

## ИНТЕРФЕЙСНЫЙ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СЛОИСТЫХ СТРУКТУРАХ ФЕРРОМАГНЕТИК/СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИОННО-ЛУЧЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ

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

<sup>2)</sup>Мозырский государственный педагогический университет им. И.П. Шамякина,  
ул. Студенческая 28, Гомельская обл., 247760 Мозырь, Беларусь, dghaer@mail.ru

<sup>3)</sup>Институт технической акустики НАН Беларуси,

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

В данной работе показано, что в слоистых композитных структурах в виде тонких (~1-2 мкм) слоев кобальта, никеля и пермендюра на подложках сегнетоэлектрической керамики на основе цирконата титаната свинца упругие свойства приинтерфейсных областей вносят более заметный вклад в формирование магнитоэлектрических свойств, чем магнитострикция ферромагнитного слоя. Данные структуры получены методом ионно-лучевого распыления – осаждения с предварительной ионно-лучевой планаризацией поверхности подложки. Величина магнитоэлектрического эффекта для структур с кобальтом выше, чем для структур с никелем и пермендюром и на частоте переменного магнитного поля 1 кГц при комнатной температуре составляет 8.5 мВ/А. Полученные структуры термостабильны в температурном интервале от –50 до +150°C и имеют воспроизводимые магнитоэлектрические характеристики. Данные композитные структуры перспективны для использования в качестве рабочих элементов магнитоэлектрических датчиков постоянных и переменных магнитных полей.

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

## INTERFACE MAGNETOELECTRIC EFFECT IN LAYERED FERROMAGNETIC / FERROELECTRIC STRUCTURES OBTAINED BY ION-BEAM DEPOSITION

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

<sup>2)</sup>Shamyakin Mozyr State Pedagogical University,  
28 Studencheskaya Str., Gomel region, 247760 Mozyr, Belarus, dghaer@mail.ru

<sup>3)</sup>Institute of Technical Acoustics,  
13 General Lyudnikova Ave., 210023 Vitebsk, Belarus, poddubnaya.n@rambler.ru

This work shows that in layered composite structures in the form of thin (~1-2 μm) layers of cobalt, nickel and permendur on substrates of ferroelectric ceramics based on lead zirconate titanate the elastic strains of the interface regions make a more noticeable contribution to the formation of magnetoelectric properties than the magnetostriction of the ferromagnetic layer. These structures were obtained by the method of ion-beam sputtering – deposition with preliminary ion-beam planarization of the substrate surface. The value of the magnetoelectric effect for structures with cobalt is higher than for structures with nickel and permendur and at a frequency of an alternating magnetic field of 1 kHz at room temperature is 8.5 mV/A. The resulting structures are thermally stable in the temperature range from –50 to +150°C and have reproducible magnetoelectric characteristics. These composite structures are promising for use as working elements of magnetoelectric sensors of static and alternating magnetic fields.

**Keywords:** ion-beam sputtering – deposition; ion-beam planarization; layered ferromagnet / ferroelectric structures; ferromagnet / ferroelectric interface; magnetoelectric voltage coefficient.

## Введение

Магнитоэлектрический (МЭ) эффект [1], обнаруженный в слоистых структурах ферромагнетик/сегнетоэлектрик, имеет большой научно-технический интерес и заключается в возникновении связанных электрических зарядов на поверхности образца во внешнем магнитном поле (прямой эффект), либо в его намагничивании во внешнем электрическом поле (обратный эффект). МЭ эффект может найти разнообразные применения в энергонезависимых преобразователях магнитных и электрических величин, например, в датчиках магнитных полей [2].

Существующие методы формирования слоистых структур, основанные на механическом соединении ферромагнитных (ФМ) и сегнетоэлектрических (СЭ) слоев, например, путем склеивания [1], не удовлетворяют требованиям термостабильности и воспроизводимости их МЭ характеристик при повышенных температурах. С другой стороны, это не позволяет проводить их обработку стандартными методами микроэлектроники. Непосредственное же нанесение слоя ФМ металла на СЭ подложку методом ионно-лучевого распыления – осаждения [3, 4] после предварительной ионно-лучевой планаризации ее поверхности делает возможным формирование термостабильного плоскопараллельного интерфейса ферромагнетик/сегнетоэлектрик и получение слоистых структур с МЭ эффектом при комнатной температуре.

Целью данной работы является получение методом ионно-лучевого осаждения структур в виде ФМ слоев кобальта, никеля и пермендюра толщиной 2 мкм на подложках СЭ керамики толщиной 400 мкм, обладающих низкочастотным МЭ эффектом при комнатной температуре.

