Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет)»
Физтех-школа Электроники, Фотоники и Молекулярной Физики
Кафедра микро- и наноэлектроники

Направление подготовки / специальность: 03.03.01 Прикладные математика и физика (бакалавриат)
Направленность (профиль) подготовки: Физическая и квантовая электроника

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КОМПОЗИТНЫХ МУЛЬТИФЕРРОИКАХ НА ОСНОВЕ БИСЛОЕВ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО HFO2 И ФЕРРОМАГНИТНОГО МЕТАЛЛА (NI, FE, CO)

(бакалаврская работа)

Студент:
Александров Михаил Алексеевич

_____
(подпись студента)

Научный руководитель:
Зенкевич Андрей Владимирович,
канд. физ.-мат. наук

_____
(подпись научного руководителя)

Консультант *(при наличии)***:**
_____
_____
(подпись консультанта)

Москва 2020

Реферат

Дипломная работа: 40 страниц, 20 рисунков, 66 источников литературы

КОМПОЗИТНЫЕ МУЛЬТИФЕРРОИКИ, ФЕРРОМАГНЕТИКИ, СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ, ТОНКИЕ ПЛЕНКИ, ГРАНИЦА РАЗДЕЛА, РЕНТГЕНОВСКАЯ АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ, ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В ЖЕСТКОМ РЕНТГЕНЕ, ОКСИД ГАФНИЯ

Магнитоэлектрические мультиферроики – это материалы, в которых возможно управление магнитными свойствами с помощью электрических полей. На их освное могут быть реализованы новые многофункциональные устройства, в том числе, устройства памяти. Поскольку однофазные мультиферроики – достаточно экзотичные материалы, в течение последних 15 лет предпринимаются попытки создания композитных мультиферроиков – систем из ферромагнетика и сегнетоэлектрика. В силу того, что традиционные для таких систем сегнетоэлектрики со структурой типа перовскита – мало пригодны для применения в реальных устройствах, в данной работе используется перспективный сегнетоэлектрик $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ (HZO) в сочетании с классическим ферромагнитным металлом Ni. Недавно, Е. Цымбалом с сотрудниками были теоретически предсказаны значительные изменения межфазных магнитных моментов атомов на границе раздела HfO_2 и Ni при переключении электрической поляризации.

В настоящей работе разработана методика приготовления образцов и проведения измерения с использованием синхротронного излучения, исследованы электрические и магнитные свойства материалов системы HZO/Ni и обнаружен эффект магнитоэлектрического взаимодействия, т.е. изменения магнитных свойств сверхтонкого слоя Ni на границе раздела с HZO при переключении электрической поляризации. С использованием метода MCDAD доказано, что данный эффект является обратимым и воспроизводится при многократных переключениях поляризации конденсаторных устройств, что однозначно устанавливает связь магнитных свойств Ni с электрическим полем зарядов в HZO. Количественные оценки данного эффекта будут произведены в последующих работах.

Содержание

1. Введение 3

2. Обзор литературы по теме работы 6

3. Методики создания и исследования образцов на основе Ni/HZO 12

3.1. Магнетронное распыление 12

3.2. Атомно-слоевое осаждение 13

3.3. Импульсное лазерное осаждение 14

3.4. Электронно-лучевое испарение 16

3.5. Оптическая литография 17

3.6. Спектроскопия резерфордовского обратного рассеяния 19

3.7. Электрофизические измерения 21

3.8. Рентгеновская абсорбционная спектроскопия 22

3.9. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия 24

3.10. Просвечивающая электронная микроскопия 27

3.11. Магнитооптический эффект Керра 28

4. Экспериментальная часть 29

4.1. Изготовление структур устройства для последующих исследований 29

4.2. Предварительные результаты измерения поляризации 31

4.3. Предварительные измерение магнитооптического эффекта Керра 32

4.4. Элементный и химический анализ 33

4.5. Результаты экспериментов XMCD и MCDAD 34

5. Выводы **Error! Bookmark not defined.**

6. Список использованной литературы 37

1. Введение

Мультиферроики (в советской литературе - сегнетомагнетики) – это среды, обладающие как минимум двумя типами спонтанного упорядочивания вследствие фазового перехода, с возможностью управления этими процессами при помощи электромагнитного поля. Структуры с такими упорядочениями называются ферроиками и включают ферромагнетики, сегнетоэлектрики (англ. ferroelectric) и сегнетоэластики (англ. ferroelastics) [1]. Сейчас под термином «мультиферроик» чаще всего подразумевают один из его видов – магнитоэлектрический мультиферроик, совмещающий в себе свойства ферромагнетика и сегнетоэлектрика.

С момента получения подобной структуры на примере соединения $(1 - x)Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3 - xPb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$ в 1958 году [2], мультиферроики вызывали живой интерес исследователей, но были слабо применимы в практических целях ввиду редкости подобных сред в виде единственного материала, т.е. однокомпонентных или однофазных. Альтернативный подход заключается в реализации композитных мультиферроиков, когда сегнетоэлектрик и ферромагнетик приведены в контакт [3,4,5,6]. В этом случае, электрическое поле зарядов сегнетоэлектрика при проникновении в ферромагнетик может приводить к изменению его магнитных свойств (в частности, направления и величины магнитного момента). Отмечается согласованность свойств слоев данных гетероструктур, основанная на различных механизмах магнитоэлектрического взаимодействия на границе раздела. Подобное поведение можно использовать для управления магнитными свойствами структуры путем приложения внешнего электрического поля. Практическое применение подобной технологии полезно во многих сферах, в частности для значительного понижения энергопотребления в устройствах магнитной памяти [7].

В роли ферромагнетиков чаще всего выступают тонкие пленки переходных металлов Ni, Fe [8,9], Co [10,11], а также химических соединений и сплавов, например, $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSMO) [12,13]. Глубина проникновения электрического поля в металлы очень мала – порядка нескольких атомных слоев (~0.1 нм). Это накладывает ограничение на толщины ферромагнитных слоев и ставит под вопрос перспективы коммерциализации устройств, если таковые будут созданы. В частности, островковый рост металлов на некоторых поверхностях при малых покрытиях приводит к суперпарамагнитным свойствам при комнатной температуре. С другой стороны, тонкопленочные слои металлов широко используются в технологических процессах кремниевой электроники, что позволяет им оставаться актуальными для рассмотрения

[14,15].

Если выбор ферромагнетика более понятен, и по большей части включает в себя сверхтонкие металлические слои, то сегнетоэлектрическая часть предоставляет широкий выбор механизмов и материалов для потенциального создания мультиферроидных структур. Наиболее классические ферроики данного типа – перовскиты, в частности первый сегнетоэлектрик данной группы – титанат бария $BaTiO_3$ (BTO) [8-10]. Температура Кюри (120 С для BTO) хорошо подходит для проведения измерений. Ниже данной температуры происходит смещение атомов из начального центросимметричного положения и возникает искажение кристаллической ячейки, вследствие чего перестают совпадать центры положительных и отрицательных зарядов и возникает спонтанная поляризация. Типичными СЭ являются также $BiFeO_3$ [13] и $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (PZT) [12,16]. Однако такие соединения плохо совместимы с современной кремниевой электроникой и могут приводить к образованию токсичных побочных продуктов в процессе производства.

Альтернативным решением данной проблемы является формирование сегнетоэлектрического слоя на основе легированного оксида гафния - HfO_2. Уже интегрированный в технологические процессы микроэлектроники в качестве подзатворного диэлектрика с высокой диэлектрической проницаемостью [17], он демонстрирует сегнетоэлектрические свойства в неравновесной орторомбической фазе [18]. Данный материал, существующий в слоях толщиной ~10 нм, хорошо себя ведет при масштабировании устройств, а также сохраняет сегнетоэлектрические свойства при комнатной температуре, что уже делает его одним из лучших кандидатов для применения в современных устройствах. Этот относительно новый сегнетоэлектрик может рассматриваться в качестве материала в композитных мультиферроиках сегнетоэлектрик/ферромагнетик. Созданию бислойных структур и исследованию возможного магнитоэлектрического взаимодействия и посвящена представленная работа. Учитывая недавно опубликованную работу, предсказывающую эффект магнитоэлектрического взаимодействия на границе раздела HfO_2/Ni [19], именно это комбинация материалов была выбрана для исследования.

Для достижения этой цели передо мной были поставлены **задачи**:

- разработать методику формирования бислойных структур на основе легированного оксида гафния и сверхтонких слоев ферромагнитных металлов;
- разработать методику создания прототипа устройств на основе СЭ-$HfZrO_4$/ФМ-Ni, с возможностью их использования в экспериментах operando спектроскопии поглощения с использованием синхротронного излучения;

- провести исследования operando спектроскопии (XMCD, MCDAD) по поиску эффекта магниоэлектрического взаимодействия на границе раздела СЭ-$HfZrO_4$/ФМ-Ni.

2. Обзор литературы по теме работы

Первое теоретическое обоснование существования магнитного и электрического упорядочения в единой структуре было предложено Пьером Кюри в начале 20 века [20], однако активный поиск таких материалов начался лишь в 50-х годах с обнаружением структуры с данными свойствами группой А.Ф. Иоффе на примере $(1 - x)Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3 - xPb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$ [2]. Само существование рассматриваемых двух видов упорядочения в одном материале требует соблюдения очень специфических условий. Например, типичный сегнетоэлектрик одновременно является диэлектриком, а типичный ферромагнетик – чаще всего обладает металлическими свойствами. Это приводит к тому, что однофазных мультиферроиков, работающих при комнатных температурах, известно мало, что было обобщено в работе 2000 года с созвучным названием «Why are there so few magnetic ferroelectrics?» [1]

Несмотря на то, что количество и доступность материалов с искомыми свойствами резко выросло в начале нашего века, практического применения они так и не получили в силу значительно сложности синтеза и плохой совместимости компонентов с полупроводниковой технологией на основе кремния. Данную проблему были призваны решить композитные мультиферроики – тонкие слои сегнетоэлектрика (либо пьезоэластика) приведенного в контакт с ферромагнетиком. Такие материалы представляются перспективными для практических применений [21,22] и зачастую способны продемонстрировать большую магнитоэлектрическую связь в сравнении с однофазными альтернативами [23-27]. Подобная связь открывает перспективы для дальнейшего развития электронных устройств [28,29]. В частности, применение в области энергонезависимой памяти и логических схем обусловлено значительно меньшими затратами энергии при переключении намагниченности током, чем при использовании магнитного поля или спин-поляризованного тока для тех же целей [7,30,31].

Если направление применимости материала и его проектирования в виде гетероструктуры было принято большинством исследователей, то выбор материалов до сих пор остается дискуссионным. Так, классические сегнетоэлектрики из класса перовскитов продемонстрировали свою применимость [8,13,16], отличаются высокой механической прочностью и достаточно высокой температурой Кюри. Однако они так же показывают плохую сочетаемость с процессами кремниевой электроники вследствие своей термодинамической нестабильности и малого смещения зоны проводимости по отношению к кремнию [32]. Устройства СЭ памяти на основе перовскитов имеют

низкую плотность записи, связанную с принципиальным ограничением в масштабируемости. Помимо этого, проблемный рост на трехмерных структурах является причиной низкого выхода годных устройств при массовом производстве. Другой проблемой является ухудшение сегнетоэлектрических свойств с уменьшением толщины слоя и высокая чувствительность к стехиометрическим отклонениям [33].

