

**СТРУКТУРА ВАКУУМНОГО КОНДЕНСАТА  
SrTiO<sub>3</sub> ПЕРОВСКИТНОГО ТИПА**

**А.А.АГАСИЕВ, М.М.ПАНАХОВ, Ч.Г.АХУНДОВ,  
В.Дж.МАМЕДОВА, С.А.ОРУДЖОВА**  
*Бакинский Государственный Университет*

*Получены неупорядоченные пленки SrTiO<sub>3</sub>. Исходные конденсаты изготавливались на свежих сколах NaCl, затем отделялись от подложки и состав контролировался микрорентгеноспектральным методом.*

*Средние размеры псевдозерен, найденные из микрофотографий, отвечают величинам областей когерентного рассеяния (ОКР) ~2нм, оцененных по полуширине дифракционных линий. Представлена функция радиального распределения  $D(r)$  для неупорядоченных пленок а также для сравнения поликристаллического конденсата SrTiO<sub>3</sub>. Определенные средние межатомные расстояния согласуются со значениями для массивного титания стронция.*

Дифракционные картины вакуумных конденсатов на основе BaTiO<sub>3</sub>, осажденных на холодную подложку, состоят из нескольких размытых максимумов [1, 4]. При температурном воздействии на конденсат эти максимумы превращаются в соответствии с характером микроструктуры, в кольца, дуги или точки [3]. Неизвестным во многом остается строение тонких пленок. Например, чем обусловлено размытие максимумов дифракции: малостью областей рассеяния или хаотическими смещениями атомов; как происходит формирование кристаллической структуры конденсата и т.д. Как показано в [5] конденсаты BaTiO<sub>3</sub> на холодной подложке, имеющие избыток бариевого компонента, обладают структурой ближнего порядка, которая может быть выведена из структур типа перовскита и BaO. Можно предположить, что изученная метастабильная структура является следствием нестехиометрии и нехарактерной для стехиометрических конденсатов соединений перовскитного типа. Вследствие этого возникает необходимость в объекте, с перовскитным строением, легко образующим стехиометрические конденсаты. В качестве такого объекта был выбран SrTiO<sub>3</sub>.

Пленки SrTiO<sub>3</sub> были получены магнетронным распылением на постоянном токе [6, 7]. В качестве мишени использовались диски диаметром 56мм и толщиной 3мм, полученные горячим пресованием порошка SrTiO<sub>3</sub>. Расстояние между мишенью и подложкой варьировалось от 1 до 10см, при

этом напряжение изменялось от 0,1 до 0,6кВ. Система позволяла создавать в рабочем объеме вакуум  $\sim 3 \cdot 10^{-6}$  мм рт.ст. с помощью парамасляных насосов, снабженных системой ловушек охлаждаемых жидким азотом, что предотвращало попадание паров масла в рабочую камеру. С помощью на-текателей в систему удавалось запускать рабочий газ. Это чистый аргон или смесь аргона с кислородом (95%Ar+5%O<sub>2</sub>) и создавать соответствующее давление. Исследовались пленки SrTiO<sub>3</sub> полученные на свежих сколах каменной соли при температурах от комнатной до 500<sup>0</sup>С со скоростью конденсации 1-2А<sup>0</sup>/сек. Состав пленок Sr и Ti, определенный из отношения интенсивностей линий рентгеновских спектров  $I_{SrL_{\alpha}} / I_{TiK_{\alpha}}$ , полу-

ченных на микроанализаторе MS-46, отвечает стехиометрии массивного кристалла SrTiO<sub>3</sub>. Структурные исследования слоев толщиной менее 1000А<sup>0</sup> проводились на электронографе ЭР-100 при ускоряющем напряжении 75кВ и 100кВ, на электронном микроскопе ЭМ-14 с ускоряющим напряжением 60кВ, как в проходящем, так и отраженном электронном пучках, а также на рентгеновской установке ДРОН-2.