## Материалы и методы исследования

СЭ керамика на основе цирконата титаната свинца (PZT) состава  $PbZr_{0.45}Ti_{0.55}O_3$  синтезировалась в виде таблеток диаметром 8 мм и толщиной 400

мкм по стандартной технологии методом твердофазного синтеза [3]. Поверхность керамических подложек последовательно обрабатывалась методами механохимического полирования и ионно-лучевой планаризации с целью доведения ее среднеквадратической шероховатости до наноразмерного уровня.

Операция ионно-лучевой планаризации состояла из двух этапов. На первом этапе производилось напыление планаризирующего слоя PZT толщиной 0.2 мкм посредством распыления в течение 45 мин соответствующей мишени ионами кислорода с энергиями 1.2-1.4 кэВ. На втором этапе поверхность подложки с нанесенным слоем подвергалась распылению ионами кислорода с энергией 0.4 кэВ на глубину, в 2 раза превышающую толщину планаризирующего слоя.

Затем на планаризованную поверхность керамической подложки наносился слой ФМ металла со скоростью 1.1 мкм/ч методом ионно-лучевого распыления мишени кобальта, никеля и пермендюра ионами аргона с энергией 1.4 кэВ. Пермендюр (Pdг) представляет собой твердый раствор кобальта (49%), железа (49%) и ванадия (2%).

Поляризация образцов осуществлялась в постоянном электрическом поле 4 кВ/мм в течение двух часов при температуре 150°C [5]. МЭ измерения проводились при комнатной температуре в постоянном и переменном магнитных полях на частоте 1 кГц [5].

Толщина металлического слоя определялась с помощью интерференционного микроскопа Линника – Номарски МИИ 4 и по данным растровой электронной микроскопии (РЭМ).

## Результаты и их обсуждение

Случайная ориентация кристаллитов СЭ керамики является причиной развитой поверхности керамических образцов. Средний размер неровностей в вертикальном направлении (как выступов, так и впадин) составляет порядка 1 мкм, т.е. та-

кого же масштаба, что и размер кристаллитов. Невозможность получения качественного сплошного слоя металла на такой поверхности, а, следовательно, и плоскопараллельного термостабильного интерфейса металл / подложка требует применения специальных методов планаризации.

Вследствие рассогласования параметров кристаллических решеток и коэффициентов теплового расширения слой металла в местах непосредственного контакта с монокристаллическими зёрнами керамики подвергается механическим напряжениям. Это приводит к разрушению слоистой структуры при термическом воздействии.

При ионно-лучевой планаризации поверхности керамической подложки происходит уменьшение ее характерных выступов и впадин и полное удаление мелких особенностей рельефа. В результате этого происходит усиление адгезии между слоем металла и подложкой. Вместе с тем, интерфейс становится плоскопараллельным и гладким (рис. 1), а слоистая структура при термическом воздействии не подвергается деградации и сохраняет свой внешний вид.

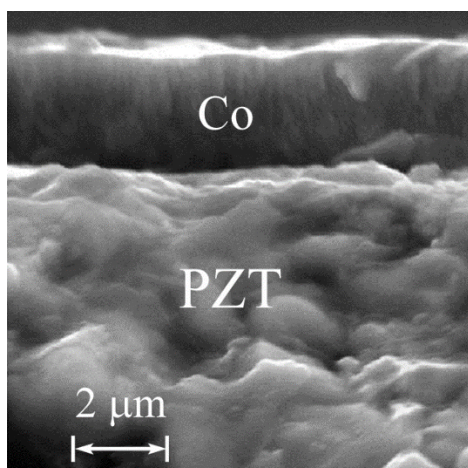


Рис. 1. Поперечное сечение интерфейса Co/PZT  
Fig. 1. Cross-section of the Co/PZT interface

Зависимость линейного МЭ коэффициента по напряжению  $\alpha_{ME}$  полученных в данной работе структур в виде ФМ слоев на планаризированной подложке PZT от ве-

личины постоянного магнитного поля представлена на рис. 2.