Большую часть перечисленных проблем удается решить благодаря новому материалу в ряду сегнетоэлектриков – легированному оксиду гафния HfO_2. Данный материал давно изучается и даже внедрен в современные технологические промессы электроники благодаря своей большой диэлектрической проницаемости [17]. В процессе поиска фазы HfO_2 с наибольшим коэффициентом k были обнаружены сегнетоэлектрические свойства неравновесной орторомбической фазы, и в 2011 году продемонстрированы первые практические результаты на примере HfO_2 легированного Si [18]. Добавление легирующих примесей, таких как Zr [34,35], Y [36], Al [37], Gd [38,39], Sr [40] и La [41-43] приводит к деформации решетки HfO2 в результате чего, в орторомбической ячейке четыре иона кислорода смещаются, формируя расхождение центров зарядов в ячейке и сегнетоэлектрическую поляризацию, подобно структурам перовскитов [44]. Данное смещение неоднородно по толщине пленки и нарастает в области приближения к границам раздела сред схоже для широкого диапазона толщин слоя [19]. При этом, величина смещения значительно больше соответствующих в классических сегнетоэлектриках типа перовскит, как PbTiO3 [19,45]. Благодаря значительной ширине запрещенной зоны в оксиде гафния, удается минимизировать токи утечки, что благотворно сказывается на масштабируемости [46-48]. Получение слоев данного материала возможно различными методами, в том числе, атомно-слоевое осаждение (АСО) [49], а также импульсное лазерное осаждение (Pulsed Laser Deposition - PLD) [50]. При этом, удается реализовать достаточно высокие значения поляризации при комнатной температуре и на ультратонких слоях [51].

Перспективность материала доказывается большим количеством статей по его изучению, вышедших в последнее десятилетие и предлагающих целый спектр легирующих примесей сегнетоэлектриков на основе HfO_2 и технологий осаждения. Так, на величину поляризации может влиять вид легирующей примеси[34-43], а также ее процентное содержание[49,50]. Хоть исследования в данной сфере еще не исчерпали своего потенциала, лучшим вариантом считается оксид гафния, легированный цирконием – $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ (HZO). Для данного соотношения в последние годы были получены выдающиеся результаты, демонстрирующие не только СЭ свойства при 2,5 нм [51], но и принципиально новые возможности для создания сегнетоэлектрической

памяти. Так предполагается что, достаточно большое коэрцитивное электрическое поле для переключения поляризации и обилие кислородных вакансий, связанное с процессом осаждения, влияет на форму туннельного барьера на границе раздела слоев. На основе данного эффекта туннельного сопротивления возможно создание ячеек энергонезависимой памяти [52]. Это еще раз показывает актуальность исследования сегнетоэлектриков на основе оксида гафния и эффектов на границе раздела сред.

Управление магнитными свойствами ферромагнетика возможно несколькими способами:

1) Обменное взаимодействие:

Данный механизм применим лишь для однофазных мультиферроиков, так как связан с магнитным упорядочиванием электрочувтвительного слоя. При переключении его электрической поляризации происходит и поворот вектора антиферромагнетизма, что, благодаря обменному взаимодействию между слоями, может изменять как направление намагниченности [53].

2) Упругая связь:

В случае, когда сегнетоэлектрик является также и пьезоэлектриком, возможно передать ферромагнетику возникающую упругую деформацию [54]. Вследствие возникающего магнитоупругого взаимодействия, происходит перемагничивание. Такие системы требуют дополнительных мер по стабилизации в процессе деформации и не будут рассматриваются в текущей работе.

3) Зарядовая связь:

При переключении направления поляризации, знак связанного заряда на границе сегнетоэлектрика изменяется. Поле, создаваемое таким зарядом, экранируется свободными зарядами в ферромагнетике, что создает избыток или нехватку спин-поляризованных электронов проводимости и изменяет величину магнитной анизотропии, поворачивая направление намагниченности на 90°. [55]

4) Перестроение химических связей на границе раздела:

Сходный механизм уже кратко упоминался при описании туннельного сопротивления HfO_2 [52]. В более общем случае для сегнетоэлектриков характерно отклонение ионов под действием поля, что приводит к перестроению связей между ионами сегнетоэлектрика и ферромагнетика на границе раздела сред при переключении поляризации.

Применимыми в случае композитного мультиферроика с сегнетоэлектрическим слоем на основе оксида гафния являются последние два механизма, но они также имеют значительные отличия в зависимости от используемого ферромагнетика.

В качестве классического ферромагнетика чаще всего выступает металл. Это может быть, как слой металлического элемента, так и бислои, сплавы металлов или металлы с примесями неферромагнитных соединений [8-13]. Основным недостатком таких материалов служит малая глубина проникновения электрического поля зарядов сегнетоэлектрика – порядка 0.1 нм. Это сопряжено с рядом трудностей, например, магнитный момент ферромагнитного слоя толщиной до 1 нм слишком мал для детектирования стандартными способами, хотя и возможен. Решением служит дополнительное подмагничивание более толстым слоем ферромагнетика, нанесенного сверху [9]. Уже упомянутая склонность к росту в островковом режиме – вопрос оптимизации процессов осаждения, над чем еще предстоит работать. В качестве альтернативы последних лет, решающей данные проблемы, рассматриваются полупроводниковые ферромагнетики - сульфиды редкоземельных металлов, в частности сульфид европия EuS [56]. Он обладает большим магнитным моментом (~7 μ_B на формульную единицу) и почти 100% спиновой поляризацией на уровне Ферми. Это является безусловным плюсом и подобные устройства уже были продемонстрированы [57], однако температура Кюри для данного материала крайне мала, что делает его плохо применимым в производстве устройства [56]. Данный недостаток можно решить с помощью приведения в контакт с более классическим ферромагнетиков в виде металла, повышая таким образом температуру Кюри вплоть до комнатной [58-60], однако это неэффективно с точки зрения создания композитных мультиферроиков.

Несмотря на конкурентоспособные альтернативы в виде полупроводниковых сульфидов редкоземельных металлов, потенциал классических ферромагнетиков еще не исчерпан. Так, в рамках совместного проекта, группой ученых под руководством Евгения Цымбала в статье 2019 года были теоретически предсказаны особые эффекты магнитоэлектрического взаимодействия на границе раздела HfO_2/Ni. Путем моделирования структуры на основе HfO_2/Ni и ее границ раздела предсказывает не только стабильную сегнетоэлектрическую поляризацию в оксиде гафния даже при очень тонких толщинах пленки, но и значительные изменения межфазных магнитных моментов на границе раздела при переключении электрической поляризации. Этот магнитоэлектрический эффект возникает из-за более сильного (слабого) взаимодействия Ni-O и более высокого (низкого) истощения неосновных спиновых подзон, когда направление поляризации направлено от (к)

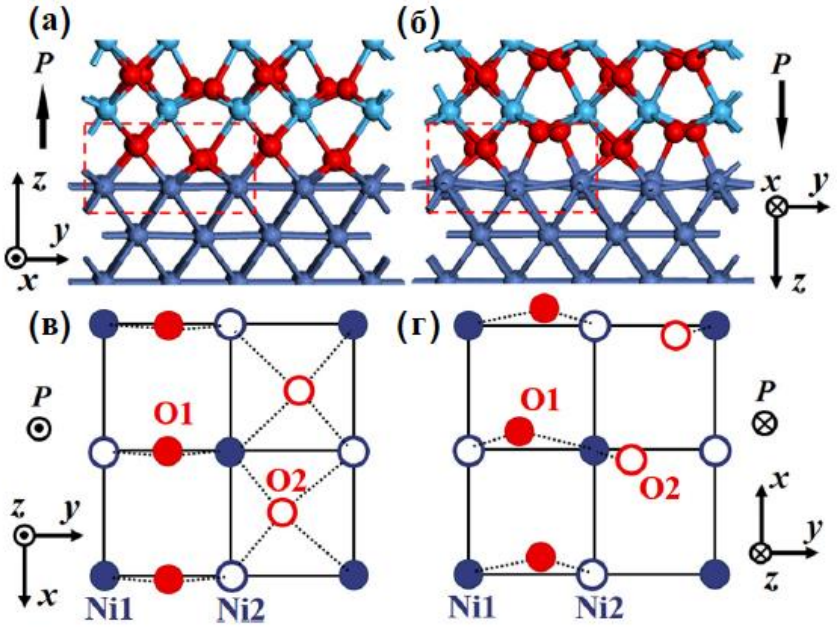

Рис. 2.1. а,б: *Вид сбоку на атомную структуру границы раздела HfO2/Ni при направлении поляризации от (а) и к (б) слою Ni.* ***в,г:*** *вид сверху тех же структур сверху, на котором показано лишь 2 атомных слоя областей, выделенных выше красной пунктирной рамкой. Красным показаны атомы кислорода O, голубым - гафния Hf, синим – никеля Ni.*

ферромагнитного(му) слоя Ni [19]. При этом, укорачивание (удлинение) связей атомов Ni с атомами O при смещении атомов кислорода в решетке приводит к существенному изменению магнитных моментов межфазных атомов не только кислорода O (O_{HfO2}), но и никеля Ni (Рис.2.1 и Рис.2.2).

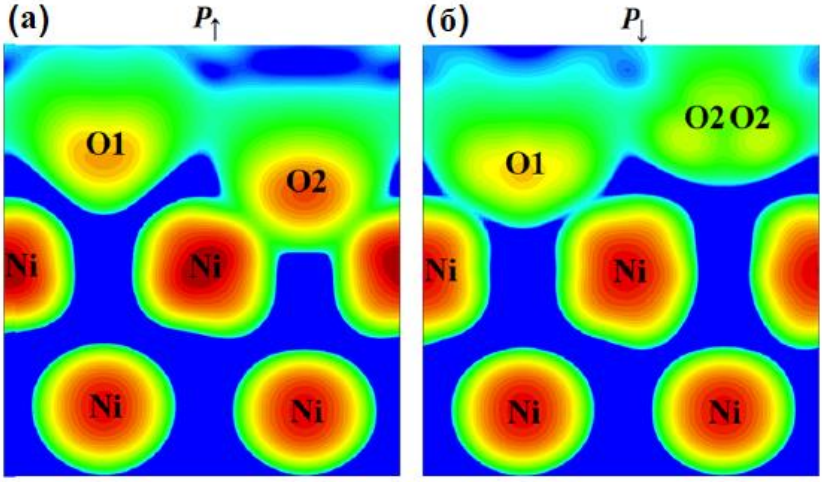

Рис. 2. 2. *Спиновые плотности, определяемые как разность между основным и неосновным плотностями спиновых зарядов, на структурах с P ↑ (a) и P ↓ (b) соответственно. Спиновые плотности показаны в плоскости y-z путем усреднения спиновых плотностей вдоль направления x для удобства демонстрации.*

Данный механизм сегнетоэлектрически индуцированного магнитоэлектрического эффекта (пункт 3 перечня межфазного взаимодействия) является общим для взаимодействия HfO_2 и ферромагнитного металла, что также позволяет ожидать схожих результатов для границ раздела оксида гафния и других материалов указанной группы. Учитывая некоторые подтверждения данных предсказаний на примере ферромагнитного кобальта Co [11], можно ожидать подтверждений и для Ni. Данные результаты показывают многообещающие перспективы композитных мультиферроиков на основе HfO_2/Ni.

С точки зрения исследования свойств полученных образцов и сбора доказательной базы о фактической их работе наиболее информативными являются несколько методов. Так, для демонстрации эффектов магнитоэлектрического взаимодействия в композитных мультиферроиках наиболее актуален метод магнитного дихроизма спектров рентгеновского поглощения в циркулярно-поляризованном излучении (англ. x-ray magnetic circular dichroism, XMCD) [61] и метод магнитного дихроизма в угловом распределении (англ, magnetic circular dichroism in the angular distribution, MCDAD). Данные собираются непосредственно в процессе работы устройства с элементным разрешением, что позволяет напрямую продемонстрировать изменение магнитных свойств ферромагнитного слоя в зависимости от направления поляризации прототипа устройства. Подобные условия реализованы благодаря использованию синхротронного излучения (ESRF, Франция; Elettra, Италия, PETRA III, DESY, Германия и др.) и невозможности проводить измерения достаточно часто.

Таким образом, данная работа опирается на многие ключевые достижения в области развития мульферроидных структур и призвана получить рабочий образец, совмещающий в себе самые перспективные материалы. Это также позволит продвинуться в проверке заявленные эффектов на границе раздела сред слоев HfO2/Ni, впервые получив подтверждение/опровержение теории для данных материалов.

