

ISSN 1561-8358 (Print)

ISSN 2524-244X (Online)

УДК 537.635:538.935:539.216:621.793.18

<https://doi.org/10.29235/1561-8358-2020-65-2-145-152>

Поступила в редакцию 13.12.2019

Received 13.12.2019

А. И. Стогний<sup>1</sup>, С. А. Шарко<sup>1</sup>, А. И. Серокурова<sup>1</sup>, Н. Н. Новицкий<sup>1</sup>, Н. Н. Поддубная<sup>2</sup>,  
В. А. Кецо<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, Минск, Республика Беларусь

<sup>2</sup>Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси, Витебск, Республика Беларусь

<sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии Российской академии наук, Москва, Российская Федерация

## ПРИМЕНЕНИЕ БАРЬЕРНЫХ СЛОЕВ ДИОКСИДА ТИТАНА ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ ФЕРРОМАГНЕТИК/СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК

**Аннотация.** С помощью метода ионно-лучевого распыления – осаждения получены слоистые мультиферроики Co/PZT (PZT – сегнетоэлектрическая керамика на основе цирконата титаната свинца состава  $PbZr_{0,45}Ti_{0,55}O_3$  с термостабильным плоскопараллельным интерфейсом сегнетоэлектрик/ферромагнетик), обладающие воспроизводимыми низкочастотными магнитоэлектрическими характеристиками при комнатной температуре. Методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) поперечного сечения исследована граница раздела слоя кобальта толщиной до нескольких микрон с толстой керамической подложкой цирконата – титаната свинца. Показано, что использование барьерного слоя диоксида титана  $TiO_2$  вместо PZT позволяет добиться улучшения качества интерфейса за счет уменьшения длительности ионно-лучевой планаризации сегнетоэлектрической подложки, а также исключить образование промежуточных химических соединений. На основе данных рентгенофазового анализа (РФА) сделан вывод об аморфности слоя  $TiO_2$ , который по сравнению с кристаллическим позволяет более равномерно, без искажений, передавать внутренние напряжения, возникающие между сегнетоэлектрической подложкой и ферромагнитным слоем. Это приводит к более эффективному магнитоэлектрическому взаимодействию и значительному по величине (в единицы – десятки мВ/А) низкочастотному магнитоэлектрическому эффекту при комнатной температуре. Магнитоэлектрические измерения показали, что использование диоксида титана вместо PZT при соответствующих режимах планаризации приводит к увеличению низкочастотного магнитоэлектрического эффекта до 5 мВ/(см·Э) по сравнению со структурами с напылением планаризирующего слоя PZT, где величина данного эффекта составляет 2 мВ/(см·Э). Эти результаты позволяют улучшить характеристики указанных структур при использовании в качестве чувствительных элементов в устройствах формирования – обработки информации и датчиков магнитного поля на основе магнитоэлектрического эффекта.

**Ключевые слова:** ионно-лучевое распыление – осаждение, слоистые мультиферроики, интерфейс ферромагнетик/сегнетоэлектрик, ионно-лучевая планаризация поверхности, барьерный слой, сегнетоэлектрическая подложка, магнитоэлектрический эффект, магнитоэлектрический коэффициент по напряжению

**Для цитирования:** Применение барьерных слоев диоксида титана для формирования мультиферроиков ферромагнетик/сегнетоэлектрик / А. И. Стогний [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2020. – Т. 65, №2. – С. 145–152. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2020-65-2-145-152>

Aleksandr I. Stognij<sup>1</sup>, Sergei A. Sharko<sup>1</sup>, Aleksandra I. Serokurova<sup>1</sup>, Nikolay N. Novitskii<sup>1</sup>, Natalya N. Poddubnaya<sup>2</sup>, Valerii A. Ketsko<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Science of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

<sup>2</sup>Institute of Technical Acoustics of the National Academy of Science of Belarus, Vitebsk, Republic of Belarus

<sup>3</sup>Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

## APPLICATION OF TITANIUM DIOXIDE BARRIER LAYERS FOR THE FERROMAGNETIC/FERROELECTRIC MULTIFERROICS FORMATION

**Abstract.** The layered multiferroics Co/PZT were obtained by ion-beam sputtering-deposition method, where PZT is a ferroelectric ceramic based on lead titanate zirconate of the composition  $PbZr_{0,45}Ti_{0,55}O_3$  with a thermostable plane-parallel ferroelectric/ferromagnet interface. Using cross-sectional scanning electron microscopy (SEM), we studied the interface of a cobalt layer up to several micrometers thick with a thick ceramic substrate of lead zirconate titanate. It has been shown that the use of a titanium dioxide barrier layer of  $TiO_2$  instead of PZT allows quality improvement of the interface by reducing the duration of ion-beam planarization of the ferroelectric substrate, and also to eliminate the formation of intermediate chemical compounds. Based on the data of X-ray phase analysis (XRD), it was concluded that the  $TiO_2$  layer is amorphous. Magnetolectric measurements have shown that the use of titanium dioxide instead of PZT under appropriate planarization

modes can increase the low-frequency magnetoelectric effect to 5 mV/(cm·Oe), compared with structures with a sputtering planarizing layer of PZT, where the magnitude of the low-frequency magnetoelectric effect is 2 mV/(cm·Oe). These results allow us to improve the characteristics of these structures when used as sensitive elements in devices for formation – processing of information and magnetic field sensors based on the magnetoelectric effect.

