

**А.А. Семенов¹, А.И. Дедык¹,
П.Ю. Белявский¹, А.А. Никитин¹,
В.В. Витько¹, И.Л. Мыльников¹,
О.В. Пахомов²**

¹ФГБОУ ВПО Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)

²ФГБОУ ВПО Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики

Исследование сегнетоэлектрических многослойных структур на основе пленок твердых растворов BSTO с большим содержанием магнитных ионов.

В статье описываются результаты исследований диэлектрических, магнитных и структурных свойств пленок с мультиферроидными свойствами. В работе исследован способ формирования мультиферроидных сред – путем введения в сегнетоэлектрик магнитных элементов в концентрациях, достаточных для возникновения у последнего магнитных свойств.

Ключевые слова: гетероструктура, мультиферроики, BSTO

В современной микроэлектронике большой практический интерес представляют мультиферроики. Связь между электрической и магнитной подсистемами дает возможность управлять их магнитными свойствами электрическим полем и, наоборот, изменять их электрические свойства в магнитном поле.

Ферромагнетики, сегнетоэлектрики и сегнетоэластики, несмотря на разную природу происходящих в них структурных фазовых переходов, демонстрируют целый ряд сходных свойств: возникновение доменов, аномалии физических свойств в окрестности перехода, наличие гистерезисов. Если в веществе сосуществуют хотя бы два из трех параметров порядка: магнитного, электрического или деформационного, то его называют мультиферроиком. Эти материалы проявляют свойства характерные как для магнетиков, так и для сегнетоэлектриков в отдельности - спонтанную намагниченность, магнитострикцию, спонтанную поляризацию и пьезоэлектрический эффект, так и совершенно новые свойства, связанные с взаимодействием магнитной и электрической подсистем:

–магнитоэлектрический эффект [1] (индуцированная магнитным полем электрическая поляризация и индуцированная электрическим полем намагниченность);

–магнитодиэлектрический эффект или «магнитоемкость» (изменение диэлектрической постоянной под действием магнитного поля).

При этом сама структура феррит-сегнетоэлектрик может быть реализована либо в виде слоев феррита и сегнетоэлектрика [2], либо в виде гетерофазной системы сегнетоэлектрика, перемешанного с магнитными ионами [3]. Наибольшие значения МЭ эффект достигает в гетероструктурах, созданных на основе материалов, обладающих большими значениями магнитострикционного и пьезоэлектрического коэффициентов. С точки зрения применения гетероструктур феррит-сегнетоэлектрик для создания СВЧ устройств в качестве феррита наиболее перспективны монокристаллы железо-иттриевого

граната как имеющие минимальные магнитные потери на СВЧ. Большинство исследований сосредоточено на изучении сочетания кристалла ЖИГ с различными типами сегнетоэлектрических слоев.

В работе было исследовано два способа получения материалов с мультиферроидными свойствами:

- 1) формирование многослойных структур, содержащих пленки сегнетоэлектриков и ферромагнетиков;
- 2) введение в сегнетоэлектрик магнитных элементов в концентрациях, достаточных для возникновения магнитных свойств в композитном материале.

Способ получения материалов с мультиферроидными свойствами, исследованный в настоящей работе, - это создание гетерофазной системы сегнетоэлектрика, с примесью Mn. Известно, что сам марганец относится к ферромагнитным материалам и при его определенной концентрации в пленке BSTO, структуры Cu-Cr/BSTO/ α -Al₂O₃ и Cu-Cr/BSTO/GGG могут давать отклик на воздействие магнитного поля. Поэтому вначале необходимо было определить диапазон концентраций Mn в сегнетоэлектрической пленке, при которых будут изменяться электрические характеристики сегнетоэлектрической пленки BSTO.