3. Методики создания и исследования образцов на основе Ni/HZO

3.1. Магнетронное распыление

Первый слой структуры металл/сегнетоэлектрик/ферромагнетик образцов осаждался методом магнетронного распыления. Метод состоит в нанесении тонких пленок на подложку путем ионной бомбардировки мишени в плазме магнетронного разряда. Процесс распыления металлов происходит в среде инертного газа (в нашем случае аргона), который после напуска в вакуумную камеру ионизируется постоянным электрическим полем, затем в среде зажигается разряд. Полученные ионы разгоняются и направляются в сторону мишени магнитным полем, направленным перпендикулярно электрическому, после чего и происходит ее распыление. В нашем случае, на предварительно очищенную в растворе RCA-1 (деионизованная вода: NH4OH : пергидроль = 5 : 1 : 1) подложку нелегированного кремния, выращенную в направлении (100), данным методом осаждалось 40 нм вольфрама.

3.2. Атомно-слоевое осаждение

Следующий в структуре слой HZO формировался методом атомно-слоевого осаждения (АСО). Метод АСО состоит в послойном нанесении на поверхность подложки тонкой пленки благодаря самонасыщаемой реакции т.н. прекурсора с молекулами на поверхности подложки. При чередовании реакционных циклов разных прекурсоров и реализуется послойный рост. Традиционное АСО состоит из следующих этапов:

- Подача необходимого реагента в реактор, что обеспечивает самонасыщаемую реакцию с поверхностью подложки
- Подготовка к следующему реакционному циклу посредством откачки или продувки камеры инертным газом.

Для осаждения Hf0.5Zr0.5O2 используются прекурсоры TEMAH (цикл роста Hf) и TEMAZ (цикл роста Zr) а также водяной пар (цикл O) при температуре 240 °C с продувкой азотом между циклами. Толщина выращенных пленок составляла во всех экспериментах 10 нм.

3.3. *Импульсное лазерное осаждение*

Слои ферромагнитных металлов были сформированы методом импульсного лазерного осаждения (ИЛО, англ. Pulsed-laser deposition PLD). Данный метод заключается в конденсации на подготовленную подложку частиц плазмы, полученных при испарении материала твердотельной мишени с помощью сфокусированного мощного лазерного излучения (P ~ 5·108). Упрощенная схема данного метода представлена на Рис. 3.3.1.

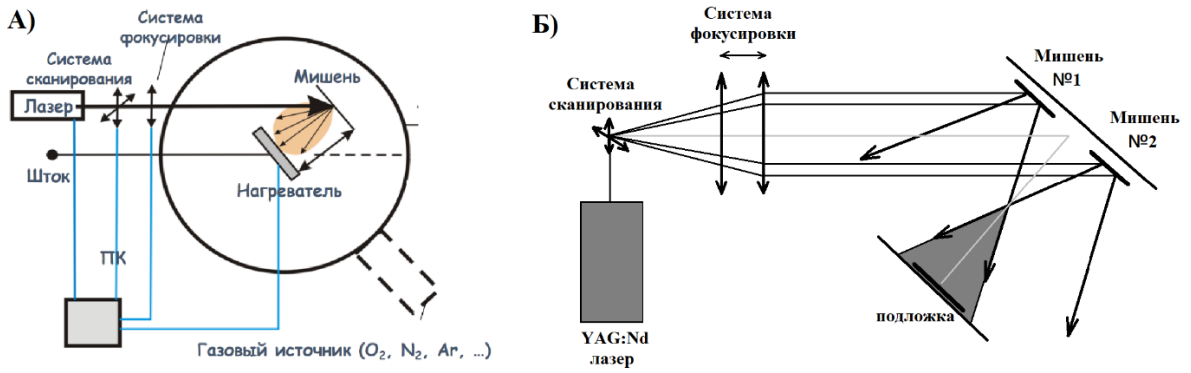

Рис. 3.3.1. А) Упрощенная схема метода импульсного лазерного осаждения и Б) упрощенная схема осаждения многослойных структур и сплавных слоев

В установку интегрирован Nd:YAG лазер с базовой длиной волны генерации λ = 1,064 мкм и возможностью генерации 2, 3 и 4-й гармоник для осаждения различных материалов, работающий в режиме модуляции добротности. Генерируемое излучение проходит систему фокусировки, в результате чего попадает мишень в рабочей области через окно вакуумной камеры. Время жизни возбужденных таким образом электронов очень мало (~10-12 с), благодаря чему вся энергия очень быстро передается материалу вблизи поверхности мишени посредством фононов, испаряя его. Механизм поглощения излучения отличается для различных типов материалов. Так, если для металлов в процессе принимают участие в основном электроны проводимости, то в полупроводниках и диэлектриках данным механизм играет роль только при достаточном нагреве материала. Основу поглощения в неметаллических материалах составляют межзонные переходы. От состава и морфологии мишени зависит так же минимальная достаточная для начала испарения плотность мощности лазерного излучения qпор. Учитывая длину волны и длительность лазерного излучения, данный параметр можно оценить по следующей формуле:

$$q_{\text{пор}} = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\frac{T_{\text{пл}}k}{A\sqrt{\alpha\tau}}$$

где k – коэффициент теплопроводности, Тпл – температура плавления, A–

поглощающая способность материала мишени, учитывающая коэффициенты отражения и пропускания, , $\alpha = \frac{k}{\rho c}$ – коэффициент температуропроводности, τ – длительность импульса (обычно порядка 10^{-8} с). Оценки пороговой плотности мощности лазерного излучения для некоторых металлов, а также экспериментальные данные [62] дают величины q ~ 10^7 $Вт/см^2$, а образование плазмы становится возможным со значений q ~ 10^8-10^9 $Вт/см^2$.

Еще одним аспектом, который учитывается в установках ИЛО – способность плазмы поглощать и рассеивать излучение. Данный эффект является ключевым при подборе режима работы лазера, т.к. при периодическом поглощении излучения непрозрачным ядром плазменного факела может приводить к значительным неоднородностям осаждения. Так, при q ~ 109$Вт/см^2$непрозрачная зона плазменного факела формируется и начинает расширяться только после окончания лазерного импульса. При частоте импульсов равной 10 Гц, в интервале между импульсами концентрация частиц в непрозрачном ядре успевает уменьшиться в 10^{12}раз, что позволяет полностью передавать мишени энергию каждого импульса. Высокая однородность напыления в таком процессе позволяет осаждать тонкие пленки высокого качества без капель и загрязнений. При должном уровне оптимизации процесса под конкретный материал, ИЛО демонстрирует даже возможности получения эпитаксиальных пленок.

На траектории разлета плазменного факела устанавливается подложка, на поверхности которой происходит конденсация и рост пленки.

Осаждение пленок Ni, Co, Au в формировании верхнего электрода проводилось при комнатной температуре (из-за необходимости последующей взрывной литографии, т.е. с резистом на подложке) на 1-й гармонике лазера (λ = 1064 нм). Причем осаждение всех трех материалов проводилось в одном вакуумном цикле, в результате чего удалось избежать окисления ферромагнитных слоев.

3.4. Электронно-лучевое испарение

Слои изоляции (SiO_2) и металлизации (Al) на образцах формировались методом электронно-лучевого испарения. Метод заключается в облучении материала, находящегося в тугоплавком тигле, пучками электронов, вследствие чего материал нагревается, плавится и затем испаряется. Пары материала конденсируются на подложке и формируется пленка. Метод позволяет наиболее быстро и эффективно сформировать пленку, и потому был избран для напыления слоев наибольшей толщины – как SiO2, так и Al имели толщину 300 нм.

3.5. Оптическая литография

На этапах формирования каждого слоя для создания элементов на чипе применялась оптическая литография, причем методом взрывной литографии (*англ.* lift-off). Метод состоит из нескольких этапов:

1. Нанесение на поверхность образца т.н. резиста (специального фоточувствительного органического материала) при помощи центрифуги (на частоте 5000 об/мин в течение 1 мин) с последующей сушкой в течение 2 мин при температуре 100 °C;
2. Облучение области, на месте которой планируется создание необходимого элемента, ультрафиолетовым излучением (т.н. экспонирование). При этом в резисте происходит реакция, из-за которой облученная область становится растворимой в специальном растворителе;
3. Проявка резиста, т.е. воздействие растворителя (для использованного резиста ФП-9120-2 растворителем является раствор KOH в деионизованной воде с массовой концентрацией 0,8%) на экспонированный резист с целью формирования в нем «окон» для последующего осаждения пленки;
4. Чистка образца в кислородной плазме для удаления остатков резиста в «окнах» (опционально);
5. Осаждение пленки одним из вышеперечисленных методов;
6. Этап «lift-off» или взрыва, на котором образец опускается в универсальный растворитель (в нашем случае н-метилпирролидон) и слой резиста вместе с лишними частями напыленной пленки удаляется с поверхности. Таким образом, при условии достаточной адгезии материала пленки к поверхности в «окнах», и формируется необходимый элемент на чипе.

Готовый экспериментальный образец представляет из себя чип размером 10 × 10 мм^2, на котором расположены 8 вертикальных конденсаторных устройств в виде квадратов 200 × 200 мкм^2, изолированных 300 нм слоем SiO_2 с подводящими дорожками, которые соединяют рамки вокруг устройств с площадками для расклейки контактных проводов (дорожки, рамки и площадки – из Al).

Итоговая схема экспериментальных образцов и изображение структур с упрощенной схемой эксперимента представлены на Рис. 3.5.1 и Рис. 3.5.2.

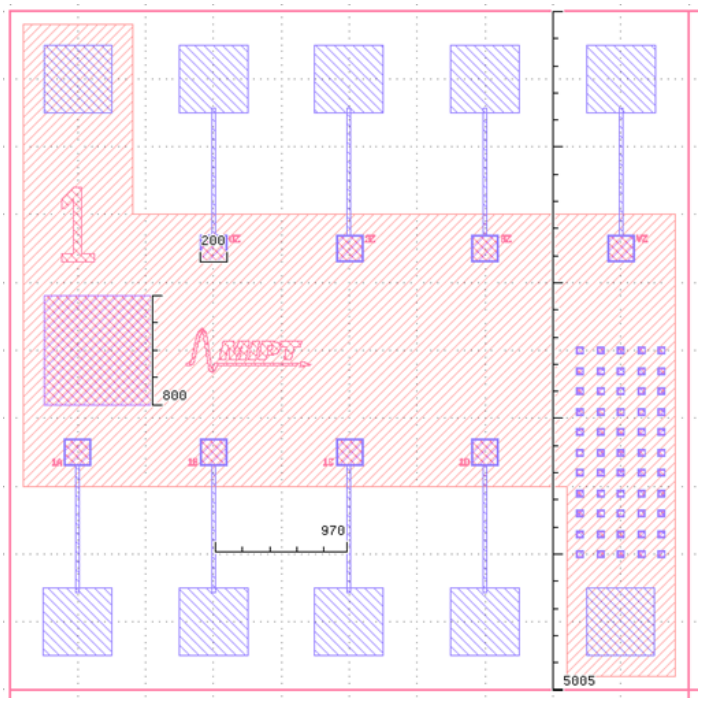

Рис. 3.5.1. Схема чипа с образцами конденсаторных устройств (вид сверху)

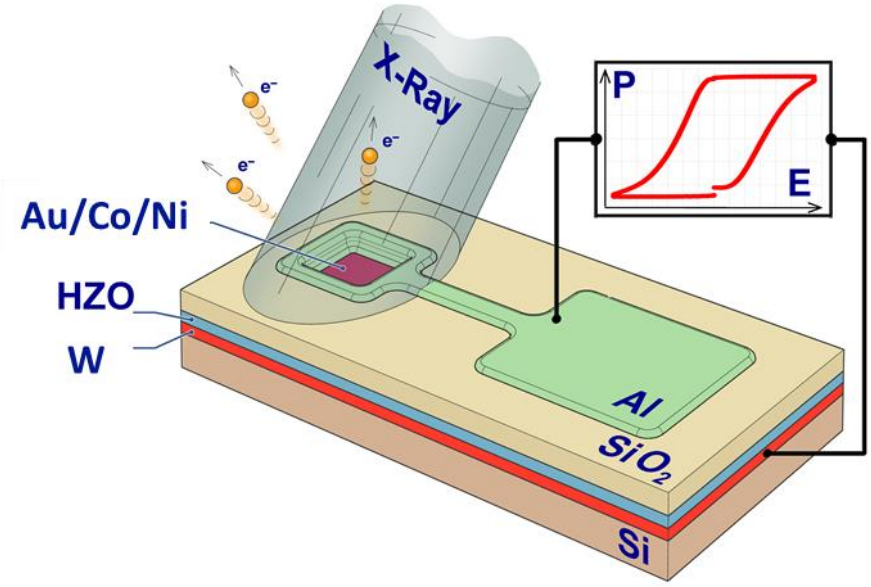

Рис. 3.5.2. Схема operando эксперимента по исследованию эффекта магнитоэлектрического взаимодействия методом XMCD и MCDAD.

