

Исследование сегнетоэлектрических многослойных структур со свойствами мультиферроиков на основе пленок титаната бария-стронция

© А.А. Семенов¹, А.И. Дедык¹, И.Л. Мильников¹, О.В. Пахомов², Ю.В. Богачев¹, М.Н. Князев¹, Ю.В. Павлова¹, П.Ю. Белявский¹

¹ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия

² Национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: mylnikov.il@gmail.com, oleg.cryogenics@gmail.com)

Описываются результаты исследований диэлектрических, магнитных и структурных свойств пленок с мультиферроидными свойствами. Исследовано два способа формирования мультиферроидных сред: на основе многослойных структур, содержащих пленки сегнетоэлектриков и ферромагнетиков, и путем введения в сегнетоэлектрик магнитных элементов в концентрациях, достаточных для возникновения магнитных свойств в композитном материале.

Работа частично поддержана грантами РФФИ № 13-02-12414 офи_м2, 14-02-91058 НЦНИ_а, грантом Российского научного фонда № 14-12-01296, грантом Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ № НШ 4109.2014.2, грантом государственной финансовой поддержки ведущих университетов РФ (субсидия 074-U01), а также госзаданиями Минобрнауки РФ.

1. Введение

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

Ферромагнетики, сегнетоэлектрики и сегнетоэластики, несмотря на разную природу происходящих в них структурных фазовых переходов, демонстрируют ряд сходных свойств: возникновение доменов, аномалии физических свойств в окрестности перехода, наличие гистерезисов. Если в веществе сосуществуют хотя бы два из трех параметров порядка: магнитный, электрический или деформационный, то его называют мультиферроиком. Эти материалы проявляют как свойства, характерные для магнетиков и сегнетоэлектриков в отдельности (спонтанная намагниченность, магнитострикция, спонтанная поляризация 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]. Наибольших значений магнитоэлектрический 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 железо-иттриевого граната 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.

Соответственно будем рассматривать гетероструктуры феррит — сегнетоэлектрик двух типов (рис. 1): слоистую структуру (рис. 1, *a*) и структуру с частицами одного материала в другом (рис. 1, *b*).

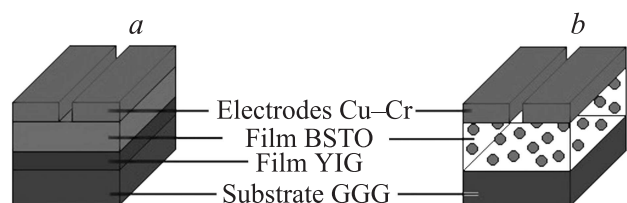


Рис. 1. Планарные конденсаторы на основе гетероструктур феррит–сегнетоэлектрик двух типов. *a* — слоистая структура, *b* — структура с частицами одного материала в другом.

Таблица 1. Результаты исследования пленок BSTO, выращенных на различных подложках (LAO, α -Al₂O₃, поликор и YIG)

Параметр	Номер образца				
	1	2	3	4	5*
	LAO	α -Al ₂ O ₃	Поликор	YIG	Поликор
Толщина пленки h , μm	0.950	0.75	0.4	0.4	0.9
Ориентация пленки	[100]	[100]	[100]	[100]	[101]
Содержание Ва (x)	0.55	0.55	0.6	0.6	0.77 (и 0.4)
Постоянная решетки a , Å	3.982	3.954	3.966	3.962	3.981
Температура фазового перехода T_m , К	220	280	260	265	—
$\epsilon(300\text{ К}, 0\text{ В})$	2200	1545	820	1910	1575
$\tan \delta(300\text{ К}, 0\text{ В})$	0.005	0.011	0.009	0.017	0.018
Коэффициент управляемости n	1.4	2.1	1.74	1.43	1.6

* Относительная диэлектрическая проницаемость BSTO ϵ и тангенс угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ для данного образца измерены на частоте $f = 29.7\text{ GHz}$.

2. Подготовка образцов и методика эксперимента

Наиболее перспективными материалами для создания многослойных структур феррит–сегнетоэлектрик являются сегнетоэлектрики на основе перовскитов, в частности твердые растворы титаната бария–стронция Ba_xSr_{1-x}TiO₃ (BSTO), а также ферриты из железоиттриевого граната Y₃Fe₅O₁₂ (YIG) и галлий–гадолиниевого граната (GGG).

В ходе работы были получены многослойные пленочные структуры, например Cu–Cr/BSTO/YIG/GGG (первый способ формирования мультиферроиков). Для исследования влияния подложки на свойства всей структуры использовались различные подложки: гадолиний–галлиевый гранат (в дальнейшем в некоторых случаях будем также обозначать такие образцы символом g), сапфир (α -Al₂O₃; s), алюминат лантана (LAO), поликор. Толщина подложек составляла 300–500 μm . Пленки BSTO ($x = 0.5$ –0.77) и YIG наносились методом высокочастотного магнетронного распыления и имели толщину 0.5–1.5 и 5–8 μm соответственно [4]. В качестве электродов использовалась медь с подслоем хрома (Cu–Cr).