Исследование влияния примесей Mn на диэлектрические свойства образцов на основе твердых растворов BSTO проводится уже в течении достаточно длительного времени [4-6]. В работе [4] исследовались монокристаллы SrTiO₃ с добавками MnO₂ (0,01; 0,05% и 0.1%), которые заметно изменяли диэлектрические свойства материала, а именно приводили к снижению tg δ , управляемости и гистерезиса емкости. При работе с пленками BSTO с добавками MnO₂ и MnCO₃ (BSTO:Mn) [5, 6] существенное изменение диэлектрических характеристик наблюдалось при содержании добавок ~ 1%.

Значительные изменения диэлектрических характеристик сегнетоэлектрических конденсаторов, содержащих примесь марганца, связаны с компенсацией положительно заряженных вакансий кислорода. Однако вопросы о том, каково действие механизма, влияющего на изменения диэлектрических характеристик, и чем обусловлено существенное различие в концентрациях Mn для монокристаллов и пленок остаются невыясненными.

Учитывая то, что кроме влияния Mn на диэлектрические характеристики структур, необходимо получить материал с мультиферроидными свойствами, концентрация марганца изменялась вначале в диапазоне (0 – 2)%, а затем в диапазоне (0 – 20)%.

Результаты исследования структур Cu-Cr/BSTO/ α -Al₂O₃ при изменении содержания Mn (0 – 2)% приведены в таблице 1.

Таблица 1

Номер образца	6	7	8
Содержание Mn (%)	0	1	2
Отношение Ba/Sr, x	0,5	0,5	0,5
Толщина пленки h , мкм	0,5	0,65	0,65
Температура максимума, T_m , К	260	250	230
Постоянная решетки a , Å	3,947	-	3,951
Управляемость n (295 К, 30 В/мкм)	1,74	1,67	1,3
ε (295 К, 0 В)	1500	2000	900
$\text{tg } \delta$ (295 К, 0 В)	0,01	0,012	0,001 – 0,002

Использование аналитических методов диагностики для исследования BSTO:Mn с небольшим количеством Mn связано с затруднениями в определении содержания Mn вследствие близкой природы Ti ($z = 22$) и Mn ($z = 25$). По спектрам КРС не наблюдалось какого-либо различия пленок BSTO с одинаковым содержанием Ba/Sr, выращенных на различных подложках, и пленок, содержащих примесь. Рентгено-структурный анализ пленок, выращенных на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ позволил установить в образцах присутствие фазы $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}(\text{Mn}_{0,33}\text{Ti}_{0,67})\text{O}_{3-2,84}$. С увеличением концентрации Mn до 2% параметр решетки увеличивается, температура максимума T_m уменьшается на 30 – 40 К по сравнению с чистыми образцами, существенно снижается тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta \leq 0,002$, диэлектрическая проницаемость ε и управляемость n уменьшаются. Изменяется характер зависимости $\tan \delta(U)$. Электрическое смещение приводит к незначительному увеличению $\text{tg } \delta$ (на уровне 0,001 – 0,002), а не к резкому уменьшению (от 0,01 до 0,002) как в чистых пленках BSTO. Возрастание $\text{tg } \delta$ с ростом напряжения U свидетельствует об отсутствии в этих образцах механизма потерь, обусловленного заряженными дефектами [7]. Влияние магнитного поля напряженностью ~ 1600 Э на диэлектрические характеристики структур с концентрацией Mn в указанном диапазоне обнаружено не было.

В таблице 2 приведены результаты исследования структур Cu-Cr/BSTO/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при увеличении содержания Mn от 10% до 20%. Соотношение бария и стронция в мишени

