

УДК 537.635:538.935:539.216:621.793.18

МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ $\text{Co/PbZr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55}\text{O}_3$ С ПРОФИЛИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ

© 2019 г. А. И. Стогний^{1, *}, Н. Н. Новицкий¹, С. А. Шарко¹, А. И. Серокурова¹, Н. Н. Поддубная¹, А. В. Беспалов², О. Л. Голикова², М. Н. Смирнова³, В. А. Кецко³

¹Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, 19, Минск, 220072 Беларусь

²МИРЭА – Московский технологический университет, пр., Вернадского, 78, Москва, 119454 Россия

³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: stognij@iftp.bas-net.by

Поступила в редакцию 13.02.2019 г.

После доработки 06.03.2019 г.

Принята к публикации 12.04.2019 г.

Исследованы образцы гетероструктур в виде тонкого слоя ферромагнитного металла на сегнетоэлектрических подложках $\text{PbZr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55}\text{O}_3$ (цирконата-титаната свинца) с профилированной поверхностью межфазной границы. Структуры характеризуются повышенным значением низкочастотного магнитоэлектрического эффекта, составляющим величину 10 мВ/(см Э) в переменном магнитном поле на частоте 1000 Гц. Полученные структуры перспективны для разработки и создания энергонезависимых сенсоров магнитных полей и элементов магнитной памяти.

Ключевые слова: ферромагнетик/сегнетоэлектрик, ионно-лучевое распыление/осаждение, фокусированные ионные пучки

DOI: 10.1134/S0002337X19090173

ВВЕДЕНИЕ

Большой интерес к магнитоэлектрическому (МЭ) эффекту [1–4] в слоистых гетероструктурах ферромагнитный металл/сегнетоэлектрик (ФМ/СЭ) обусловлен возможностью их применения в качестве МЭ-преобразователей, например, в сенсорных элементах датчиков постоянных и переменных магнитных полей, в устройствах переключения, а также обработки и хранения информации. МЭ-эффект заключается в электрической поляризации образца, помещенного во внешнее магнитное поле (прямой МЭ-эффект) или его намагничивании в электрическом поле (обратный МЭ-эффект). МЭ-эффект в слоистых гетероструктурах ФМ/СЭ существенно выше по сравнению с однородными материалами [3], что делает их востребованными в электронной промышленности и приборостроении.

В работе [5] показана перспективность применения метода ионно-лучевого распыления/осаждения при формировании слоистых композитных структур металл/сегнетоэлектрик. Известно, например, что с помощью этого метода можно получать слои магнитных материалов (металлов,

шпинелей, ферритов) с объемоподобными свойствами на полупроводниковых и металлоксидных подложках [6].

Ранее [7] показано, что структуры $\text{Co/PbZr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55}\text{O}_3$, полученные методом ионно-лучевого распыления/осаждения кобальта на сглаженную до субмикронного уровня шероховатости подложку, характеризуются термостабильными и воспроизводимыми свойствами. При этом слоистые гетероструктуры не разрушаются при микромасштабировании до минимальных размеров в процессе резки и раскалывания [7–9]. В работе [9] показано существование оптимального значения толщины ферромагнитного слоя Co (3 мкм), в котором МЭ-свойства достигают максимальных значений.

Для анализа возможности усиления МЭ-эффекта в работе представлены результаты исследований гетероструктур $\text{Co/PbZr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55}\text{O}_3$ с профилированной на микронном уровне в латеральном и вертикальном направлениях поверхностью цирконата-титаната свинца (ЦТС), полученные осаждением слоев кобальта методом ионно-луче-

