

системі $Ba_{3+3x}CoNb_2O_9$ при $x < 0$ утворюється фаза $Ba_6CoNb_9O_{30}$ (темна, збагачена ніобієм фаза) зі структурою тетрагональної вольфрамової бронзи. Присутність фази $Ba_8CoNb_6O_{24}$ приводить до збільшення електричної добротності BCN, в той час як поява фази $Ba_6CoNb_9O_{30}$ супроводжується різким погіршенням електрофізичних характеристик.

РЕЗЮМЕ. Изучен процесс получения барий кобальт ниобата со структурой перовскита, рассмотрены возможные пути оптимизации условий твердофазного синтеза. Исследован фазовый состав и электрофизические характеристики материалов нестехиометрических систем $Ba_3Co_{1+x}Nb_2O_9$ и $Ba_{3+3x}CoNb_2O_9$. Установлено, что в соединениях с присутствием фазы $Ba_8CoNb_6O_{24}$ значение добротности увеличивается, в то время как в соединениях с присутствием фазы со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы $Ba_6CoNb_9O_{30}$ добротность материалов резко понижается.

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

Надійшла 26.11.2007

УДК 546.6'43:716'654'42:54-185

С.А. Солопан, О.И. Вьюнов, А.И. Толстолыткин

КОМПОЗИЦИОННЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ФЕРРОМАГНИТНЫХ ФАЗ

Синтезированы многослойные композиционные структуры на основе пленок $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$ на подложках различного типа ($BaTi_{0.85}Sn_{0.15}O_3$, $Ba_{0.996}Y_{0.004}TiO_3$, $LaAlO_3$) с использованием метода магнетронного напыления. Изучены структурные и электрофизические свойства полученных пленок. Показано влияние структурных особенностей подложки на электрофизические свойства пленок.

В последнее время особое внимание исследователей привлекает создание многослойных композиционных структур, в которых возможно было бы объединить одновременно несколько фаз с различными электрофизическими свойствами, например сегнетоэлектрическими и магнитными [1]. В таких структурах предполагается проявление новых электрофизических свойств, не характерных для каждого компонента в отдельности. В качестве подложек для создания композиционных структур можно использовать сегнетоэлектрические материалы на основе $BaTiO_3$ с нелинейными, сегнетоэлектрическими-полупроводниковыми или пьезоэлектрическими свойствами, что позволяет использовать их в различных функциональных устрой-

SUMMARY. The process of barium niobate synthesis with perovskite structure was studied; possible optimization routes of solid state synthesis were discussed. It was investigated the phase structure of $Ba_3Co_{1+x}Nb_2O_9$ and $Ba_{3+3x}CoNb_2O_9$ nonstoichiometric systems and microwave parameters were studied. It was established that with a presence of $Ba_8CoNb_6O_{24}$ hexagonal perovskite phase quality factor increases, at once a presence of a $Ba_6CoNb_9O_{30}$ phase in compounds kills quality factor.

1. Nomura S. // *Ferroelectrics*. -1983. -**49**. -P. 61.
2. Sco-Yong Cho, Hyuk-Joon Youn, Kug-Sun Hong // *J. Mater. Res.* -1997. -**12**. -P. 1558—1562.
3. Ahn C.-W., Nahm S., Lim Y.-S. et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* -2003. -**42**. -P. 6964—6968.
4. Kim In-Tae, Kim Yoon-Ho. // *J. Mater. Res.* -1997. -**12**. -P. 518—525.
5. Endo K., Fujimoto K., Murakawa K. // *J. Amer. Ceram. Soc.* -1987. -**70**, № 9. -P. 215—218.

ствах [2]. В ферромагнитных материалах на основе манганитов лантана $(La,Sr)MnO_3$ проявляется эффект гигантского магнитосопротивления [3], что дает возможность применять эти материалы для изготовления магнитных сенсоров и устройств магнитной записи [4, 5]. На практике такие материалы, как правило, используются отдельно. В то же время получение композиционных структур на основе этих материалов позволило бы создавать новые типы устройств, в которых свойствами одного материала можно было бы управлять, изменяя свойства другого.