было $Ba/Sr = 0,5/0,5$. Рентгенограмма (XR) структуры $Cu-Cr/BSTO/\alpha-Al_2O_3$ с концентрацией Mn 15% приведена на рис. 1 (образец 10g) показывает, что в пленках присутствуют несколько фаз с различным соотношением Ba/Sr. Основной фазой является $Ba/Sr = 0,5/0,5$ с постоянной решетки $a = 3,947$, а также фазы с составами $Ba/Sr = 0,592/0,408$ с $a = 3,985 \text{ \AA}$, и $Ba/Sr = 0,77/0,23$ с $a = 3,977 \text{ \AA}$ (в таблице 2 эти значения отмечены *). Кроме того, были обнаружены дополнительные марганецсодержащие фазы $Ba((Ti_{0,5},Mn_{0,5})O_3)$ и $Ba_{0,9}Sr_{0,1}MnO_{2,98}$. Наблюдалась и отмечена на рентгенограмме также фаза MnO_2 . Постоянные решетки марганецсодержащих фаз значительно превышают параметры решетки BSTO. Кроме растягивающих напряжений со стороны подложки, на пленку BSTO действуют дополнительные напряжения растяжения со стороны других марганецсодержащих фаз. Поэтому максимум температурной зависимости емкости образцов $BSTO:Mn - T_m$ смещается в сторону низких температур более чем на 50 К по сравнению с чистыми образцами BSTO (таблица 2 и рис. 1).

На рентгенограммах образцов с концентрацией Mn 20% (образец 11) увеличивалось количество фаз с соотношением Ba/Sr, отличным от основной фазы, а также существенно возрастало содержание фазы MnO_2 .

Таблица 2

Номер образца	9		10		11	
Подложка	$\alpha - Al_2O_3$	GGG	$\alpha - Al_2O_3$	GGG	$\alpha - Al_2O_3$	GGG
Содержание Mn (%)	10	10	15	15	20	20
Ba/Sr ratio, x	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Толщина пленки ($h, \mu m$)	0,82	0,75	0,98	1,0	1,0	0,80
Температура максимума, (T_m, K)	166	150	190	180	200	160
Постоянная решетки $a, \text{ \AA}$	-	-	-	3,947 3,985* 3,977*	3,947 3,965* 3,977* 3,985*	-
Управляемость n (295 K, 30 V/ μm)	1.33	1,29	2,05	1,89	1,33	1,31
ϵ	340	450	650	670	413	470
$tg \delta$ (295 K, 0 V)	0,003	0,002	0,001	0,001	0,002	0,002
Сопротивление, (R, Ом)	$2 \cdot 10^{10}$	$4 \cdot 10^{10}$	10^{11}	$6 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^9$	10^9

- *Параметр решетки фаз, сопутствующих основной фазе.