**Keywords:** ion-beam sputtering – deposition, layered multiferroics, ferromagnetic/ferroelectric interface, ion-beam planarization of the surface, barrier layer, ferroelectric substrate, magnetoelectric effect, magnetoelectric voltage coefficient

**For citation:** Stognij A. I., Sharko S. A., Serokurova A. I., Novitskii N. N., Poddubnaya N. N., Ketsko V. A. Application of titanium dioxide barrier layers for the ferromagnetic/ferroelectric multiferroics formation. *Vestsi Natsyyanal' nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2020, vol. 65, no. 2, pp. 145–152 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2020-65-2-145-152>

**Введение.** В настоящее время большой интерес вызывают мультиферроики на основе композиционных систем в виде слоистых структур ферромагнетик/сегнетоэлектрик [1–3]. Существующий в них магнитоэлектрический (МЭ) эффект достигает гигантских значений в сотни – тысячи мВ/(см·Э) при комнатной температуре [4, 5], что значительно выше, чем в однофазных материалах [4–6]. Это позволяет создавать сверхбыстрые МЭ преобразователи и высокочувствительные датчики магнитных полей, не требующие для своей работы внешних источников электрической энергии.

Значительный интерес представляют собой слоистые структуры Со/ЦТС, где ЦТС – сегнетоэлектрическая (СЭ) керамика на основе цирконата – титаната свинца состава  $PbZr_{0,45}Ti_{0,55}O_3$ . Материалы на основе ЦТС обладают высокими СЭ характеристиками (остаточная поляризация, пьезомодуль, механическая добротность). Кобальт как ферромагнитный (ФМ) металл является наиболее изученным модельным объектом с установленными режимами получения.

Большинство существующих в настоящее время методов формирования слоистых композитных структур основано на механическом соединении слоев сегнетоэлектрика и ферромагнетика, например, путем склеивания [4, 7, 8]. Наличие клеювого слоя на границе раздела (интерфейсе) ферромагнетик/сегнетоэлектрик, толщина которого варьируется от одного до нескольких микрометров, значительно ослабляет МЭ взаимодействие между компонентами. Кроме того, это снижает воспроизводимость и контролируемость МЭ эффекта, особенно при повышенных температурах. Несмотря на большие значения МЭ коэффициента в данных структурах [4], указанные выше недостатки являются принципиальными и не допускают возможности обработки этих структур методами микроэлектроники.

Применение метода ионно-лучевого распыления – осаждения [9] позволяет устранить данные недостатки путем непосредственно нанесения слоя ФМ металла на СЭ подложку после предварительной ионно-лучевой планаризации поверхности подложки. Это дает возможность отказаться от традиционно используемых способов механического соединения [4, 6, 10] и непосредственно формировать термостабильный плоскопараллельный интерфейс и получать композиционные мультиферроики ферромагнетик/сегнетоэлектрик с МЭ эффектом при комнатной температуре.

В предыдущих наших работах [9, 11] было показано, что в случае структур, полученных напылением ФМ слоев ионно-лучевым методом на подложки СЭ керамики на основе ЦТС, образуется прямой контактный металлический слой /подложка. При этом в формировании низкочастотного МЭ эффекта основной вклад вносят очень малые области по обе стороны от интерфейса толщиной, составляющей  $\approx 0,005$ – $0,010$  от толщины подложки, сравнимые с толщиной ФМ слоя, что позволило предложить концепцию интерфейсного МЭ эффекта.

Получение гладких термостабильных интерфейсов сопряжено с определенными трудностями, связанными с большой шероховатостью поверхности керамических материалов, которая достигает величин порядка 1 мкм. Для решения этой проблемы был разработан двухстадийный метод ионно-лучевой планаризации поверхности сегнетокерамики [11] с применением планаризирующих слоев. Однако при использовании планаризирующих слоев на основе ЦТС продолжительность планаризации может достигать нескольких часов.

*Целью данной работы* является получение качественных слоистых структур ферромагнетик/сегнетоэлектрик за счет применения диоксида титана  $TiO_2$  в качестве планаризирующего слоя вместо ЦТС. Диоксид титана является близким по составу с подложкой и имеет более высокое

значение коэффициента распыления по сравнению с ЦТС. Это позволит значительно сократить время планаризации и, кроме того, избежать образования промежуточных фаз между ФМ и СЭ слоями. Все это способствует улучшению МЭ свойств мультиферроика Co/ЦТС.

**Методика эксперимента.** СЭ керамика на основе ЦТС состава  $\text{PbZr}_{0,45}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_3$  синтезировалась в виде таблеток диаметром 8 мм и толщиной 400 мкм по стандартной технологии методом твердофазного синтеза [12, 13] путем спекания порошкообразных оксидов  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{PbO}$ , взятых в соответствующей пропорции, прессованных под давлением  $2 \cdot 10^8$  Па. Поверхность образцов последовательно обрабатывалась методами механохимического полирования и ионно-лучевого распыления – осаждения с целью доведения ее среднеквадратической шероховатости до субмикронного уровня [9].

