

Структурные и диэлектрические свойства керамических и тонкопленочных мультиферроиков на основе $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$

А.И. Дедык, И.Л. Мыльников, Ю.В. Павлова, А.П. Буровихин, П.Ю. Белявский, А.С. Ефимова, М.А. Мишнёв

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

Аннотация: в данной работе представлены результаты исследования структурных и диэлектрических свойств титаната бария-стронция ($Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$) с высокой концентрацией ионов марганца. Было обнаружено, что при добавлении ионов марганца точка фазового перехода смещается в сторону более низких температур. Представлен график зависимости постоянной решетки от концентрации ионов марганца. Показано, что с увеличением температуры спекания керамики диэлектрическая проницаемость образцов увеличивается.

Ключевые слова: керамика, тонкие пленки, титанат бария-стронция, диэлектрическая проницаемость, пироэлектрический ток

1. Введение

Мультиферроики являются перспективным материалом для разработки магнитоэлектрических [1], магнитооптических [2] и мультикалорических [3] устройств, используемых в твердотельных системах охлаждения. Связь между магнитной и электрической подсистемами открывает широкие возможности для использования материала. Управление сегнетоэлектрическими свойствами магнитным полем и, наоборот, управление ферромагнитными свойствами электрическим полем является отличительной чертой мультиферроиков

Один из способов получения искусственных мультиферроиков – это легирование сегнетоэлектрика ионами ферромагнетика или металла.

Керамика на основе BST является хорошо изученным сегнетоэлектрическим материалом. Легирование керамики марганцем с высокой концентрацией (5-30) мол.% открывает новые возможности для использования этих материалов благодаря магнитным свойствам марганца (Mn). При определенной концентрации Mn такие структуры могут проявлять свойства мультиферроиков. [3,4].

Целью настоящей работы является изучение диэлектрических и структурных свойств керамических и пленочных образцов на основе твердого раствора BST с высокой концентрацией магнитных ионов. Тонкопленочные образцы изготавливались использованием мишеней на основе исследованных керамик.

2. Подготовка образцов

Керамика BST была изготовлена методом термического синтеза в атмосфере воздуха. $BaCO_3$, TiO_2 и MnO_2 смешивали в стехиометрическом соотношении $Ba/Sr = 0.5$ (BST0.5). Температура синтеза составляла 1350 °C, 1400 °C и 1450 °C. Изготовленная керамика имела высокую плотность (до 98%).

Тонкие пленки BST наносились методом высокочастотного магнетронного распыления из порошковых керамических мишеней. Толщина пленки составляла $h = 0.5-1.5$ мкм [5]. Использовались различные подложки: сапфир ($\alpha-Al_2O_3$), алюминат

лантана (LAO), поликор, гадолиний-галлиевый гранат (GGG).

Для формирования конденсаторных структур и измерения диэлектрических свойств на образцы наносились медные электроды.

Температурные измерения емкости образца проводились с помощью прецизионного LCR-метра Agilent E4980A (Keysight Technologies, США). Образец фиксировали в специальном держателе, помещенном в климатическую камеру. Измерения проводились в диапазоне температур от 90 до 400 К и в диапазоне частот от 100 Гц до 1 МГц. Точность измерения емкости составила 0.05%. Рентгеноструктурный анализ проводился в Институте им. Иоффе.

3. Эксперимент

На рисунке 1 показана зависимость максимального значения диэлектрической проницаемости для каждого образца от частоты для керамических плоскопараллельных конденсаторов. Измерения проводились для образцов с содержанием марганца 5% и 10% для всех температур спекания.