3.6. *Спектроскопия резерфордовского обратного рассеяния*

Метод спектроскопии резерфордовского обратного рассеяния (РОЗ, англ. Rutherford backscattering spectroscopy) основан на облучении исследуемого материала пучком высокоэнергетических ионов He+ (~ 1-3 МэВ) и исследовании энергетического спектра обратно рассеянных на образце частиц. Данный метод традиционно используется для анализа состава исследуемого образца и определения толщин пленок. В данной работе применялся при определении толщин функциональных слоев калибровочных образцов.

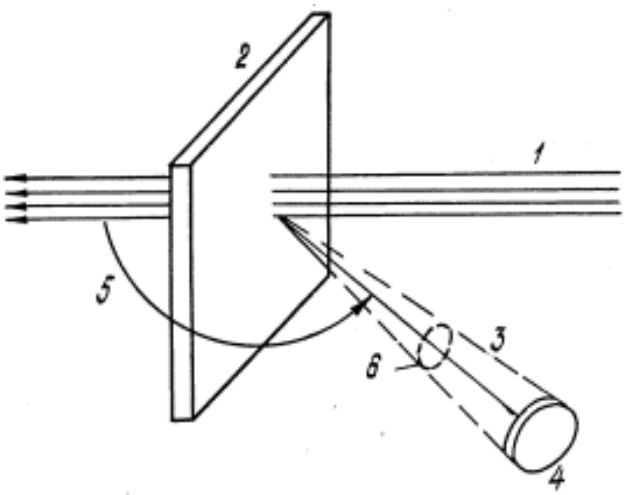

Рис. 3.6.1. Упрощенная схема эксперимента резерфордовского обратного рассеяния

Пучок ускоренных заряженных частиц (1) массой M1, порядковым номером в периодической таблице химических элементов Д. И. Менделеева Z1 и энергией E0 падает на поверхность находящегося в вакууме объекта исследования (2), состоящего из элементов с массой и порядковым номер которых M2 и Z2. Часть ионов в пучке рассеивается на атомах мишени на большие углы θ (5), что приводит к их выходу из мишени. Регистрируется количество ионов, покинувших мишень в пределах телесного угла dΩ (6), определяемого входным отверстием детектора (4), а также их энергия.

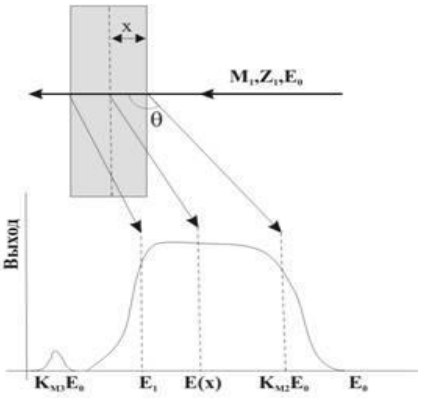

Рис. 3.6.2. Формирование спектра резерфордовского обратного рассеяния

Формируемый спектр РОР представляет собой зависимость количества обратно рассеянных ионов от их энергии (Рис. 3.6.2). Чем выше масса рассеивающего атома мишени и чем ближе к поверхности образца он находится, тем более высокоэнергетичной области спектра будут соответствовать рассеянные на этом атоме ионы.

Энергия рассеянного иона KM2E0 определяется начальной энергией E0 и кинематическим фактором рассеяния KM2, который зависит от соотношения масс M1 и M2 и от угла рассеяния θ согласно формуле:

$$K_{M_2} = \left(\frac{\sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^2 \times (\sin\theta)^2} + \left(\frac{M_1}{M_2}\right)\cos\theta}{1 + \frac{M_1}{M_2}} \right)^2$$

Классическая формула Резерфорда для дифференциального сечения рассеяния на кулоновском потенциале в лабораторной системе координат хорошо описывает обратное рассеяние анализирующих ионов на покоящихся атомах мишени:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E(\sin\theta)^2} \right)^2 \times \frac{\left(\cos\theta + \sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^2 \times (\sin\theta)^2} \right)^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^2 \times (\sin\theta)^2}}$$

где e – заряд электрона, E – энергия налетающей частицы. Как видно из формулы, сечение рассеяния зависит только от полярного угла рассеяния и не зависит от азимутального угла. Однако выход рассеянных ионов из твердотельной мишени имеет более сложную угловую зависимость, в которой необходимо учитывать не только угол рассеяния, но и ориентацию поверхности образца относительно падающего пучка.

Несомненным плюсом является то, что определение стехиометрического состава пленок не требует наличия эталонных образцов, так как сечение определяется зарядом ядра-иона и ядра-мишени и хорошо известны для различных элементов.

3.7. Электрофизические измерения

Описание сегнетоэлектрических свойств структур как предварительно (с использованием зондовой станции), так и при спектроскопических экспериментах (подводя провода прямо к контактным площадкам на чипе) проводилось по методу PUND (*англ.* **p**ositive-**u**p-**n**egative-**d**own) [63]. Метод заключается в последовательной подаче на один из электродов импульсов напряжения различной полярности и измерения сила тока, протекающего через другой электрод (см. Рис. 3.8.1). Последовательность импульсов следующая: первым идет отрицательный импульс, заведомо разворачивающий поляризацию в определенное положение. Затем следуют 2 положительных (**p**ositive-**u**p) и 2 отрицательных импульса (**n**egative-**d**own). Первый импульс в каждой из пар переполяризует структуру, соответственно измеряемый ток в этих случаях будет содержать, кроме непосредственно тока переполяризации, еще токи индуцированных поляризационных зарядов и утечек. Вторые же импульсы создадут в структуре только токи индуцированных поляризационных зарядов и утечек. Проинтегрировав токи по времени, получим величины протекших зарядов P, U, N и D. Таким образом, вычитая U из P и D из N получаем поляризационный заряд в каждом из случаев, а поделив и их разность (P – U) – (N – D) на площадь контакта получаем двойную остаточную поляризацию $2P_r$ или размах сегнетоэлектрической петли гистерезиса при нулевом поле.

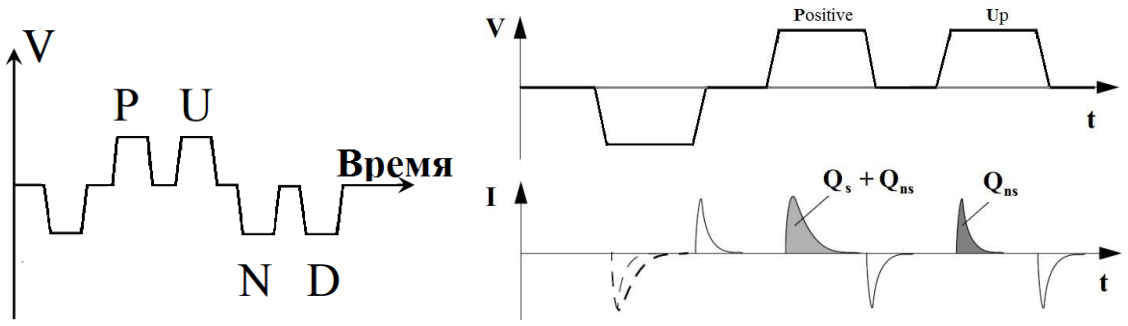

Рис. 3.8.1. Схема следования импульсов PUND (слева); иллюстрация измерения сегнетоэлектрического отклика (справа) [64]

3.8. *Рентгеновская абсорбционная спектроскопия*

Одним из основных экспериментальных методов в данной работе является метод рентгеновской абсорбционной спектроскопии (англ. x-ray absorption spectroscopy, XAS) [65]. В основе метода лежит явление поглощения рентгеновского излучения электронами на остовных уровнях с переходом их на более высоко лежащие по энергии уровни вплоть до уровня Ферми. Важным понятием здесь является «край полосы поглощения» – пороговая энергия фотона, при превышении которой электрон выбивается с соответствующего уровня. Помимо обыкновенного элементного анализа образцов абсорбционные спектры могут давать дополнительную информацию при рассмотрении их тонкой структуры, как в области, близкой к краю полосы поглощения (англ. x-ray absorption near-edge structure, XANES), так и далеко за краем (англ. extended x-ray absorption fine structure, EXAFS).

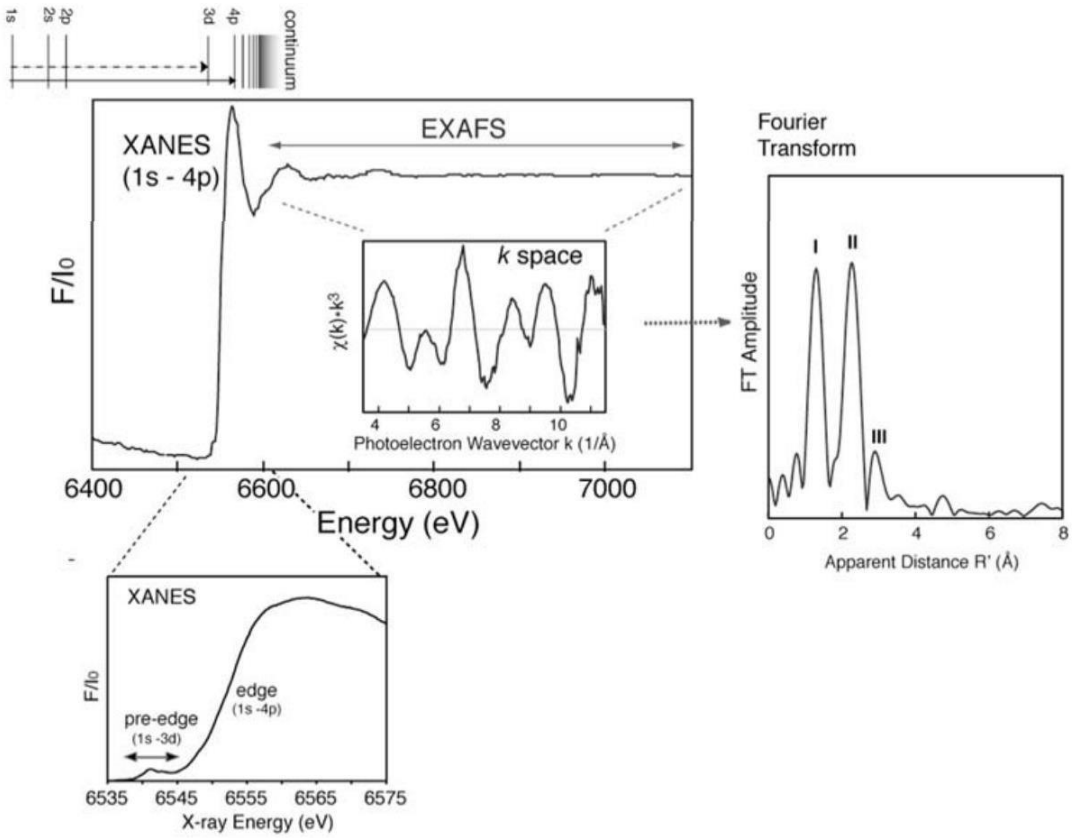

Рис. 3.9.1. Спектры XANES и EXAFS Mn на краю поглощения K [39]

Очень полезным расширением метода является метод магнитного дихроизма в циркулярной поляризации рентгеновского излучения (*англ.* x-ray magnetic circular dichroism, XMCD). В данном случае принято определение дихроизма, как различие в спектрах оптического поглощения вещества при изменении поляризации света. Соответственно, метод XMCD, как видно из определения, состоит в различии

спектроврентгеновского поглощения для различного направления круговой поляризации при наличии на атомах магнитного момента (Рис. 3.9.2). В основе метода лежит следующее явление: если среда обладает намагниченностью (спонтанной или в магнитном поле), то на уровне Ферми будет присутствовать некоторая спиновая поляризация, т.е. разная плотность состояний для разных проекций спина электронов. Соответственно, вероятность перехода электронов с разной проекцией спина на спин-поляризованные уровни будет отличаться. Точно также разной будет вероятность поглощения фотонов с круговой поляризацией электронами с разной проекцией спина в силу наличия у таких фотонов углового момента. Не вдаваясь в теоретические подробности, скажем, что, вычитая спектры при противоположных направлениях круговой поляризации рентгена, получим сигнал, пропорциональный проекции магнитного момента соответствующей электронной оболочки атома на направление падения излучения.

