# ФОРМИРОВАНИЕ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЛОИСТЫХ СТРУКТУР Со/ЦТС МЕТОДОМ ИОННО-ЛУЧЕВОГО РАСПЫЛЕНИЯ

С.А. Шарко<sup>1)</sup>, А.И. Серокурова<sup>1)</sup>, Н.Н. Новицкий<sup>1)</sup>, Е.Н. Галенко<sup>2)</sup>, Н.Н. Поддубная<sup>3)</sup> <sup>1)</sup>НПЦ НАН Беларуси по материаловедению,

ул. П. Бровки 19, 220072 Минск, Беларусь, sharko@physics.by, serokurova@ifttp.bas-net.by <sup>2)</sup>Мозырский государственный педагогический университет им. И.П. Шамякина, ул. Студенческая 28, 247760 Мозырь, Беларусь, dghaer@mail.ru <sup>3)</sup>Институт технической акустики НАН Беларуси, пр. Генерала Людникова 13, 210023 Витебск, Беларусь, poddubnaya.n@rambler.ru

В данной работе показано, что в слоистых магнитоэлектрических структурах Co/PbZr<sub>0.45</sub>Ti<sub>0.55</sub>O<sub>3</sub>, полученных методом ионно-лучевого распыления – осаждения, существенное влияние на формирование магнитоэлектрических свойств оказывает адгезия металлического слоя к сегнетоэлектрической подложке. Адгезия возникает за счет воздействия высокоэнергетической составляющей потока распыляемых атомов кобальта на подложку с образованием приповерхностных точечных дефектов. Это позволяет получать гладкие слои ферромагнитного металла на поверхности сегнетоэлектрической подложки и, соответственно, плоскопараллельные границы ферромагнетик/сегнетоэлектрик, что приводит к локализации области взаимодействия ферромагнитной и сегнетоэлектрической компонент в непосредственной близости от границ раздела (интерфейсов) и появлению интерфейсного магнитоэлектрической офекта. В гетероструктурах Со (2 мкм)/ЦТС (280 мкм)/Со (2 мкм), полученных на планаризованных ионно-лучевым методом сегнетокерамических подложках, магнитоэлектрический зффекта выше, чем в аналогичных гетероструктурах на механически полированных подложках и составляет 9,6 мВ/( 7,6 мВ/(см-Э)). Данные структуры характеризуются повышенной термостабильностью и воспроизводимостью магнитоэлектрических и полированных полностью отказаться от клеевого соединения и перейти к массовому производству магнитоэлектрических устройств средствами микроэлектроники.

**Ключевые слова:** ионно-лучевое распыление – осаждение; ионно-лучевая планаризация; слоистые структуры ферромагнетик /сегнетоэлектрик; интерфейс ферромагнетик /сегнетоэлектрик; магнитоэлектрический эффект; магнитоэлектрический коэффициент по напряжению.

# FORMATION OF MAGNETOELECTRIC LAYERED Co/PZT STRUCTURES BY THE ION-BEAM SPUTTERING TECHNIQUE

Sergei Sharko<sup>1</sup>), Alexandra Serokurova<sup>1</sup>), Nikolai Novitskii<sup>1</sup>), Evgeny Galenko<sup>2</sup>), Natalia Poddubnaya<sup>3</sup>) <sup>1)</sup>Scientific-Practical Materials Research Centre NAS of Belarus, 19 P. Brovki Str., 220072 Minsk, Belarus, sharko@physics.by, serokurova@ifttp.bas-net.by <sup>2)</sup>Mozyr State Pedagogical University named after I.P. Shamyakin, 28 Studencheskaya Str., 247760 Mozyr, Belarus, dghaer@mail.ru <sup>3)</sup>Institute of Technical Acoustics, 13 General Lyudnikova Ave., 210023 Vitebsk, Belarus, poddubnaya.n@rambler.ru