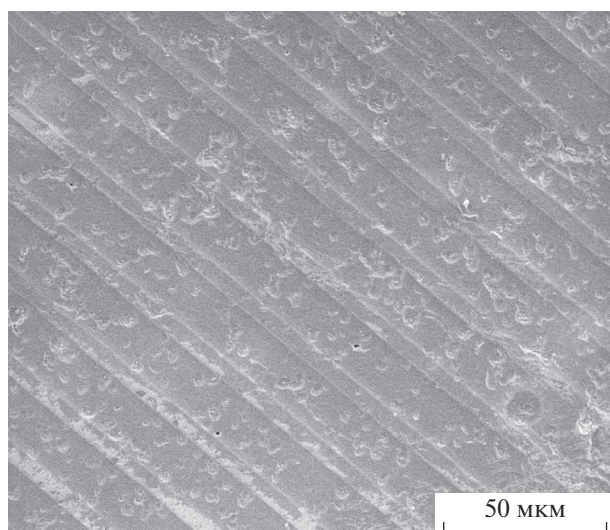


Рис. 1. Общий вид гетероструктуры Co/ЦТС с профилированной поверхностью ЦТС-подложки.

вого распыления/осаждения через маску алюминия с периодом 20 мкм и глубиной до 3 мкм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сегнетоэлектрическая керамика изготавливалась твердофазным методом синтеза в виде дисков диаметром 8 мм и толщиной 400 мкм [10, 11]. Поверхность подложек после механического утонения до требуемых толщин обрабатывалась стандартным методом механохимического полирования до зеркального блеска и на финишной стадии сглаживалась до субмикронного уровня методом двойного ионно-лучевого осаждения/распыления [7]. Профиль поверхности керамики создавался методом литографии. Слои кобальта формировались методом ионно-лучевого распыления через маску алюминия мишени кобальта ионами аргона с энергией 1600 эВ и плотностью тока пучка 0.25 мА/см² в рабочем вакууме не хуже 0.1 Па аналогично [8, 9].

Чтобы уменьшить механические напряжения в ферромагнитном слое и перекрыть процессы зернообразования, слой Co формировался в три этапа: слой Co до 1.5 мкм/поляризация/слой Co 1.5 мкм.

Поляризация образцов осуществлялась в постоянном электрическом поле 4 кВ/мм в течение 2 ч при температуре 150°C с последующим охлаждением в этом же поле до комнатных температур аналогично [11].

В полученных структурах исследованы полевые зависимости линейного низкочастотного МЭ-эффекта. С этой целью образец помещался в измерительную ячейку с катушками Гельмгольца, создающими переменное магнитное поле ве-

личиной 400 А/м на частоте 1 кГц. Катушка располагалась внутри электромагнита, генерирующего постоянное подмагничивающее поле величиной от 0 до 80 кА/м. Ориентация постоянного и переменного магнитных полей перпендикулярна направлению вектора поляризации структур. В таких случаях говорят об исследовании поперечного МЭ-эффекта. За величину магнитоэлектрического отклика принималось значение МЭ-коэффициента по напряжению α .

Поперечное сечение структур Co/ЦТС анализировалось методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) при помощи микроскопа Helios NanoLab (FEI Company, США).

Исследование морфологии поверхности структур проводилось методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в контактном режиме на зондовом сканирующем микроскопе NanoEducator.

Рентгеновские измерения выполнялись при помощи дифрактометра ДРОН-3 на излучении $\text{CuK}\alpha$. Шаг сканирования составлял 0.03°, время сбора данных в точке — 3 с. Идентификация рефлексов проводилась на основе сравнения с базой данных ICSD (Inorganic crystal structure database).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Внешний вид гетероструктуры Co/ЦТС с профилированной поверхностью приведен на рис. 1. На поверхности подложки имеются пустоты, формируемые в керамических образцах при их синтезе, которые являются неустраняемыми дефектами. Как видно, структурное несовершенство керамической подложки наследуется осажденным слоем.

На поверхности металлического слоя видны круглые впадины с размерами менее 3 мкм с холмиками внутри и пинхолы (рис. 2, вставка). Однако площадь сплошной поверхности составляет более 90% от общей площади образца (рис. 2).

Согласно рис. 2, слой кобальта не содержит пустот и плотно состыковывается с поверхностью керамических зерен подложки, а сами зерна благодаря отмеченной выше процедуре ионно-лучевого сглаживания поверхности в области границы раздела имеют плоскую поверхность, также не содержащую пустот. Характерные размеры кристаллитов сегнетоэлектрической керамики не превышают 1 мкм.