Для реализации второго способа получения мультиферроиков были сформированы структуры Cu–Cr/BSTO/ α -Al₂O₃ и Cu–Cr/BSTO/GGG. В пленках BSTO ($x = 0.5$) концентрация марганца изменялась в пределах 0–20 wt.%.

После изготовления структур обоими способами на них с помощью жидкостной фотолитографии были сформированы планарные конденсаторы (рис. 1). Ширина зазора планарных конденсаторов составляла 0.3–0.7 μm , длина зазоров 250–850 μm .

Измерения вольт–фарадных характеристик (ВФХ), тангенса угла диэлектрических потерь ($\tan \delta$), температурных зависимостей емкости и диэлектрических потерь проводились на частоте 1 MHz, так как известно, что для твердых растворов BSTO не наблюдается дисперсия диэлектрической проницаемости ϵ в диапазоне частот

10^2 – 10^{12} Hz. Кроме того, нами проводились частотные измерения диэлектрической проницаемости и добротности исследуемых керамических образцов [5] в диапазоне 10^3 – $5 \cdot 10^{10}$ Hz, которые подтвердили отсутствие частотной дисперсии ϵ и обнаружили очень незначительное увеличение тангенса угла диэлектрических потерь в указанном диапазоне частот. В качестве измерителя полного импеданса образцов на частоте 1 MHz использовался автоматический цифровой мост E7-12, относительная погрешность измерения емкости которого составляла 0.01%. Амплитуда измерительного поля для моста составляла 2.5 V/cm, напряжение смещения изменялось в диапазоне $\pm 200\text{ V}$. Диэлектрическая проницаемость рассчитывалась по емкости планарной структуры [6]. Температурные зависимости емкости измерялись в диапазоне температур 77–300 К.

Измерения токов проводимости и вольт–амперных характеристик (ВАХ) осуществлялись с помощью электрометра В7-30 в диапазоне 10^{-13} – 10^{-5} А. Пределы допускаемых значений основной погрешности измерения тока не превышали 10%.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Исследование слоистых структур сегнетоэлектрик–ферромагнетик. Рассмотрим вначале первый способ получения материалов с мультиферроидными свойствами, а именно многослойные структуры, содержащие пленки сегнетоэлектриков и ферромагнетиков.

Результаты, полученные с помощью рентгеновского дифракционного анализа (РДА), и исследования диэлектрических характеристик сегнетоэлектрических пленок BSTO, выращенных на LAO, α -Al₂O₃, поликоре и YIG, позволили определить влияние подложки на структурные и диэлектрические свойства пленок (табл. 1). Известно, что подложка α -Al₂O₃ обладает гексагональной кристаллической структурой, подложка из поликора является поликристаллической, подложка LAO имеет

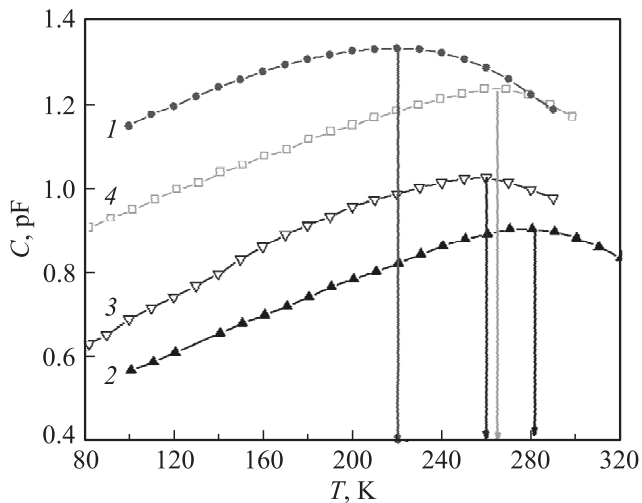


Рис. 2. Температурные зависимости емкости слоистых структур на различных подложках. 1 — LAO, 2 — α -Al₂O₃, 3 — поликор, 4 — YIG.

структуру перовскита, YIG имеет кубическую решетку. При этом на подложках α -Al₂O₃, YIG и поликора растут текстурированные пленки [7,8]. Подбором технологических режимов можно добиться различных преимущественных ориентаций поликристаллической пленки. Содержание Ва (x), приведенное в таблице, соответствует составам, обладающим наилучшими значениями диэлектрической проницаемости ϵ , тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$, и коэффициента управляемости n для работы при комнатной температуре. Коэффициент управляемости определялся как отношение значений диэлектрической проницаемости в отсутствие электрического поля и при максимальной напряженности электрического поля.

Сравнение данных РДА и температурных зависимостей емкости $C(T)$ структур, выращенных на различных подложках (рис. 2), позволяет сделать выводы относительно влияния подложки на диэлектрические характеристики пленок BSTO, в частности на температуру максимума T_m зависимости $C(T)$. Различия значений емкости образцов по абсолютной величине на рис. 2 связаны с разной геометрией исследованных планарных конденсаторов.