Утонение исходных подложек до заданной толщины в 400 мкм выполнялось последовательно сменяемыми в процессе механического шлифования наждачными смесями с абразивными порошками М-40, М-20 и М-10 (ГОСТ 3647-80) на первом этапе и полировальными смесями с алмазными порошками АСМ-5/3, 3/2, 2/1 (ГОСТ 9206-80) на последующих этапах с промежуточным контролем толщины при помощи микрометра. Финишное механохимическое полирование производилось посредством алмазного порошка АСМ-1/0,5 в среде натурального воска.

Поверхность подложки ЦТС подвергалась двухэтапной операции ионно-лучевой планаризации. На первом этапе производилось напыление планаризирующего слоя ЦТС либо диоксида титана  $\text{TiO}_2$  толщиной 0,2 мкм посредством распыления соответствующей мишени ионами кислорода с энергиями 1,2–1,4 кэВ в течение 45 мин. На втором этапе поверхность подложки с напыленным слоем подвергалась распылению ионами кислорода с энергией 0,4 кэВ на глубину, в 2 раза превышающую толщину планаризирующего слоя. Распыление слоя ЦТС совершалось в течение 180 мин. Причем для достижения такого же сглаживающего эффекта при распылении поверхностной структуры со слоем  $\text{TiO}_2$  требовалось 30 мин.

Затем на планаризованную поверхность керамической подложки наносили слой ФМ металла со скоростью 1,1 мкм/ч методом ионно-лучевого распыления кобальтовой мишени ионами аргона с энергией 1,4 кэВ [9, 11]. При этом рабочее давление аргона в камере составляло 0,1 Па.

МЭ измерения проводились при комнатной температуре в постоянном и переменном магнитных полях по методике, описанной в [12, 14, 15]. В качестве МЭ отклика принимался МЭ коэффициент по напряжению  $\alpha$  (мВ/А).

Анализ поперечных сечений гетероструктур выполнялся на растровом электронно-ионном микроскопе РЭМ Helios NanoLab 600 производства FEI Company (США). Для получения резов поперечного сечения с помощью сфокусированных ионных пучков использовались ионы галлия с энергией 32 кэВ. Естественные сколы получались методом раскалывания в вакууме в камере электронного микроскопа.

Рентгеновские исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3 с использованием характеристического излучения на линии  $\text{CuK}\alpha$  с длиной волны 1,5405 Å. Рентгеновские лучи направлялись на гетероструктуру Co/ $\text{TiO}_2$ /ЦТС со стороны слоя кобальта. При шаге сканирования  $0,03^\circ$  время сбора данных в точке составляло 3 с. Рефлексы идентифицировались с использованием базы данных ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

Толщины металлических слоев определялись с помощью интерференционного микроскопа Линника–Номарски МИИ 4 и по данным растровой электронной микроскопии (РЭМ).

**Результаты и их обсуждение.** Метод ионно-лучевой планаризации поверхности сегнетокерамики состоит в том, что на первом этапе на поверхность подложки ЦТС напыляется планаризирующий слой посредством распыления мишени, соответствующей ему по стехиометрическому составу. Толщина планаризирующего слоя составляет около половины значения среднеквадратической шероховатости исходной поверхности. При этом происходит преимущественное заполнение впадин рельефа поверхности осаждаемым материалом, в частности за счет его сползания с вершин выступов во впадины, когда выступы практически не растут, а впадины заполняются. Далее производится ионно-лучевое распыление поверхности ионами кислорода в течение времени, превышающем время распыления осажденного слоя. Вследствие угловой анизотропии коэффициента распыления, выступающие части кристаллитов распыляются интенсивнее плоских участков поверхности. Это приводит к сглаживанию рельефа поверхности в целом.

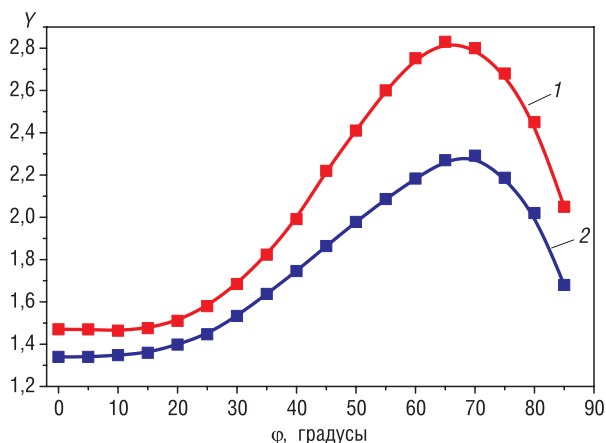


Рис. 1. Угловая зависимость коэффициента распыления ионами кислорода с энергией 0,4 кэВ для  $\text{TiO}_2$  (1) и  $\text{PbZr}_{0,45}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_3$  (2) по результатам моделирования с помощью программы SRIM

Fig. 1. The angular dependence of the sputtering coefficient of oxygen ions with an energy of 0.4 keV for  $\text{TiO}_2$  (1) and  $\text{PbZr}_{0,45}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_3$  (2) according to the simulation results using the SRIM program