Как показал анализ литературных данных, магнитные и электрофизические свойства материалов чувствительны к особенностям микрост-

© С.А. Солопан, О.И. Вьюнов, А.И. Толстолыткин, 2008

руктуры (размер зерна, пористость и др.), а также к тому, в каком виде находится материал — объемном или пленочном [6]. В пленках манганитов природа подложки оказывает сильное влияние на микроструктуру пленки и, соответственно, на ее электрофизические свойства [7]. Кроме того, в пленках магниторезистивный эффект может проявляться сильнее по сравнению с объемными образцами [8].

Поэтому целью данной работы было создание многослойных композиционных структур на основе пленок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, нанесенных методом магнетронного напыления на эталонную подложку из монокристалла LaAlO_3 и поликристаллические подложки из комплексно легированных соединений на основе титаната бария, а также исследование их структуры и магниторезистивных свойств.

Для получения многослойных композиционных структур использовали подложки $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$ и $\text{BaTi}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_3$, которые получали спеканием наноразмерного порошка, полученного золь-гель методом, а также эталонную подложку на основе монокристалла LaAlO_3 . Для нанесения пленок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ методом магнетронного напыления применяли мишень данного материала, предварительно синтезированную методом твердофазных реакций. Для напыления пленок использовали установку магнетронного напыления ВУП-5М. Напыление проводили в атмосфере аргон—кислород с подогревом подложки до 850°C , толщину пленок регулировали за счет времени напыления. Полученные пленки предварительно отжигали при температуре 800°C на воздухе на протяжении 4 ч.

Фазовый состав, параметры кристаллической решетки и факторы преимущественной ориентации зерен исходных соединений и композиционных структур определяли методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-4 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Микроструктуру поверхности пленок исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Superprobe 733 (JEOL, Япония). Электропроводность пленок измеряли четырехзондовым методом в интервале температур $77\text{—}350\text{ K}$. Серебряные контакты наносили методом магнет-

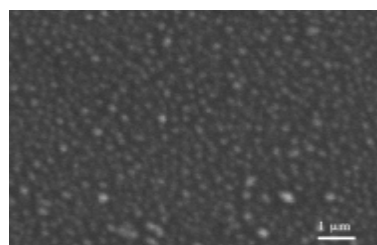


Рис. 1. Микрофотография поверхности пленки $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, напыленной на подложку $\text{BaTi}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_3$.

ронного напыления. Магнитосопротивление определяли в магнитных полях до 1200 кА/м и вычисляли, используя соотношение $\text{MR} = (R_0 - R_H)/R_0 \cdot 100\%$, где R_0 — электропроводность в нулевом магнитном поле, R_H — электропроводность в магнитном поле с напряженностью H .

В результате работы были получены пленки на различных типах подложек, которые имели толщину $\sim 1500\text{ нм}$, а размер их зерен составлял $< 100\text{ нм}$ (рис. 1). Рентгенофазовые исследования полученных пленок показали, что не происходит химического взаимодействия пленки с подложкой. Для полученных пленок и поликристаллических подложек также было проведено рентгеноструктурные исследования и рассчитаны параметры элементарной ячейки и параметры текстуры (таблица). Как известно, параметр текстуры может указывать на наличие преимущественной ориентации (при $G \neq 0$ и $G \neq 1$) или ее отсутствие (при $G = 0$ и $G = 1$) [9]. Проведенные исследования показали, что для пленок, полученных на поликристаллических под-

Параметры элементарной ячейки и текстуры для объемных образцов и пленки $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, нанесенной на подложки различного состава

Состав объемных образцов	Параметры элементарной ячейки объемных образцов					
	Простр. группа	Z	a, Å	c, Å	V, Å ³	G [hkl]
$\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$	$R\bar{3}c$	6	5.5020(4)	13.349(6)	350.00(4)	0
$\text{BaTi}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_3$	$P4mm$	1	4.0304(2)	4.0368(3)	65.576(6)	0.95 [110]
$\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$	$P4mm$	1	3.9969(2)	4.0341(3)	64.448(8)	1.17 [110]
Состав подложки	Параметры элементарной ячейки пленки $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$					
	a, Å	c, Å	V, Å ³	G [hkl]		
$\text{BaTi}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_3$	5.5110(1)	13.4089(9)	352.69(2)	0.23 [110]		
$\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$	5.5131(1)	13.3877(3)	352.40(1)	0.08 [110]		

ложках, наблюдается частичная ориентация зерен пленки. В данном случае она может быть вызвана частичной ориентацией зерен подложки, которая может происходить в двух кристаллографических направлениях — вдоль кристаллографической плоскости [001] или [110], что будет приводить к перераспределению интенсивности рентгеновских рефлексов на рентгенограммах пленок. В свою очередь, для пленки, полученной на монокристаллической подложке, по данным рентгенофазовых исследований наблюдается полная ориентация зерен пленки в направлении ориентации зерен подложки.

