

О ЗАРОЖДЕНИИ МОНОЛИТНОГО СЛОЯ Co НА КЕРАМИКЕ PbZr_{0.45}Ti_{0.55}O₃ В УСЛОВИЯХ ИОННО-ЛУЧЕВОГО РАСПЫЛЕНИЯ

А.И. Серокурова¹⁾, Т.А. Букжелева¹⁾, С.А. Шарко¹⁾, Н.Н. Поддубная²⁾

¹⁾НПЦ НАН Беларуси по материаловедению,

ул. П. Бровки 19, 220072 Минск, Беларусь, serokurova@ifftp.bas-net.by

²⁾Институт технической акустики НАН Беларуси,

пр. Генерала Лядникова 13, 210023 Витебск, Беларусь, poddubnaya.n@rambler.ru

В работе исследованы процессы формирования и магнитоэлектрические свойства слоистых гетероструктур Co/PZT, где PZT- керамическая подложка цирконата-титаната свинца. Определены оптимальные условия процесса двукратного ионно-лучевого распыления-осаждения за счет применения наноразмерной планаризации и создания наноразмерного антидиффузионного слоя TiO₂, который способствует формированию плоскопараллельной границы ферромагнетик/сегнетоэлектрик и обеспечивает практически востребованные характеристики магнитоэлектрического эффекта на уровне 1-5 мВ/(см×Э) при комнатной температуре. С целью увеличения магнитоэлектрического эффекта исследованы образцы гетероструктур Co/ЦТС с профилированной на микронном уровне в латеральном и вертикальном направлении поверхности ЦТС (PZT), полученные прямым осаждением слоев кобальта методом ионно-лучевого распыления-осаждения через маску алюминия периодом 14 мкм. Показано, что создание гетероструктур с профилированным рельефом поверхности позволяет увеличить низкочастотный магнитоэлектрический эффект до 10 мВ/(см×Э). Контроль процессов синтеза на наноуровне позволяет улучшить магнитоэлектрические характеристики указанных структур, расширить границы применимости магнитоэлектрического эффекта при комнатных температурах на коммерчески доступные материалы микроэлектроники и в перспективе интегрировать эти гибридные структуры в устройства формирования-обработки сигнала на единой подложке.

Ключевые слова: магнитоэлектрический эффект; цирконат-титанат свинца; пленки Co; межфазные границы; ионно-лучевое распыление.

ON THE ORIGIN OF THE MONOLITHIC Co LAYER ON PZT CERAMICS UNDER ION-BEAM SPRAYING CONDITIONS

Alexandra Serokurova¹⁾, Tatyana Bukzheleva¹⁾, Sergei Sharko¹⁾, Natalia Poddubnaya²⁾

¹⁾Scientific-Practical Materials Research Centre NAS of Belarus,

19 P. Brovki Str., 220072 Minsk, Belarus, serokurova@ifftp.bas-net.by

²⁾Institute of Technical Acoustics,

13 General Lyudnikova Ave., 210023 Vitebsk, Belarus, poddubnaya.n@rambler.ru

In this work, the formation processes and the magnetoelectric properties of layered Co/PZT heterostructures, where PZT is a ceramic substrate of lead zirconate titanate, are investigated. Optimal conditions for the double ion-beam sputtering-deposition process is determined by applying nanoscale planarization and creating a nanoscale TiO₂ anti-diffusion layer, which contributes to the formation of a plane-parallel ferromagnet / ferroelectric boundary and provides practically demanded characteristics of the magnetoelectric effect at 1-5 mV/(cmE) at room temperature. In order to increase the magnetoelectric effect, samples of Co/PZT heterostructures with a PZT surface profiled at the micron level in the lateral and vertical direction, obtained by direct deposition of cobalt layers by ion beam sputtering through an aluminum mask with a period of 14 μm, were studied. It is shown that the creation of heterostructures with a profiled surface relief makes it possible to increase the low-frequency magnetoelectric effect to 10 mV/(cm×E). Monitoring the synthesis processes at the nanoscale level allows one to improve the magnetoelectric characteristics of these structures, expand the limits of applicability of the magnetoelectric effect at room temperatures to commercially available microelectronic materials, and in the future integrate these hybrid structures into signal forming-processing devices on a single substrate.

