

МОНОЛИТНЫЕ СТРУКТУРЫ Ni/LiNbO₃ С ИНТЕРФЕЙСНЫМ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ЭФФЕКТОМ

© 2023 г. С. А. Шарко¹, *, А. И. Серокурова¹, Н. Н. Новицкий¹,
Н. Н. Поддубная², В. А. Кецко³, А. И. Стогний¹

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

²Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси,
пр. Генерала Лядникова, 13, Витебск, 210023 Беларусь

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

*e-mail: sharko@physics.by

Поступила в редакцию 02.02.2023 г.

После доработки 06.03.2023 г.

Принята к публикации 14.03.2023 г.

Методом ионно-лучевого распыления–осаждения получены слоистые структуры в виде субмикронных слоев никеля на монокристаллических подложках сегнетоэлектрика ниобата лития LiNbO₃. В данных структурах при комнатной температуре наблюдается интерфейсный магнитоэлектрический эффект, максимальная величина которого в поперечной конфигурации магнитного и электрического полей составляет 108, а в продольной – 4 мВ/А. На основании анализа механических деформаций сделан вывод о значительном вкладе интерфейса в магнитоэлектрическое взаимодействие в полученных структурах Ni/LiNbO₃. Данные материалы могут найти применение при разработке устройств пьезотехники, а также акустической, оптической и спин-волновой электроники.

Ключевые слова: ионно-лучевое распыление–осаждение, слоистые структуры ферромагнетик/сегнетоэлектрик, интерфейс ферромагнетик/сегнетоэлектрик, ниобат лития, магнитоэлектрический эффект

DOI: 10.31857/S0002337X23060179, **EDN:** EW0JMO

ВВЕДЕНИЕ

Ниобат лития LiNbO₃ [1–3] широко применяется в оптоэлектронике для модуляции электромагнитного излучения. Его высокие электрооптические, пироэлектрические, нелинейно-оптические и пьезоэлектрические коэффициенты [2, 3] в монокристаллическом состоянии являются причиной неоспоримых преимуществ модуляторов на его основе [4, 5] по сравнению с аналогичными устройствами на основе таких традиционных материалов, как фосфид индия (InP), арсенид галлия (GaAs). Другое бесспорное преимущество ниобата лития – широкая область прозрачности (0.32–5.2 мкм [3, 6]) – позволяет использовать его в видимом, ближнем и среднем ИК-диапазонах.

Кристаллическая структура ниобата лития, принадлежащего пр. гр. R3c [2, 3], не имеет центральной симметрии, поэтому ниобат лития является одновременно пьезоэлектриком и сегнетоэлектриком с температурой Кюри ~1140°C [2] и величиной спонтанной поляризованности 71 мкКл/см² при 300 К [1, 2]. Это стало причиной обнаруженного в слоистых структурах ферромагнетик/сегнетоэлек-

трик на основе ниобата лития магнитоэлектрического (МЭ) эффекта. Данный эффект [7, 8] состоит в возникновении электрической поляризации образца во внешнем магнитном поле (прямой эффект) либо в изменении магнитного состояния во внешнем электрическом поле (обратный эффект). С практической точки зрения он перспективен для устройств взаимного преобразования магнитных и электрических сигналов (датчиков магнитных полей) [7–9], а также в маломощных источниках питания [7]. МЭ-эффект, реализованный в пленочных структурах на ниобате лития, позволяет воздействовать на электрические характеристики модулирующей среды посредством внешних магнитных полей и за счет этого эффективно управлять свойствами электромагнитных волн.

Особый интерес представляют слоистые структуры ферромагнетик/сегнетоэлектрик, поскольку они обладают существенно большей величиной МЭ-эффекта при комнатной температуре, чем однофазные материалы [7]. В таких структурах электрическое сопротивление сквозным токам утечки значительно больше, электрическая