На рис. 2 видны промежуточные подслои кобальта, возникающие в результате прерывания осаждения слоя металла. Каждый подслой характеризовался столбчатой структурой, которая не наследуется соседним подслоем. Благодаря этому механические напряжения релаксируют в подслоях Co и не передаются через межслойные границы, поэтому они не накапливаются во всем

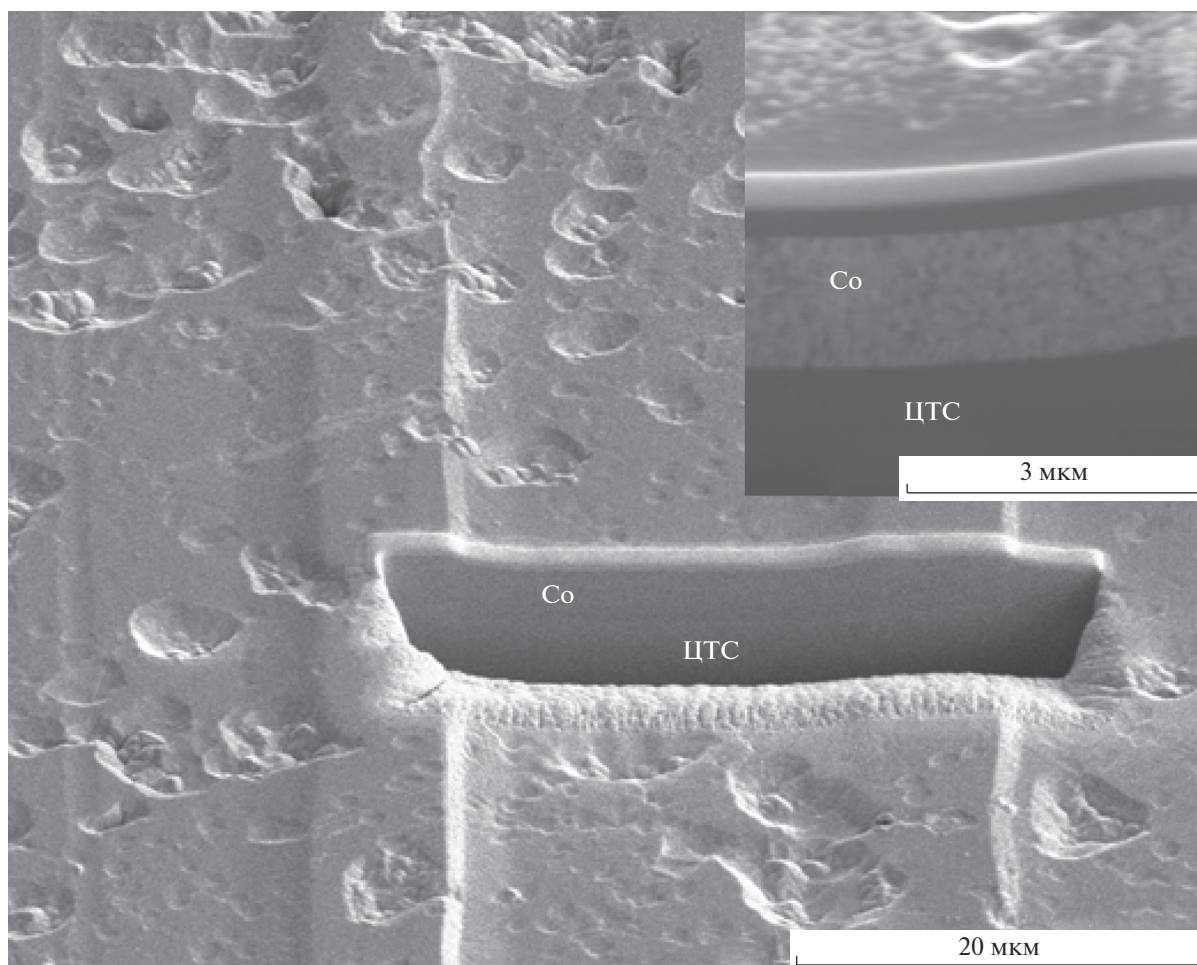


Рис. 2. Поперечный срез гетероструктуры Co/ЦТС с профилированной поверхностью ЦТС-подложки.