### Результаты и их обсуждение

Из электронограмм и электронно-микроскопическим микрофотографиям следует, что при 400<sup>0</sup>С в конденсатах образуются кристаллиты размером до десятых долей микрона со структурой перовскитного типа. Некоторые монокристалльные области достигают размеров в несколько микрон с ориентацией <100>. Расчет кольцевых электронограмм показывает, что все линии соответствуют структуре SrTiO<sub>3</sub>, с периодом  $a=3,91 \pm 0,01 \text{ \AA}^0$  (рис.1). Микроструктура конденсатов на холодной подложке состоит из элементов размером менее  $\sim 100 \text{ \AA}^0$ . Оценка размера когерентно рассеивающих упорядоченных областей по полуширине дифракционных линий дает величину 20-30А<sup>0</sup>.

Были сняты микрофотометрические кривые серии снимков с кратными экспозициями от поликристаллического SrTiO<sub>3</sub>. Эти полученные данные были использованы для вычисления функции радиального распределения [8-9] и сравнения с теоретическими интенсивностями, рассчитанными для моделей с разной степенью упорядочения (рис.2).

На кривой радиального распределения поликристаллической пленки (рис.2.1) первые два максимума отвечают соответственно расстояниям Ti-O, Sr-O и O-O. Другие, вследствие перекрывания, имеют сложный характер и могут быть интерпретированы в предположении «средних» межатомных расстояний в массивном титанате стронция (таблица). Функция D(r) пленок на холодной подложке состоит из того же количества максимумов, которые несколько смещены относительно пиков кривой для поликристаллической пленки, с увеличением радиуса координационных сфер корреляция несколько нарушается. Интерпретация максимумов D(r) конденсатов на холодной подложке представлено в таблице. Различие

радиусов для поликристаллической и неупорядоченной пленки составляет ~5%, что указывает на смещения атомов в неупорядоченном тонком слое из нормальных положений, занимаемых ими в кристаллической структуре, с сохранением координации в соответствии с перовскитовым типом.

Микроструктура конденсата на холодной подложке представляет собой распределение темных участков размером в десятки ангстрем («псевдозерен») в более светлом межзеренном пространстве, поскольку межзеренные границы весьма широки и превышают диаметр «псевдозерна», необходимо говорить о неупорядоченной матрице и «псевдозернах», находящихся в наиболее упорядоченных участках, обуславливающих дифракционный контраст. Средние размеры псевдозерен ( $20-30\text{Å}^0$ ), оцененные из полуширины дифракционных линий в предположении, что уширение вызвано дисперсностью структуры, согласуется с размерами области когерентного рассеяния (ОКР). Величина ОКР определяется выражением  $L = \lambda / B - B_0 \text{Å}^0$ , где  $\lambda$  -длина волны  $\text{Å}^0$ ,  $B$  и  $B_0$ -соответственно полуширина рабочего и эталонного рефлекса от NaCl.

При  $\lambda \approx 0,04 \div 0,05 \text{Å}^0$  разность  $B-B_0 \approx 2,8 \cdot 10^{-3}$  рад. Хотя диффузный характер рассеяния определяется в основном малостью ОКР, микродеформация решетки, связанная с атомными сдвигами, вносит вклад в уширение дифракционных отражений.

Так как участок дифракции в электронографе больше, чем в электронном микроскопе, то кривая, полученная с помощью микродифракции, относится к областям большей локальности. Теоретические интенсивности для разной степени упорядочения, с учетом хаотических атомных смещений порядка долей ангстрема, наилучшим образом согласуются с экспериментальными данными в предположении наличия области упорядочения с линейными размерами  $\sim 14\text{Å}^0$  (рис.3), что коррелирует с данными, полученными при измерении полуширины. Близость положений диффузионных максимумов и соответствующих дебаевских линий перовскитной фазы, а также корреляция межатомных расстояний в неупорядоченных конденсатах и массивном  $\text{SrTiO}_3$  свидетельствуют о том, что беспорядочно ориентированные когерентные области размером в несколько десятков ангстрем имеют дефектную перовскитоподобную структуру.

