

електричної проникності. При цьому в дослідному діапазоні частот $\epsilon_{\max}$ зсувається на 30 °С. З підвищенням концентрації натрію, яке супроводжується зменшенням вакансій в підґратці А, незалежно від того, заміщуються іони стронцію або барію, зсув $\epsilon_{\max}(T)$ зменшується (рис. 2). Це дозволяє передбачити, що на релаксаторні властивості в досліджуваних системах більше впливає концентрація вакансій, а не співвідношення Sr/Ba, як стверджується в роботах [6, 7].

РЕЗЮМЕ. Встановлено утворення твердих розчинів зі структурою тетрагональної вольфрамової бронзи (ТББ) $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ і $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.3$); вивчена послідовність фазових перетворень при їх утворенні. Показано, що збільшення концентрації натрію, яке супроводжується зменшенням концентрації вакансій в підґратці А структури ТББ, приводить до зменшення релаксації діелектричних властивостей.

SUMMARY. The formation of solid solutions $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ and $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.3$) with the structure of tetragonal tungsten bronze (TTB)

have been found; the phase transformations occurring during its synthesis have been studied. It has been shown that the increasing in concentration of sodium which accompanied with decreasing vacancies concentration in A-sublattice of TTB structure leads to reducing the relaxation of dielectric properties.

1. Myoung-Sup KIM, Peng WANG, Joon-Hyung LEE et al. // Jpn. J. Appl. Phys. -2002. -**41**. № 11B. -Pt 1. -P. 7042—7047.
2. Черная Т.С., Максимов Б.А., Волк Т.Р. и др. // Физика тв. тела. -2000. -**42**, № 9. -С. 1668—1672.
3. Carrio J.G., Mascarenhas Y.P., Yelon W. et al. // Materials Research. -2002. -**5**, №1.- P. 57—62.
4. Glass A.M. // J. Appl. Phys. -1969. -**40**. -P. 4699—4716.
5. Xu Y., Li Z., Wang H., Chen H. // Phys. Rev. B. -1989. -**40**. -P. 11902—11908.
6. Cross L.E. // Ferroelectrics. -1987. -**76**. -P. 241—267.
7. Oliver J.R., Neurgaonkar R.R., Cross L.E. // J. Appl. Phys. -1988. -**64**, № 1. -P. 37—47.
8. Certificate of Analysis. Standard Reference Material 1976, Instrument Sensitivity Standard for X-ray Powder Diffraction. National Institute of Standards & Technology. -Gaithersburg, 1991. -P. 4.
9. Woike T., Petuieek V., DuBek M. et al. // Acta Cryst. -2003. -**59**. -P. 28—35.

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

Поступила 27.07.2005

УДК 546.6'43:716'654'42:54-185

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

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИХ ТА МАГНІТНИХ ФАЗ

Показано можливість утворення плівок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ методом трафаретного друку. Проведено порівняльний аналіз електрофізичних властивостей об'ємних матеріалів та плівок, одержаних на різних підкладках (Al_2O_3 , $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$). Плівки, що отримані таким методом, за електрофізичними параметрами не поступаються плівкам, одержаним фізичними методами. Експериментально доведено можливість впливу властивостей підкладки на електрофізичні властивості плівки.

Нелінійні сегнетоелектричні та феромагнітні матеріали викликають значний науковий інтерес. Зокрема, сегнетоелектричні матеріали на основі BaTiO_3 проявляють нелінійні, піро- та позисторний ефекти, що дозволяє використовувати їх для виготовлення датчиків температури, елементів комунікації, а також саморегулюючих нагрівачів [1—3]. Феромагнітні матеріали, зокрема, на основі манганітів проявляють ефект гігантського магнітоопору [4, 5], що дозволяє створювати маг-

нітні сенсори, а також системи магнітного запису. Ці типи матеріалів, як правило, на практиці використовуються окремо. Тому значний науковий та практичний інтерес представляє собою створення структур, в яких одночасно проявлялися б як сегнетоелектричні (нелінійні), так і феромагнітні властивості, що в перспективі дозволило би створити нові типи пристроїв.