объеме слоя металла. В результате отслаивания слоев Co не происходит.

Хорошим подтверждением того факта, что качественное несовершенство структуры керамической подложки передается металлическому слою, являются результаты РЭМ и данные исследования морфологии поверхности методом АСМ. Изображение фрагмента поверхности образца, полученное в контактном режиме АСМ, показано на рис. 3.

Исследование топографии поверхности показывает, что величина самой глубокой впадины не превышает толщину слоя Co, следовательно слой Co конформно покрывает профилированную поверхность ЦТС (рис. 4).

На рис. 5 показаны рентгенограммы планаризованных подложек ЦТС с профилированной (1) и непрофилированной (2) поверхностями и слоев Co толщиной до 3 мкм на профилированной (3) и непрофилированной (4) поверхностях ЦТС.

Результаты исследования полевой зависимости линейного низкочастотного МЭ-эффекта в

полученных структурах представлены на рис. 6. Для структур с кобальтом максимум МЭ-коэффициента наблюдается вблизи нулевых магнитных полей.

Такое поведение зависит от магнитострикционных свойств металлических слоев и типично для кобальта. Поведение полевой зависимости МЭ-эффекта в структурах с кобальтом имеет область с отрицательной величиной МЭ-коэффициента, что характерно для структур на основе кобальта, изготовленных методами ионно-лучевого напыления либо электрохимического осаждения, и обусловлено изменением знака магнитострикции кобальта при величине подмагничивающего поля от 24 кА/м. Обычно экспериментально наблюдать такие эффекты возможно в случае, когда максимальное значение МЭ-коэффициента составляет порядка 100 мВ/(см Э). Это связано с достаточно высоким уровнем шума в слоистых структурах, полученных описанными методами, и проявляется в ширине наблюдаемого сигнала в магнитных полях насыщения. В полученных в