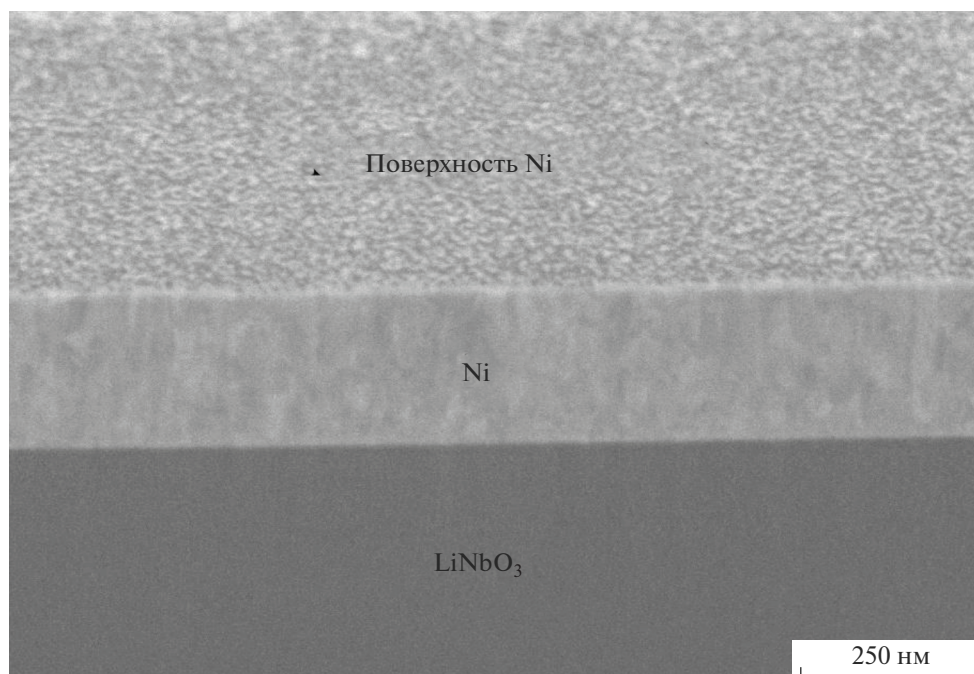


Рис. 1. РЭМ-изображение поперечного сечения области интерфейса структуры Ni (0.5 мкм)/LiNbO₃ (500 мкм, монокристалл).

прочность на пробой и, соответственно, электроёмкость выше. Вследствие этого гораздо легче происходит их электрическая поляризация.

В силу всего сказанного получение слоистых структур на основе LiNbO₃ методом ионно-лучевого распыления—осаждения [10, 11] является актуальной темой. Применение данного метода позволяет обеспечить формирование прямого контакта сегнетоэлектрической (СЭ) подложки и ферромагнитного (ФМ) металла и тем самым исключить проблему низкой термостабильности и воспроизводимости МЭ-характеристик при высоких температурах, свойственную структурам, полученным методом склеивания [7, 12, 13].

Целью данной работы является создание методом ионно-лучевого распыления—осаждения слоистых структур в виде субмикронных слоев никеля на монокристаллической подложке ниобата лития LiNbO₃ и исследование их магнитных и МЭ-свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве подложек использовались коммерчески доступные полированные пластины монокристаллического ниобата лития LiNbO₃, выращенного методом Чохральского [1, 3]. Подложки были обработаны в кислородной плазме СВЧ-ряда для удаления адсорбированных на поверхности органических примесей. На предварительном

этапе поверхность подложек облучали низкоэнергетическими ионами кислорода в течение 20 мин.

На поверхность подложек монокристаллического LiNbO₃ в виде пластин размерами 9 × 3 × 0.5 мм осаждался слой ФМ-металла никеля со скоростью 1.1 мкм/ч методом ионно-лучевого распыления мишени никеля ионами аргона с энергией 1.4 кэВ. Рабочее давление в вакуумной камере составляло 2.5 × 10⁻² Па. В результате проведенной операции осаждения поверхность полученных структур приобретала характерный металлический блеск.

Рентгеновские исследования полученных гетероструктур были проведены на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия) в диапазоне углов 2θ 15°–100° на излучении CuK_α с длиной волны 1.5405 Å. Сканирование осуществлялось с шагом 0.0133° в течение 3 с. Поиск соответствующих кристаллических фаз для их идентификации проводился по базе данных неорганических кристаллических структур Inorganic crystal structure database [14].

Анализ поперечных сечений полученных гетероструктур проводился на растровом электронно-ионном микроскопе РЭМ Helios NanoLab 600 производства FEI Company (США). Для получения поперечного сечения (рис. 1) использовались сфокусированные пучки ионов галлия с энергией 32 кэВ. Толщины металлических слоев определялись с помощью интерференционного микроскопа Линника—Номарски МИИ 4 и по данным РЭМ.

