LITERATURA

1. Ftikos Ch., Steele B.C.H., *Sr and Ni Effect in Doped LaCoO₃ on the Phase Formation of the Perovskite-type Oxides*, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 11, 1993, s. 263–267.
2. Glasco F.S., *Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds*, Pergamon Press, Oxford 1969.
3. Kralik M., *Adsorption, chemisorption and catalysis*, Springer Review, Chemical Papers, Vol. 68, 2014, s. 1625–1638.
4. Łoziński A., *Thin pyroelectric PLZT film obtained with sol-gel technology*, Springer, Journal Electroceram, Vol. 19, 2007, s. 303–306.
5. Ohno T. et al., *Preparation of lanthanum strontium cobalt oxide electrode on a Si wafer for stress engineering of ferroelectric thin films*, J. Ceram.Soc.Japan, Vol. 122, 2014, No. 1421, s. 63–66.
6. Smits F.M., *Measurements of Sheet Resistivity with the Four-Point Probe*, Bell Labs Technical Journal, Vol. 37, 1958, No. 3, s. 711–718.

THIN PEROVSKITE-TYPE FERROMAGNETIC FILMS LSCO

Summary

This paper describes a sol-gel manufacturing process of LSCO thin films, presents measurements of their resistivity vs. composition, shows thermal coefficient of selected composition resistivity as well as its magnetoresistive properties.

Keywords: ferromagnetic thin-films, LSCO.