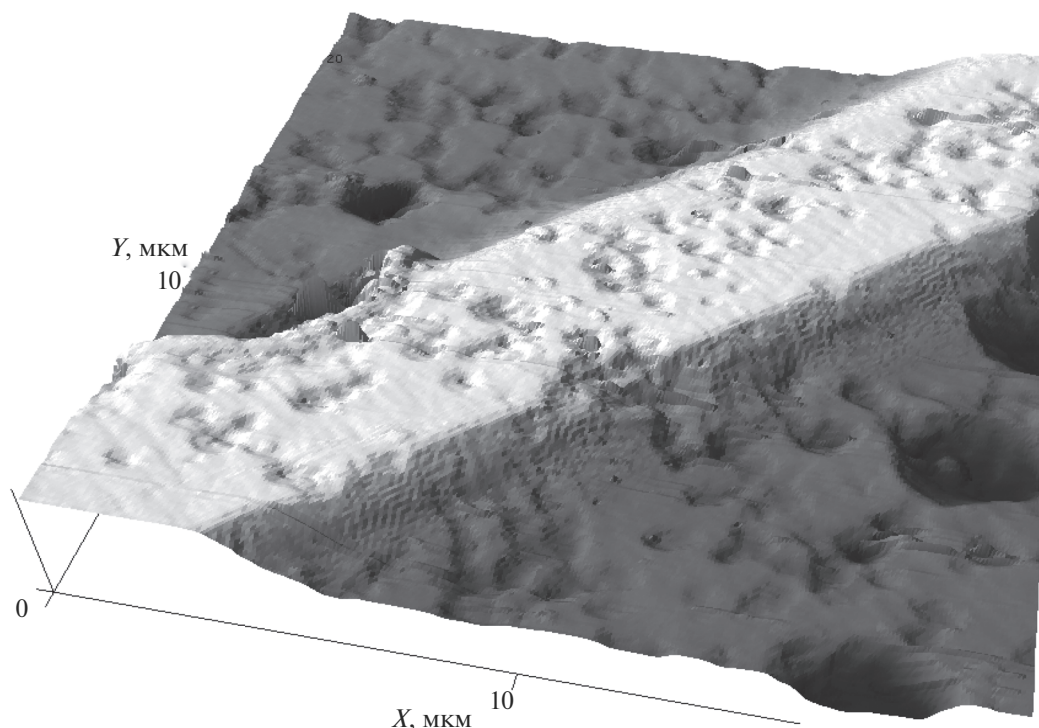


Рис. 3. Изображение поверхности слоя Co на профилированной поверхности подложки ЦТС, полученное методом АСМ.

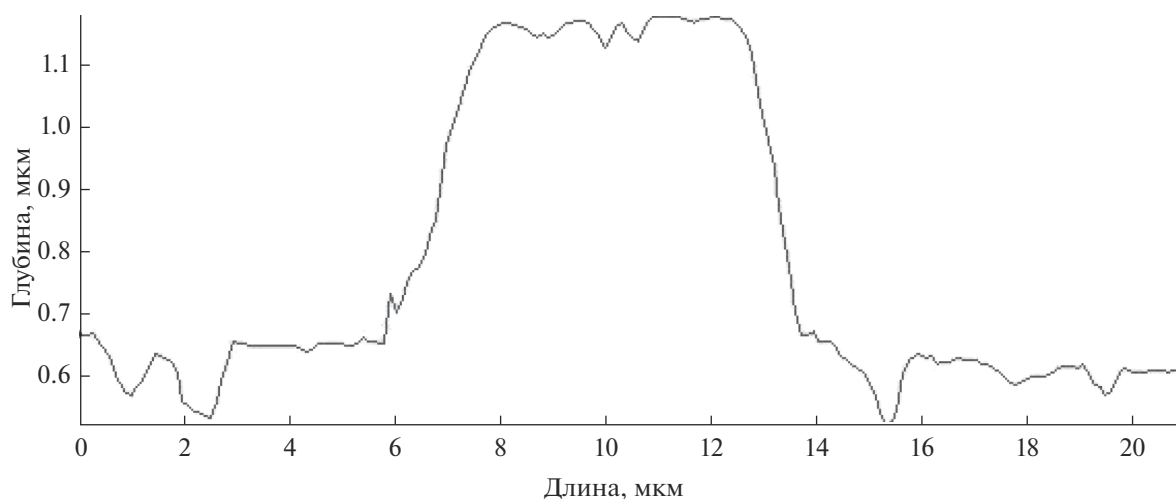


Рис. 4. Топография участка поверхности гетероструктуры $\text{Co}/\text{ЦТС}$ с профилированной ЦТС-подложкой.

данной работе структурах отсутствуют шумы и помехи, что позволило работать с сигналом большой чистоты. В этом случае погрешность экспериментальных данных обусловлена только погрешностями измерительной установки и не превышает 5%.

Отношение толщин слоев ФМ/СЭ составляет ≈ 0.007 , поэтому только очень небольшая область

вблизи интерфейса оказывает влияние на МЭ-свойства. В работе [8] показано, что подобный МЭ-эффект также проявляется в гетероструктурах на планаризованных подложках ЦТС.

Величина МЭ-эффекта пропорциональна относительной площади прямого контакта ФМ- и СЭ-компонентов. Рельефная структура образцов позволяет увеличить площадь поверхности ме-