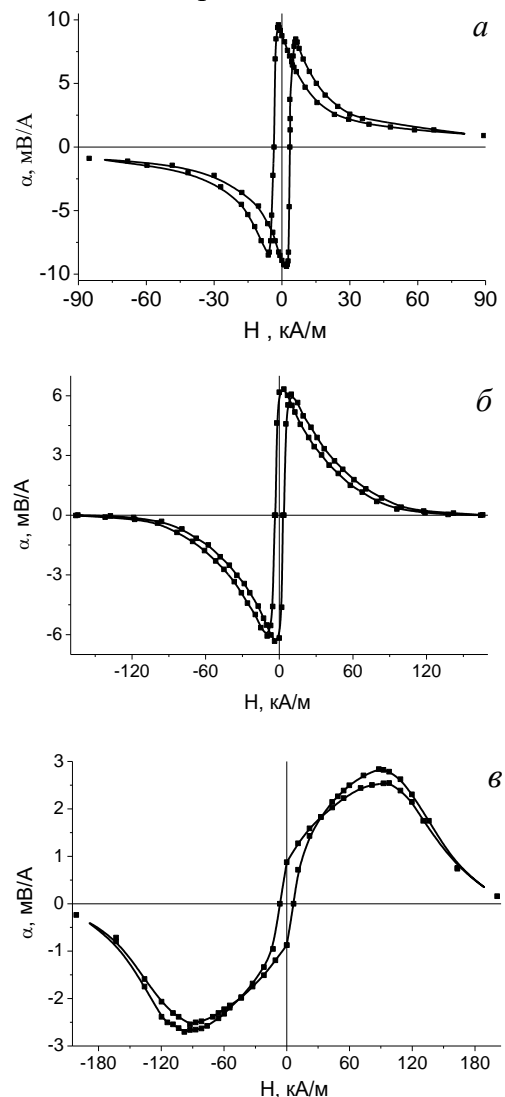


Рис. 2. Полевая зависимость низкочастотного МЭ коэффициента по напряжению гетероструктур Co (2 мкм) /PZT (400 мкм) (а), Ni (2 мкм) /PZT (400 мкм) (б), Pdr (2 мкм) /PZT (400 мкм) (в). Pdr – пермендюр

Fig. 2. Field dependence of the low-frequency ME voltage coefficient of Co (2 μm) /PZT (400 μm) heterostructure (a), Ni (2 μm) /PZT (400 μm) heterostructure (b), and of Pdr (2 μm) /PZT (400 μm) heterostructure (c). Pdr is permendur

Электрический отклик при МЭ взаимодействии в композитах в модели эффективной среды определяется упруго-механическим и магнитным воздействием, соответственно, через пьезоэлектрический и МЭ коэффициенты [1]:

$$D = eS + \varepsilon E + \alpha H, \quad (1)$$

где  $D$  – электрическая индукция,  $S$  – деформация,  $E$  – напряженность электрического поля,  $H$  – напряженность магнитного поля;  $e$  – пьезоэлектрический коэффициент,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость,  $\alpha$  – магнитоэлектрический коэффициент.

В предыдущих наших работах [3, 4] было показано, что в формировании низкочастотного МЭ эффекта основной вклад вносят очень малые области по обе стороны от интерфейса. Толщина этих областей составляет  $\approx 0,005-0,01$  от толщины подложки и сравнима с толщиной ФМ слоя, что позволило предложить концепцию интерфейсного МЭ эффекта.

Магнитоэлектрический коэффициент представляет собой произведение пьезоэлектрического и пьезомагнитного модулей [1]. Отсюда следует, что с уменьшением толщины ФМ слоя роль границы раздела в формировании МЭ свойств должна возрастать. Это эквивалентно усилению вклада упругой деформации ФМ и СЭ компонент на интерфейсе с одновременным ослаблением влияния магнитострикции ФМ слоя.

Действительно, относительный вклад области упруго-напряженного состояния ФМ слоя в МЭ эффект, определяемый отношением  $\xi$  ее толщины  $h_{\min}$  к толщине слоя металла, составляет 0,06.

Можно сделать грубую оценку вклада от магнитострикции и упруго-напряженного состояния на интерфейсе для полученной структуры Pdr/PZT. Энергия магнитоупругой деформации  $W_\lambda$ , возникающая вследствие магнитострикции, и энергия упругой деформации  $W_\varepsilon$ , обусловленная рассогласованием кристаллографических параметров, даются следующими выражениями:

$$W_\lambda = \frac{E\lambda_s^2}{2}V_\lambda, \quad W_\varepsilon = \frac{E f_{\max}^2}{2}V_\varepsilon, \quad (2)$$

где  $E$  – модуль Юнга для изотропной среды;  $V_\lambda$  – объем ферромагнетика;  $\lambda_s$  – коэффициент магнитострикции, равный относительной продольной деформации

ферромагнетика в магнитном поле;  $f_{\max}$  – максимальное рассогласование кристаллических решеток сопрягаемых на интерфейсе материалов;  $V_\varepsilon$  – объем области металлического слоя, находящейся в упруго-напряженном состоянии. Сравнивая выражения (2), можно видеть, что  $W_\lambda/W_\varepsilon \propto [\lambda_s/(f_{\max})]^2/\xi$ . При значениях коэффициента магнитострикции  $\lambda = 8 \cdot 10^{-5}$ , соответствующих максимальному МЭ эффекту в поле напряженностью 88 кА/м (рис. 2), и  $f_{\max} \approx 0.449$ , это соотношение составляет  $\sim 10^{-5}$ , т.е. энергия упругой деформации в области интерфейса значительно превышает энергию магнитострикции ФМ слоя.