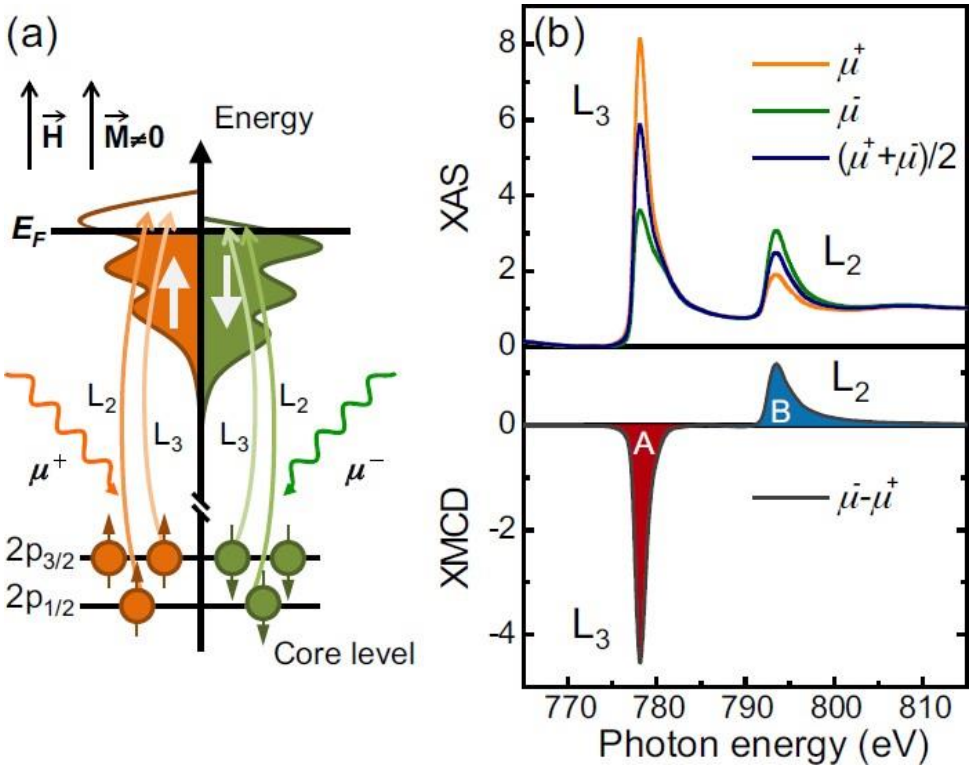

Рис. 3.9.2. (a) Схема электронных переходов при XMCD; (b) спектры XAS на краю Co $L_{2,3}$ для правой (μ^+) и левой (μ^-) круговой поляризации вместе с усредненным и разностным (XMCD) спектрами [34]

Поскольку съемка XAS и XMCD спектров требует прецизионного контроля рентгеновского пучка, измерения могут проводиться только при помощи синхротронов. В данной работе измерения проводились на станции APE синхротрона Elettra (Триест, Италия).

3.9. *Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия*

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) является очень мощным инструментом, используемым для химического анализа тонкопленочных образцов. В основе метода лежит явление фотоэлектронного эффекта, т.е. выбивания электронов из вещества при поглощении квантов электромагнитного излучения. Явление описывается уравнением Эйнштейна, выведенном в 1905 году:

$h\nu = E_{\text{В}} + E_{\text{К}} + \varphi$,

где $h\nu$ – энергия падающего фотона, E_B – энергия связи электрона, E_K – кинетическая энергия выбитого электрона, φ – работа выхода для материала детектора электронов.

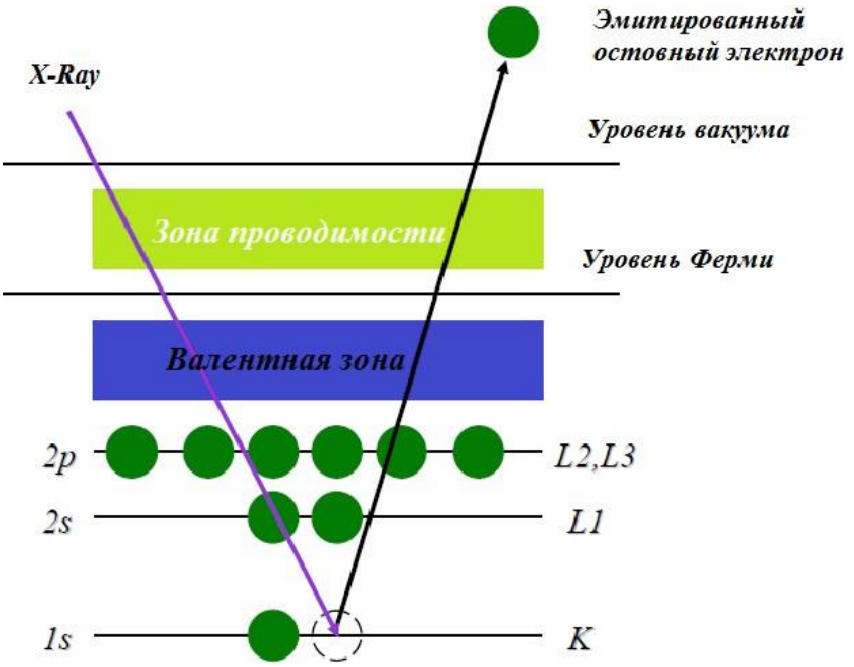

Рис. 3.10.1. Иллюстрация процесса фотоэффекта

Находя из массива данных о кинетической энергии электронов энергию связи можно производить химический анализ веществ. Энергия связи является уникальным свойством атомов, однако на фотоэлектронные спектры влияет химическое окружение атомов и наличие электрических полей или намагниченности материала, позволяя проводить более глубокий анализ образцов.

Глубина сканирования РФЭС определяется длиной свободного пробега электронов в твердых телах и составляет порядка нескольких нм. Соответственно, в лабораторных установках не может идти речи об анализе глубоких слоев многослойных структур. Для этого было разработано очень важное расширение метода, использующее высокоэнергетичные рентгеновские фотоны, генерируемые на синхротронах и

получившее название высокоэнергетичной рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (ВЭРФЭС, *англ.* hard x-ray photoelectron spectroscopy, HAXPES). Данный метод позволяет проводить исследования захороненных слоев, что особенно полезно для *operando* спектроскопии, т.е. спектроскопического анализа в процессе работы устройств.

Еще одной крайне полезной модификацией метода является метод генерации стоячих волн в структуре (*англ.* standing wave, SW). Рентгеновское излучение в данном случае запускается под очень малым скользящим углом (порядка 1°) и требует наличия в исследуемой структуре достаточно толстого слоя какого-либо тяжелого элемента, который служит рентгеновским зеркалом. В итоге, благодаря интерференции падающего и отраженного от тяжелого слоя излучения, в структуре генерируется стоячая волна с несколькими узлами и пучностями на нанометровом масштабе. Таким образом, меняя угол падения, можно регулировать положение пучностей излучения, из области которых преимущественно и выбиваются фотоэлектроны, т.е. фактически проводить неинвазивный чувствительный по глубине анализ.

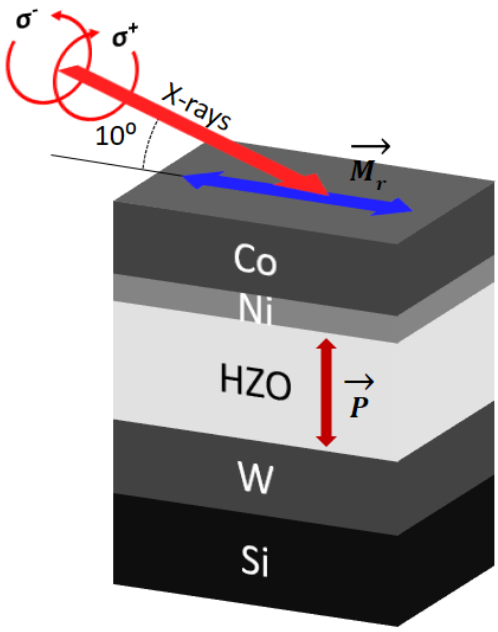

Рис. 4.1.1 Схематическое изображение эксперимента по измерению методом MCDAD на заявленной структуре.

Расширением описанного метода, аналогичным XMCD, является магнитный круговой дихроизм в угловом распределении (англ. magnetic circular dichroism in the angular distribution MCDAD). Суть явления состоит в следующем: при разной намагниченности структуры, при разной поляризации зондирующего излучения фотоэлектронные спектры отличаются. Данный сигнал так же получается вычитанием спектров, полученных право- и лево-поляризованным светом и несет в себе информацию об изменении магнитных свойств материала. Причиной возникновения эффекта является энергетическое расщепление спин-орбитального дублета p1/2 и p3/2 на подуровни с различными магнитными квантовыми числами, индуцированное взаимодействием остовного уровня с магнитно-поляризованной валентной зоной. Данный метод при изучении отклика от структуры при всех возможных конфигурациях переключения на образце позволяет сделать однозначный вывод об обратимости и взаимосвязи процессов сегнетоэлектрического и ферромагнитного переключения поляризации.

Исходя из описанных условий экспериментов, к используемому для HAXPES и SW-HAXPES рентгеновскому излучению предъявляются жесткие требования, а именно высокая энергия фотонов и высокая интенсивность. Более того, для исследования реалистичных прототипов устройств необходимы и очень малые размеры рентгеновского пучка. Таким образом, данные эксперименты можно проводить только с использованием синхротронного излучения. Все HAXPES эксперименты в данной работе были проведены на станции P22 синхротрона PETRA III, DESY (Гамбург, Германия).

.

3.10. Просвечивающая электронная микроскопия

Для получения изображений сечения образцов устройств с целью качественного структурного анализа в данной работе была использована просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ).

В электронном микроскопе при помощи некоторого эмиссионного катода (как правило, термоэмиссионного, но встречаются и автоэмиссионные (холодные) катоды) создается поток электронов, который при помощи системы магнитных линз формируется в пучок. Далее, в зависимости от избранного режима, конфигурация падающего на образец пучка электронов соответствующим образом изменяется для получения изображений или дифракционной картины. В нашем случае использовался только режим изображения, который опирается на различную степень поглощения электронов веществами. В зависимости от разрешения, таким образом можно получать изображения образцов вплоть до кристаллической структуры и помимо качественного визуального анализа и измерения линейных размеров элементов также получать количественную информацию о кристаллической решетке материалов образца даже без привлечения дифракционных методов.

3.11. Магнитооптический эффект Керра

Изменение поляризации линейно поляризованного света при отражении от намагниченного материала называется магнитооптическим эффектом Керра (англ. Magneto-Optic Kerr Effect MOKE). При таком взаимодействии свет становится эллиптически поляризованным, а главная ось поляризации демонстрирует вращение пропорциональное определенной (зависящей от геометрии эксперимента) составляющей намагниченности пленки. Так, различают три вида данного эффекта: полярный, меридиональный и экваториальный (Рис. 3.11.1). Они характеризуются разной взаимной ориентацией векторов намагниченности, нормали к поверхности отражения и направления распространения волны и различающиеся по своему воздействию на излучение. Таким образом, при измерении параметров отраженного пучка, исходя из формы петли гистерезиса, можно исследовать намагниченность образцов, направление легкого намагничивания, а также статистические и динамические процессы перемагничивания. Кроме того, возможность сфокусировать пятно лазерного излучения до микронных диаметров позволяет повысить чувствительность метода и обнаруживать сигнал даже от очень тонких слоев материала. Это делает метод подходящим для изучения магнитной структуры тонких пленок, интерфейсов и наноструктур.