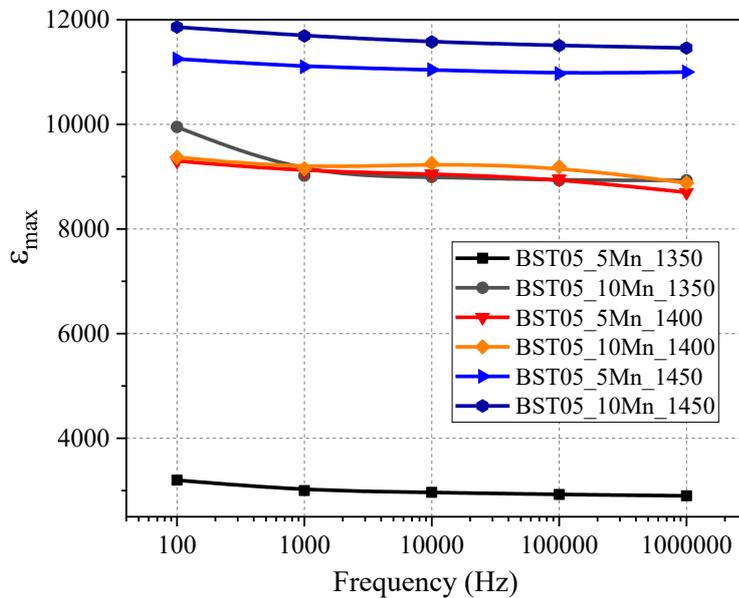


Рисунок 1. Зависимость $\epsilon_{max}(f)$ для керамики BST0.5 с 5% Mn и 10% Mn, спекенных при 1350 °C, 1400 °C и 1450 °C.

Видно, что исследуемые составы имеют слабую дисперсию диэлектрической проницаемости в диапазоне частот от 100 Гц до 1 МГц [6,7]. Таким образом, мы будем рассматривать зависимости $\epsilon(T)$ только для частоты 1 кГц.

На рисунках 2 (а) и 2 (b) показаны температурные зависимости диэлектрической проницаемости для составов BST 0.5 + 5% Mn и BST 0.5 + 10% Mn, соответственно.

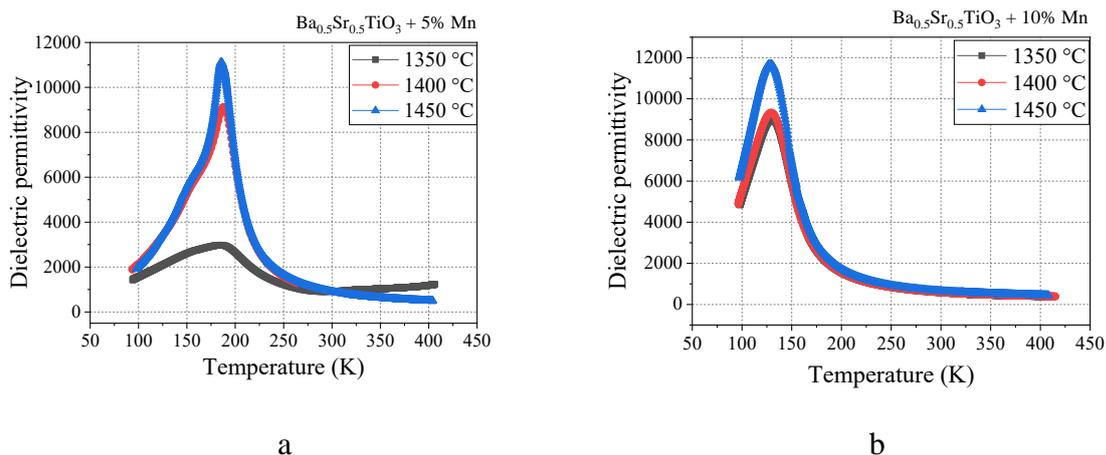


Рисунок 2. Зависимость $\epsilon(T)$ для (а) BST0.5 + 5% Mn (б) BST0.5 + 10% Mn

Диэлектрическая проницаемость для обоих соединений принимает максимальные значения при температуре спекания 1450 °C. Более того, значения ϵ_{max} для 5% и 10% близки при температурах спекания 1400 °C и 1450 °C, а при 1350 °C диэлектрическая проницаемость намного ниже (рисунок 2 (а)).

На рисунке 3 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости для образцов с концентрациями Mn от 0% до 15%.