Таблица

**Межатомные расстояния в неупорядоченных и поликристаллических пленках  $\text{SrTiO}_3$**

Характер объекта	Расстояние между атомами, $\text{Å}^0$			
	Ti-O	Sr-O <sub>3</sub> (O-O)I	Ti-Ti Sr-Ti Sr-Sr	(Ti-O) <sub>Sr</sub> (Sr-O) <sub>Ti</sub>
Массивный $\text{SrTiO}_3$ . (расчет)	1,95	2,77	3,66	4,57
Поликристаллическая пленка	1,95	2,80	3,70	4,63
Неупорядоченная пленка (микродифракция)	1,90	2,65	3,52	4,59

1 мкм

Рис.1 Микрофотография и электронограмма пленки SrTiO<sub>3</sub>, иллюстрирующие различные размеры псевдозерен и области когерентного рассеяния.

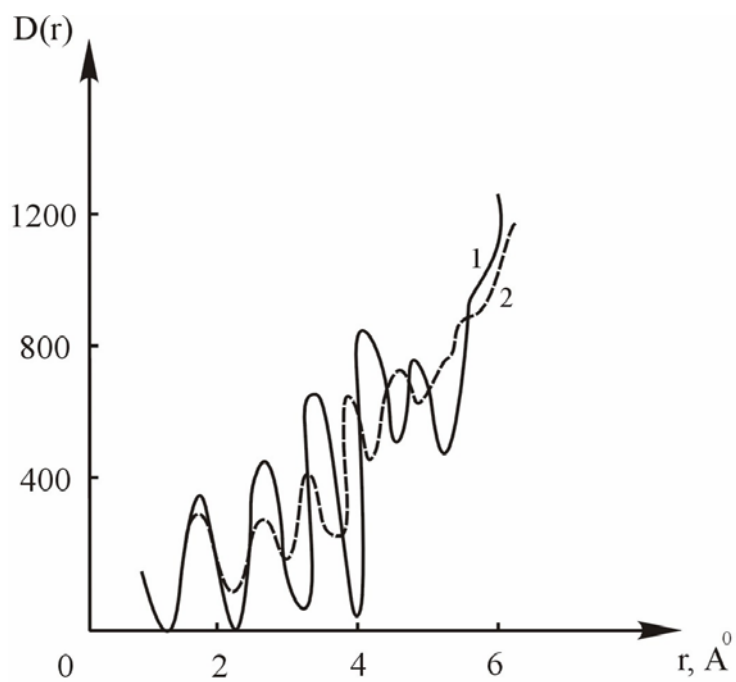


Рис.2. Функция  $D(r)$  радиального распределения для поликристаллической (1) и аморфной (2) пленок SrTiO<sub>3</sub>.