На параметр T_m в пленках BSTO влияют следующие основные факторы [9]: соотношение катионных компонентов Ва/Sr; содержание кислорода (концентрация кислородных вакансий); рассогласование параметров решетки подложки и пленки и различие температурных коэффициентов расширения материалов подложки и пленки. Как рассогласование решеток подложки и пленки, так и различия температурных коэффициентов расширения материалов приводят к появлению деформационных напряжений в пленках BSTO, которые в настоящей работе мы оцениваем по относительному изменению η параметра решетки данной пленки a и эталона того же состава a_{et} : $\eta = (a_{et} - a)/a_{et}$. Эта

оценка не противоречит расчетам, проведенным нами ранее [9], но является более наглядной. Известно, что в ряду твердых растворов BSTO постоянная решетки a_{et} линейно возрастает с ростом x . В частности, при изменении x от 0.5 до 0.77 постоянная решетки изменяется в пределах 3.947–3.990 Å. Тогда из сравнения значений постоянных решетки, приведенных в табл. 1, и эталонных значений следует, например, что относительные деформации пленок BSTO, выращенных на подложках из LAO, составляют $\eta = (4.2-6.2) \cdot 10^{-3}$ и являются деформациями растяжения. Для пленок BSTO, выращенных на подложках α -Al₂O₃ наблюдаются деформации сжатия, которые по оценкам составляют $\eta = -(3.1-4.2) \cdot 10^{-3}$. Для большинства пленок BSTO, выращенных на подложках из поликора, деформации либо отсутствуют, либо в 20–30 раз по абсолютной величине меньше ($a = 3.966$ Å; $a_{et} = 3.965$ Å), чем в случае подложек α -Al₂O₃. В пленках BSTO, выращенных на слоистой структуре YIG/GGG, деформации так же малы, как в пленках на основе поликора, но являются слабыми деформациями сжатия.

В зависимости от знака и величины относительных деформаций изменяется направление смещения максимума T_m температурной зависимости емкости (рис. 2). Так, температура максимума образца с подложкой из поликора (кривая 3), в которой практически отсутствуют напряжения, соответствует $T_m = 260$ К. Для образцов, в которых наблюдались растягивающие напряжения (BSTO/LAO), T_m смещалась в сторону более низких температур на 20–40 К (кривая 1). Для образцов с напряжениями сжатия (BSTO/ α -Al₂O₃) температура максимума смещалась в область более высоких T_m на 10–20 К (кривая 2). Положение температурного максимума зависимости $C(T)$ для многослойной структуры BSTO/YIG/GGG составляло $T_m = 265$ К (кривая 4) и было близко к практически ненапряженной структуре BSTO/поликор.

Особенности процесса формирования пленки на интерфейсе пленка–подложка можно проследить на основе анализа рентгенофотополноэлементных (РФЭ) спек-

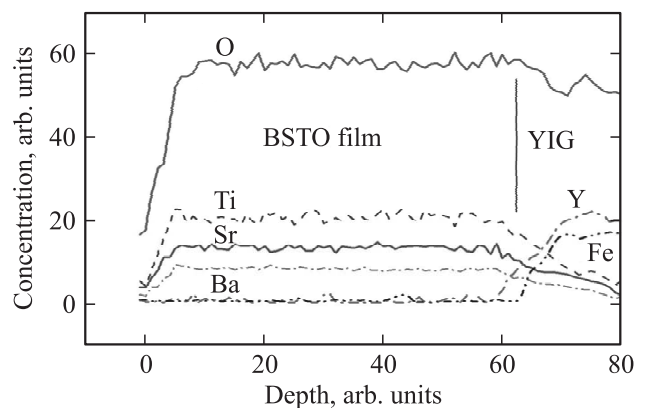


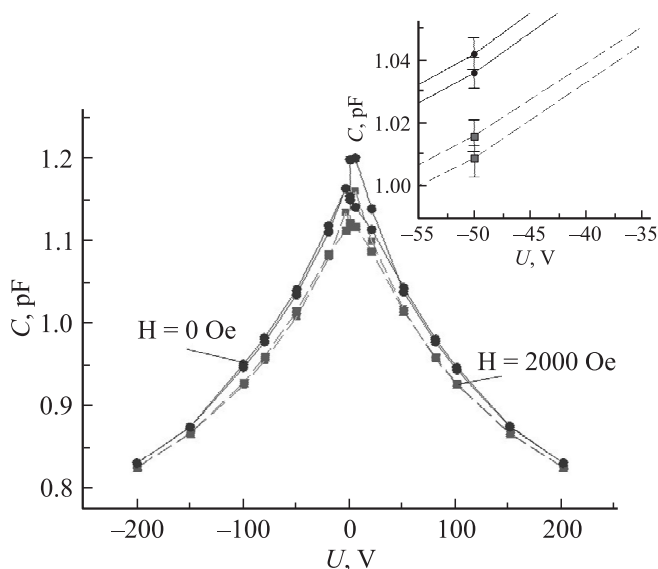
Рис. 3. Распределение элементов по глубине в слоистой структуре BSTO/YIG/GGG, полученное с помощью РФЭ-спектроскопии.