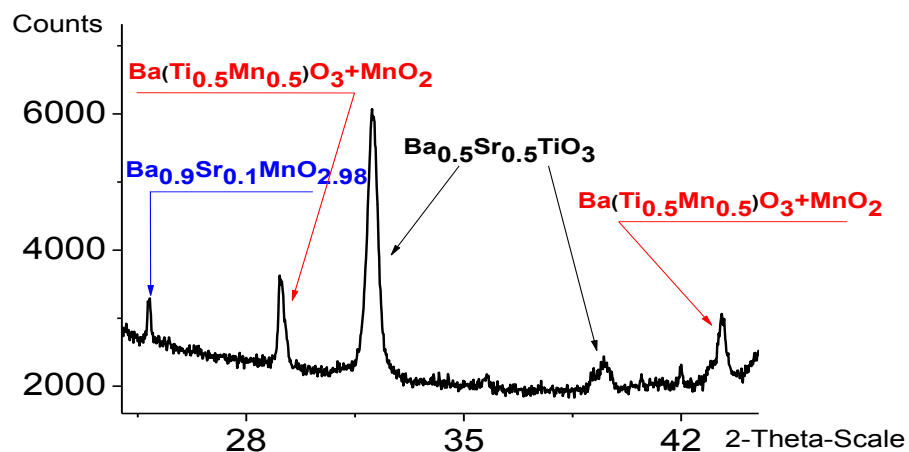


Рис. 1. Рентгенограмма пленки BSTO с концентрацией Mn.15%

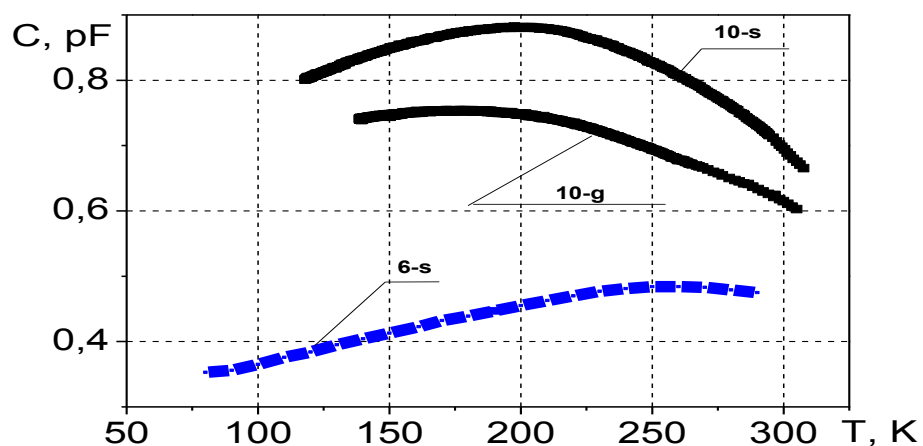


Рис. 2. Температурные зависимости емкости структур Cu-Cr/BSTO- Al_2O_3 и Cu-Cr/BSTO/GGG с различным содержанием ионов Mn: 6s – без Mn; 10s и 10g – с концентрацией Mn 15% на подложках сапфира и галлий-гадолиниевого граната соответственно

Исследования диэлектрических характеристик образцов BSTO:Mn с большим содержанием Mn показало, что при его массовой доли в 10% диэлектрическая проницаемость уменьшалась в $\sim 4,4$ раза (таблица 2). Наибольшую диэлектрическую проницаемость $\epsilon = 650 - 670$ и наибольшую управляемость $n = 1,9 - 2,0$ имели образцы с содержанием Mn в 15%. При этом у них был минимальный $\text{tg } \delta = 0,001$. Дальнейшее увеличение концентрации Mn (20%) приводило снова к снижению ϵ .

На рисунке 3а показано изменение ВФХ структуры Cu-Cr/BSTO/GGG при концентрации Mn 15% в магнитном поле напряженностью $H = 1570$ Э. Рис. 3б

демонстрирует, как при этом изменялась диэлектрическая проницаемость пленки BSTO. Расчет диэлектрической проницаемости планарной конденсаторной структуры производился по известной методике, предложенной в работе [8]. Максимальная напряженность поля, приведенная на этом рисунке, соответствует напряжению $U = \pm 20$ В. При меньших концентрациях Mn влияние магнитного поля на ВФХ структур не наблюдалось. При концентрации Mn в 20% влияние магнитного поля на ВФХ, хотя и было заметным, но уменьшалось.