МЭ-измерения проводились при комнатной температуре в постоянном и переменном магнит-

Таблица 1. Значения дифракционных углов 2θ рефлексов от монокристалла ниобата лития LiNbO_3 (рис. 2а) и слоя никеля в структуре Ni (0.76 мкм)/ LiNbO_3 (500 мкм) (рис. 2б); соответствующие им справочные данные; относительные искажения $\Delta a/a$ межплоскостных расстояний, вычисленные по формуле (1); а также относительные деформации ϵ пленки и подложки, перпендикулярные поверхности раздела и обусловленные искажением межплоскостных расстояний, вычисленные по формуле (2)

Материал	Рефлекс	2θ , град		$\Delta a/a$	ϵ , 10^{-9}
		на рентгенограмме	справочное значение		
Ni	111	44.27	44.60	7×10^{-3}	308
LiNbO ₃	104	32.75	32.91	5×10^{-3}	0.92
	208	68.75	68.75	0	0

ных полях на частоте 1 кГц, а за величину МЭ-отклика принимался МЭ-коэффициент по напряжению α (мВ/А). Данный коэффициент определялся по выражению $\alpha = dU/(hdH)$, где dU – индуцируемое напряжение, dH – напряженность магнитного поля, h – толщина пластины LiNbO_3 . Для линеаризации МЭ-эффекта осуществлялось подмагничивание образцов постоянным полем напряженностью 400 А/м (5 Э). В продольной конфигурации электрическое и магнитное поля направлены перпендикулярно плоскости образца; в поперечной конфигурации электрическое поле направлено перпендикулярно, магнитное – параллельно плоскости образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рентгенограмме (рис. 2) структуры Ni (0.76 мкм)/ LiNbO_3 (500 мкм) наблюдаются наиболее интенсивные рефлексы монокристаллической подложки и металлической пленки. Относительное изменение межплоскостных расстояний $\Delta d/d$ в направлении, перпендикулярном поверхности образца, определяемое по угловому смещению рефлекса $\Delta\theta$ на рентгенограмме (по отношению к свободному недеформированному материалу)

$$\Delta d/d = -\text{ctg}\theta\Delta\theta, \quad (1)$$

составляет менее 1% (θ – угол дифракции) (табл. 1).

Кривые перемагничивания слоя никеля толщиной 0.5 мкм на подложке ниобата лития (рис. 3) имеют вид, характерный для пленок с большим вкладом поверхностной магнитной анизотропии и анизотропии формы. Данные типы анизотропии обусловлены полями рассеяния в перпендикулярном плоскости пленки направлении. В то время как в плоскости образца намагниченность выходит на насыщение (кривая 1) уже в магнитных полях около 300 кА/м, в перпендикулярном плоскости направлении (кривая 2) насыщения не происходит даже в полях 800 кА/м. При этом коэрцитивная сила ФМ-слоя никеля в первом и во втором случаях составляет соответственно 2.2 и 11.1 кА/м. Таким образом, наиболее легкое намаг-

нивание осуществляется в плоскости магнитного слоя, что характерно для поликристаллической пленки ФМ-металла, в которой хаотическое распределение кристаллитов приводит к случайной ориентации их осей легкого намагничивания в этой плоскости.

Намагниченность насыщения никеля в массивном состоянии при 300 К составляет $4\pi M_s = 6095 \text{ Гс/см}^3 = 4\pi 485 \text{ Гс/см}^3$ [15]. Сравнение наших результатов (рис. 3) с этими данными показывает, что отношение величин намагниченностей в состоянии насыщения не превышает 0.85. Подобное уменьшение намагниченности характерно и для пленок кобальта на различных подложках: кремнии, СЭ-керамике цирконата-титаната свинца (PZT) и арсениде галлия [16], а также для пленок железоиттриевого граната на подложках PZT [17]. Во всех перечисленных случаях на магнитное состояние ФМ-материалов в пленочном виде существенное влияние оказывают интерфейсы, а также несплошность пленок на несовершенных подложках.

Зависимости МЭ-коэффициента от внешнего магнитного поля (рис. 4) имеют вид, характерный для слоистых структур [7, 11]. Отличительной чертой является наличие максимумов МЭ-отклика при прямой и обратной развертках магнитного поля. Кривая МЭ-гистерезиса коррелирует с шириной ФМ-гистерезиса [11]. С ростом напряженности поля МЭ-коэффициент снижается, что обусловлено насыщением продольной магнитострикции в достаточно сильных магнитных полях [7]. МЭ-эффект в поперечной конфигурации, как и следовало ожидать, существенно выше, чем в продольной (табл. 2) из-за отсутствия полей размагничивания в плоскости магнитного слоя, а также более высокого значения пьезомагнитного модуля [7].