Таблица 2. Результаты исследования структур Cu–Cr/BSTO/ α -Al₂O₃ при изменении содержания Mn (0–2 wt.%)

Параметр	Номер образца		
	6	7	8
Содержание марганца, wt.%	0	1	2
Содержание Ba (<i>x</i>)	0.5	0.5	0.5
Толщина пленки, μm	0.5	0.65	0.65
Температура фазового перехода T_m , К	260	250	230
Постоянная решетки <i>a</i> , Å	3.947	–	3.951
Коэффициент управляемости <i>n</i> (295 К, 30 В/ μm)	1.74	1.67	1.3
ϵ (295 К, 0 В)	1500	2000	900
$\tan \delta$ (295 К, 0 В)	0.01	0.012	0.001–0.002

тров многослойной структуры BSTO/YIG/GGG (рис. 3). В поверхностном слое 0.035 μm пленки BSTO с общей толщиной $\sim 0.4 \mu\text{m}$ наблюдается дефицит кислорода, а также нестехиометрическое соотношение катионных компонентов. Поверхностный слой пленки BSTO является переходным и практически не обладает свойствами сегнетоэлектрика. Начиная с толщины 0.035 μm распределение всех основных компонентов пленки BSTO однородно. Из компонентов пленки YIG в пленке BSTO обнаруживаются лишь следы Y. Проникновение Ba, Sr и Ti в пленку YIG наблюдается в области, не превышающей 0.1 μm . Слой интерфейса такой толщины в пленке YIG при ее полной толщине 8 μm не повлияет на магнитные свойства этой пленки. Это было подтверждено измерениями параметра магнитной диссипации ΔH — полуширины линии ферромагнитного резонанса. Параметр магнитной диссипации ферромагнитной пленки до напыления BSTO и после напыления не изменялся.

Для исследования магнитоэлектрического эффекта в многослойных структурах Cu–Cr/BSTO/YIG/GGG из-

**Рис. 4.** ВФХ конденсатора на основе структуры Cu–Cr/BSTO/YIG/GGG в отсутствие магнитного поля и при напряженности магнитного поля $H = 2000$ Ое.

мерения ВФХ проводились как в отсутствие внешнего магнитного поля, так и в магнитном поле с напряженностью $H \sim 2000$ Ое. На рис. 4 приведены ВФХ конденсаторов в отсутствие магнитного поля (сплошные линии) и в поле 2000 Ое (штриховые линии). Приложение магнитного поля приводит к уменьшению емкости конденсаторов, что можно объяснить изменением механических напряжений в пленке BSTO за счет магнитоэлектрического эффекта. Исследование температурных зависимостей емкости показало, что во внешнем магнитном поле температура максимума сдвигается в сторону низких температур, что соответствует возникновению растягивающих напряжений.

3.2. Исследование структур с пленками BSTO, содержащими магнитные ионы. Второй способ получения материалов с мультиферроидными свойствами, исследованный в настоящей работе, — 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 течение достаточно длительного времени [10–12]. В работе [10] исследовались монокристаллы SrTiO₃ с добавками MnO₂ (0.01, 0.05 и 0.1 wt.%), которые заметно изменяли диэлектрические свойства материала, а именно приводили к снижению $\tan \delta$, коэффициента управляемости и гистерезиса емкости. При работе с пленками BSTO с добавками MnO₂ и MnCO₃ (BSTO:Mn) [11,12] существенное изменение диэлектрических характеристик наблюдалось при содержании добавок ~ 1 wt.%.

Значительное изменение диэлектрических характеристик сегнетоэлектрических конденсаторов, содержащих примесь марганца, связано с компенсацией положительно заряженных вакансий кислорода. Однако вопрос о

Таблица 3. Результаты исследования структур Cu–Cr/BSTO/ α -Al₂O₃ при увеличении содержания Mn от 10 до 20 wt.%

Параметр	Номер образца					
	9		10		11	
	α -Al ₂ O ₃ (9s)	GGG (9g)	α -Al ₂ O ₃ (10s)	GGG (10g)	α -Al ₂ O ₃ (11s)	GGG (11g)
Содержание марганца, wt.%	10	10	15	15	20	20
Содержание Ba (<i>x</i>)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Толщина пленки, μ m	0.82	0.75	0.98	1.0	1.0	0.80
Температура фазового перехода T_m , К	166	150	190	180	200	160
Постоянная решетки <i>a</i> , Å	–	–	–	3.947 3.985* 3.977*	3.947 3.965* 3.977* 3.985*	–
Коэффициент управляемости <i>n</i> (295 К, 30 В/ μ m)	1.33	1.29	2.05	1.89	1.33	1.31
ϵ	340	450	650	670	413	470
$\tan \delta$ (295 К, 0 В)	0.003	0.002	0.001	0.001	0.002	0.002
Сопротивление <i>R</i> , Ω	$2 \cdot 10^{10}$	$4 \cdot 10^{10}$	10^{11}	$6 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^9$	10^9

* Параметр решетки фаз, сопутствующих основной фазе.

том, каково действие механизма, вызывающего изменение диэлектрических характеристик, и чем обусловлено существенное (на один-два порядка) различие в концентрациях Mn для изменения диэлектрических свойств монокристаллов и пленок, остается невыясненным.