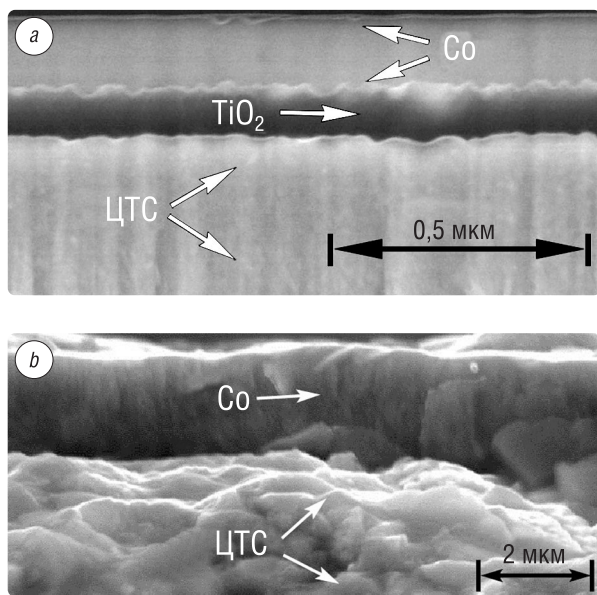


Рис. 2. Характерный вид образца  $\text{Co}/\text{TiO}_2/\text{ЦТС}$  в области реза поперечного сечения (а) и поперечный рез образца  $\text{Co}/\text{ЦТС}$  после процесса планаризации поверхности ЦТС подложки с помощью слоя ЦТС (б)

Fig. 2. A typical view of the  $\text{Co}/\text{TiO}_2/\text{PZT}$  sample in the cross-section cut region (a), and the cross-section cut of the  $\text{Co}/\text{PZT}$  sample after the planarization of the surface of the PZT substrate using the PZT layer (b)

материала друг к другу и несовершенного вследствие этого сопряжения межзеренных границ, как и рассмотренные выше факторы, значительно затрудняет передачу МЭ взаимодействий.

На рис. 2, а показан поперечный рез образца  $\text{Co}$  (0,3 мкм)/ $\text{TiO}_2$  (0,1 мкм)/ЦТС (400 мкм), выполненный с помощью фокусированных ионов. Для сравнения на рис. 2, б представлено поперечное сечение в области естественного скола образца  $\text{Co}$  (2 мкм)/ЦТС (400 мкм), полученного в результате планаризации поверхности ЦТС подложки с помощью слоя, идентичного по составу

С помощью известной программы SRIM [16] было проведено моделирование процессов распыления материала керамики ЦТС состава  $\text{PbZr}_{0,45}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_3$  и диоксида титана  $\text{TiO}_2$  ионами кислорода с энергиями 0,4 кэВ в зависимости от угла падения ионов в условиях, наиболее приближенных к экспериментальным (рис. 1). Угол падения ионов отсчитывается от нормали к облучаемой поверхности. Взаимное расположение источника распыляющих ионов и подложкодержателя с облучаемым материалом обеспечивает нормальное падение ионов на плоскую поверхность подложки. На выступах и других неровностях поверхности этот угол отличен от нуля. Угловая зависимость коэффициента распыления  $Y$  с максимумом в области больших углов приводит к интенсивному распылению более острых выступов по сравнению с плоскими участками поверхности. Сравнение же обоих графиков показывает, что разница в коэффициентах распыления для  $\text{TiO}_2$  на выступах и на плоских участках больше, чем для  $\text{PbZr}_{0,45}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_3$ , тогда как коэффициенты распыления плоских участков в обоих случаях незначительно отличаются друг от друга. Это означает более интенсивное распыление выступов в случае  $\text{TiO}_2$  относительно ЦТС. Такой прием позволяет получить гладкие плоскопараллельные интерфейсы (рис. 2, а) по сравнению со структурой, полученной с помощью планаризации слоев, идентичным по составу с подложкой (рис. 2, б).

Гладкость интерфейса предполагает отсутствие зон несплошности, вспучиваний и отслоений, нарушающих контакт металла с подложкой. Наличие таких областей может быть обусловлено, во-первых, несоответствием параметров кристаллических решеток; во-вторых, различием в коэффициентах теплового расширения контактирующих материалов; наконец, несплошностью поверхности керамики на субмикронном уровне. Влияние второго и третьего факторов существенно сказывается при термоциклировании.

Образование полостей из-за неплотного прилегания кристаллитов керамического ма-



с подложкой. В отличие от рис. 2, *a*, здесь граница раздела между слоем кобальта и подложкой ЦТС не является такой же гладкой.

На изображении рис. 2, *a* отчетливо различаются три области. Верхняя область относится к слою кобальта толщиной 0,3 мкм, нижняя представляет собой керамическую подложку ЦТС. Видно, что структура имеет непрерывные плоскопараллельные интерфейсы, без каких-либо дефектов, связанных с взаимодействием между буферным слоем и подложкой. Между слоем кобальта и подложкой имеется непрерывная темная полоса диоксида титана  $\text{TiO}_2$  толщиной 0,1 мкм, который находится в аморфном состоянии, о чем свидетельствует отсутствие его рефлексов на рентгенограмме гетероструктуры ЦТС (400 мкм)/ $\text{TiO}_2$  (0,1 мкм)/Co (0,5 мкм) (рис. 3). Такое малое количество материала  $\text{TiO}_2$  не может значительно повлиять на структуру как самой поверхности подложки, так и находящихся на ней слоев металла. Диоксид титана входит в состав керамики ЦТС в качестве одного из компонентов твердого раствора, поэтому он не образует каких-либо посторонних фаз с подложкой в виде химических соединений и препятствует их образованию между слоем кобальта и подложкой.