It was shown that in layered magnetoelectric Co/PZT structures, where PZT is ferroelectric ceramics based on lead zirconate titanate PbZr<sub>0.45</sub>Ti<sub>0.55</sub>O<sub>3</sub>, obtained by ion beam sputtering – deposition technique, adhesion of the metal layer to the ferroelectric substrate has a significant effect on the formation of the magnetoelectric properties. Adhesion occurs due to the effect of the highenergy component of the sputtered cobalt atom beam on the substrate with the formation of surface point defects. This permits to obtain the smooth FM metal layers on the ferroelectric substrate surface and, accordingly, plane-parallel ferromagnetic/ferroelectric interfaces, which leads to localization of the interaction region of the ferromagnetic and ferroelectric components in the immediate vicinity of the interfaces and to the appearance of an interface magnetoelectric effect. In heterostructures on a ferroelectric ceramic substrate planarized by the ion-beam method, the magnetoelectric effect is higher than that of the mechanically polished one. The former are characterized by increased thermal stability and reproducibility of the magneto-electric characteristics. The room temperature magnetoelectric voltage coefficient for Co (2  $\mu$ m) /PZT (280  $\mu$ m) /Co (2  $\mu$ m) structures at a frequency of an alternating magnetic field of 1 kHz reaches 9.6 mV/A (7.6 mV/(cm·Oe)) on planarized PZT substrates, and 3.4 mV/A (2.7 mV/(cm·Oe)) on polished substrates. The method of ion-beam sputtering – deposition allows one to completely refuse of the adhesive bonding of components and move on to mass production of magnetoelectric devices by means of microelectronics.

Keywords: ion beam sputtering - deposition; ion beam planarization; layered ferromagnetic / ferroelectric structures; ferromagnetic / ferroelectric interface; magnetoelectric effect; magnetoelectric voltage coefficient.

## Введение

Магнитоэлектрический (МЭ) эффект (МЭЭ) [1], обнаруженный при комнатной температуре в слоистых структурах ферромагнетик / сегнетоэлектрик, предоставляет широкие возможности для их использования в электронных устройствах управления и преобразования различных величин в электрический сигнал, например, в датчиках магнитных полей, в устройствах считывания информации и безынерционного переключения магнитных полей электрическими сигналами и т.п. Практический интерес к таким объектам вызван, прежде всего тем, что МЭЭ в них выражен намного сильнее, чем в объемных композиционных материалах [2].

МЭЭ представляет собой индуцирование связанных зарядов на поверхности образца во внеш-

13-я Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», 30 сентября - 3 октября 2019 г., Минск, Беларусь 13th International Conference "Interaction of Radiation with Solids", September 30 - October 3, 2019, Minsk, Belarus нем магнитном поле (прямой эффект) либо изменение его магнитного состояния во внешнем электрическом поле (обратный эффект). При этом передача взаимодействий между магнитной и диэлектрической составляющими осуществляется посредством механических деформаций [3].

Получаемые в настоящее время слоистые МЭ композиты на основе сегнетоэлектрической (СЭ) керамики и ферро- и ферримагнитных материалов посредством органических связующих не удовлетворяют требованиям высокой термостабильности. Возникающая при этом деградация структуры и нестабильность МЭ характеристик препятствуют внедрению данных методов в микроэлектронику и исключают возможность использования МЭ структур в технике.

В данной работе показано, что в слоистых МЭ структурах Со/ЦТС, где ЦТС - СЭ керамика на основе цирконата титаната свинца PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>, полученных методом ионно-лучевого распыления осаждения (ИЛРО) [4], существенное влияние на формирование МЭЭ оказывает адгезия металлического слоя к СЭ подложке. Адгезия возникает за счет воздействия высокоэнергетической составляющей потока распыляемых атомов кобальта на СЭ подложку с образованием приповерхностных точечных дефектов, что приводит к локализации области взаимодействия ФМ и СЭ компонентов в непосредственной близости от границ раздела (интерфейсов) на расстоянии, составляющем ~0,005-0,01 от толщины подложки и появлению интерфейсного МЭЭ.

## Материалы и методы исследования

СЭ керамика на основе ЦТС состава PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub> синтезировалась в виде таблеток диаметром 8 мм и толщиной 400 мкм по стандартной технологии методом твердофазного синтеза [5] путем спекания порошкообразных оксидов ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> и PbO, взятых в соответствующей пропорции, прессованных под давлением 2·10<sup>8</sup> Па. Поверхность керамических подложек последовательно обрабатывалась методами механохимического полирования и ионно-лучевого сглаживания (планаризации) с целью доведения ее среднеквадратической шероховатости до субмикронного уровня.

Операция ионно-лучевого сглаживания состояла из двух этапов. На первом этапе производилось напыление сглаживающего слоя ЦТС толщиной 0,2 мкм посредством распыления соответствующей мишени ионами кислорода с энергиями 1.2-1.4 кэВ в течение 45 минут. На втором этапе поверхность подложки с напыленным слоем подвергалась распылению ионами кислорода с энергией 0.4 кэВ на глубину, в 2 раза превышающую толщину сглаживающего слоя.