Деформации как металлического слоя, так и СЭ-подложки вдоль поверхности раздела на интерфейсе пленка/подложка обусловлены относительным изменением межплоскостных расстояний $\Delta a/a$ соответствующих кристаллических решеток.

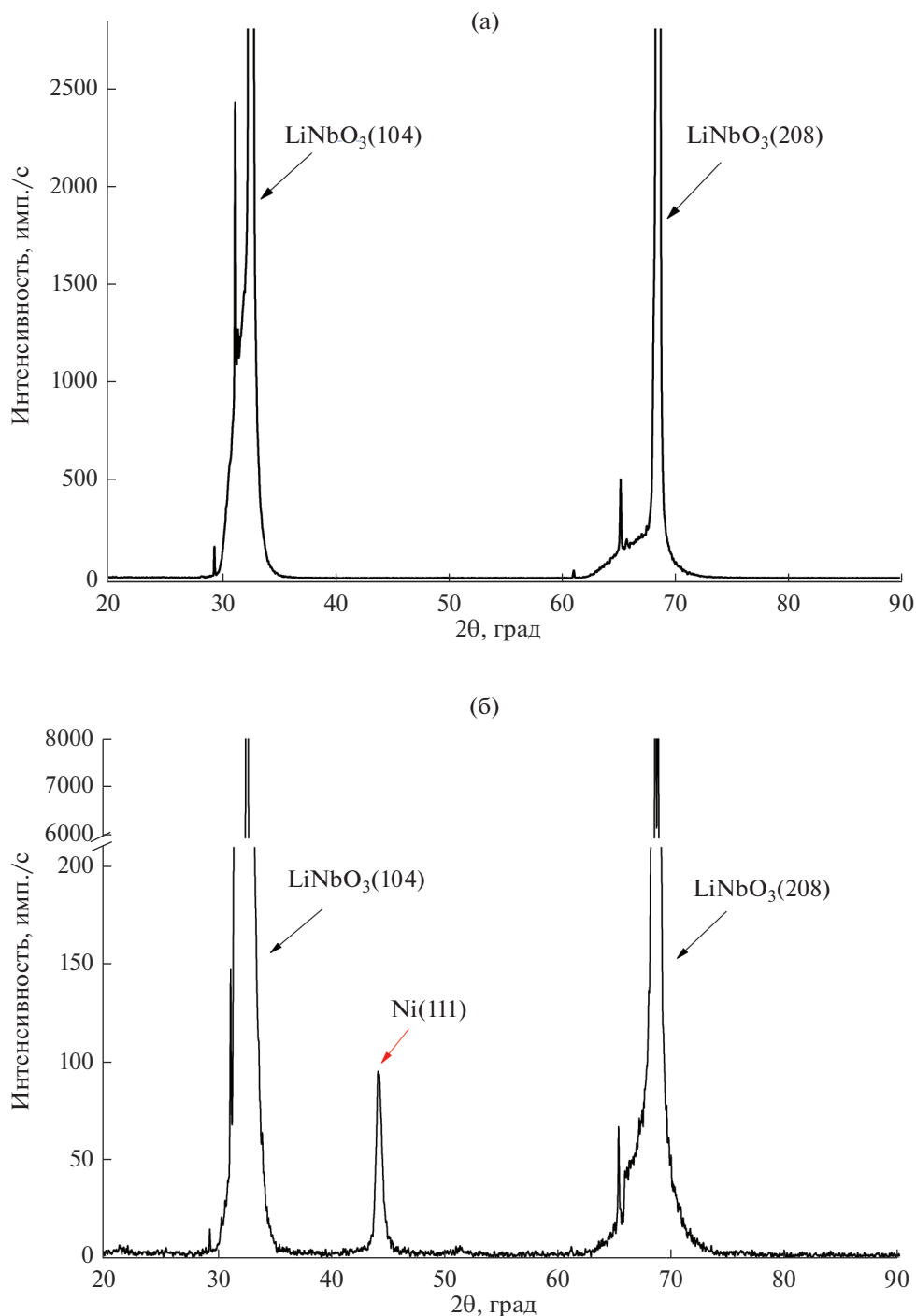


Рис. 2. Рентгенограммы монокристалла ниобата лития (LiNbO₃) (а) и структуры Ni (0.76 мкм)/LiNbO₃ (500 мкм, монокристалл) (б).