Потрібно зазначити, що в феромагнітних матеріалах магнітні та електрофізичні властивості

© С.О. Солопан, О.І. В'юнов, Л.Л. Коваленко, А.Г. Білоус, 2006

чутливі до режимів синтезу, мікроструктурних особливостей, а також до того, в якому вигляді знаходяться ці матеріали — об'ємному чи плівковому [6, 7]. Це ускладнює синтез цих матеріалів [8]. Крім того, в плівках манганітів по відношенню до об'ємних зразків електрофізичні властивості проявляються сильніше [9].

Тому мета нашої роботи — з'ясувати можливості створення композиційних структур на основі сегнетоелектричних та феромагнітних фаз, в яких можна чекати взаємовпливу вказаних властивостей.

Зразки складу $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$ отримували за твердофазною методикою з використанням BaCO_3 кваліфікації х.ч., TiO_2 ос.ч., ZrO_2 х.ч. та свіжоосаджений SnO_2 кваліфікації ч.д.а. в якості вихідних компонентів. Стехіометричні суміші вихідних компонентів змішували та гомогенізували. Шихту синтезували при 1370 К впродовж 1 год з повторенням гомогенізаційного помелу. Потім додавали водний розчин полівінілового спирту та пресували таблетки, які прожарювали впродовж 1 год при температурі 1630 К.

Синтез $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ проводили за твердофазною методикою з використанням La_2O_3 , SrCO_3 та Mn_2O_3 кваліфікації ос.ч. при 1420 К впродовж 6 год. Таблетки спікали при температурі 1630 К впродовж 2 год. Спечені зразки по-

дрібнювали та проводили ультразвукове диспергування для отримання мікродисперсного порошку з використанням установки УЗДН-2Т. Для отримання гомогенного колоїдного розчину для нанесення плівок використовували отриманий порошок та етиленгліколь як розчинник. Плівки наносили на підкладки з Al_2O_3 (полікору) та $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$ і виконували термообробку в атмосфері повітря.

Рентгенівські дослідження проводили на дифрактометрі ДРОН-4-07 (CuK_α -випромінювання) в інтервалі $2\theta = 10\text{—}150^\circ$ з кроком зйомки 0.02° та експозицією 10 с. Структурні параметри уточнювали методом повнопрофільного аналізу Рітвальда. Електроопір плівок вимірювали чотиризондовим методом в інтервалі 78—350 К. Срібні контакти наносили хімічним методом. Магнітоопір (MR) вимірювали в магнітних полях до 1200 кА/м та розраховували, використовуючи співвідношення $MR = (R_0 - R_H)/R_0 \cdot 100\%$, де R_0 — електроопір у нульовому магнітному полі; R_H — електроопір у магнітному полі з напруженістю H . Для визначення діелектричних властивостей використовували вимірювач добротності ВМ-560.

Аналіз рентгенівських дифрактограм показав, що отримані методом твердофазних реакцій матеріали складу $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, які використовувалися для одержання плівок, є однофаз-

ними і відносяться до ромбоєдричної сингонії з просторовою групою $R\bar{3}c$. Потрібно зазначити, що матеріали складів $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$ і Al_2O_3 , що використовувалися як підкладки для отримання плівок манганіту, є однофазними і характеризуються відповідно тетрагональною перовскітною структурою, просторова група $P4mm$, з параметрами елементарної комірки $a=4.0304(2)$ Å, $c=4.0368(3)$ Å, $V=65.576(6)$ Å³ і гексагональною структурою, просторова група $R\bar{3}c$; $a=4.758(2)$ Å, $c=12.99(3)$ Å, $V=254.81(6)$ Å³.