Затем на сглаженную поверхность керамической подложки наносился слой ФМ металла со скоростью 1.1 мкм/ч методом ионно-лучевого распыления кобальтовой мишени ионами аргона с энергией 1.4 кэВ. При этом рабочее давление аргона в камере составляло 0,1 Па.

Поляризация образцов осуществлялась в постоянном электрическом поле 4 кВ/мм в течение двух часов при температуре 150°С по методике, описанной в [4]. Магнитоэлектрические измерения проводились при комнатной температуре в постоянном и переменном магнитных полях, а за величину магнитоэлектрического отклика принималось значение МЭ коэффициента по напряжению  $\alpha$  (мВ/А). Данный коэффициент определялся выражением  $\alpha = dU/(h \cdot dH)$ , где dU – индуцируемое напряжение, dH – напряженность магнитного поля, h – толщина пластины ЦТС, согласно описанной методике в [6].

Анализ поперечных сечений гетероструктур Со/ЦТС проводился на растровом электронноионном микроскопе РЭМ Helios NanoLab 600 производства FEI Company (США). Для получения резов поперечного сечения с помощью фокусированных ионных пучков использовались ионы галлия с энергией 32 кэВ.

Толщины металлических слоев определялись с помощью интерференционного микроскопа Линника – Номарски МИИ 4 и по данным РЭМ.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 изображено поперечное сечение интерфейсной области гетероструктуры Со (3 мкм) /ЦТС (400 мкм), полученной напылением кобальта на механохимически полированную подложку ЦТС. На поверхности металла и в объеме подложки наблюдаются дефекты в виде впадин и выступов с характерным размером ≈1 мкм. Металл сплошным слоем толщиной 3 мкм покрывает поверхность подложки (вставка на рис. 1).



Рис. 1. Поперечное сечение гетероструктуры ЦТС /Со 3 мкм с полированной ЦТС подложкой. Увеличение 6 500<sup>×</sup> (на вставке 15 000<sup>×</sup>)

Fig. 1. Cross-section of a PZT /Co 3  $\mu m$  heterostructure with a substrate polished with PZT. Magnification of 6 500  $^{\times}$  (on inset 15 000  $^{\times}$ ))

Увеличение толщины пленки кобальта на керамической подложке ЦТС свыше 7 мкм приводило к ее разрушению под действием механических напряжений. При этом происходило отслоение той части пленки, которая недостаточно прочно скреплена с подложкой.

Это свидетельствует о том, что в локальных областях пленка металла связывается с отдельными кристаллитами керамики путем адгезии [7].

Ранее [4] было показано, что слой кобальта толщиной 1.5-2.5 мкм, осажденный посредством ионно-лучевого напыления на сглаженную подложку ЦТС, обладает относительно совершенной кристаллической структурой и наибольшей намагни-

<sup>13-</sup>я Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», 30 сентября - 3 октября 2019 г., Минск, Беларусь 13th International Conference "Interaction of Radiation with Solids", September 30 - October 3, 2019, Minsk, Belarus

ченностью насыщения [7]. Наводимые магнитным слоем наибольшие упругие напряжения в подложке приводят к максимальным величинам МЭ эффекта. Слой является сплошным и имеет характерный металлический блеск, что свидетельствует о хорошем качестве всей структуры.

С ростом толщины слоев кобальта на подложках ЦТС намагниченность насыщения (*J*<sub>s</sub>) проходит через максимум при толщинах 1.5–2.5 мкм (рис. 2) [8]. Прежде чем обосновать такую особенность магнитных свойств, следует отметить, что *J*<sub>s</sub>, наряду с некоторыми другими характеристиками (например, плотностью и удельной электропроводностью), является фундаментальным свойством материала и не зависит от характерных размеров объекта. Однако в случае тонких слоев *J*<sub>s</sub> зависит как от толщины слоя, так и от природы подложки, в частности от морфологии ее поверхности.