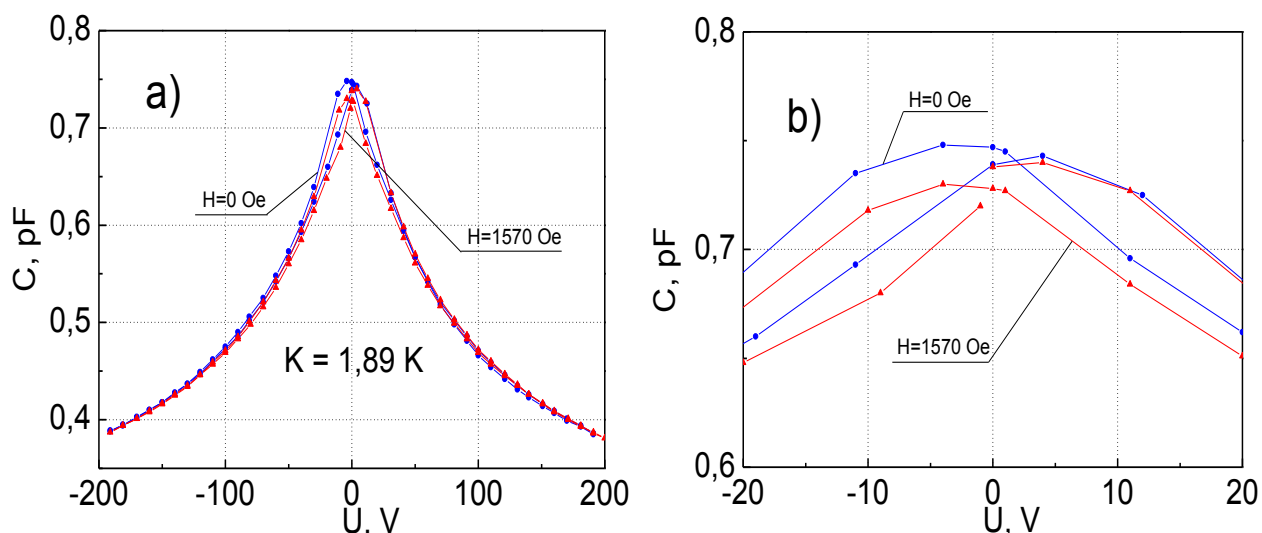


Рис. 3а,б. ВФХ конденсатора на основе структуры Cu-Cr/BSTO/GGG в отсутствии магнитного поля и при напряженности магнитного поля $H = 1570$ Э:

а) $U_{\max} = 200$ В; б) $U_{\max} = 20$ В.

Сравнение ВФХ образцов с различным содержанием магнитных ионов позволяют сделать вывод о том, что оптимальным является содержание Mn в количестве 15% пленках состава $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$.

Обсуждение результатов.

Вначале проанализируем результаты, полученные для многослойных структур, т.к. влияние промежуточных слоев и материала подложки на свойства сегнетоэлектрической пленки будут иметь значение и для структур второго типа, рассмотренных в работе.

Известно, что механические напряжения могут оказывать существенное влияние на температурную зависимость диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$. Экспериментально наблюдаемые зависимости $C(T)$ с учетом формфактора аналогичны зависимостям $\epsilon(T)$. В разложении свободной энергии по степеням поляризации и механическим напряжениям [8] Гинзбурга-Девоншира при малых напряженностях электрических полей можно

ограничиться рассмотрением первых двух слагаемых и, продифференцировав по степени поляризации, получить зависимость обратной диэлектрической проницаемости от температуры и механических напряжений [9] :

$$(\epsilon_0 * \epsilon)^{-1} = (\epsilon_0 * C_k)^{-1} (T - T_c + \epsilon_0 * C_k * G * U),$$

где C_k – постоянная Кюри-Вейса, G , U – компоненты тензоров электрострикции и механических напряжений. Последние два слагаемых в этом выражении можно принять за некоторое эффективное значение температуры Кюри $T^* = T_c - \epsilon_0 C_k G U$. Тогда в случае растягивающих напряжений ($U > 0$) значение эффективной температуры Кюри $T^* > T_c$, а в случае напряжений сжатия ($U < 0$) $T^* < T_c$. Наблюдаемое в эксперименте поведение температуры максимума T_m на зависимостях $C(T)$ для образцов с различным знаком механических напряжений коррелирует с поведением T^* . Таким образом, можно сделать вывод о том, что в полученных нами пленках BSTO на подложках из LAO всегда имеют место растягивающие напряжения, а в пленках BSTO на подложках из α -Al₂O₃ наиболее вероятны напряжения сжатия. Наименьшие напряжения возникают в пленках BSTO, выращенных на подложках из поликора и на пленках YIG (рис. 2, табл. 1). С точки зрения значений ϵ и $\text{tg } \delta$ (табл.1) более предпочтительны ненапряженные или пленки, в которых существуют слабые растягивающие напряжения.