У таблиці приведені структурні параметри $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, уточнені методом повнопрофільного аналізу. Як видно, структурні параметри отриманого нами манганіту узгоджуються з літературними даними [10].

Аналіз рентгенограм плівок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ на підкладках

Кристалографічні та електрофізичні параметри об'ємних матеріалів та плівок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, отриманих методом трафаретного друку з використанням різних підкладок

Параметри	La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ , $R\bar{3}c$			BaTi _{0.85} Zr _{0.11} - Sn _{0.04} O ₃ , $P4mm$
	Об'ємні зразки	Плівки на підкладці		
		Al ₂ O ₃	BaTi _{0.85} Zr _{0.11} Sn _{0.04} O ₃	
Параметри елементарної комірки				
a , Å	5.502(4)	5.5223(6)	5.5209(5)	4.0304(2)
c , Å	13.349(6)	13.372(1)	3.367(1)	4.0368(3)
V , Å ³	350.0(4)	353.16(7)	352.86(6)	65.576(6)
Фактори ймовірності				
χ^2	2.92	4.90	2.16	3.30
R_B , %	6.52	7.43	7.93	3.68
R_f , %	6.17	6.67	7.48	2.02
Електрофізичні властивості				
$T_{\max}$, K	273 / 285*	251 / 248	333 / 351	—
$R_{\max}$, Ω	1465 / 1312	878 / 735	11.8 / 10.5	—
$T_{\max}$, K	273 / 277	250 / 249	328 / 331	—
$MR_{\max}$, %	10.4 / 11	13 / 14.2	15.9 / 16.4	—

* У чисельнику $H=0$, у знаменнику $H=1200$ кА/м.

полікору Al_2O_3 та $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$ показав наявність різної переважної просторової орієнтації плівки $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$. Так, для системи на полікоровій підкладці орієнтація відбувається в напрямку $[001]$, що приводить до посилення рефлексів від площин (001) . В той же час плівка $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ на підкладці $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$ орієнтується в напрямку $[110]$, що приводить до посилення рефлексів від площин (110) . Відповідно до значень параметрів текстур, плівка $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, нанесена на полікор, має пластинчасту форму ($G=0.109(3)$), а нанесена на $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$ — голчасту ($G=1.075(2)$). Ці дані узгоджуються з даними робіт [11, 12].

У плівці $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, отриманій на підкладці $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$, відбувається зменшення параметрів елементарної комірки в порівнянні з плівкою, одержаною на підкладці полікору. Це можна пояснити, по-перше, спіканням зразку, яке приводить до його кристалізації і зменшення параметрів елементарної комірки; по-друге, кристалізацією зерен у напрямку орієнтації площин підкладки.

На рис. 1 представлена залежність опору об'ємних та плівкових матеріалів складу $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ (криві 1–3) від температури. Для плівки $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, отриманій на підкладці полікору, спостерігається зменшення температури точки Кюрі, яка є важливою для застосування магнітних матеріалів у практиці. В той же час для плівки $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, одержаної на підкладці $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$, відбувається збільшення

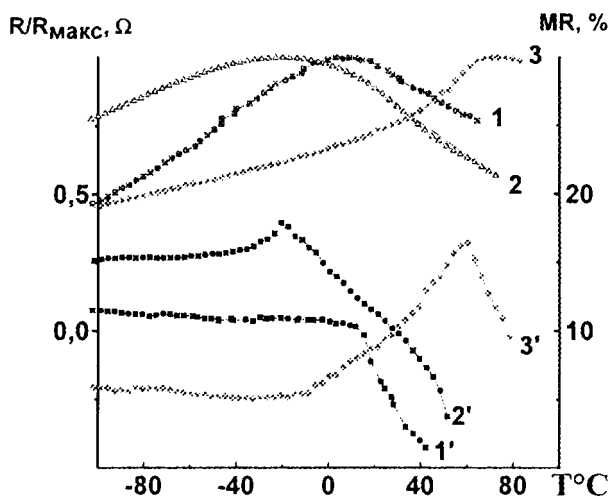


Рис. 1. Електроопір (1–3) та магнітоопір (1'–3') об'ємного матеріалу $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ (1,1'); плівки $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ на підкладці Al_2O_3 (2,2') і на підкладці $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$ (3,3').