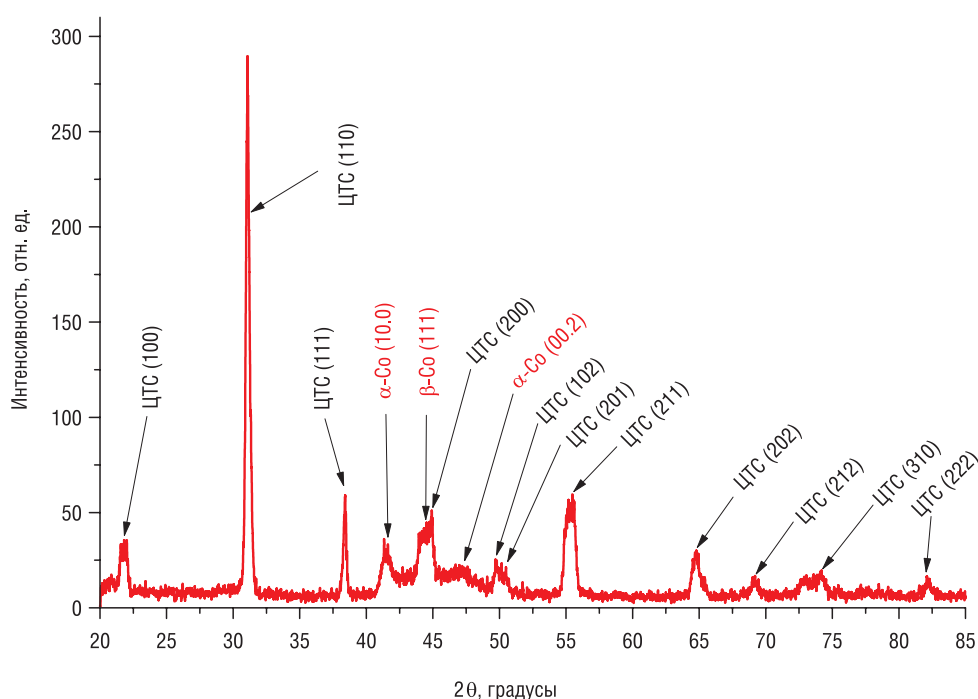


Рис. 3. Рентгенограмма структуры Co/ $\text{TiO}_2$ /ЦТС  
Fig. 3. X-ray diffraction pattern of Co/ $\text{TiO}_2$ /PZT structure

На рентгенограмме (рис. 3) в области малоугловых рефлексов кобальта ( $40^\circ$ – $50^\circ$ ) имеется размытие дифракционных максимумов, появление которого связывается с напряженным состоянием слоя металла на поверхности сегнетокерамической подложки. В этой области наблюдаются рефлексы от кобальта (10.0) и (111), принадлежащие, соответственно, ГПУ и ГЦК фазам, и совсем не виден рефлекс (00.2) от ГПУ фазы. Рефлекс от кобальта (111) очень близок к рефлексу от подложки (200).

Дифракционное размытие имеется там, где в непосредственной близости располагаются рефлексы от металла и подложки. В подтверждение этому три характерных малоугловых рефлекса от подложки (100), (110) и (111) в области углов  $2\theta$   $20^\circ$ – $40^\circ$  вдали от рефлексов кобальта не размыты. Об этом также свидетельствует тот факт, что на рентгенограмме подложки ЦТС без осажденного слоя кобальта никакого размытия дифракционных пиков в указанной угловой области не наблюдалось [17]. Слой кобальта и непосредственно примыкающие к нему области подложки упруго связаны друг с другом посредством сильной адгезии, возникающей на интерфейсе при ионно-лучевом воздействии на подложку. Упругая механическая связь проявляется в непрерывном изменении параметров кристаллической решетки металла, что и наблюдается на рентгенограмме.

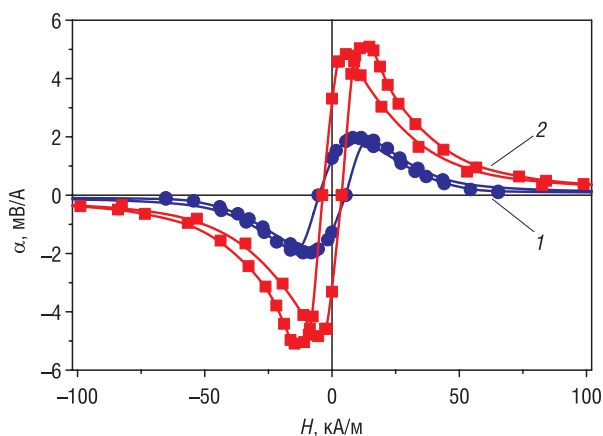


Рис. 4. Кривые МЭ гистерезиса образцов слоистых структур Co/ЦТС/Co с напылением планаризирующего слоя ЦТС в течение 45 мин и его распыления в течение 3 ч (1), и с напылением планаризирующего слоя TiO<sub>2</sub> в течение 60 мин и его распыления в течение 30 мин (2)