Как видно из таблицы, кристаллографические параметры подложки влияют как на преимущественную ориентацию пленки, так и на ее кристаллографические параметры. Уменьшение объема элементарной ячейки подложки приводит к уменьшению объема элементарной ячейки пленок. Это также указывает на кристаллизацию пленок в направлении ориентации плоскости подложки.

Для всех полученных пленок были проведены измерения их электрофизических свойств. На рис. 2, *a* показана зависимость нормированного сопротивления от температуры для пленок состава $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, нанесенных на различные подложки. Как видно из рисунка, максимум сопротивления пленок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, напыленных на подложки из монокристалла LaAlO_3 и поликристаллическую подложку $\text{BaTi}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_3$, смещается в область более высоких температур по сравнению

с пленкой на подложке $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$. Данный эффект может быть вызван разной степенью преимущественной ориентации зерен пленки [10].

Следует также учитывать, что на электросопротивление пленок влияют и такие факторы, как структурная и магнитная разупорядоченность, отклонения химического состава от номинального по границам зерен [11], которые увеличивают разброс в значениях эффективной длины связей между ионами марганца и кислорода, что вносит вклад в изменение T_{max} [12, 13].

На рис. 2, *б* показаны температурные зависимости магнитосопротивления, измеренного в поле $H=1200$ кА/м для пленок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, нанесенных на различные подложки. В соответствии с литературными данными [14, 15] магнитосопротивление монокристаллических образцов мanganитов имеет максимум вблизи температуры перехода “металлический ферромагнетик — диэлектрический парамагнетик” (температуры Кюри T_C) и уменьшается при отклонении температуры от T_C . В поликристаллических образцах в низкотемпературной области ($T < T_C$) появляется дополнительный вклад в MR , который монотонно возрастает с понижением температуры. Появление дополнительного вклада связывают со спин-зависимым рассеиванием носителей заряда в межзеренной области [14] или спин-поляризованным туннелированием через межзеренные границы [11]. В исследуемых нами образцах хорошо видны оба вклада в магнитосопротивление (рис. 2, *б*), что позволяет надежно определить температуру Кюри T_C этих образцов как температуру пика на кривой $MR(T)$.

Полученные нами данные показывают, что температуры фазовых переходов для пленок, полученных на подложке из монокристалла LaAlO_3 и легированных соединений на основе титаната бария имеют подобный характер, что очевидно связано с пространственной ориентацией зерен пленки по отношению к подложке [16].

Таким образом, нами показана возможность получения многослойных композиционных структур на основе пленок ферромагнитного материала $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ на подложках различных типов материалов. Показано, что параметры элементарной ячейки и преимущественная ориентация зерен подложек влияют на параметры элементарной ячейки пленок, что в свою очередь приводит к изменению электрических и магниторезистивных свойств пленки. Установлено, что использование поликристаллических подложек ($\text{BaTi}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_3$, $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$) для создания композиционных структур позволяет получить высокие значения

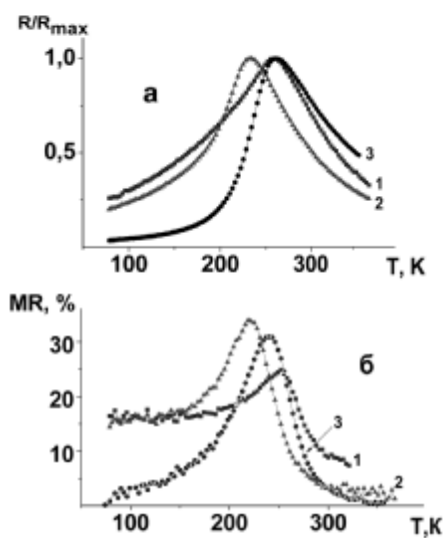


Рис. 2. Зависимость нормированного сопротивления (*a*) и магнитосопротивления (*б*) от температуры для пленки $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, напыленной на подложки LaAlO_3 (1); $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$ (2); $\text{BaTi}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_3$ (3).

электрофизических характеристик, которые не уступают характеристикам пленок, полученных на монокристаллах. Показана взаимосвязь параметров подложки с электрофизическими свойствами пленок, что позволяет создавать структуры с заданными параметрами.