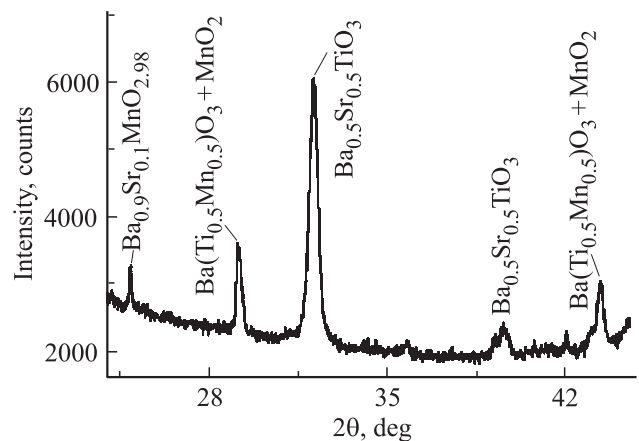
Поскольку кроме оценки влияния Mn на диэлектрические характеристики структур стояла задача получить материал с мультиферроидными свойствами, концентрация марганца сначала изменялась в диапазоне 0–2 wt.%, а затем — в диапазоне 0–20 wt.%.

Результаты исследования структур Cu–Cr/BSTO/ α -Al₂O₃ при изменении содержания Mn в диапазоне 0–2 wt.% приведены в табл. 2.

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 комбинационного рассеяния света не наблюдалось различия пленок BSTO с одинаковым содержанием Ba и Sr, выращенных на различных подложках, и пленок, содержащих примесь. Рентгеноструктурный анализ пленок, выращенных на α -Al₂O₃, позволил установить в образцах присутствие фазы Ba_{0.5}Sr_{0.5}(Mn_{0.33}, Ti_{0.67})O_{3–2.84}. С увеличением концентрации Mn до 2 wt.% параметр решетки увеличивается, температура максимума T_m уменьшается на 30–40 К по сравнению с чистыми образцами, существенно снижается тангенс угла диэлектрических потерь ($\tan \delta \leq 0.002$), диэлектрическая проницаемость ϵ и коэффициент управляемости *n* уменьшаются. Изменяется характер зависимости $\tan \delta$ от напряжения *U*. Электрическое смещение приводит к незначительному увеличению $\tan \delta$ (на уровне 0.001–0.002), а не к резкому уменьшению (от 0.01 до 0.002), как в чистых пленках

BSTO. Возрастание $\tan \delta$ с ростом напряжения *U* свидетельствует об отсутствии в этих образцах механизма потерь, обусловленного заряженными дефектами [13]. Влияние магнитного поля напряженностью ~ 1600 Ое на диэлектрические характеристики структур с концентрацией Mn в указанном диапазоне обнаружено не было.

В табл. 3 приведены результаты исследования структур Cu–Cr/BSTO/ α -Al₂O₃ при увеличении содержания Mn от 10 до 20 wt.%. Соотношение бария и стронция в мишени Ba/Sr = 0.5/0.5. Рентгенограмма структуры Cu–Cr/BSTO/ α -Al₂O₃ с 15 wt.% Mn, приведенная на рис. 5 (образец 10 г в табл. 3), показывает, что в пленках присутствует несколько фаз с различным соотношением Ba/Sr. Основной фазой является Ba/Sr = 0.5/0.5 с постоянной решеткой $a = 3.947$, а также фазы с составами Ba/Sr = 0.592/0.408 с $a = 3.985$ Å и Ba/Sr = 0.77/0.23 с $a = 3.977$ Å (в табл. 3 эти значения отмечены звездочкой).

**Рис. 5.** Рентгенограмма пленки BSTO с 15 wt.% Mn.

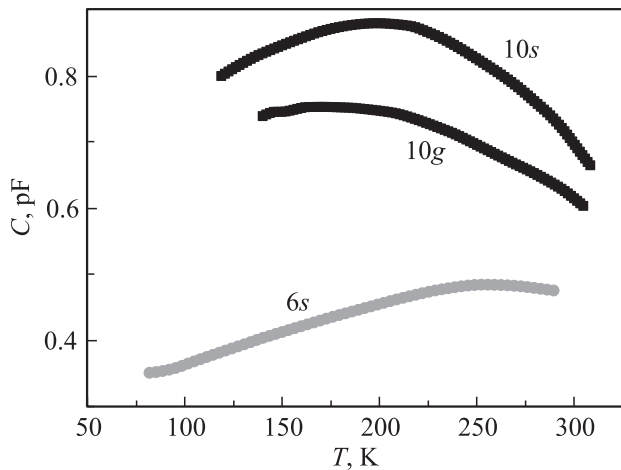


Рис. 6. Температурные зависимости емкости структур Cu–Cr/BSTO/ α -Al₂O₃ и Cu–Cr/BSTO/GGG с различным содержанием ионов Mn: 6s — без Mn; 10s и 10g — с концентрацией Mn 15 wt.% на подложках сапфира и галлий-гадолиниевого граната соответственно.