Их средние значения определяются следующим выражением:

$$\varepsilon = \nu \frac{(\Delta a/a)}{2h} a_0, \quad (2)$$

где ν – коэффициент Пуассона для слоя металла или подложки, a_0 – параметр кристаллической ре-

шетки соответствующего материала в направлении, перпендикулярном поверхности. Коэффициент Пуассона связан с взаимной ортогональностью деформаций межплоскостных расстояний $\Delta a/a$ и изменением параметров кристаллических решеток вдоль поверхности. Для никеля и ниобата лития он составляет соответственно 0.33 [18] и

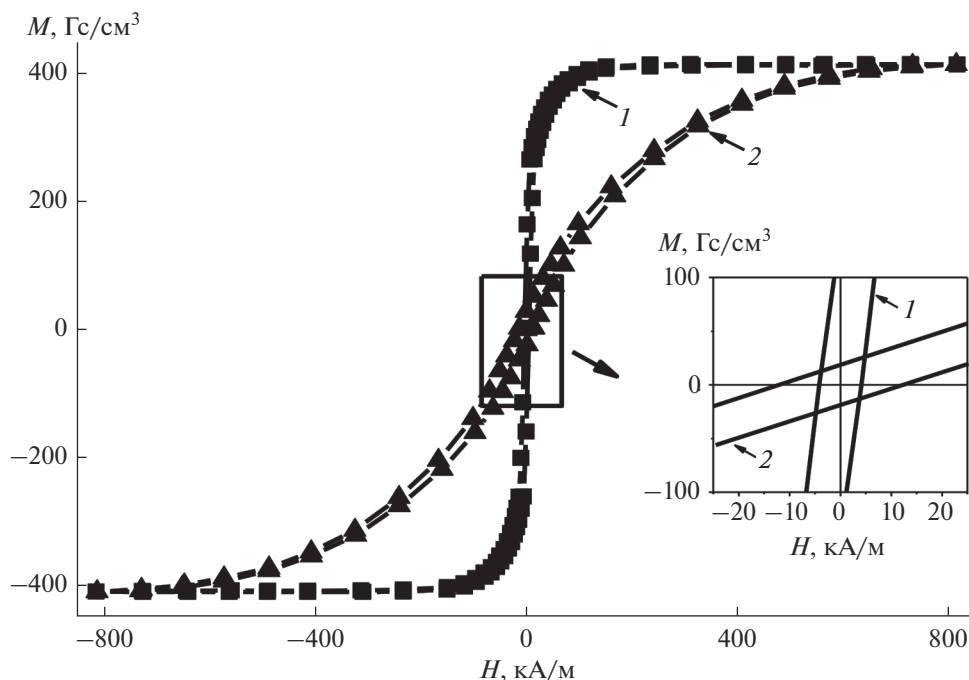


Рис. 3. Кривые перемангничивания структуры Ni (0.5 мкм)/LiNbO₃ (500 мкм) во внешнем магнитном поле, параллельном (1) и перпендикулярном (2) к плоскости ФМ-слоя; на вставке показаны те же кривые перемангничивания в большем масштабе.

0.25 [6]. Никель имеет гранецентрированную решетку с ребром куба $a = 3.524 \text{ \AA}$ [15, 18]. Ниобат лития при комнатной температуре кристаллизуется в ромбоэдрической (тригональной) решетке с параметрами элементарной ячейки в ортогональной кристаллофизической системе координат $a = 5.150$ и $c = 13.863 \text{ \AA}$ [2]. Расчеты показывают, что деформации в пленке на два порядка превышают соответствующие деформации в подложке (табл. 1).

Оценка относительных деформаций, возникающих в незакрепленном образце вследствие МЭ-эффекта, в самом общем случае, без учета анизотропного характера эффектов в монокристалле, была проведена по формуле (для оценочного расчета все индексы в формулах были опущены)

$$\varepsilon = dE = d\alpha H, \quad (3)$$

где d – пьезоэлектрический модуль, α – МЭ-коэффициент по напряжению, E и H – напряженности электрического и магнитного полей соответственно. Значения пьезоэлектрических коэффициентов d_{31} и d_{33} соответственно равны -0.85 и 6.0 пКл/Н [2].