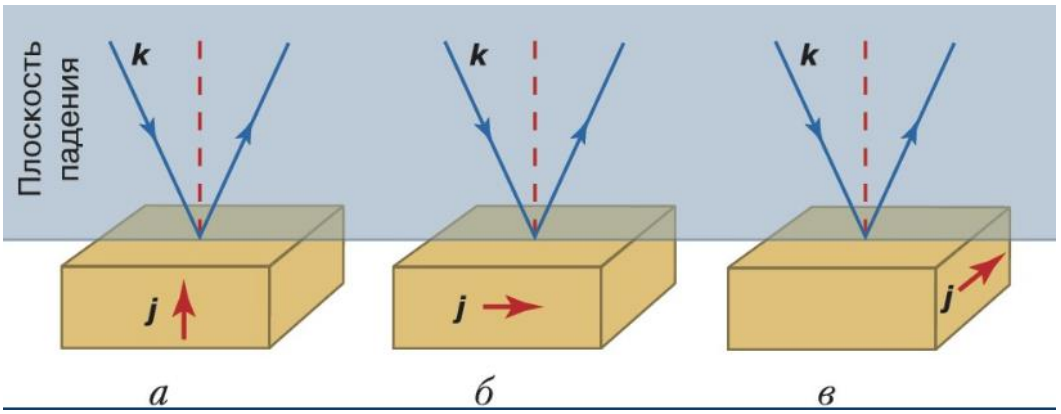

Рис. 3.11.1. Схематическая иллюстрация полярного(а), меридианального (б) и экваториального(в) магнитооптического эффекта Керра.

В ферромагнетиках описанные эффекты возникают вследствие влияния магнитного поля на спин-орбитальное взаимодействие. Т.к. в общем случае спин-орбитальное взаимодействие в несколько раз больше Зеемановского расщепления, то основное воздействие на орбитальное движение окажет магнитное взаимодействие ориентированных спинов [66].

4. Экспериментальная часть

4.1. Изготовление структур устройства для последующих исследований

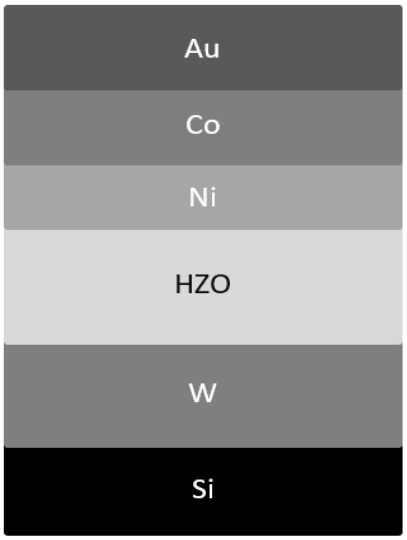

Рис. 4.1.1 Схематическое изображение гетероструктуры W/HZO/Ni/Co/Au

Для проведения измерений необходимо было изготовить конденсаторную структуру на основе HfO_2/Ni (рис. 4.1.1). На толщины слоев накладывается множество ограничений, в следствие чего они должны быть тщательно выверены и контролируемы в процессе изготовления образца.

Так, глубина проникновения электрического поля в металлический ферромагнетик очень мала (~0.1 нм), что накладывает ограничения на толщину слоя никеля Ni (~1 нм). При таких толщинах, пленка растет в островковом режиме, что затрудняет формирование структуры, кроме того суммарный магнитный момент очень мал и плохо детектируется. В связи с этим, Ni решено было накрыть слоем другого ферромагнитного металла – кобальта Co, который бы подмагничивал и связывал Ni, позволяя провести измерения. При этом, отклики от Co и Ni в спектрах XMCD и MCDAD однозначно различимы (поскольку у них разные энергии 2p-уровня), что позволяет сверхтонкий слой Ni на границе раздела для более тонкого детектирования возможного магнитоэлектрического эффекта. Вместе с тем, толщина слоя Co должна быть достаточно большой, чтобы материал не окислился полностью (для этого его дополнительно накрывали тонким слоем золота Au), с другой стороны толщины верхнего электрода адаптировались под синхротронные измерения энергией рентгеновских квантов до 1 кэВ. Длина свободного пробега фотоэлектронов при этом весьма мала – ~ 5 нм, что ограничивает суммарную толщину всех слоев верхнего электрода этой величиной.

Для контроля соблюдения всех перечисленных требований и калибровки скоростей осаждения были произведены калибровочные образцы. На очищенную в растворе RCA-1 подложку нелегированного Si(100) методом магнетронного осаждения был нанесен слой вольфрама W, в качестве нижнего электрода. Методом атомно-слоевого осаждения получены сплавные слои $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ толщиной 10 нм. Затем, методом импульсного лазерного осаждения в одном вакуумном цикле были нанесены слои Ni, Co и Au для формирования верхнего электрода. Контроль толщин осуществлялся при

помощи последующих измерений методом спектроскопии резерфордовского обратного рассеяния (Rutherford Backscattering Spectroscopy, RBS). На рисунке Рис. 4.1.2 представлен спектр RBS с результатом его симуляции в программе SIMNRA. Измеренные таким образом толщины слове приведены в Таблице. 4.1.3.

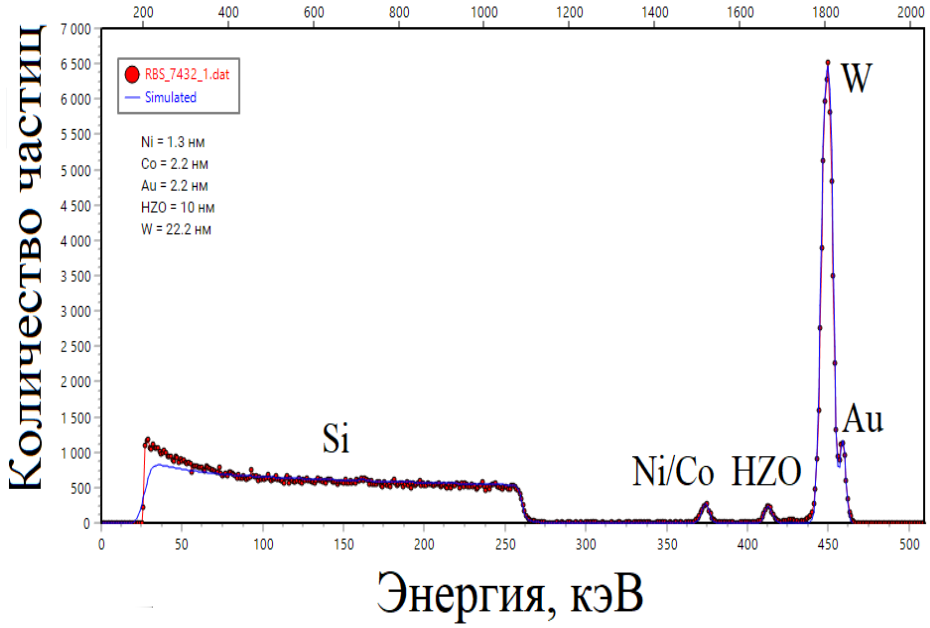

Рис. 4.1.2. Спектр резерфордовского обратного рассеяния калибровочного образца W/HZO/Ni/Co/Au.

Слой	W	HZO	Ni	Co	Au
Толщина, нм	22,2	10,0	1,3	2,2	2,2

Таблица 4.1.3. Результатов измерения толщин слоев калибровочного образца W/HZO/Ni/Co/Au методом резерфордовского обратного рассеяния

На основе полученных данных, была сформирована технология создания итоговых образцов с архитектурой, приспособленной для синхротронных измерений, выполненной методом оптической литографии (Рис. 3.5.1). В результате, были изготовлены следующие образцы (Таблица 4.1.4):

Таблица 4.1.4. Характеристики образцов, подготовленных для измерений.

Толщины прочих слоев: W = 40 нм; HZO = 10 нм; Au = 3 нм

#	Структура	Толщина Ni+Co	Параметры БТО
7464_1	Si/W/HZO/Ni/Co/Au+SiO_2+Al	~5 нм	T=400 °C, with TE
7464_2			
7465_3	Si/W/HZO/Ni/Co/Au+SiO_2+Al	~5 нм	T=500 °C, CF
7466_1	Si/W/HZO/Ni/Co/Au+SiO_2+Al	~3 нм	T=400 °C, with TE
7466_2			

4.2. Предварительные результаты измерения поляризации

Для предварительного описания и проверки работоспособности образцов перед отправкой на синхротрон проводились электрофизические измерения по методу PUND для оценки величин поляризации HZO. На рисунке 4.2.1. представлены типичные сегнетоэлектрические гистерезисные петли P(V).

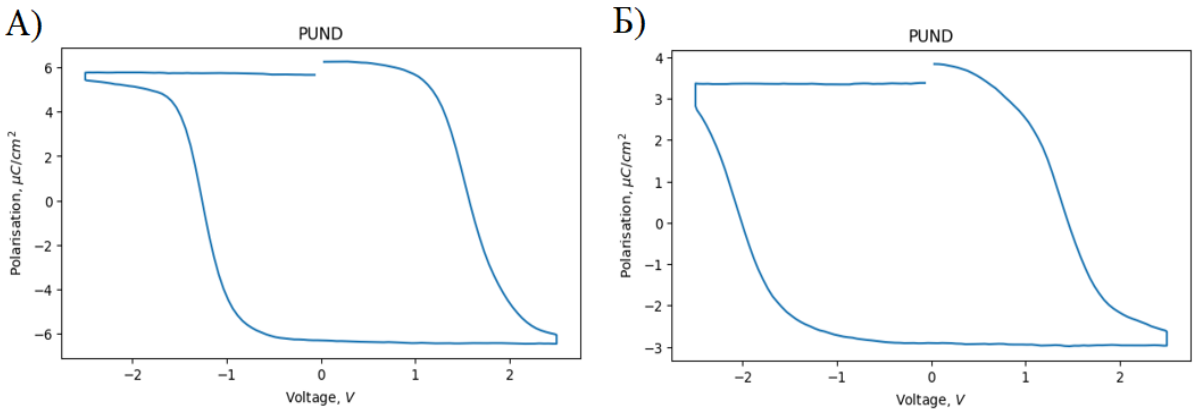

Рис. 4.1.2. Сегнетоэлектрические петли гистерезиса итогового образца №7464 при (А) комнатной и (Б) пониженной температуре.

Для данного образца была получена весьма невысокая поляризация (2P=12 мкКл/см^2 при комнатной T и 2P=7 мкКл/см^2 при T~100 K), однако было решено, что этого достаточно для проведения дальнейших экспериментов.

4.3. Предварительные измерение магнитооптического эффекта Керра

Исследования магнитных свойств ферромангнитного слоя были проведены методом магнитооптического эффекта Керра - MOKE. Образцы показали наличие намагниченности (характерные коэрцитивные магнитные поля H~20-25 Э), в частности, образец №7464 продемонстрировал одноосную анизотропию с осью легкого намагничивания в районе 310^0 от направления измерения.