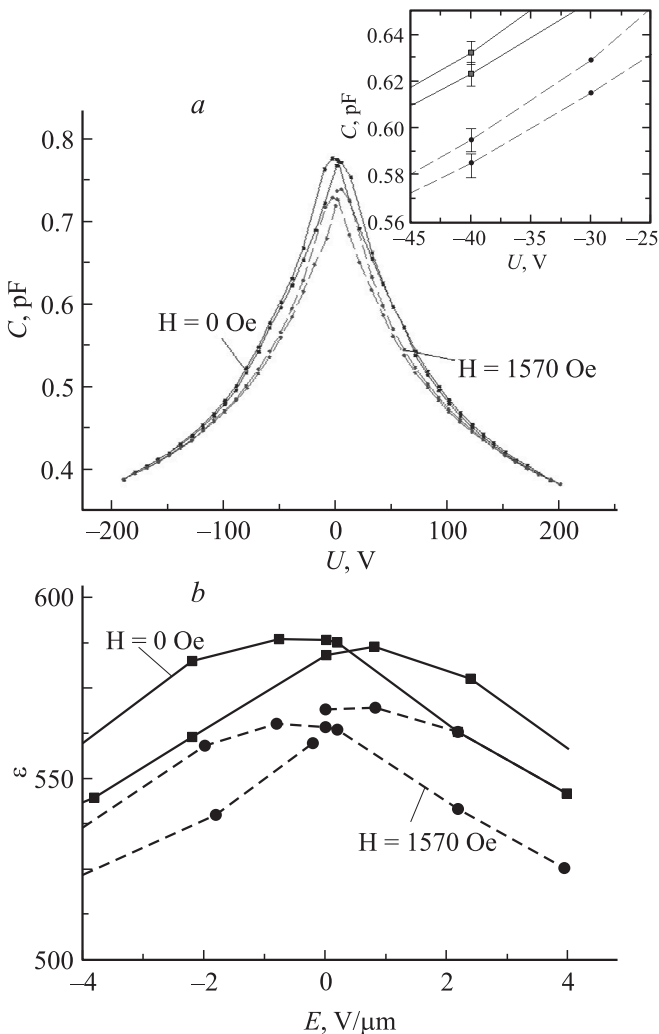


Рис. 7. а) ВФХ конденсатора на основе структуры Cu–Cr/BSTO/GGG в отсутствие магнитного поля и при напряженности магнитного поля $H = 1570$ Oe. б) Изменение диэлектрической проницаемости BSTO. $U_{max} = 200$ (а) и 20 В (б).

дочкой). Кроме того, были обнаружены дополнительные содержащие марганец фазы $Ba(Ti_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ и $Ba_{0.9}Sr_{0.1}Mn_{2.98}$. Наблюдалась и отмечена на рентгенограмме также фаза MnO_2 . Постоянные решетки содержащих марганец фаз значительно превышают параметры решетки BSTO. Кроме растягивающих напряжений со стороны подложки на пленку BSTO действуют дополнительные напряжения растяжения со стороны других содержащих марганец 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 (табл. 3 и рис. 6).

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

Исследования диэлектрических характеристик образцов BSTO:Mn с большим содержанием Mn показали, что при 10 wt.% диэлектрическая проницаемость уменьшалась в $\sim 4, 4$ раза (табл. 3). Наибольшую диэлектрическую проницаемость $\epsilon = 650-670$ и наибольший коэффициент управляемости $n = 1.9-2, 0$ имели образцы с содержанием Mn 15 wt.%. При этом у них был минимальный $\tan \delta = 0.001$. Дальнейшее увеличение концентрации Mn (20 wt.%) приводило снова к снижению ϵ .

На рис. 7, а показана ВФХ структуры Cu–Cr/BSTO/GGG при концентрации Mn 15 wt.% в отсутствие магнитного поля (сплошные линии) и в поле 1570 Oe (штриховые линии). Рис. 7, б демонстрирует, как при этом изменялась диэлектрическая проницаемость пленки BSTO. Расчет диэлектрической проницаемости планарной конденсаторной структуры производился по известной методике, предложенной в работе [6]. Максимальная напряженность поля, приведенная на этом рисунке, соответствует напряжению

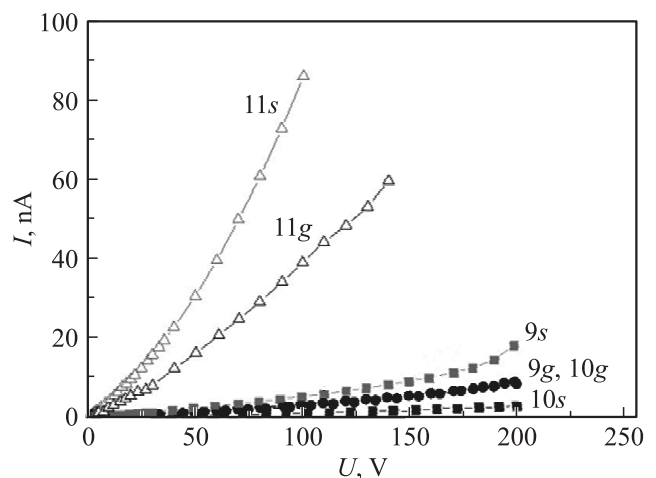


Рис. 8. ВАХ образцов с различным содержанием Mn: 9s, g — 10 wt.%, 10s, g — 15 wt.%, 11s, g — 20 wt.%. $R, \Omega \cdot m$: 9s — $2 \cdot 10^{10}$, 9g — $4 \cdot 10^{10}$, 10s — 10^{11} , 10g — $6 \cdot 10^{10}$, 11s — $2 \cdot 10^9$, 11g — 10^9 .