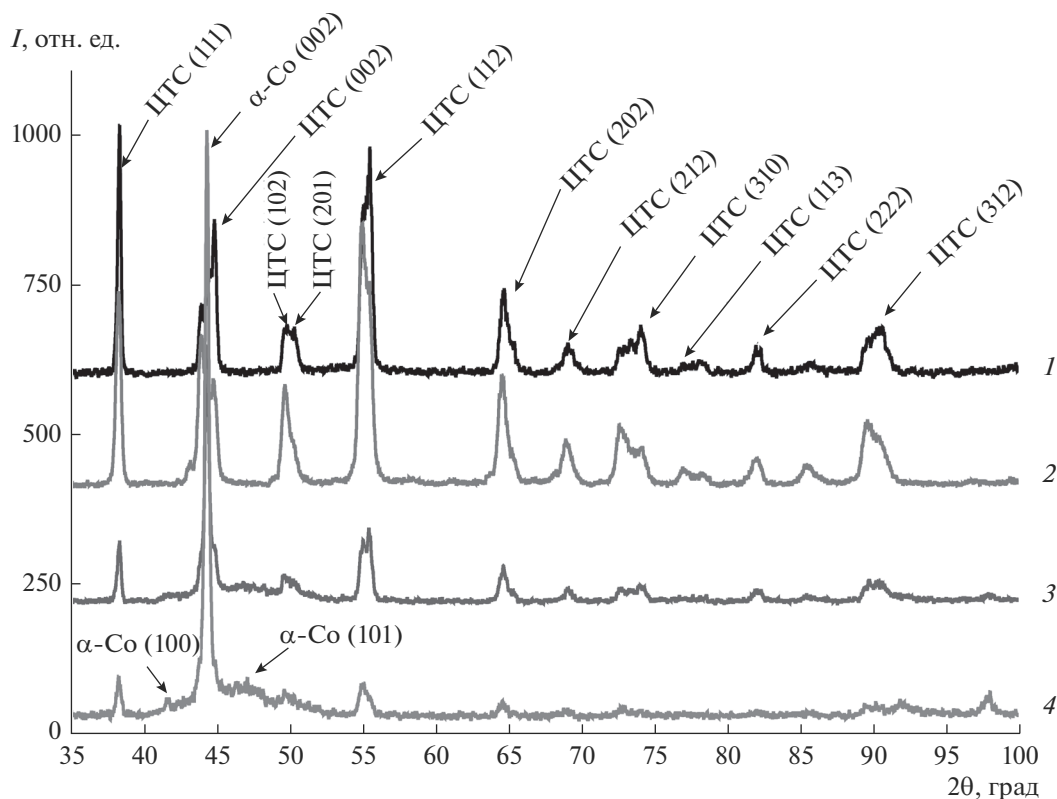


Рис. 5. Рентгенограммы планаризованных подложек ЦТС с профилированной (1) и непрофилированной (2) поверхностями и слоев Co толщиной до 3 мкм на профилированной (3) и непрофилированной (4) поверхностях ЦТС.

талл–пьезоэлектрик. Если величина МЭ-эффекта обусловлена взаимодействием граничащих областей пьезо- и магнитоэлектрического компонентов, то в этом случае величина МЭ-эффекта возрастает за счет увеличения площади, участвующей во взаимодействии.

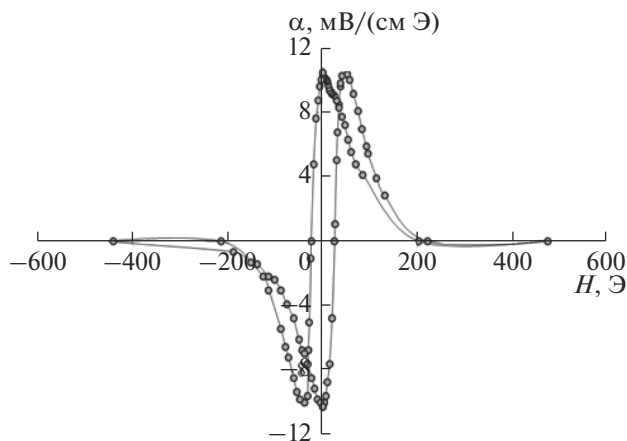


Рис. 6. Величина МЭ-эффекта в гетероструктурах Co/PbZr_{0.45}Ti_{0.55}O₃ с профилированной геометрией подложки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Слоистые гетероструктуры Co/ЦТС с профилированной на микронном уровне в латеральном и вертикальном направлениях поверхностью ЦТС, полученные методами ионно-лучевого осаждения/распыления, обладают низкочастотным МЭ-эффектом при комнатной температуре.