Следует отметить, что оценочные расчеты относительного вклада напряженного состояния на интерфейсе и магнитострикции ФМ слоя в общий энергетический баланс имеют весьма условный характер. Слой металла на поверхности поликристаллической подложки также является поликристаллическим. Поэтому внутренние напряжения обусловлены не только рассогласованием параметров кристаллических решеток и коэффициентов теплового расширения материалов, но и разупорядочением самих кристаллитов по всей глубине керамической подложки. Напряжения, возникающие из-за несоответствия параметров кристаллических решеток, заметно быстро уменьшаются в переходном слое металла толщиной менее одного микрометра, тогда как другие, связанные с разупорядочением кристаллитов, распределены по всему слою металла и с его толщиной возрастают.

## Заключение

Методом ионно-лучевого распыления – осаждения получены слоистые композитные структуры в виде тонких слоев кобальта, никеля и пермендюра толщиной 2 мкм на подложках сегнетоэлектрической керамики на основе цирконата титаната свинца состава  $PbZr_{0.45}Ti_{0.55}O_3$ . Перед напылением ферромагнитного слоя производилась ионно-лучевая планаризация

поверхности подложки. Полученные структуры обладают низкочастотным магнитоэлектрическим эффектом при комнатной температуре. Показано, что в формировании магнитоэлектрических свойств упругие напряжения области вблизи интерфейса вносят более заметный вклад, по сравнению с магнитострикцией ферромагнитного слоя. Максимальная величина магнитоэлектрического эффекта на частоте переменного магнитного поля 1 кГц составляет 8.5 мВ/А для структур с кобальтом, 6.3 мВ/А для структур с никелем и 2.8 мВ/А для структур с пермендюром. Данные структуры характеризуются повышенной термостабильностью и воспроизводимостью магнитоэлектрических характеристик и пригодны для использования в качестве сенсорных элементов магнитоэлектрических датчиков постоянных и переменных магнитных полей, не требующих дежурного питания и работающих в диапазоне частот бытовых электросетей. Метод ионно-лучевого распыления – осаждения позволяет перейти от клеевого соединения к массовому производству магнитоэлектрических устройств средствами микроэлектроники.

Работа выполнена при финансовой поддержке резервного фонда Президента Республики Беларусь (грант 2021 года), а также Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований в рамках совместного проекта Ф20Р-115.

#### Библиографические ссылки

1. 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.
2. Wang Y., Li J. and Viehland D. Magnetoelectrics for magnetic sensor applications: status, challenges

and perspectives. *Materials Today* 2014; 17(6): 269-275.

3. 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<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>. *Неорганические материалы* 2012; 48(8): 947-951.
4. Stognij A.I., Sharko S.A., Serokurova A.I., Trukhanov S.V., Trukhanov A.V., Panina L.V., Ketsko V.A., Dyakonov V.P., Szymczak H., Vinnik D.A., Gudkova S.A., Poddubnaya N.N., Singh C., Yang Y. Preparation and investigation of the magnetoelectric properties in layered cermet structures. *Ceramics International* 2019; 45(10): 13030-13036.
5. 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: 174422-6.

#### References

1. 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.
2. Wang Y., Li J. and Viehland D. Magnetoelectrics for magnetic sensor applications: status, challenges and perspectives. *Materials Today* 2014; 17(6): 269-275.
3. Stognij A.I., Novitskii N.N., Sharko S.A., Беспалов А.В., Голикова О.Л., Кецко В.А. 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.
4. Stognij A.I., Sharko S.A., Serokurova A.I., Trukhanov S.V., Trukhanov A.V., Panina L.V., Ketsko V.A., Dyakonov V.P., Szymczak H., Vinnik D.A., Gudkova S.A., Poddubnaya N.N., Singh C., Yang Y. Preparation and investigation of the magnetoelectric properties in layered cermet structures. *Ceramics International* 2019; 45(10): 13030-13036.
5. 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: 174422-6.