Keywords: magnetoelectric effect; lead zirconate titanate; Co films; interphase boundaries; ion beam sputtering.

Введение

Многослойные структуры, состоящие из ферромагнитных и пьезоэлектрических слоев, являются перспективными материалами для их использования в качестве сенсоров в энергонезависимых датчиках магнитного поля [1]. Несомненное достоинство устройств на основе указанных гетероструктур – возможность их функционирования (в отличие от традиционных холловских и индукционных преобразователей) без цепей измерительного тока и дежурного питания [2, 3]. Необходимо также отметить, что в многослойных структурах, состоящих из ферромагнитных и пьезоэлектрических слоев, магнитоэлектрический эффект существенно выше [4], чем в однофазных материалах [5].

В известных слоистых структурах, обладающих магнитоэлектрическим эффектом, стабильный кон-

такт между сегнетоэлектрическими и ферромагнитными слоями достигается при их механическом соединении с помощью клея [5]. При этом толщина слоя клея зависит от рельефа поверхности соединяемых материалов и колеблется от одного микрона в местах сочленения плоских участков поверхностей контактирующих материалов до нескольких микрон в местах совпадения впадин рельефа этих поверхностей, что препятствует передаче упругих взаимодействий и значительно ухудшает воспроизводимость магнитоэлектрического эффекта.

В [6] показано, что метод ионно-лучевого распыления-осаждения позволяет формировать неоднородные структуры на основе металла ферромагнетика и оксидного диэлектрика. Однако в случае его применения для обеспечения прямого контакта на межфазной границе ферромагне-

тик/сегнетоэлектрик [7] возникает проблема надежности из-за частого вспучивания и отслоения участков металла при процессах поляризации и термического воздействия.

Для формирования магнитоэлектрического эффекта в гетероструктурах ферромагнетик/сегнетоэлектрик большое значение имеет состояние межфазной границы между слоями ферромагнитного металла и керамики сегнетоэлектрика. Наличие полостей, обусловленных неплотным прилеганием кристаллитов керамического материала друг к другу и несовершенным вследствие этого сопряжением межзеренных границ, значительно затрудняет передачу механических взаимодействий [8]. Применение метода ионно-лучевого распыления-осаждения позволяет исключить указанные недостатки.

Методика эксперимента

Метод получения исследуемых структур основан на сглаживании рельефа исходной поверхности керамики PZT до субмикронного уровня гладкости за счет осаждения/распыления на поверхность TiO_2 с использованием ионно-лучевого метода распыления мишени Ti , как материала наиболее близкого по составу с подложкой. Сглаживающий слой TiO_2 наносился толщиной до 0.2 мкм и распылялся пучком ионов кислорода на в два раза большую толщину (для захвата выступов PZT) и повторно наносился. Затем на сглаженную поверхность с помощью ионов аргона наносили пленку Co чистотой 99.98%. Нанесение сглаживающего слоя TiO_2 позволяет исключить образование обычно наблюдаемых областей вспучивания и отслоения пленки и обеспечить надежность межфазной границы.

Результаты и их обсуждение

Структурные несовершенства пленки кобальта на полированных керамических подложках, сохраняющиеся в пленках Co , обусловлены наличием выступов и впадин микрометрового масштаба, сопоставимого с толщиной металлической пленки. Поверхность $Co/TiO_2/PZT$ не имеет каких-либо признаков деградации в виде вспучивания в отдельных местах слоя металла или его отслоения.