Рис. 2. Зависимость намагниченности насыщения от толщины слоев кобальта на планаризованной подложке ЦТС

Fig. 2. Magnetization saturation dependence on Co layer thickness on the PZT substrate

Рост намагниченности насыщения *J*<sub>s</sub> с увеличением толщины слоя до 1.5–2 мкм обусловлен увеличением количества магнитных моментов в слое. Уменьшение *J*<sub>s</sub> с увеличением толщины слоя свыше 2–2.5 мкм объясняется тем, что в слое растут внутренние напряжения, неравномерное распределение которых как по толщине, так и по площади приводит к его разрыву в отдельных местах и нарушению сплошности в целом. В несплошном слое намагниченность насыщения всегда меньше за счет полей рассеяния между однородно намагниченными частями слоя.

На кривых низкочастотного МЭ коэффициента по напряжению в слоистых структурах Co/ЦTC/Co это проявляется в наличии максимума на зависимости от толщины магнитного слоя d<sub>FM</sub> (рис. 3) в области указанных толщин. Это подтверждает наши представления о том, что наибольший вклад в МЭЭ вносит область вблизи границы раздела ФМ/СЭ.

Полученные результаты свидетельствуют о ключевой роли адгезии в формировании качественного интерфейса слоистых структур, получаемых методом ИЛРО. Как следствие, возникающий прямой контакт ФМ металл /СЭ подложка локализует область МЭ взаимодействия и приводит к появлению интерфейсного МЭЭ.



Рис. 3. Зависимость МЭ коэффициента по напряжению от толщины слоев кобальта на частоте 100 Гц. Толщины ЦТС подложки: (1) 100, (2) 200, (3) 300, and (4) 400 мкм

Fig. 3. ME voltage coefficient for Co (d  $\mu$ m) /PZT /Co (d  $\mu$ m) heterostructures vs. cobalt layer thickness at a frequency of 100 Hz. The PZT substrate thickness is (1) 100, (2) 200, (3) 300, and (4) 400  $\mu$ m

МЭ исследования, проведенные при комнатной температуре (рис. 4), показывают, что МЭ коэффициент по напряжению  $\alpha$  для структур на планаризованных подложках ЦТС несколько выше, чем на полированных.



Рис. 4. Полевые зависимости низкочастотного МЭ коэффициента по напряжению α гетероструктур Со (2 мкм) /ЦТС (280 мкм) /Со (2 мкм), полученных на планаризованных подложках ЦТС, (а) и Со (3 мкм) /ЦТС (400 мкм) /Со (3 мкм), полученных на полированных подложках ЦТС, (б). Измерения проведены на частоте переменного магнитного поля 1 кГц при комнатной температуре

Fig. 4. Field dependences of the low-frequency ME voltage coefficient  $\alpha$  of Co (2  $\mu$ m) / PZT (280  $\mu$ m) / Co (2  $\mu$ m) heterostructures obtained on planarized PZT substrates, (a) and Co (3  $\mu$ m) / PZT (400  $\mu$ m) / Co (3 microns) obtained on polished PTS substrates, (b). Measurements were performed at a frequency of an alternating magnetic field of 1 kHz at room temperature

<sup>13-</sup>я Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», 30 сентября - 3 октября 2019 г., Минск, Беларусь 13th International Conference "Interaction of Radiation with Solids", September 30 - October 3, 2019, Minsk, Belarus

Величина МЭЭ при соотношении толщин ФМ металл/СЭ подложка ≈0.005-0.01 пропорциональна относительной площади прямого контакта ФМ и СЭ компонентов. Из-за большой шероховатости поверхности полированной подложки ЦТС МЭЭ подавляется на неровных границах и потому оказывается слабее, чем в структурах с планаризованными подложками.

### Заключение

Таким образом, в слоистых гетероструктурах Со/PbZr<sub>0.45</sub>Ti<sub>0.55</sub>O<sub>3</sub>, полученных методами ИЛРО, проявляется интерфейсный МЭЭ. Решающую роль в формировании эффекта играет адгезия ФМ пленки к СЭ подложке, возникающая за счет воздействия высокоэнергетической составляющей пучка распыляемых атомов на подложку. МЭЭ в гетероструктурах на планаризованных подложках выше, чем на механически полированных. Последние характеризуются повышенной термостабильностью и воспроизводимостью МЭ характеристик.

Метод ИЛРО позволяет полностью отказаться от клеевого соединения и перейти к массовому производству МЭ устройств средствами микроэлектроники. Это в перспективе расширит границы применимости МЭЭ при комнатных температурах на полупроводниковые материалы АЗВ5 и А2В6 с последующей их интеграцией в устройства формирования-обработки сигнала на единой подложке.