Fig. 4. ME hysteresis curves of Co/PZT/Co layered structures with sputtering of a planarizing PZT layer for 45 min and its sputtering for 3 hours (1), and with sputtering of a planarizing TiO<sub>2</sub> layer for 60 min and its sputtering for 30 min (2)

(кривая 1), и соответствующая зависимость для аналогичной структуры, в которой планаризирующий слой TiO<sub>2</sub> напылялся в течение 60 мин и затем распылялся на протяжении 30 мин (кривая 2). Как видно из рисунка, использование диоксида титана вместо ЦТС при соответствующих режимах планаризации приводит к двукратному увеличению МЭ коэффициента по напряжению.

**Заключение.** Таким образом, в данной работе продемонстрировано улучшение МЭ свойств слоистых структур Co/ЦТС за счет применения барьерного слоя диоксида титана TiO<sub>2</sub>. Замена слоя ЦТС слоем TiO<sub>2</sub> при планаризации поверхности СЭ подложки ЦТС приводит к получению более гладкой поверхности подложки за меньшее время планаризации. С другой стороны, использование слоя TiO<sub>2</sub> позволяет формировать более резкие границы ФМ металл/СЭ подложка, исключая образование посторонних химических соединений между ФМ и СЭ компонентами. Это позволяет сформировать на СЭ подложке сплошной качественный ФМ слой и улучшить МЭ свойства структуры ФМ металл/СЭ подложка. Данные структуры могут найти применение в качестве сенсорных элементов датчиков магнитных полей на основе МЭ эффекта.

### Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований и Российского фонда фундаментальных исследований в рамках совместных проектов Ф18Р-086, Ф18Р-087, Ф18Р-244 на 2018–2020 гг. и грантов Российского фонда фундаментальных исследований № 19-08-00643 и 18-29-11026.

### Acknowledgements

The work was supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research and the Russian Foundation for Fundamental Research (projects F18R-086, F18R-087, F18R-244 for 2018–2020). And grants of the Russian Foundation for Basic Research No. 19-08-00643 and 18-29-11026.

### Список использованных источников

1. Пятаков, А. П. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики / А. П. Пятаков, А. К. Звездин // Успехи физ. наук. – 2012. – Т. 182, № 5. – С. 593–620. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0182.201206b.0593>
2. Белоус, А. Г. Мультиферроики: синтез, структура и свойства / А. Г. Белоус, О. И. Вьюнов // Украин. хим. журн. – 2012. – Т. 78, № 7. – С. 41–70.
3. Смоленский, Г. А. Сегнетомагнетики / Г. А. Смоленский, И. Е. Чупис // Успехи физ. наук. – 1982. – Т. 137, № 4. – С. 415–448. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0137.198207b.0415>
4. Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions / Nan Ce-Wen [et al.] // J. Appl. Phys. – 2008. – Vol. 103, iss. 3. – P. 031101-1. <https://doi.org/10.1063/1.2836410>

В свою очередь, на основании РЭМ анализа (см. рис. 2) элементного состава по глубине был сделан вывод об отсутствии промежуточных фаз между слоями TiO<sub>2</sub> и Co (количество атомов кобальта в слое TiO<sub>2</sub>, а также атомов титана и кислорода в слое кобальта оказалось недостаточным для идентификации). Известно [18], что нестехиометрическая фаза диоксида титана TiO<sub>2-x</sub> способна окисляться до TiO<sub>2</sub> в наноразмерном состоянии, отбирая кислород у кобальта и препятствуя тем самым образованию оксида кобальта. Последний является антиферромагнетиком, который существенно ухудшает ФМ свойства слоя кобальта и, как следствие, приводит к уменьшению МЭ взаимодействия ФМ и СЭ компонентов.

На рис. 4 представлена полевая зависимость МЭ коэффициента по напряжению  $\alpha$  для структуры Co/ЦТС, полученной в результате планаризации поверхности ЦТС посредством напыления в течение 45 мин планаризирующего слоя, идентичного по составу подложки, и его распыления ионами кислорода в течение 180 мин