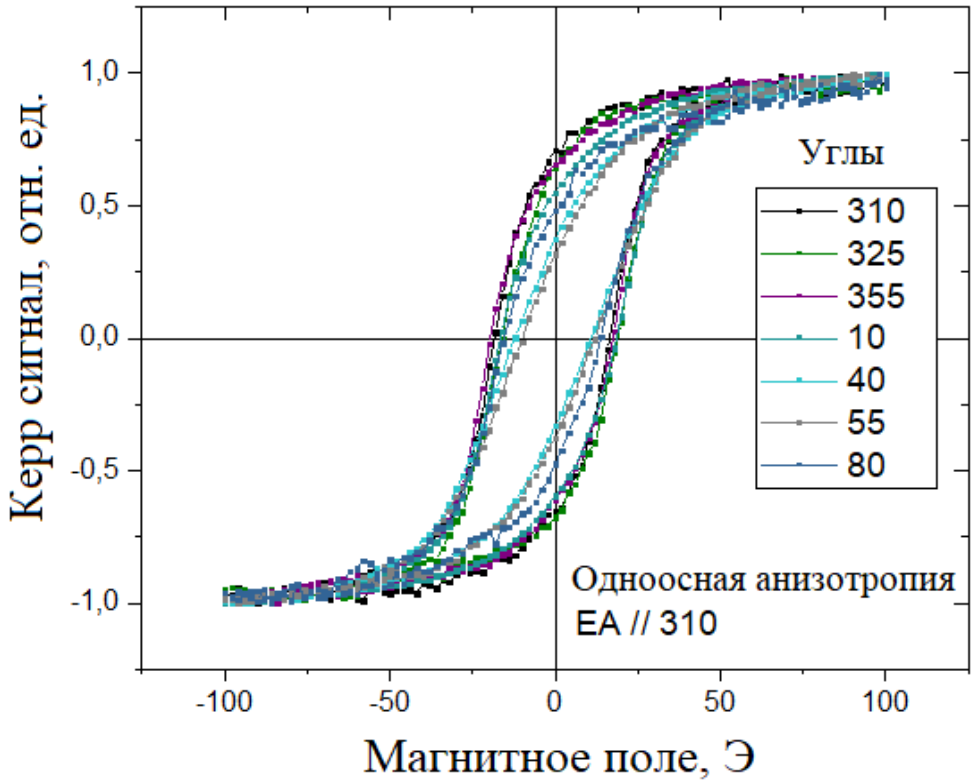

Рис. 4.1.4. Петли гистерезиса магнитооптического Керр-эффекта для образца №7464

4.4. *Элементный и химический анализ*

Был проведен химический анализ образцов методом высокоэнергетичной рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на синхротроне PETRA III (DESY). Ниже на рисунке 4.4.1 приведены спектры для областей энергии, соответствующих состояниям материалов, присутствующих в функциональных слоях.

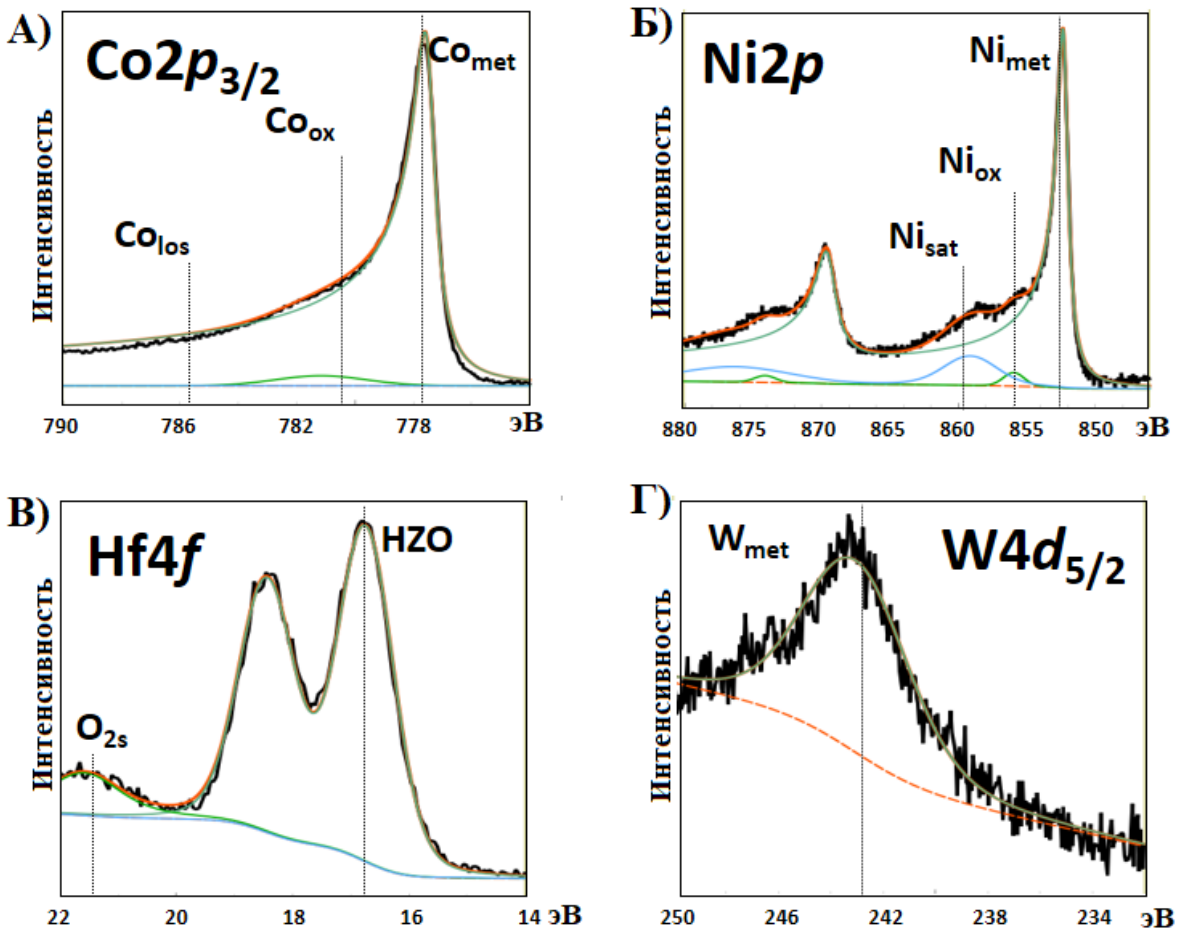

Рис. 4.4.1. Спектры остовных линий a) Co2p3/2; b) Ni2p; c) Hf4f; d) W4d5/2 для образца №7464

Из представленных спектров следует, что ферромагнитный контакт, состоящий из слоев Ni и Co, остался не окисленным, чего мы и добивались при построении архитектуры образцов. Также отчетливо виден металлический W нижнего электрода. Однако, о его состоянии однозначно судить по данным результатам нельзя, т.к. на наличие степени окисления вольфрама, характерной для его оксида, необходимо исследовать дополнительный диапазон спектра.

4.5. *Результаты экспериментов XMCD и MCDAD*

Были произведены измерения на образцах W/HZO/Ni/Co/Au методами XMCD и MCDAD на синхротроне PETRA III (DESY). Данные магнитного дихроизма в циркулярной поляризации рентгеновского излучения еще не были получены на момент написания данной работы, посему не могут быть представлены. магнитного дихроизма в циркулярной поляризации рентгеновского излучения. На рисунке 4.5.1 представлены результаты измерений магнитного кругового дихроизма в угловом распределении для слоев Ni и Co.

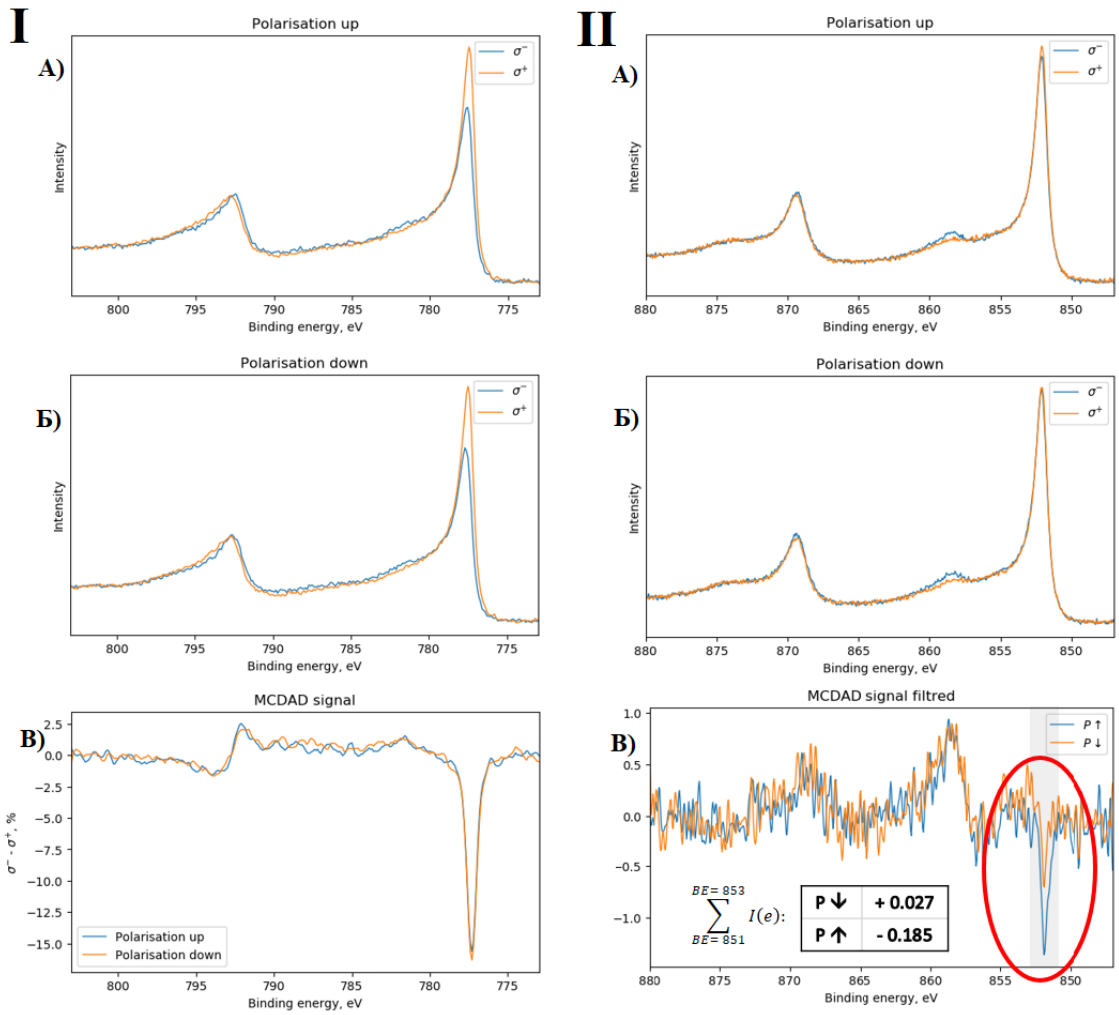

Рис. 4.5.1. Спектры MCDAD слоев (I) Co и (II) Ni для образца №7464:
А) При поляризации P направленной вверх для двух направлений поляризации зонд.излучения;
Б) При поляризации P направленной вниз для двух направлений поляризации зонд.излучения;
В) Разностные сигналы от двух направлений поляризации излучения для разных направлений P.

Из результатов однозначно видно, что при переключении устройства, магнитные свойства Co не изменяются, при этом слой Ni явно демонстрирует переключение. Данный факт позволяет утверждать, что наблюдаемый эффект локализован в структуре HZO/Ni и является следствием магнитоэлектрического взаимодействия данных слоев.

Для того, чтобы однозначно определить связь управляющего поля и магнитных свойств Ni, а также обратимость и повторяемость происходящих процессов, были проведены измерения по следующей схеме: для двух начальных состояний намагниченности были произведены измерения in operando на протяжении 2 полных циклов переключения электрической поляризации при разных направлениях поляризации излучения (Табл. 4.5.2 и Рис. 4.5.3). Полученный результаты не оставляют сомнений в обратимости и повторяемости наблюдаемых явлений и позволяют сделать качественный вывод о наличии искомого магнетоэлектрического взаимодействия структуры на основе HfO2/Ni.