Уменьшение высоты неровностей рельефа поверхности обеспечивается за счет распыления Ti , благодаря преимущественному заполнению впадин рельефа осаждаемым материалом по сравнению с плоскими участками. Дальнейшее распыление сглаженной поверхности ионами O_2 будет приводить к удалению выступов без распыления исходных впадин, которые экранируются осажденным слоем. Это подтверждают результаты АСМ исследований. На рисунке 1а показана поверхность PZT без сглаживающего слоя TiO_2 и со сглаживающим слоем TiO_2 (рис 1б). Как видно из рисунка, применение планаризирующего слоя TiO_2 позволяет сгладить рельеф за счет преимущественного удаления выступов. Предложенный метод позволяет провести выравнивание исходной поверхности перед процессом ионного распыления.

На рис. 2а представлена полевая зависимость МЭ коэффициента по напряжению α [6] для струк-

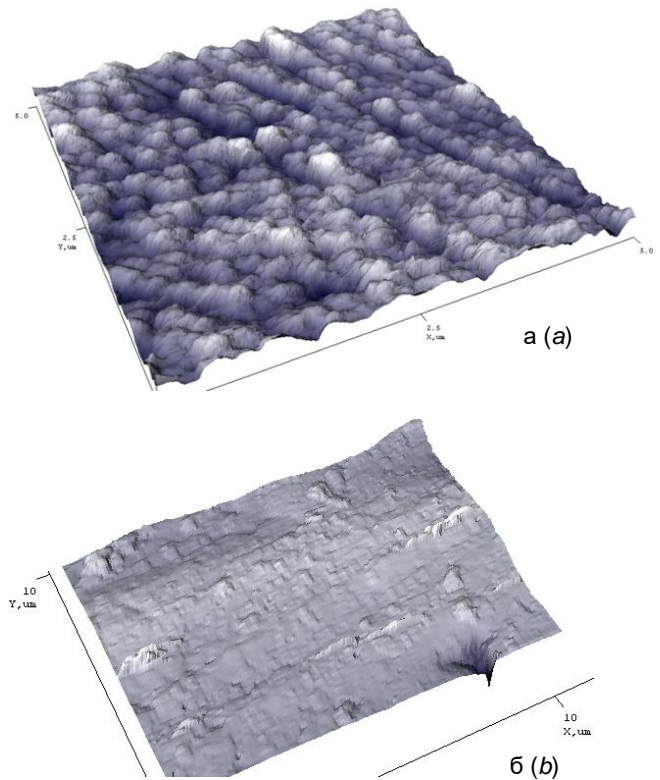


Рис. 1. Изображение поверхности слоя Co на поверхности PZT без слоя TiO_2 (а) и со слоем TiO_2 (б), полученное методом атомно-силовой микроскопии

Fig. 1. Image of the surface of the Co layer on the surface of PZT without a layer of TiO_2 (a) and with a layer of TiO_2 (b) obtained by atomic force microscopy

туры $Co/ЦТС/Co$, полученной в результате сглаживания поверхности ЦТС посредством распыления сглаживающего слоя ЦТС в течение 3 часов. Использование диоксида титана TiO_2 вместо ЦТС и его распыление в течение 30 минут приводит к двукратному увеличению МЭ коэффициента по напряжению (рис. 2б).

Применение ионно-лучевого метода сглаживания рельефа исходной поверхности керамики PZT за счет осаждения на ее поверхность слоя TiO_2 и распыления полученной структуры позволяет сформировать плоскопараллельную границу ФМ слой/СЭ подложка и увеличить площадь прямого контакта между компонентами. Это даст возможность повысить величину магнитоэлектрического коэффициента по напряжению. С другой стороны, создание профиля с латеральным шагом, равным глубине МЭ взаимодействия, и с вертикальным шагом, равным толщине слоя Co , приведет к увеличению площади прямого контакта между компонентами в два раза и, в то же время, позволит нивелировать естественные дефекты поверхности подложки и получить сплошные и однородные по толщине ФМ слои, что, в конечном итоге, приведет к еще большему усилению магнитоэлектрического эффекта.