5. Giant Magneto-Electric Effect in Laminate Composites / S. X. Dong [et al.] // *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*. – 2003. – Vol. 50. – P. 1236–1239. <https://doi.org/10.1080/09500830310001621605>
6. Novel magnetoelectric bilayer and multilayer structures of magnetostrictive and piezoelectric oxides / G. Srinivasan [et al.] // *Phys. Rev. B: Condens. Matter*. – 2001. – Vol. 64. – P. 214408-1-6. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.214408>
7. Перов, Н. С. Резонансное магнитоэлектрическое взаимодействие в несимметричной биморфной структуре ферромагнетик-сегнетоэлектрик. / Н. С. Перов, Л. Ю. Фетисов, Ю. К. Фетисов // *Письма в Журн. техн. физики*. – 2011. – Т. 37, вып. 6. – С. 1–7.
8. Srinivasan, G. Influence of bias electrical field on magnetoelectric interactions in ferromagnetic-piezoelectric layered structures / G. Srinivasan, Y. K. Fetisov, L. Y. Fetisov // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – Vol. 94. – P.132507-3. <https://doi.org/10.1063/1.3114406>.
9. Формирование плоскопараллельной межфазной границы в гетероструктуре Ni/PbZr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> / А. И. Стогний [и др.] // *Неорган. материалы*. – 2012. – Т. 48, №8. – С. 947–951.
10. Магнитоэлектрический эффект в планарных структурах аморфный ферромагнетик FeNiSiC – пьезоэлектрик / Л. Ю. Фетисов [и др.] // *Журн. техн. физики*. – 2011. – Т. 81, №4. – С. 56–61.
11. Preparation and investigation of the magnetoelectric properties in layered cermet structures / A. I. Stognij [et al.] // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45, №10. – P. 13030–13036. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.234>
12. Магнитоэлектрический эффект в структурах на основе металлизированных подложек арсенида галлия / В. М. Лалетин [и др.] // *Письма в Журн. техн. физики*. – 2014. – Т. 40, №21. – С. 71–78.
13. Processing, Structure, Properties, and Applications of PZT Thin Films / N. Izyumskaya [et al.] // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* – 2007. – Vol. 32, №3. – P. 111–202. <https://doi.org/10.1080/10408430701707347>
14. Magnetoelectric effects in porous ferromagnetic-piezoelectric bulk composites: Experiment and theory / V. M. Petrov [et al.] // *Phys. Rev. B*. – 2007. – Vol. 75. – P. 174422. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.174422>
15. Dependence of magnetoelectric effect in layered lead zirconate-titanate/nickel heterostructures on the interface type / N. N. Poddubnaya [et al.] // *Funct. Mater.* – 2010. – Vol. 17, №3. – P. 329–334.
16. Ziegler, J. F. The Stopping and Range of Ions in Solids / J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark. – New York: Pergamon Press, 1985. – 485 p.
17. О визуализации области магнитоэлектрического взаимодействия тонкого слоя ферромагнетика на сегнетоэлектрической подложке / А. И. Стогний [и др.] // *Неорган. материалы*. – 2019. – Т. 55, №3. – С. 311–316.
18. Ионно-лучевая инженерия многослойной наноструктуры Co/TiO<sub>2</sub> / А. И. Стогний [и др.] // *Письма в Журн. техн. физики*. – 2010. – Т. 36, вып. 9. – С. 73–81.

## References

1. Pyatakov A. P., Zvezdin A. K. Magnetoelectric and multiferroic media. *Physics-Uspekhi*, 2012, vol. 55, no. 6, pp. 557–581. <https://doi.org/10.3367/UFNe.0182.201206b.0593>
2. Belous A. G., V'yunov O. I. Multiferroics: synthesis, structure and properties. *Ukrainskii khimicheskii zhurnal = Ukrainian Chemistry Journal*, 2012, vol. 78, no. 7, pp. 41–70 (in Russian).
3. Smolenskii G. A., Chupis I. E. Ferroelectromagnets. *Physics-Uspekhi*, 1982, vol. 25, no. 7, pp. 475–493. <https://doi.org/10.1070/PU1982v025n07ABEH004570>
4. Nan Ce-Wen, Bichurin M. I., Dong Shuxiang, Viehland D., Srinivasan G. Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions. *Journal of Applied Physics*, 2008, vol. 103, iss. 3, pp. 031101-1. <https://doi.org/10.1063/1.2836410>
5. Dong S. X., Cheng J. R., Li J. F., Viehland D. Giant Magneto-Electric Effect in Laminate Composites. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, 2003, vol. 50, pp. 1236–1239. <https://doi.org/10.1080/09500830310001621605>
6. Srinivasan G., Rasmussen E. T., Gallegos J., Srinivasan R., Bokhan Y.I., Laletin V. M. Novel magnetoelectric bilayer and multilayer structures of magnetostrictive and piezoelectric oxides. *Physical Review B: Condensed Matter*, 2001, vol. 64, 214408-1-6. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.214408>
7. Perov N. S. Fetisov L. Yu. Fetisov Yu. K. Resonant magnetoelectric interaction in asymmetric bimorphous ferromagnetic-ferroelectric structure. *Technical Physics Letters*, 2011, vol. 37, art. no. 244. <https://doi.org/10.1134/S1063785011030291>
8. Srinivasan G., Fetisov Y. K., Fetisov L. Y. Influence of bias electrical field on magnetoelectric interactions in ferromagnetic-piezoelectric layered structures. *Applied Physics Letters*, 2009, vol. 94, pp. 132507-3. <https://doi.org/10.1063/1.3114406>
9. Stognij A. I., Novitskii N. N., Sharko S. A., Bepalov 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, vol. 48, no. 8, pp. 832–835. <https://doi.org/10.1134/s0020168512080146>
10. Fetisov L. Y., Fetisov Y. K., Perov N. S., Chashin D. V. Magnetoelectric effect in amorphous FeNiSiC ferromagnet-piezoelectric planar structures. *Technical Physics*, 2011, vol. 56, iss. 4, pp. 485–490. <https://doi.org/10.1134/s1063784211040153>
11. 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. Preparation and investigation of the magnetoelectric properties in layered cermet structures. *Ceramics International*, 2019, vol. 45, no.10, pp. 13030-13036. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.234>