$U = \pm 20$ В. При меньших концентрациях Mn влияния магнитного поля на ВФХ структур не наблюдалось. При концентрации Mn 20 wt.% влияние магнитного поля на ВФХ, хотя и было заметным, но уменьшалось.

В ходе исследования также было обнаружено, что проводимость образцов уменьшается с увеличением концентрации Mn до 15 wt.%, а затем начинает интенсивно возрастать независимо от типа подложки (рис. 8). В табл. 3 приведены сопротивления образцов, оценка которых проводилась по омическим участкам ВАХ (рис. 8). Резкое возрастание проводимости образцов, содержащих 20 wt.% примеси Mn, связано с появлением проводящих фаз Mn и MnO_2 , что подтверждается результатами рентгеновского анализа.

Сравнение ВФХ и ВАХ образцов с различным содержанием магнитных ионов позволяет сделать вывод о том, что в пленках состава $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ оптимальным является содержание Mn в количестве 15 wt.%.

4. Обсуждение результатов

Вначале проанализируем результаты, полученные для многослойных структур, так как влияние промежуточных слоев и материала подложки на свойства сегнетоэлектрической пленки будет иметь значение и для структур второго типа.

Известно, что механические напряжения могут оказывать существенное влияние на температурную зависимость диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$. Экспериментально наблюдаемые зависимости $C(T)$ с учетом формфактора аналогичны зависимостям $\varepsilon(T)$. В разложении свободной энергии по степеням поляризации и механическим напряжениям Гинзбурга–Девоншира [6] при малых напряженностях электрических полей можно ограничиться рассмотрением первых двух слагаемых и, проинтегрировав разложение свободной энергии по поляризации, получить зависимость обратной диэлектрической проницаемости от температуры и механических напряжений [14]

$$(\varepsilon_0\varepsilon)^{-1} = (\varepsilon_0C_k)^{-1}(T - T_c + \varepsilon_0C_kGU), \quad (1)$$

где C_k — постоянная Кюри–Вейсса, G, U — компоненты тензоров электрострикции и механических напряжений. Последние два слагаемых в этом выражении можно принять за некоторое эффективное значение температуры Кюри $T^* = T_c - \varepsilon_0C_kGU$. 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 $\alpha-Al_2O_3$ 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 $\tan \delta$ (табл. 1) более предпочтительны ненапряженные пленки или пленки, в которых существуют слабые растягивающие напряжения.

Отсутствие взаимного влияния пленок BSTO и YIG в структурах BSTO/YIG/GGG, подтвержденное РФЭС-спектрами, а также измерениями диэлектрических и магнитных свойств, показывает, 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 [15,16]. В пленках титаната бария образуется модифицированная фаза $Ba(Ti_{0.48}^{3+}Ti_{0.52}^{4+})O_3$, 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 до 0.083 nm [16]. У ионов титана с уменьшением валентности тенденция в изменении ионных радиусов такая же: у Ti^{4+} ионный радиус составляет 0.042 nm, а у Ti^{3+} — 0.064 nm [16]. 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. 6). Кроме того, зарядовая модель таких соединений может быть представлена в следующем виде: $(Ba_xSr_{1-x})^{2+}Ti_{1-y}^{4+}[Mn_{Ti}]_y^{2+}O_{3-z}^{2-}[VO]_z^{2+}([VO] - \text{вакансии по кислороду})$. При этом кислородные вакансии, которые всегда присутствуют в соединениях BSTO [17,18] и создают заряженные дефекты, обуславливающие высокие значения $\tan \delta$ (образцы 6, 7, в табл. 2), оказываются в связанном состоянии, и значения тангенса угла диэлектрических потерь уменьшаются до $\tan \delta = 0.003$, а при концентрации Mn ~ 15 wt.% снижаются до $\tan \delta = 0.001$.

Следует отметить также, что уход из решетки BSTO ионов Sr^{2+} , ионный радиус которых (0.118 nm) всегда немного больше ионного радиуса Mn любой валентности, мог бы привести к возникновению сжимающих напряжений, однако этого не происходит. Обнаруженные с помощью рентгеновского анализа дополнительные содержащие марганец фазы $Ba(Ti_{0.5}, Mn_{0.5})O_3$ и $Ba_{0.9}Sr_{0.1}MnO_{2.98}$ имеют постоянные решетки $a = 5.689$ и 5.649 Å соответственно. Это также смещает температурные максимумы T_m в сторону меньших температур

по сравнению с нелегированными образцами. При этом слабые сжимающие напряжения на контакте BSTO/ α -Al₂O₃ с избытком компенсируются растягивающими напряжениями различной природы.