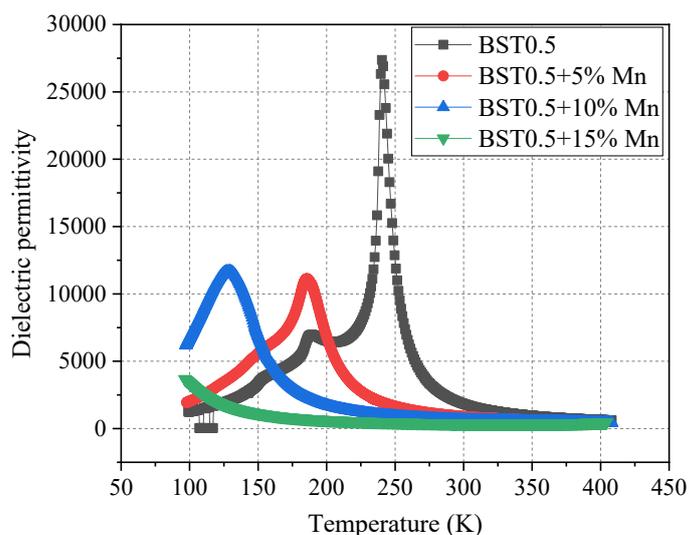


Рисунок 3. Зависимость $\epsilon(T)$ для BST0.5 с различной концентрацией Mn.

Добавление Mn приводит к сильному снижению диэлектрической проницаемости, размытию фазового перехода и смещению точки Кюри более чем на 50 градусов в область низких температур. Последующее легирование приводит к дальнейшему снижению температуры фазового перехода. Максимальное значение диэлектрической проницаемости изменяется незначительно.

Рентгеноструктурный анализ позволил выявить зависимость параметра решетки a от температуры спекания (рисунок 4).

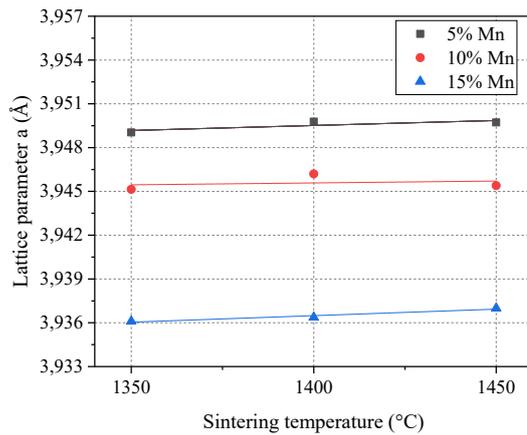


Рисунок 4. Зависимость параметра решетки a от температуры спекания для BST0.5 + 5%, 10%, 15% Mn.

Образцы имели кубическую решетку с постоянной, практически не зависящей от температуры синтеза. Однако хорошо видно изменение постоянной решётки от концентрации марганца. Увеличение содержания примеси приводит к уменьшению постоянной решетки.

На первом этапе изготовления тонких пленок мы исследовали влияние различных подложек на свойства структуры.

Анализ емкостных температурных зависимостей структур, выращенных на различных подложках (рисунок 5), позволяет сделать вывод, что подложка влияет на температуру максимума T_{max} .

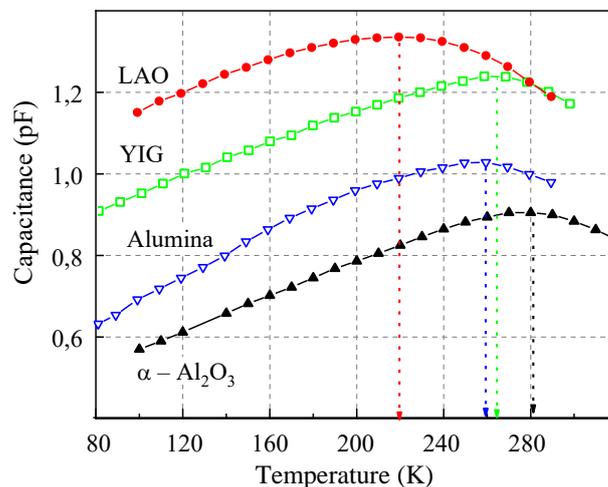


Рисунок 5. Зависимость $C(T)$ для тонких пленок BST0.5, выращенных на разных подложках.