температури фазового переходу до області кімнатних температур. Даний ефект можна пояснити зміною співвідношення $\text{Mn}^{+4}/\text{Mn}^{+3}$, що пов'язане з формою зерен, яка, в свою чергу, залежить від поверхні підкладки. Так, в роботі [5] встановлено, що співвідношення $\text{Mn}^{+4}/\text{Mn}^{+3}$, пов'язане в першу чергу з температурою спікання зразків, впливає на положення точки Кюрі, від якої залежить положення максимуму на кривій $R(T)$. Зміна співвідношення $\text{Mn}^{+4}/\text{Mn}^{+3}$ може також відбуватися за рахунок дифузії кисню по границях зерен. Згідно з роботою [13], спікання часток між собою впливає на електроопір плівок, що пов'язано з структурною та магнітною розпорядкованістю, а також з відхиленням хімічного складу від номінального по границях зерен.

На рис. 1 показані залежності магнітоопору об'ємних та плівкових матеріалів складу $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ (криві 1'–3') від температури ($MR-T$). Характер залежності магнітоопору від температури для плівки $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, отриманої на підкладці $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$, подібний до залежності, що спостерігається в монокристалах, а саме: при температурі Кюрі спостерігається максимум магнітоопору, обумовлений феромагнітним переходом [13, 14]. В той же час для плівки, одержаної на підкладці полікору, він практично відсутній, що є характерним для полікристалічних зразків.

На рис. 2 показана діелектрична проникність та тангенс кута діелектричних втрат для системи $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$ від температури при різних

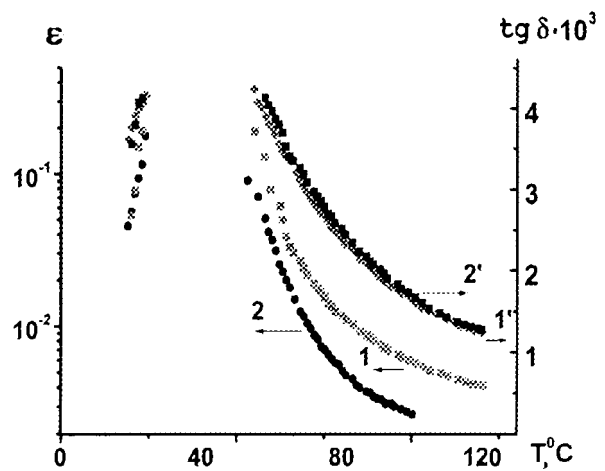


Рис. 2. Діелектрична проникність (1,2) та тангенс кута діелектричних втрат (1',2') об'ємного матеріалу $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$ при напруженості електричного поля $2.3 \cdot 10^5$ (1,1'); $1.2 \cdot 10^6$ Гц (2,2').

значеннях частоти електричного поля. Максимальне значення діелектричної проникності спостерігається при температурі близько 40 °С, що узгоджується з літературними даними [15].

Таким чином, в роботі показана можливість створення сегнетоелектричних-феромагнітних композицій на основі $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$ і $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$. В цьому випадку електрофізичні властивості плівок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, нанесених на підкладку $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$, не поступаються плівкам, отриманим фізичними методами (магнетронне напылення). Визначено, що нелінійні властивості, а також магнітні властивості цих матеріалів знаходяться в області кімнатних температур, що має важливе значення для практичного використання.

РЕЗЮМЕ. Показана возможность получения пленок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ методом трафаретной печати. Проведен сравнительный анализ электрофизических свойств объемных материалов и пленок, образованных на разных подложках (Al_2O_3 , $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$). Эти пленки по электрофизическим параметрам не уступают пленкам, полученным физическими методами. Экспериментально доказана возможность влияния свойств подложки на электрофизические свойства пленки.