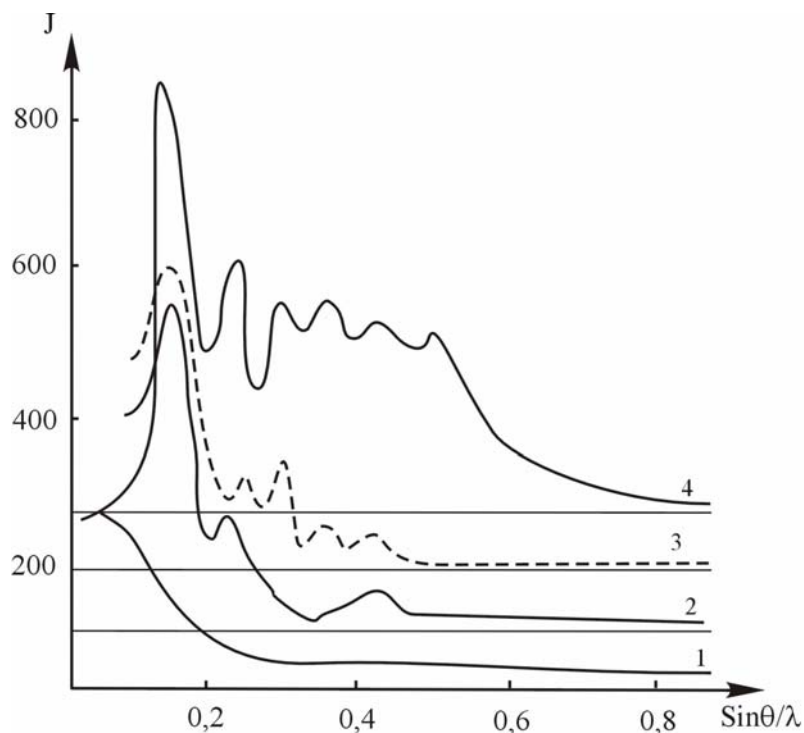


Рис.3 Теоретические (1, 2, 4) и экспериментальная (3) интенсивности рассеяния электронов аморфными пленками  $\text{SrTiO}_3$ . Область упорядочения  $1 \sim 4\text{\AA}^0$ ;  $2 \sim 8\text{\AA}^0$ ;  $4 \sim 12\text{\AA}^0$

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Томашпольский Ю.Я., Сорокина Л.А., Веневцев Ю.Н. Ж.Неорган. материалы, т.6, 1366 (1970).
2. Томашпольский Ю.Я. Ж.Неорган. материалы, т.10, 283 (1974).
3. Nagasima N., Janan J., J.Appl. Phys., v.9, 879 (1970).
4. Томашпольский Ю.Я. Пленочные сегнетоэлектрики. Москва «Радио и связь», 1984, стр. 185.
5. Томашпольский Ю.Я., Платонов Г.Л. Сегнетоэлектрические пленки сложных окислов металлов. Москва, «Металлургия», 1978, стр.200.
6. Агасиев А.А. Докторская диссертация на тему «Формирование и электрофизические свойства сложных металлооксидов». Баку-1995.
7. Agasiev A.A., Akhundov Ch.G., Eivazova G.M., Mamadov M.Z. «Electroconductivity of  $\text{SrTiO}_3$  films with intergrain barriers» Physica B, North-Holland, 1980, 173, p.419.
8. Вайнштейн Б.К. Кристаллография, т.2, 29, (1957).
9. Вайнштейн Б.К. Структурная электронография. Москва, 1956, стр. 314.

## **PEROVSKİT TIPLİ SrTiO<sub>3</sub>VAKUUM KONDENSATININ STRUKTURU**

**A.A.AĞASIYEV, M.M.PƏNAHOV, Ç.Q.AXUNDOV,  
V.C.MƏMMƏDOVA, S.A.ORUCOVA**

### **ANNOTASIYA**

Nizamsız struktura malik SrTiO<sub>3</sub> nazik təbəqələri NaCl xörək duzunun layları üzərində alınmışdır. Layların üzərindən ayırdığımız nazik təbəqələrin tərkibinə, mikrorentqenoqrafiya üsulu ilə nəzarət edilmişdir.

Psevdozərrəciyin orta ölçüləri, onların mikrofotografiyasından tapılmışdır. Bu da difraksiya xətlərinin yarımuzunluqlarının qiyməti ilə təyin olunan, (OKR) koqerent səpilmə oblastının ~2nm qiymətinə uyğundur.

Nizamsız strukturlu təbəqələr üçün, həm də SrTiO<sub>3</sub> nazik polikristal təbəqələrini müqayisə etmək üçün D(r) radial səpilmə funksiyası verilmişdir. Atomlar arası orta məsafə təyin edilmişdir, bu da massiv titanat-stronsiy kristallarının qiymətinə uyğun gəlir.

## **STRUCTURE OF VACUUM CONDENSATE SrTiO<sub>3</sub> PEROVSKITE TYPE**

**A.A.AGASIYEV, M.M.PANAKHOV, C.Q.AKHUNDOV,  
V.J. MAMEDOVA, S.A.ORUJOVA**

### **ABSTRACT**

Disorder films SrTiO<sub>3</sub> were received. Condensates were prepared on fresh NaCl, then separated from a substrate and structure supervised by microrentgenspectral method.

The average sizes of pseudo-grains found from microfotoes, corresponds to the values of coherent dispersion areas ~2nm, which appreciated by half wide of diffraction lines. Function of radial distribution D (r) for disorder films is represented, and also for comparison polycrystalline kondensata SrTiO<sub>3</sub>. The certain average intern clear distances will be coordinated to values for a massive feed of strontium.