РЕЗЮМЕ. Отримано багатошарові композиційні структури на основі плівок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ на підкладках різного типу ($\text{BaTi}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_3$, $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$, LaAlO_3) з використанням методу магнетронного напылення. Вивчено структурні та електрофізичні властивості одержаних плівок. Показано вплив структурних особливостей підкладки на електрофізичні властивості плівок.

SUMMARY. Multilayer composite structures based on $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ films on different substrates ($\text{BaTi}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_3$, $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$, LaAlO_3) have been prepared using magnetron sputtering. Structure and electrophysical properties of films prepared have been studied. The effect of peculiarities of substrate structure on electrophysical properties of films has been shown.

1. Dorr K. // J. Phys. D: Appl. Phys. -2006. -**39**. -P. 125—150.
2. Nogami G., Maruyama H., Hongo K. // J. Electrochem.

- Soc. -1993. -**140**, № 8. -P. 2370—2373.
3. Hageev Э.Л. // Успехи физ. наук. -1996. -**166**, № 8. -С. 833—858.
4. Nagai T., Yamazaki A., Uehara M. et al. // J. Mater. Sci. Lett. -2000. -**19**, № 20. -P. 1821—1823.
5. Nagai T., Yamazaki A. Uehara M. et al. // Ibid. -2000. -**19**, № 20. -P. 1821—1823.
6. Wang X.L., Dou S.X., Liu H.K. et al. // App. Phys. Lett. -1998. -**73**, № 3. -P. 396—398.
7. Yang S.Y., Kuang W.L., Liou Y. et al. // J. Magn. Magn. Mater. -2004. -**268**, № 3. -P. 326—331.
8. Tovstolytkin A.I., Pogorily A.N., Matviyenko A.I. et al. // J. Appl. Phys. -2005. -**98**, № 4. -P. 1—6.
9. Rodriguez-Carvajal J. An introduction to the program FullProf 2000, Cedex, France. -2001. -P. 54, 55.
10. Chen Ch.-C., de Lozanne A. // Appl. Phys. Lett. -1998. -**73**, № 26. -P. 3950—3952.
11. Gross R., Alff L., Buchner B. et al. // J. Magn. Magn. Mater. -2000. -**211**, № 1—3. -P. 150—159.
12. Tovstolytkin A.I., Pogorily A.N., Matviyenko A.I. et al. // J. Appl. Phys. -2005. -**98**, № 4. -P. 1—6.
13. Dorr K. // J. Phys. D: Appl. Phys. -2006. -**39**. -P. 125—150.
14. Li X.W., Gupta A., Xiao G., Gong G.Q. // Appl. Phys. Lett. -1997. -**71**, № 8. -P. 1124.
15. Ghosh K., Ogale S.B., Ramesh R. et al. // Phys. Rev. B. -2000. -**59**, № 1. -P. 533—537.
16. Nath T.K., Rao R.A., Lavric D., Eom C.B. // Appl. Phys. Lett. -1999. -**74**, № 11. -P. 1615—1617.

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

Поступила 25.11.2007

УДК [[546.650.3'33'882.5-323]-165]:548.73:537.226.1/3

Д.О. Мищук, О.И. Вьюнов

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВАКАНСИЙ НА РЕЛАКСОРНЫЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ НИОБАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Изучена последовательность фазовых превращений при образовании твердых растворов со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТВБ). Определены кристаллографические параметры полученных твердых растворов. Электрофизические свойства поликристаллических материалов были исследованы в широком частотном и температурном диапазоне. Показано, что изменяя концентрацию вакансий в подрешетке А структуры ТВБ, можно влиять на релаксацию диэлектрических свойств.

Сегнетоэлектрики со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТВБ) представляют значительный интерес при разработке пьезоэлектрических датчиков, электрооптических и пьезоэлектрических устройств. Для структуры тетрагональной вольфрамовой бронзы характерно наличие трех кристаллографических позиций: 12-ко-

ординированные позиции, находящиеся в четырехугольных (в плоскости 001) структурных каналах, 15-координированные позиции в пятиугольных каналах и 9-координированные позиции в треугольных каналах, которые всегда вакантны [1, 2]. В подобных структурах часто проявляются так называемые "релаксорные" свойства, кото-

© Д.О. Мищук, О.И. Вьюнов, 2008