Предложена гетероструктура с профилированной геометрией поверхности, состоящая из слоя ферромагнетика и сегнетоэлектрической подложки

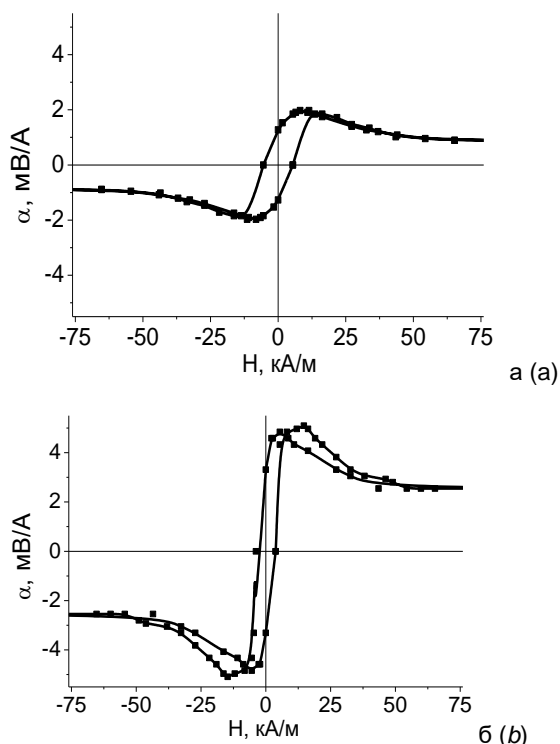


Рис. 2. Кривая МЭ гистерезиса образца слоистой структуры Co (0.5 мкм)/ЦТС (400 мкм)/Co (0.5 мкм) (а) и с напыленным подслоем TiO₂ (0.2 мкм) (б)

Fig. 2. Curve of the magnetolectric hysteresis of the sample of a layered structure of Co (0.5 μm)/PZT (400 μm)/Co (0.5 μm) (a) and with a sprayed TiO₂ sublayer (0.2 μm) (b)

PbZr_{0.45}Ti_{0.55}O₃, при этом формирование гетероструктуры проводят в 3 этапа: на 1-ом этапе поверхность подложки ионно-лучевым методом осаждения-распыления сглаживается до уровня шероховатости не хуже 20 нм; на 2-м этапе методом ионно-лучевого распыления ионами аргона с энергией 1600 эВ и плотностью тока пучка 0.25 мА/см² сквозь 1D окна в литографической маске проводится профилирование поверхности PbZr_{0.45}Ti_{0.55}O₃; на 3-м этапе на профилированную поверхность ионно-лучевым методом наносится слой ферромагнетика.

Под профилированием понимается процесс изготовления на поверхности PbZr_{0.45}Ti_{0.55}O₃ канавок прямоугольной формы, состоящий из двух стадий. На первой стадии методом оптической литографии с использованием маски алюминия химическим травлением засвеченных областей производится 1D разметка поверхности. На втором этапе ионно-лучевым методом с использованием пучков ионов кислорода с энергией 300 - 400 эВ и плотностью тока пучка от 0.1 до 0.25 мА/см² производится вытравливание канавок шириной 5-7 мкм с расстоянием между канавками 12-15 мкм на глубину подложки PbZr_{0.45}Ti_{0.55}O₃, составляющую величину от 1 до 3 мкм сквозь 1D окна в маске алюминия. При ширине канавок меньше 5 мкм и расстоянии между канавками меньше 12 мкм увеличение магнитоэлектрического взаимодействия не происходит, а при ширине канавок больше 7 мкм и расстоянии между канавками больше 12 мкм, его величина не возрастает.

Глубину вытравливания канавок выбирали из соображений, что при глубине вытравливания меньше 1 мкм магнитоэлектрический эффект не превышает величину, полученную ранее, а при глубине вытравливания более 3 мкм величина магнитоэлектрического эффекта не возрастает.

Внешний вид гетероструктуры Co/ЦТС с профилированной поверхностью приведен на рисунке 3.