12. Laletin V. M., Stognii A. I., Novitskii N. N., Poddubnaya N. N. The Magnetoelectric Effect in Structures Based on Metallized Gallium Arsenide Substrates. *Technical Physics Letters*, 2014, vol. 40, no. 11, pp. 969–971. <https://doi.org/10.1134/S1063785014110078>

13. Izyumskaya N., Alivov Y.-I., Cho S.-J., Morkoç H., Lee H., and Kang Y.-S. Processing, Structure, Properties, and Applications of PZT Thin Films. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2007, vol. 32, no. 3, pp. 111–202. <https://doi.org/10.1080/10408430701707347>

14. 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: Condensed Matter*, 2007, vol. 75, pp. 174422. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.174422>

15. 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 Materials*, 2010, vol. 17, no. 3, pp. 329–334.

16. Ziegler J. F., Birsack J. P., Littmark U. *The Stopping and Range of Ions in Solids*. New York, Pergamon Press, 1985. 485 p.

17. Stognij A. I., Novitskii N. N., Sharko S. A., Bespalov A. V., Golikova O. L., Smirnova M. N., Ketsko V. A. On the Visualization of the Magnetoelectric Coupling Region for a Thin Ferromagnetic Layer on a Ferroelectric Substrate. *Inorganic Materials*, 2019, vol. 55, no. 3, pp. 284–289. <https://doi.org/10.1134/s0020168519030142>

18. Stognij A. I., Pashkevich M. V., Novitskii N. N., Bespalov A. V. Ion-beam engineering of Co/TiO<sub>2</sub> multilayer nanostructures. *Technical Physics Letters*, 2010, vol. 36, iss. 5, pp. 426–429. <https://doi.org/10.1134/S1063785010050111>

### Информация об авторах

*Стогний Александр Иванович* – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [stognij@ifftp.bas-net.by](mailto:stognij@ifftp.bas-net.by). <http://orcid.org/0000-0002-4703-8095>

*Шарко Сергей Александрович* – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [sharko@physics.by](mailto:sharko@physics.by). <https://orcid.org/0000-0002-7802-7487>

*Серокурова Александра Ивановна* – аспирант, младший научный сотрудник, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [serokurova@ifftp.bas-net.by](mailto:serokurova@ifftp.bas-net.by). <http://orcid.org/0000-0001-9825-2828>

*Новицкий Николай Николаевич* – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [novitski@ifftp.bas-net.by](mailto:novitski@ifftp.bas-net.by). <https://orcid.org/0000-0002-6607-4681>

*Пoddубная Наталья Никитична* – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси (пр. Генерала Лядникова, 13, 210023, Витебск, Республика Беларусь). E-mail: [poddubnaya.n@rambler.ru](mailto:poddubnaya.n@rambler.ru). <https://orcid.org/0000-0002-9809-487>

*Кецко Валерий Александрович* – доктор химических наук, главный научный сотрудник, Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова Российской академии наук (Ленинский пр., 31, 119991, Москва, Российская Федерация). E-mail: [ketsko@igic.ras.ru](mailto:ketsko@igic.ras.ru). <https://orcid.org/0000-0002-2075-1755>

### Information about the authors

*Aleksandr I. Stognij* – Ph. D. (Physics and Mathematics), Leading Researcher, Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Science of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072 Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [stognij@ifftp.bas-net.by](mailto:stognij@ifftp.bas-net.by). <http://orcid.org/0000-0002-4703-8095>

*Sergei A. Sharko* – Ph. D. (Physics and Mathematics), Senior Researcher, Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Science of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072 Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [sharko@physics.by](mailto:sharko@physics.by). <https://orcid.org/0000-0002-7802-7487>

*Aleksandra I. Serokurova* – Postgraduate Student, Junior Researcher, Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Science of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072 Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [serokurova@ifftp.bas-net.by](mailto:serokurova@ifftp.bas-net.by). <http://orcid.org/0000-0001-9825-2828>

*Nikolay N. Novitskii* – Ph. D. (Physics and Mathematics), Senior Researcher, Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Science of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072 Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [novitski@ifftp.bas-net.by](mailto:novitski@ifftp.bas-net.by). <https://orcid.org/0000-0002-6607-4681>

*Natalya N. Poddubnaya* – Ph. D. (Physics and Mathematics), Senior Researcher, Institute of Technical Acoustics of the National Academy of Science of Belarus (13, General Liudnikov Ave., 210023 Vitebsk, Republic of Belarus). E-mail: [poddubnaya.n@rambler.ru](mailto:poddubnaya.n@rambler.ru). <https://orcid.org/0000-0002-9809-487>

*Valerii A. Ketsko* – D. Sc. (Chemistry), Chief Researcher, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences (31, Leninskii Ave., 119991, Moscow, Russian Federation). E-mail: [ketsko@igic.ras.ru](mailto:ketsko@igic.ras.ru). <https://orcid.org/0000-0002-2075-1755>