Расчет по формуле (3) дает порядок величины относительной деформации 10^{-10} , что по крайней мере, на порядок меньше, чем деформации, обусловленные рассогласованием параметров кристаллических решеток на интерфейсе (табл. 2). Этот факт подтверждает выдвинутую ранее концепцию интерфейсного МЭ-эффекта [10, 16, 17],

согласно которой существенный вклад в МЭ-взаимодействие вносит граница раздела ферромагнетик/сегнетоэлектрик, или интерфейс. Это обусловлено прямым взаимодействием ФМ- и СЭ-компонентов, которое обеспечивается формированием сильной адгезии между пленкой и подложкой. Как уже упоминалось нами ранее, это возможно в слоистых композиционных структурах, получаемых методом ионно-лучевого распыления–осаждения, когда исключается промежуточная среда в виде клеевой связующей [7, 12, 13].

Для интерфейсного МЭ-эффекта характерно наличие максимума на зависимости МЭ-коэффициента по напряжению от толщины ФМ-слоя (рис. 5) в области толщин порядка микрометра. Эти толщины соответствуют наиболее напряженным ФМ-пленкам. Полученные результаты согласуются с нашими предыдущими исследованиями

Таблица 2. Значения продольного α_{33} и поперечного α_{31} МЭ-коэффициента по напряжению в максимуме для структур Ni (h)/LiNbO₃ (500 мкм) и соответствующие им значения напряженности H_0 внешнего магнитного поля

h (Ni), мкм	α_{33} , мВ/А	H_0 , кА/м	α_{31} , мВ/А	H_0 , кА/м
0.3	1.9	5.4	26.6	0.3
0.5	3.9	4.4	107.8	5.9
1.0	2.7	16.8	75.8	5.7

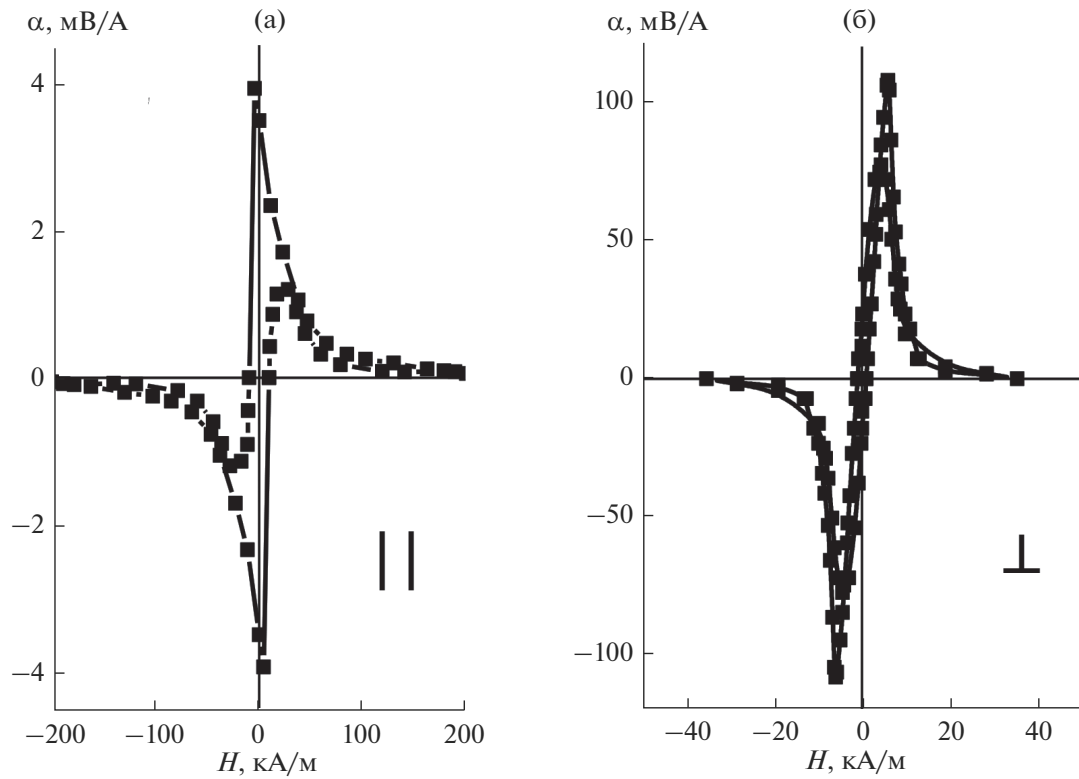


Рис. 4. Полевые зависимости продольного (а) и поперечного (б) МЭ-коэффициента α по напряжению в структуре Ni (0.5 мкм)/LiNbO₃ (500 мкм).