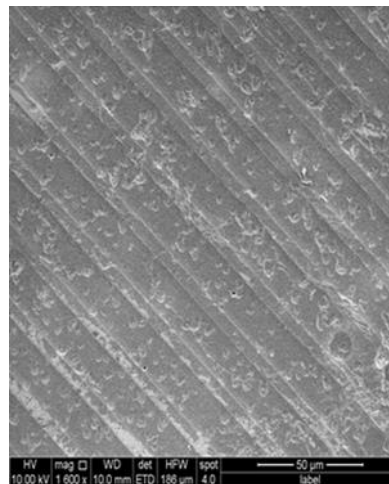


Рис. 3. Общий вид гетероструктуры Co/PZT с профилированной поверхностью PZT подложки

Fig. 3. General view of the Co / PZT heterostructure with the profiled surface of the PZT substrate

На поверхности подложки видно наличие границ зерен и пустот, формируемых в керамических образцах при их синтезе, которые являются неустранимыми дефектами. Как видно из рис. 4., структурное несовершенство керамической подложки наследуются осажденной пленкой.

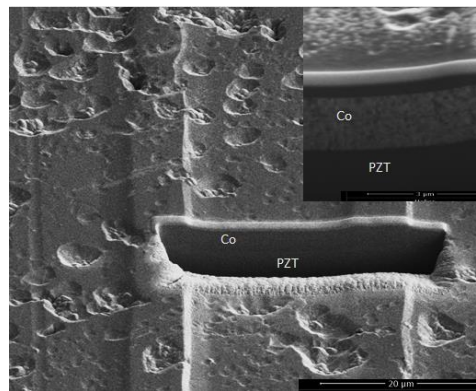


Рис. 4. Поперечный срез гетероструктуры PZT /Co с профилированной поверхностью подложки

Fig. 4. Cross- section of the PZT/Co heterostructure with the profiled surface of the substrate

Результаты исследования полевой зависимости линейного низкочастотного МЭ эффекта в полученных структурах представлены на рисунке 5. Как видно из представленных зависимостей, создание гетероструктур, состоящих из слоя ферромагнетика нанесенного на подложку сегнетоэлектрика с профилированным рельефом ее поверхности позволяет увеличить низкочастотный магнитоэлектриче-

ский эффекта до 10 мВ/(см×Э), по сравнению со структурами описанными в работе [3], величина низкочастотного магнитоэлектрического эффекта составляет 4 мВ/(см×Э).

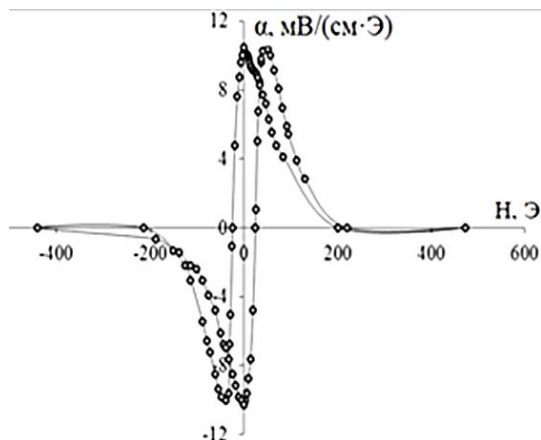


Рис 5. Величина магнитоэлектрического эффекта в гетероструктурах Co/PZT с профилированной геометрией подложки

Fig 5. The magnitude of the magnetoelectric effect in Co/PZT heterostructures with a profiled geometry of the substrate

Создание профиля с латеральным шагом, равным глубине взаимодействия, и с вертикальным шагом, равным толщине пленки Co, позволяет нивелировать естественные дефекты поверхности подложки и получить сплошные и однородные по толщине ФМ слои. Однородные и сплошные слои легче намагничиваются, чем неоднородные в ферромагнитном отношении.