В зависимости от знака и величины относительных деформаций направление смещения T_{max} меняется (рисунок 5). Образец на подложке из поликора практически не имеет напряжений, а температура максимума составляет 260 К. Для образцов с растягивающими напряжениями - BST/LAO - T_{max} смещена в сторону более низких температур на 20-40 К.

В таблице 1 представлены результаты исследования структур Cu/BST/ α -Al₂O₃ с

содержанием Mn 10% и 15%. Рентгеноструктурный анализ структуры Cu/BST/ α -Al₂O₃ с 15% Mn показал наличие основной фазы Ba/Sr = 0.5/0.5 с постоянной решетки $a = 3.947 \text{ \AA}$.

Таблица 1. Состав, подложка, T_{max} и постоянная решетки для керамик и пленок на основе BST

Состав	Подложка	T_{max} , К	Постоянная решетки		tan
			a , \AA		
Ba _{0.5} Sr _{0.5} TiO ₃	Керамика	-	240	3.954	0.0005
Ba _{0.5} Sr _{0.5} TiO ₃	Пленка	α -Al ₂ O ₃	260	3.947	0.01
Ba _{0.5} Sr _{0.5} TiO ₃ + 5% Mn	Керамика	-	186	3.950	0.0052
Ba _{0.5} Sr _{0.5} TiO ₃ + 10% Mn	Керамика	-	128	3.945	0.0827
Ba _{0.5} Sr _{0.5} TiO ₃ + 10% Mn	Пленка	α -Al ₂ O ₃	166	-	0.003
		GGG	150	-	-
Ba _{0.5} Sr _{0.5} TiO ₃ + 15% Mn	Керамика	-	-	3.937	0.022
Ba _{0.5} Sr _{0.5} TiO ₃ + 15% Mn	Пленка	α -Al ₂ O ₃	190	-	0.001
		GGG	180	3.947	-

На пленку BST влияют растягивающие напряжения со стороны подложки и напряжения со стороны марганецсодержащих фаз. Следовательно, максимум температурной зависимости емкости образцов BST (Mn) - T_{max} смещается в сторону более низких температур более чем на 50 К по сравнению с образцами чистого BST (рисунок 6).

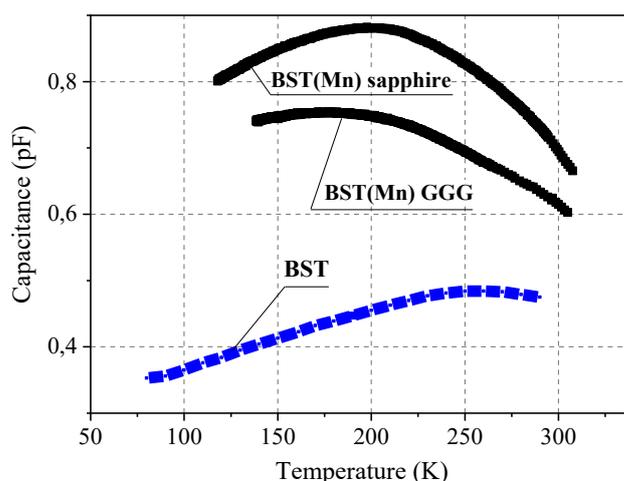


Рисунок 6. Температурная зависимость емкости для пленок чистого BST и BST+Mn, выращенных на различных подложках.

4. Обсуждение результатов

Известно, что легирующие примеси, такие как Mn, обычно занимают позицию иона B в структуре перовскита ABO_3 . Ионный радиус Mn^{2+} составляет 0.8 \AA , что больше ионного радиуса Ti^{4+} (0.68 \AA). Как показано в работах [8,9], замещение ионов Ti^{4+} ионами Mn^{2+} приводит к уменьшению диэлектрических потерь.