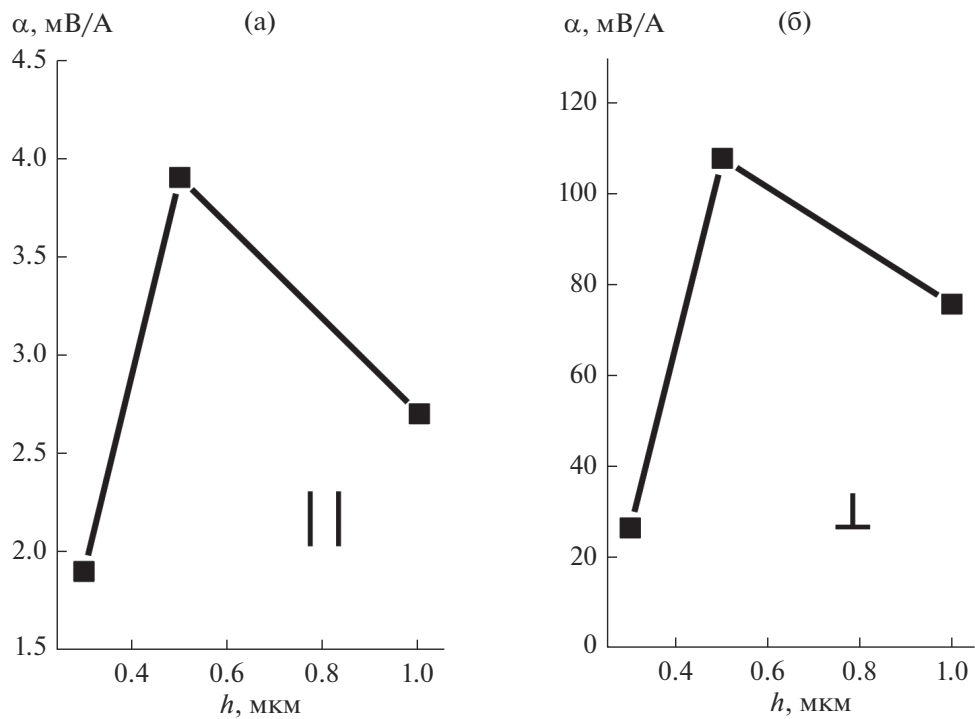


Рис. 5. Зависимости продольного (а) и поперечного (б) МЭ-коэффициентов α по напряжению в структурах Ni (h)/LiNbO₃ (500 мкм) от толщины h ФМ-слоя никеля.

ями, проведенными на аналогичных структурах на подложках СЭ-керамики на основе цирконата-титаната свинца (PZT) [11].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В слоистых структурах Ni/LiNbO₃ (500 мкм) на монокристаллических подложках ниобата лития с толщиной слоев никеля до 1 мкм, синтезированных методом ионно-лучевого распыления–осаждения, получены приемлемые для практических применений значения МЭ-коэффициента по напряжению 108 и 4 мВ/А соответственно в поперечной и продольной геометриях на частоте 1 кГц в магнитных полях до 20 кА/м.

Анализ механических деформаций показал, что деформации, обусловленные рассогласованием кристаллических решеток на интерфейсе пленка/подложка, как минимум, на порядок больше, чем деформации, обусловленные МЭ-взаимодействием, что свидетельствует в пользу интерфейсного МЭ-эффекта в полученных структурах.