Отсутствие взаимного влияния пленок BSTO и YIG в структурах BSTO/YIG/GGG подтвержденное спектрами РФС, измерениями диэлектрических и магнитных свойств показывают, что полученные структуры являются перспективными для построения спин-волновых устройств обработки СВЧ сигналов, поскольку созданные в едином технологическом цикле слои сегнетоэлектрика и ферромагнетика практически не нарушают нелинейные свойства сегнетоэлектрика и магнитные характеристики ферромагнетика.

Что касается второго способа получения пленок с мультиферроидными свойствами, то электрические измерения и аналитические исследования показали, что ионы марганца могут частично замещать позиции титана и стронция. Известно, что титан в твердых растворах BSTO имеет в основном валентность (+4), но может проявлять валентность (+3) [10, 11]. В пленках титаната бария образуется модифицированная фаза $\text{Ba}(\text{Ti}^{+3}_{0,48}\text{Ti}^{+4}_{0,52})\text{O}_3$, которая имеет несовершенную тетрагональную структуру. Марганец также является элементом с переменной валентностью - Mn^{+4} , Mn^{+3} , Mn^{+2} , при этом с уменьшением валентности ионов марганца их ионный радиус возрастает от 0,052 нм до 0,083 нм [12]. У ионов титана с уменьшением валентности тенденция в изменении ионных радиусов такая же - у Ti^{+4} ионный радиус составляет 0,042 нм, а у Ti^{+3} – 0,064 нм [12].

Если предположить, что Mn^{+2} занимает позиции Ti^{+4} , то это приводит к возникновению напряжения растяжения в кристаллической решетке и дополнительному смещению максимумов температурных зависимостей емкости T_m в область низких температур по сравнению с нелегированными пленками (рис. 2). Кроме того, зарядовая модель таких соединений может быть представлена в следующем виде: $(Ba_xSr_{1-x})^{+2}Ti^{+4}_{1-y}[MnTi]^{-2}_y O^{2-}_{3-z}[V_o]^{+2}_z$ ($[V_o]$ – вакансии по кислороду). При этом кислородные вакансии, которые всегда присутствуют в соединениях BSTO [13, 14] и создают заряженные дефекты, обуславливающие высокие значения $tg \delta$ (образцы 6, 7 в таблице 1), оказываются в связанном состоянии и значения тангенса угла диэлектрических потерь уменьшаются до $tg \delta = 0,003$, а при концентрации Mn ~ 15% снижаются до $tg \delta = 0,001$.

Следует отметить также, что Sr^{+2} , ионный радиус которого составляет 0,118 нм, всегда немного больше ионного радиуса Mn любой валентности, уходя из решетки BSTO, мог бы привести к возникновению сжимающих напряжений, однако этого не происходит. Обнаруженные с помощью рентгеновского анализа дополнительные марганецсодержащие фазы $Ba((Ti_{0,5},Mn_{0,5})O_3)$ и $Ba_{0,9}Sr_{0,1}MnO_{2,98}$ имеют постоянные решетки $a = 5,689 \text{ \AA}$ и $a = 5,649 \text{ \AA}$ соответственно. Это также смещает температурные максимумы T_m в сторону меньших температур по сравнению с нелегированными образцами. При этом те слабые сжимающие напряжения на контакте BSTO/ α - Al_2O_3 с избытком компенсируются растягивающими напряжениями различной природы.

При исследовании ВАХ мультиферроидных структур было показано, что увеличение концентрации Mn до 20% приводит к резкому возрастанию проводимости образцов из-за большого количества проводящих фаз MnO_2 , Mn, что в свою очередь снижает диэлектрическую проницаемость и приводит к росту $tg \delta$. Оптимальной концентрацией добавки Mn с точки зрения диэлектрических характеристик (значения ϵ , $tg \delta$, управляемости n , сопротивления R – таблица 2) является 15%.