Работа выполнена в рамках совместных Белорусско-Российских проектов (РФФИ-БРФФИ) Ф18Р-086 и Ф18Р-087.

#### Библиографические ссылки

- 1. Fiebig M. Revival of the magnetoelectric effect. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2005; 38: R123-R152.
- Nan C.-W., Bichurin M. I., Dong S., Viehland D. and Srinivasan G. Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions. *Journal of Applied Physics* 2008; 103: 031101-1-35.
- Fetisov L.Y., Baraban I.A., Fetisov Y.K., Burdin D.A., Vopson M.M. Nonlinear magnetoelectric effects in flexible composite ferromagnetic – Piezopolymer structures. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2017; 441: 628–634.
- Стогний А.И., Новицкий Н.Н., Шарко С.А., Беспалов А.В., Голикова О.Л., Sazanovich А., и др. Вклад межфазных границ в магнитоэлектрические свойства гетероструктур Со/ЦТС/Со. *Неорганические материалы* 2014; 50(3): 303-307.
- 5. Stognij A.I., Novitskii N.N., Sharko S.A., Bespalov A.V., Golikova O.L., Ketsko V.A. Fabrication of a Plane-Parallel

Interface in Ni/PbZr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> Heterostructures. *Inorganic Materials* 2012; 48(8): 832–835.

- 6. 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. *Physical Review B* 2007; 75: 174422.
- Стогний А.И., Новицкий Н.Н., Кецко В.А., Шарко С.А., Поддубная Н.Н., Лалетин В.М., и др. Влияние состояния межфазных границ на величину магнитоэлектрического эффекта в пленках Co(Ni) на подложках PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub> и GaAs. *Неорганические материалы* 2016; 52(10): 1141–1147.
- Stognij A., Novitskii N., Poddubnaya N., Sharko S., Ketsko V., Mikhailov V., et al. Interface magnetoelectric effect in the layered heterostructures with Co layers on the polished and ion-beam planarized ceramic PZT substrates. *The European Physical Journal Applied Physics* 2015; 69: 11301-p1 (5 pages).

### References

- 1. Fiebig M. Revival of the magnetoelectric effect. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2005; 38: R123-R152.
- Nan C.-W., Bichurin M. I., Dong S., Viehland D. and Srinivasan G. Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions. *Journal of Applied Physics* 2008; 103: 031101-1-35.
- Fetisov L.Y., Baraban I.A., Fetisov Y.K., Burdin D.A., Vopson M.M. Nonlinear magnetoelectric effects in flexible composite ferromagnetic – Piezopolymer structures. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2017; 441: 628–634.
- Stognij A.I., Novitskii N.N., Sharko S.A., Bespalov A.V., Golikova. O.L., Sazanovich A., et al. Effect of Inter-faces on the Magnetoelectric Properties of Co/PZT/Co heterostructures. *Inorganic Materials* 2014; 50(3):275–279.
- Stognij A.I., Novitskii N.N., Sharko S.A., Bespalov A.V., Golikova O.L., Ketsko V.A. Fabrication of a Plane-Parallel Interface in Ni/PbZr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> Heterostructures. *Inorganic Materials* 2012; 48(8): 832–835.
- 6. 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. Physical Review B 2007; 75: 174422.
- Stognij A.I., Novitskii N.N., Ketsko V.A., Sharko S.A., Poddubnaya N.N., Laletin V.M., et al. Influence of the State of Interfaces on the Magnitude of the Magnetoelectric Effect in Co (Ni) Films on PbZr<sub>0.45</sub>Ti<sub>0.55</sub>O<sub>3</sub> μ GaAs and GaAs Substrates. *Inorganic Materials* 2016; 52(10): 1070–1076.
- Stognij A.I., Novitskii N.N., Sharko S.A., Bespalov A.V., Golikova O.L., Sazanovich A., et al. Effect of Cobalt Layer Thickness on the Magnetoelec-tric Properties of Co/PbZr<sub>0.45</sub>Ti<sub>0.55</sub>O<sub>3</sub>/Co Heterostructures. *Inorganic Materials* 2013; 49(10): 1011–1014.

13-я Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», 30 сентября - 3 октября 2019 г., Минск, Беларусь 13th International Conference "Interaction of Radiation with Solids", September 30 - October 3, 2019, Minsk, Belarus