Полученные структуры перспективны для использования в качестве функциональных материалов для пьезотехники, акустической, оптической и спин-волновой электроники.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-43-10004 и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований Т23РНФ-010.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Ю.В. Радюша (НПЦ НАН Беларуси по материаловедению) за помощь в проведении рентгеновских исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Volk T., Wöhlecke M. Lithium Niobate: Defects, Photorefractive and Ferroelectric Switching. Berlin: Springer, 2009. P. 1–9. ISBN 978-3-540-70765-3 <https://doi.org/10.1007/978-3-540-70766-0>
2. Shur V.Y. Lithium Niobate and Lithium Tantalate-based Piezoelectric Materials, in Advanced Piezoelectric Materials: Science and Technology. Cambridge: Woodhead, 2010. P. 204–238. <https://doi.org/10.1533/9781845699758.1.204>
3. Sánchez-Dena O., Fierro-Ruiz C.D., Villalobos-Mendoza S.D., Flores D.M.C., Elizalde-Galindo J.T., Fariás R. Lithium Niobate Single Crystals and Powders Reviewed – Part I // Crystals. 2020. V. 10. P. 973–32. <https://doi.org/10.3390/cryst10110973>
4. Li M., Ling J., He Y., Javid U., Xue Sh., Lin Q. Lithium Niobate Photonic-Crystal Electro-Optic Modulator // Nat. Commun. 2020. V. 11. P. 4123–8. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17950-7>
5. Zhu D., Shao L., Yu M., Cheng R., Desiatov B., Xin C.J., Hu Y., Holzgrafe J., Ghosh S., Shams-Ansari A., Puma E., Sinclair N., Reimer Ch., Zhang M., Lončar M. Integrated Photonics on Thin-Film Lithium Niobate // Adv. Opt. Photon. 2021. V. 13 № 2. P. 242–352. <https://doi.org/10.1364/AOP.411024>
6. <https://www.korth.de/en/materials/detail/Lithium%20Niobate>, 2022 (accessed 12 August 2022).
7. Nan C.-W., Bichurin M.I., Dong S., Viehland D., Srinivasan G. Multiferroic Magnetolectric Composites: Historical Perspective, Status, and Future Directions // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. P. 031101-35. <https://doi.org/10.1063/1.2836410>
8. Channagoudra G., Dayal V. Magnetolectric Coupling in Ferromagnetic/Ferroelectric Heterostructures: A Survey and Perspective // J. Alloys Compd. 2022. V. 928. P. 167181. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167181>
9. Kumar A., Kaur D. Magnetolectric Heterostructures for Next-Generation MEMS Magnetic Field Sensing Applications // J. Alloys Compd. 2022. V. 897. P. 163091. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163091>
10. Bundesmann C., Neumann H. Tutorial: The Systematics of Ion Beam Sputtering for Deposition of Thin Films with Tailored Properties // J. Appl. Phys. 2018. V. 124. P. 231102-17. <https://doi.org/10.1063/1.5054046>
11. Sharko S.A., Serokurova A.I., Novitskii N.N., Poddubnaya N.N., Ketsko V.A., Stognij A.I. Elastically Stressed State at the Interface in the Layered Ferromagnetic / Ferroelectric Structures with Magnetolectric Effect // Ceram. Int. 2022. V. 48. № 9. P. 12387–12394. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.103>
12. Srinivasan G., Fetisov Y.K., Fetisov L.Y. Influence of Bias Electrical Field on Magnetolectric Interactions in Ferromagnetic-Piezoelectric Layered Structures // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94. P. 132507-3. <https://doi.org/10.1063/1.3114406>
13. Fetisov L.Y., Chashin D.V., Fetisov Y.K., Segalla A.G., Srinivasan G. Resonance Magnetolectric Effects in a Layered Composite under Magnetic and Electrical Excitations // J. Appl. Phys. 2012. V. 112. P. 014103-6. <https://doi.org/10.1063/1.4733466>
14. International Centre for Diffraction Data, 2023, ICDD. <https://www.icdd.com>.
15. Kittel Ch., Hook J. Introduction to Solid State Physics. University of California: Wiley, 2017. 752 p.
16. Stognij A.I., Novitskii N.N., Trukhanov S.V., Trukhanov A.V., Panina L.V., Sharko S.A., Serokurova A.I., Poddubnaya N.N., Ketsko V.A., Dyakonov V.P., Szymczak H., Singh C., Yang Y. Interface Magnetolectric Effect in Elastically Linked Co/PZT/Co Layered Structures // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 485. P. 291–296. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.04.006>
17. Sharko S.A., Serokurova A.I., Novitskii N.N., Ketsko V.A., Stognij A.I. Continuous Ferrimagnetic Y₃Fe₅O₁₂ Layers on the Ceramic PbZr_{0.45}Ti_{0.55}O₃ Substrates // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 14. P. 22049–22056. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.210>
18. Grigoriev I.S., Meilikhov E.Z., Radzig A.A. Handbook of Physical Quantities. Boca Raton: CRC, 1996.