Заключение

В работе приведены исследования МЭЭ свойств и показано, что двукратное осаждение-распыление на поверхность керамики PZT субмикронного слоя TiO_2 позволяет улучшить качество поверхности подложки и приводит к двукратному увеличению МЭ коэффициента по напряжению за счет увеличения площади сопряжения на границе ферромагнетик/сегнетоэлектрик без ухудшения адгезионных свойств магнитного слоя.

Создание профиля с латеральным шагом, равным глубине взаимодействия, и с вертикальным шагом, равным толщине пленки Co, позволяет увеличить площадь взаимодействия и, соответственно, свободной энергии, благодаря чему магнитоэлектрический эффект увеличивается до 10 мВ/(см×Э).

Таким образом, сочетание технологии наноразмерной планаризации, применения антидиффузи-

онного слоя TiO_2 и создание профилированной поверхности PZT позволяет увеличить магнитоэлектрический эффект с 2 мВ/(см×Э) до 10 мВ/(см×Э).

Библиографические ссылки

1. Fiebig M. Revival of the Magnetoelectric Effect. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2005; 38: R123–R152.
2. Bichurin M.I., Petrov V.M., Petrov R.V. et al. Magnetoelectric Microwave Devices. *Ferroelectrics* 2002; 280: 377–384.
3. Nan Ce_Wen, Bichurin M.I., Dong Shuxiang et al. Multiferroic Magnetoelectric Composites: Historical Perspective, Status, and Future Directions. *J. Appl. Phys.* 2008; 103: 031101_1.
4. Wang J., Neaton J.B., Zheng H. et al. Epitaxial BiFeO_3 Multiferroic Thin Film Heterostructures. *Science*. 2003; 299: 1719–1722.
5. Srinivasan G., Fetisov Y.K., Fetisov L.Y. Influence of Bias Electrical Field on Magnetoelectric Interactions in Ferromagnetic_Piezoelectric Layered Structures. *Appl. Phys. Lett.* 2009; 94: 32507.
6. Стогний А.И., Серокурова А.И., Кецо В. А. Монолитные слои ферромагнетика на подложках пьезоэлектриков. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2019, 182 с.
7. 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. *Funct. Mater.* 2010; 17(3): 329–334.
8. Stognij A.I., Novitskii N.N., Sharko S.A. Fabrication of a PlaneParallel Interface in $\text{Ni/PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ Heterostructures. *Inorganic Materials* 2012; 48(8): 832.

References

1. Fiebig M. Revival of the Magnetoelectric Effect. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2005; 38: R123–R152.
2. Bichurin M.I., Petrov V.M., Petrov R.V. et al. Magnetoelectric Microwave Devices. *Ferroelectrics* 2002; 280: 377–384.
3. Nan Ce_Wen, Bichurin M.I., Dong Shuxiang et al. Multiferroic Magnetoelectric Composites: Historical Perspective, Status, and Future Directions. *J. Appl. Phys.* 2008; 103: 031101_1.
4. Wang J., Neaton J.B., Zheng H. et al. Epitaxial BiFeO_3 Multiferroic Thin Film Heterostructures. *Science*. 2003; 299: 1719–1722.
5. Srinivasan G., Fetisov Y.K., Fetisov L.Y. Influence of Bias Electrical Field on Magnetoelectric Interactions in Ferromagnetic_Piezoelectric Layered Structures. *Appl. Phys. Lett.* 2009; 94: 32507.
6. Stognij A.I., Serokurova A.I., Ketsko V.A. Monolitnye slои ferromagnetika na podlozhkah p'ezojelektrikov (Monolithic ferromagnetic layers on piezoelectric substrates) LAP LAMBERT Academic Publishing, 2019, 182 p. (In Russian)
7. 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. *Funct. Mater.* 2010; 17(3): 329–334.
8. Stognij A.I., Novitskii N.N., Sharko S.A. Fabrication of a PlaneParallel Interface in $\text{Ni/PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ Heterostructures. *Inorganic Materials* 2012; 48(8): 832.