SUMMARY. It has been shown the possibility to obtain the $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ film using screen printing. Comparative analyses of electrophysical properties of bulk materials and films printed on various substrates (Al_2O_3 , $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$) has been carried out. It has been shown that electrophysical parameters of films obtained

using screen printing compares well with films obtained using physical methods. It has been demonstrated that it is possible to affect on the electrophysical properties of film due to properties of substrate.

1. Nogami-G., Maruyama-H., Hongo-K. // J. Electrochem. Soc. -1993. -**140**. -P. 2370—2373.
2. Fu S.L., Ho I.C., Chen L.S. // J. Matter. Sci. -1990. -**25**. -P. 4042—4046.
3. Chiou B.S., Lin S.T., Duh J.G. // Ibid. -1988. -**23**. -P. 3889—3893.
4. Nagai T., Yamazaki A., Uehara M. et al. // J. Mat. Sci. Lett. -2000. -№ 19. -P. 31.
5. Белоус А.Г., Вьюнов О.И., Пашкова Е.В. и др. // Неорган. материалы. -2003. -**39**, № 2. -С. 212—222.
6. Wang X.L., Dou S.X., Liu H.K. et al. // Appl. Phys. Lett. -**73**, № 3. -P. 396—398.
7. Huang Y-H., Xu Z-G., Yan C-H. // Solid State Commun. -2000. -**114**. -P. 43—47.
8. Ghosh B., Brar L.K., Jain H. // J. Phys. D: Appl. Phys. -2004. -**37**. -P. 1548—1553.
9. Товстолиткін О.І., Погорілий А.М., Леженко І.В. та ін. // Металлофізика и новейшие технологии. -2003. -**25**, № 2. -С. 147—157.
10. Petrov A.N., Voronin V.I., Norby T., Kofstad P. // J. Solid State Chem. -1999. -**143**. -P. 52—57.
11. Rodriguez-Carvajal J. An introduction to the program FullProf 2000, Cedex, France. -2001. -P. 54, 55.
12. Погорілий А.Н., Леженко І.В., Товстолиткін А.І. и др. // Тез. IV междунаrod. укр.-рус. сем. "Нанотехнологии и нанотехнологии". -2003. -С. 23, 24.
13. Gross R.A., Buchner B., Freitag B.H. et al. // J. Magn. Mat. -2000. -**211**, № 1—3. -P. 150—159.
14. Hwang H., Cneong S., Ong N., Batlogg B. // Phys. Rev. Lett. -1996. -**77**, № 10. -P. 2041—2044.
15. Фрицберг В.Я. // Изв. АН СССР. Сер. физ.-1970. -**34**, № 12. -С. 2626—2634.

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

Надійшла 20.07.2005

УДК 546.831/.665:541.18.053

К.В. Кравчик, О.В. Пашкова, О.І. В'юнов, А.Г. Білоус ВПЛИВ МІДІ НА СТУПІНЬ СТАБІЛІЗАЦІЇ Y—ZrO_2

Методом рентгенофазового аналізу досліджено вплив міді на ступінь стабілізації оксиду цирконію, стабілізованого ітрієм (Y—ZrO_2). Показано, що мідь є стабілізатором кубічної кристалічної структури Y—ZrO_2 .

В останні роки ведеться активний пошук нових комплексних стабілізаторів оксиду цирконію, які б усунули або зменшили дестабілізацію даного матеріалу в часі, знизили його температуру спі-

кання, а також підвищили його кисневу провідність. Оксид міді є перспективною добавкою для зменшення температури спікання ZrO_2 і отримання матеріалу з високою щільністю та низьким

© К.В. Кравчик, О.В. Пашкова, О.І. В'юнов, А.Г. Білоус, 2006