Слой кобальта толщиной 3 мкм возбуждает упругие механические напряжения в подложке ЦТС в области интерфейса, вызывающие МЭ-отклик 10 мВ/(см Э) на частоте 100 Гц в магнитном поле 0.25 Тл при комнатной температуре.

Исследованные гетероструктуры могут создаваться и масштабироваться методами микроэлектронной технологии и быть перспективными для использования в виде чувствительных элементов магнитоэлектрических датчиков, работающих в нормальных условиях в бытовых устройствах.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках проектов № 316/2015-26-318, РФФИ № 18-29-11026 и в рамках Госзадания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пятаков А.П., Звездин А.К.* Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // *Успехи физ. наук.* 2012. Т. 182. № 5. С. 593–620.
2. *Fiebig M., Lottermoser Th., Frohlich D., Goltsev A.V., Pisarev R.V.* Observation of Coupled Magnetic and Electric Domains // *Nature.* 2002. V. 419. P. 818–820.
3. *Nan C.-W., Bichurin M.I., Dong S., Viehland D., Srinivasan G.* Multiferroic Magnetoelectric Composites: Historical Perspective, Status, and Future Directions // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 103. P. 031101–1–35.
4. *Cheng J.H., Wang Y.G., Xie D.* Resonance Magnetoelectric Effect in Ni/Pb(Zr,Ti)O₃/Terfenol-D Trilayered Composites with Different Mechanical Boundary Conditions // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 104. P. 252411.
5. *Poddubnaya N.N., Laletin V.M., Stognij A.I., Novitskii N.N.* Dependence of Magnetoelectric Effect in Layered Lead Zirconate-Titanate/Nickel Heterostructures on the Interface Type // *Functional Mater.* 2010. V. 17. № 3. P. 329–334.
6. *Нунан Г.Д., Стогний А.И., Кецко В.А.* Оксидные ферромагнитные полупроводники: покрытия и пленки // *Успехи химии.* 2012. Т. 81. № 5. С. 458–475.
7. *Стогний А.И., Новицкий Н.Н., Шарко С.А., Беспалов А.В., Голикова О.Л., Кецко В.А.* Формирование плоскопараллельной межфазной границы в гетероструктуре Ni/PbZr_{0,2}Ti_{0,8}O₃ // *Неорган. материалы.* 2012. Т. 48. № 8. С. 947–951.
8. *Stognij A., Novitskii N., Sazanovich A., Poddubnaya N., Sharko S., Mikhailov V., Nizhankovski V., Dyakonov V., Szymczak H.* Ion-Beam Sputtering Deposition and Magnetoelectric Properties of Layered Heterostructures (FM/PZT/FM)_n, where FM – Co or Ni₇₈Fe₂₂ // *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 2013. V. 63. Issue 02. 21301-p1 (7 pages).
9. *Стогний А.И., Новицкий Н.Н., Шарко С.А., Беспалов А.В., Голикова О.Л., Сазанович А., Дуаконов В., Сzymczak H., Кецко В.А.* Влияние толщины слоя кобальта на магнитоэлектрические свойства гетероструктур Co/PbZr_{0,45}Ti_{0,55}O₃/Co // *Неорган. материалы.* 2013. Т. 49. № 10. С. 1090–1094.
10. *Стогний А.И., Новицкий Н.Н., Шарко С.А., Беспалов А.В., Голикова О.Л., Сазанович А., Дуаконов В., Сzymczak H., Кецко В.А.* Вклад межфазных границ в магнитоэлектрические свойства гетероструктур Co/ЦТС/Co // *Неорган. материалы.* 2014. Т. 50. № 3. С. 303–307.
11. *Petrov V.M., Srinivasan G., Laletin V.M., Bichurin M.I., Tuskov D.S., Poddubnaya N.N.* Magnetoelectric Effects in Porous Ferromagnetic-Piezoelectric bulk Composites: Experiment and Theory // *Phys. Rev. B.* 2007. V. 75. P. 174422.