Оба способа получения материалов с мультиферроидными свойствами позволяют получить дополнительное управление диэлектрической проницаемостью и управляемостью с помощью магнитного поля. Влияние магнитного поля для рассмотренных структур не велико (рис. 3), т.к. пленки BSTO и YIG обладают небольшим электрострикционным эффектом. Если в качестве сегнетоэлектрика и ферромагнетика использовать другие пленки, например PZT, то влияние магнитного поля на диэлектрические характеристики структур можно усилить. С другой стороны использование исследованных нами структур в области СВЧ не требует изменений диэлектрических характеристик под действием магнитного поля в разы, а может

использоваться для тонкой (3% – 5%) подстройки элементов СВЧ. Характеристики, приведенные на рис. 3а,б демонстрируют управляемость мультиферроидных структур электрическим полем на 100% и управляемость магнитным полем на 3. В работе показана принципиальная возможность создания мультиферроидных структур рассмотренными способами.

Библиографический список

1. U. Ozgur, Ya. Alivov, H. Morkoc, J.Mater Sci Mater Electron. **20** pp.911 - 916 (2009).
2. G. Srinivasan, S Dong, D Viehland, M Bichurin, C Nan, J. Appl. Phys. **103**, P. 031101-031101-35(2008).
3. A. Smolenskiy, V.A. Bokov, V.A. Isupov, N.N. Krainik, R.E. Pasinkov, N.S. Shur, Ferroelectrics and antiferroelectrics (Nauka, L., 1971).
4. Shinichi Ito and Hiroshi Funacubo, Appl. Phys. Letters, **90**, 142910 (2007).
5. A.V. Tumarkin, A.K. Mikhailov, and A.G. Altynikov, Technical Physics Letters, **34**, № 9, pp.776 - 778 (2008).
6. S.F. Karmanenko, A.I. Dedyk, N.N. Isakov, V.I. Sakharov, A.A. Semenov, I.I. Serenkov, and L.T. Ter-Martirosyan. Technical Physics Letters, **25**, №10, 1999, p.780 - 783
7. O.G. Vendik, L.T. Ter-Martirosian, ZhTF (ЖТФ), **69**, № 8, pp.93 – 99, (1999).
8. Ferroelectrics at microwaves (Segnetoelektriki v tehnike SVCH in Rus)), edited by O.G. Vendik (Sov. Radio, Moskov, 1979).
9. A. M. Prudan, E. K. Gol'man, A.B. Kozyrev, V. E. Loginov, R. N. Kyutt, Fys. Stat. Sol. (ФТТ). **39**, pp.1024 - 1029 (1997).
10. V.P. Dudkevich, E.G. Fesenko, Physics of ferroelectric films, (Rostov RGU, 1979).
11. S.F. Karmanenko, A.I. Dedyk, N.N. Isakov, A.S. Gordeichuk, A.A. Semenov, L.T. Ter-Martirosyan, and J. Hagberg, Technical Physics, **46**, № 4, pp.498 - 502 (2001).
12. L.T. Bugaenko, S.M. Ryabyh, A.L. Bugaenko, Bull. of Mosc. Un. Chemistry Series. 2., **49**, № 6, pp363 – 384 (2008).
13. S.F. Karmanenko, A.I. Dedyk, N.N. Isakov, A.S. Gordeichuk, A.A. Semenov, L.T. Ter-Martirosyan, and J. Hagberg, Technical Physics, **46**, № 4, pp.498 - 502 (2001).
14. R. Wasser and D.N. Smyth, Defect chemistry, conduction, and breakdown mechanism of perovskite structure titanates (Ch.3) in book “Ferroelectrics thin films: synthesis and basic properties” edited by C.P. de Araujo, J.F. Scott, and G.W. Taylor (Gordon and Breach Publish, 1996), p.47 – 92.