Mn может заменить ионы Ba или Sr частичным замещением позиций титана. Ионные радиусы Ba^{2+} и Sr^{2+} составляют 1.12 \AA и 1.34 \AA соответственно. Это приводит к уменьшению постоянной решетки, как показано в работах [10,11].

Из таблицы 1 видно, что с увеличением концентрации Mn структурные и диэлектрические характеристики пленок и керамик различаются. В керамике с увеличением концентрации примеси tan увеличивается, а постоянная решетки

уменьшается. В пленках \tan уменьшается, а постоянная решетки не изменяется. T_{max} сдвигается в сторону более низких температур как для пленок, так и для керамик.

На основании результатов измерений структурных и диэлектрических свойств образцов, а также на основании анализа литературы можно сделать следующие выводы. В пленках Mn в основном занимает позиции Ti, о чем свидетельствует смещение T_{max} и уменьшение \tan . Mn также занимает позиции иона A в структуре ABO_3 , но возникающие деформации сжатия видимо компенсируются деформациями растяжения со стороны подложки. Постоянная решетки не меняется.

В керамике Mn в основном занимает позиции иона A, о чем свидетельствует уменьшение постоянной решетки. Mn частично занимает позиции Ti, что видно из смещения T_{max} .

5. Заключение

Добавка Mn смещает точку фазового перехода более чем на 50 К как в керамических, так и в пленочных образцах.

В пленках постоянная решетки одинакова для чистого BST и для BST + 15 Mn. В керамике постоянная решетки максимальна для чистого BST и становится меньше с увеличением концентрации Mn.

Влияние растягивающих и сжимающих напряжений со стороны подложки и со стороны ионов марганца отражается на диэлектрических характеристиках.

Наилучшая температура спекания мультиферроидной керамики – 1450 °С. Такой режим позволяет получать образцы с высокими значениями диэлектрической проницаемости.

Исследование выполнено за счет **гранта Российского научного фонда (проект № 19-79-10074)**.

Список литературы

1. Nan C. W. et al. Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions //Journal of applied physics. – 2008. – Т. 103. – №. 3. – С. 1.
2. Liu M., Zhou Z. (ed.). Integrated Multiferroic Heterostructures and Applications. – John Wiley & Sons, 2019.
3. Hou Y. et al. Giant electrocaloric response in compositional manipulated BaTiO₃ relaxor-ferroelectric system //Journal of Applied Physics. – 2020. – Т. 127. – №. 6. – С. 064103.
4. Cheong S. W., Mostovoy M. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity //Nature materials. – 2007. – Т. 6. – №. 1. – С. 13-20.
5. Czernuszewicz A., Kaleta J., Lewandowski D. Multicaloric effect: Toward a breakthrough in cooling technology //Energy conversion and management. – 2018. – Т. 178. – С. 335-342.
6. Houzet G. et al. Dispersion and loss of ferroelectric Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ thin films up to 110 GHz //Applied Physics Letters. – 2008. – Т. 93. – №. 5. – С. 053507.
7. Nenasheva E. A. et al. Electrically controlled BST-Mg ceramic components for applications in accelerator technology //Physics of the Solid State. – 2009. – Т. 51. – №. 8. – С. 1557-1560.
8. Zhao L. P. et al. The Influence of Mn Doping on the Dielectric Properties of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ Ceramics //Materials Science Forum. – Trans Tech Publications Ltd, 2016. – Т. 859. – С. 18-23.
9. Semenov A. A. et al. Artificial multiferroic structures based on barium-strontium titanate //Journal of Materials Science. – 2016. – Т. 51. – №. 17. – С. 7803-7813.
10. Huang J. et al. Effect of doped concentration on dielectric properties of Mn and Y alternately doped BST films //Surface and Coatings Technology. – 2014. – Т. 251. – С. 307-312.
11. Fan Y. et al. Microstructure and electrical properties of Mn-doped barium strontium titanate thin films prepared on copper foils //Applied surface science. – 2010. – Т. 256. – №. 22. – С. 6531-6535.