При исследовании ВАХ мультиферроидных структур было показано, что увеличение концентрации Mn до 20 wt.% приводит к резкому возрастанию проводимости образцов из-за большого количества проводящих фаз MnO₂, Mn, что в свою очередь снижает диэлектрическую проницаемость и приводит к росту $\tan \delta$. Оптимальная концентрация добавки Mn с точки зрения диэлектрических характеристик (значения ϵ , $\tan \delta$, коэффициента управляемости n , сопротивления R в табл. 3) составляет 15 wt.%.

Оба способа формирования материалов с мультиферроидными свойствами позволяют получить дополнительное управление диэлектрической проницаемостью и дополнительное влияние на коэффициент управляемости с помощью магнитного поля. Влияние магнитного поля в случае рассмотренных структур невелико (рис. 4, 7), так как пленки BSTO и YIG обладают небольшим электрострикционным эффектом. Если в качестве сегнетоэлектрика и ферромагнетика использовать другие пленки, например цирконат-титанат свинца, 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 несколько раз, а может использоваться для тонкой (3–5%) подстройки элементов СВЧ. Характеристики, приведенные на рис. 7, *a, b* демонстрируют управляемость мультиферроидных структур электрическим полем на 100% и управляемость магнитным полем на 3%. В работе показана принципиальная возможность создания мультиферроидных структур рассмотренными способами.

5. Заключение

Таким образом, экспериментально показано, что связь между электрической и магнитной подсистемами (магнитоэлектрический эффект) дает возможность изменять электрические свойства с помощью магнитного поля как для слоистых структур Cu–Cr/BSTO/YIG/GGG, так и для структур Cu–Cr/BSTO/ α -Al₂O₃ с большим содержанием магнитных ионов Mn (15 wt.%).

Показано влияние растягивающих и сжимающих напряжений со стороны подложки и пленки феррита, а также со стороны легирующей добавки ионов марганца на диэлектрические характеристики многослойных структур.

Список литературы

[1] U. Ozgur, Ya. Alivov, H. Morkoc. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **20**, 911 (2009).

- [2] G.W. Nan, M.I. Bicharin, S. Dong, D. Viehland, S. Srinivasan. *J. Appl. Phys.* **103**, 031 101 (2008).
- [3] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, Н.С. Шур. *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики*. Наука, Л. (1971). 475 с.
- [4] A.A. Semenov, S.F. Karmanenko, V.E. Demidov, V.A. Kalinkos, G. Srinivasan, A.N. Slavin, J.V. Mantese. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 033 503 (2006).
- [5] Е.А. Ненашева, А.Д. Канарейкин, А.И. Дедык, Ю.В. Павлова. *ФТТ* **51**, 8, 1468 (2009).
- [6] О.Г. Вендик. *Сегнетоэлектрики в технике СВЧ*. Сов. радио, М. (1979). 272 с.
- [7] S. Ito, H. Funacubo, I.P. Koutsaroff, M. Zelner, A. Cervin-Lawry. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 142 910 (2007).
- [8] А.В. Тумаркин, А.К. Михайлов, А.Г. Алтынников. *Письма в ЖТФ* **34**, 18, 14 (2008).
- [9] С.Ф. Карманенко, А.И. Дедык, Н.Н. Исаков, В.И. Сахаров, А.А. Семенов, И.Т. Серенков, Л.Т. Тер-Мартirosян. *Письма в ЖТФ* **25**, 19, 50 (1999).
- [10] В.Д. Беляев, А.Я. Зайончковский, А.С. Рубан, В.А. Сандуленко, А.В. Солохин, Д.В. Шпанский. *Изв. ЛЭТИ* **236**, 72 (1978).
- [11] H.-D. Wu, F.S. Barnes. *Integr. Ferroelectrics* **22**, 291 (1998).
- [12] L.S. Sengupta, S. Sengupta. *Ferroelectricity Newslett.* 1–4, 4 (1996).
- [13] О.Г. Вендик, Л.Т. Тер-Мартirosян. *ЖТФ* **69**, 8, 93 (1999).
- [14] А.М. Прудан, Е.К. Гольман, А.Б. Козырев, Р.Н. Кютт, В.Е. Логинов. *ФТТ* **39**, 6, 1024 (1997).
- [15] В.П. Дудкевич, Е.Г. Фесенко. *Физика сегнетоэлектрических пленок*. Изд-во Ростов. ун-та, Ростов н/Д (1979). 192 с.
- [16] Л.Т. Бугаенко, С.М. Рябых, А.Л. Бугаенко. *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия* **49**, 6, 363 (2008).
- [17] С.Ф. Карманенко, А.И. Дедык, Н.Н. Исаков, А.С. Гордейчук, А.А. Семенов, Л.Т. Тер-Мартirosян, J. Hagberg. *ЖТФ* **71**, 4, 136 (2001).
- [18] *Ferroelectrics thin films: synthesis and basic properties* / Eds C.P. de Araujo, J.F. Scott, G.W. Taylor. Gordon and Breach Publ., Amsterdam (1996). 580 p.