Цикл	Намагниченность	Сегнетоэлектрическая поляризация	$\sum_{BE=851}^{BE=853} I(e)$
1	M1	P↓	- 0.027
		P↑	-0.162
2		P↓	0.005
		P↑	-0.152
3	M2	P↓	0.085
		P↑	0.222
4		P↓	0.038
		P↑	0.247

Таблица. 4.5.2. Результаты измерений MCDAD структуры на основе HZO/Ni

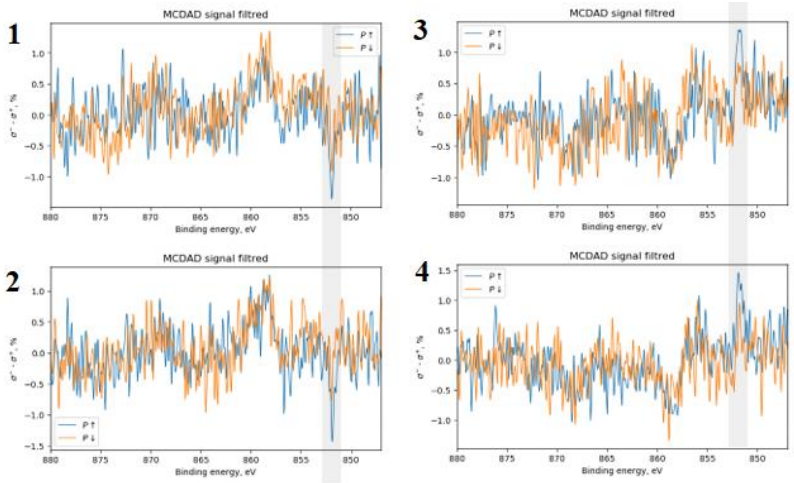

Рис. 4.5.2. Результаты измерений MCDAD структуры на основе HZO/Ni для 1,2,3 и 4 цикла, указанного в таблице 4.5.3, соответственно.

5. Заключение

Главные результаты представленной работы состоят в следующем:

- описаны стехиометрические, электрические и магнитные свойства бислойной системы HZO/Ni;
- разработана методология, созданы экспериментальные образцы и проведены спектроскопические *operando* эксперименты с использованием синхротронного рентгеновского излучения;
- обнаружен магнитоэлектрический эффект - изменение магнитных свойств ферромагнитного слоя Ni при переключении электрической поляризации HZO и установлен факт их обратимости и повторяемости.

Для полного подтверждения изложенной теории взаимодействия в структуре HZO/Ni необходимы количественные оценки магнитоэлектрического взаимодействия, которых однако не удалось получить на момент написания работы. Однако, данный шаг будет совершен при получении оставшихся результатов проведенных измерений.

6. Список использованной литературы

1. Hill, N. A. Why are there so few magnetic ferroelectrics? *J. Phys. Chem. B* **104**, 6694 (2000)
2. Smolensky, G. A. *et al. Sov. Phys. Solid State*, **1**, 149 (1959)
3. L. W. Martin, *et al.*, Multiferroics and magnetoelectrics: Thin films and nanostructures, J. Phys.: Condens. Matter 20, 434220 (2008)
4. J. P. Velev, S. S. Jaswal, and E. Y. Tsymbal, Multiferroic and magnetoelectric materials and interfaces, Philos. Trans. R. Soc., A 369, 3069 (2011).
5. C. A. F. Vaz, Electric field control of magnetism in multiferroic heterostructures, J. Phys.: Condens. Matter 24, 333201 (2012)
6. J.-M. Hu, *et al.* Chen, Understanding and designing magnetoelectric heterostructures guided by computation: Progresses, remaining questions, and perspectives, npj Comp. Mater. 3, 18 (2017).
7. Spaldin, N.A., Cheong, S.-W., Ramesh, R. Multiferroics: Past, present, and future *Physics Today* **63**, 38–43 (2010)
8. Valencia, S. *et al.* Interface-induced room-temperature multiferroicity in $BaTiO_3$ *Nature Materials* **10**, 753–758 (2011)
9. Radaelli, G. *et al.* Electric control of magnetism at the Fe/$BaTiO_3$ interface *Nature Communications* **5**:3404 (2014)
10. Jedrecy, N. *et al.* Strong magnetoelectric coupling in multiferroic Co/$BaTiO_3$ thin films, *Phys. Rev. B 88, 121409(R), (2013)*
11. Bart F. Vermeulen, *et al.* Ferroelectric Control of Magnetism in Ultrathin HfO2\Co\Pt Layers. ACS *Applied Materials & Interface, Vol. 11, Iss. 37, Pages 34385-34393* (2019)
12. Rajapitamahuni, A. *et al.* Ferroelectric polarization control of magnetic anisotropy in $PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3/La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ heterostructures *Phys. Rev. Materials* **3**, 021401(R) (2019)
13. Wu, S.M. *et al.* Reversible electric control of exchange bias in a multiferroic field-effect device *Nature Materials* **9**, 756–761 (2010)
14. J. A. Kittl, A. Lauwers, *et al.* Ni- and Co-based silicides for advanced CMOS applications, Microelectron. Eng. 70, 158 (2003).
15. J. Kim and W. A. Anderson, Direct electrical measurement of the self-assembled nickel silicide nanowire, Nano Lett 6, 1356 (2006).
16. Vlašín, O. *et al.* Interface Magnetoelectric Coupling in Co/Pb(Zr,Ti)O_3 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 7553–7563 (2016)
17. Markoff, J. Intel Says Chips Will Run Faster, Using Less Power, *The New York Times* (2007)
18. Böscke, T.S. *et al.* Ferroelectricity in hafnium oxide thin films, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 102903

(2011)

19. Qiong Yang, Lingling Tao, Zhen Jiang, Yichun Zhou, Evgeny Y. Tsymbal, and Vitaly Alexandrov. Magnetoelectric Effect at the Ni/HfO2 Interface Induced by Ferroelectric Polarization. *Phys. Rev. Appl. 12, 024044* (2019)
20. P. Curie, Sur la symétrie dans les phénomenes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique. J. Phys. 3 (Ser. III), 393—415 (1894).
21. W. Eerenstein, N. Mathur, and J. F. Scott, Multiferroic and magnetoelectric materials, Nature 442, 759 (2006).
22. N. A. Spaldin and R. Ramesh, Advances in magnetoelectric multiferroics, Nat. Mater. 18, 203 (2019).
23. C.-W. Nan, *et al.* Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions, J. Appl. Phys. 103, 031101 (2008).
24. T. X. Nan, *et al.* Voltage impulse induced bistable magnetization switching in multiferroic heterostructures. Appl. Phys. Lett. 100, 132409 (2012).
25. Kévin J. A. *et al.* Size Dependence of Domain Pattern Transfer in Multiferroic Heterostructures, Phys. Rev. Lett. 112 017201 (2014).
26. K. Yamauchi, B. Sanyal, and S. Picozzi, Interface effects at a half-metal/ferroelectric junction, Appl. Phys. Lett. 91, 062506 (2007).
27. H. J. A. Molegraaf, *et al.* Magnetoelectric effects in complex oxides with competing ground states, Adv. Mater. 21, 3470 (2009).
28. J. F. Scott, Data storage: Multiferroic memories, Nat. Mater. 6, 256 (2007).
29. M. Bibes and A. Barthélémy, Multiferroics: Towards a magnetoelectric memory, Nat. Mater. 7, 425 (2008).
30. E. Y. Tsymbal, Spintronics: Electric toggling of magnets, Nat. Mater. 11, 12 (2012).
31. S. Manipatruni, *et al.* Beyond CMOS computing with spin and polarization, Nat. Phys. 14, 338 (2018).
32. Warusawithana M.P, et al. A ferroelectric oxide made directly on silicon, *Science, Vol. 324, No. 5925, 2009. pp. 367 - 370*. (2009)
33. Watanabe T., *et al.* Growth behavior of atomiclayer deposited Pb(Zr, Ti)Ox thin films on planar substrate and three-dimensional hole structures *J. Electrochem. Soc., Vol. 155, No. 11, 2008. pp. D715-722.* (2008)
34. Müller, J. et al. Ferroelectric Zr0.5Hf0.5O2 thin films for nonvolatile memory applications Appl. Phys. Lett. 99, 112901 (2011)
35. Müller, J. et al. Ferroelectricity in simple binary ZrO2 and HfO2 Nano Lett. 12, 4318–4323

(2012)
36. Müller, J. et al. Ferroelectricity in yttrium-doped hafnium oxide. J. Appl. Phys. 110, 114113 (2011)
37. Müller, S. et al. Incipient ferroelectricity in Al-doped HfO2 thin films. Adv. Funct. Mater. 22, 2412–2417 (2012)
38. Müller, S. et al. Ferroelectricity in Gd-doped HfO2 thin films ECS J. Solid State Sci. Technol. 1, 123–126 (2012)
39. Hoffmann, M. et al. Stabilizing the ferroelectric phase in doped hafnium oxide J. Appl. Phys. 118, 071006 (2015)
40. Schenk, T. et al. Strontium doped hafnium oxide thin films: wide process window for ferroelectric memories in: 2013 Proceedings of the European Solid-State Device Research Conference (ESSDERC), 260–263 (2013)
41. Müller, J. et al. Ferroelectricity in HfO2 enables nonvolatile data storage in 28 nm HKMG in: 2012 Symposium on VLSI Technology, 25–26 (2012)
42. Chernikova, A.G. et al. Ferroelectric properties of full plasma-enhanced ALD TiN/La:HfO2/TiN stacks Appl. Phys. Lett. 108, 242905 (2016)
43. Schroeder, U. et al. Lanthanum doped hafnium oxide: a robust ferroelectric material Inorg. Chem. 57, 2752–2765 (2018)
44. Clima, S.; *et al.* Identification of the ferroelectric switching process and dopant-dependent switching properties in orthorhombic HfO2: A first principles insight. Appl. Phys. Lett. 2014, 104, 092906. (2014)
45. A. M. Glazer and S. A. Mabud, Powder profile refinement of lead zirconate titanate at several temperatures. II. Pure PbTiO3, Acta Cryst. 34, 1065 (1978).
46. Bersch, E.; *et al.* Band offsets of ultrathin high-κ oxide films with Si. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2008, 78, 085114.
47. Suzuki, K.; Kijima, K. Optical band gap of barium titanate nanoparticles prepared by RF-plasma chemical vapor deposition. Jpn. J. Appl. Phys. 2005, 44, 2081.
48. Van Benthem, *et al.* Bulk electronic structure of SrTiO3: experiment and theory. J. Appl. Phys. 2001, 90, 6156−6164.
49. Черникова А.Г; Структурные и электрофизические свойства аморфных HfxAl1-xOy и сегнетоэлектрических HfxLa1-xOy, HfxZr1-xOy тонкопленочных оксидов, формируемых методом атомно-слоевого осаждения. *Диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук* МФТИ (2016).
50. Fei Huang, *et al*, Fatigue mechanism of yttrium-doped hafnium oxide ferroelectric thin films

fabricated by pulsed laser deposition, *Physical Chemistry Chemical Physics*, (2016)

51. Chernikova, A.; Kozodaev, M.; Markeev, A.; Negrov, D.; Spiridonov, M.; Zarubin, S.; Bak, O.; Buragohain, P.; Lu, H.; Suvorova, E.; Gruverman, A.; Zenkevich, A. Ultrathin Hf0.5Zr0.5O2 ferroelectric films on Si. ACS Appl. Mater. Interfaces 2016, 8, 7232−7237.
52. V. Mikheev, A. Chouprik, Yu. Lebedinskii, S. Zarubin, A.M. Markeev, A.V. Zenkevich and D. Negrov, Memristor with a ferroelectric HfO2 layer: In which case it is a ferroelectric tunnel junction, *Nanotechnology*, (2020)
53. Chu, Y.-H. Et al. Electric-field control of local ferromagnetism using a magnetoelectric multiferroic Nature Materials 7, 478–482 (2008)
54. Giovanni Vinai, Federico Motti, Et al, Reversible Modification of Ferromagnetism through Electrically Controlled Morphology, Adv. Electron. Mater. 2019, 5, 1900150
55. Duan, C.-G. et al. Surface Magnetoelectric Effect in Ferromagnetic Metal Films Phys. Rev. Lett. 101, 137201 (2008)
56. McGuire, T.R. and Shafer, M.W. Ferromagnetic Europium Compounds Journal of Applied Physics 35, 984 (1964)
57. Anton Khanas, *et al.* EuS/Hf0.5Zr0.5O2 Bilayers as a Prospective Multiferroic System, *Advanced Materials Interfaces*, (2020)
58. Poulopoulos, P. et al. Induced spin-polarization of EuS at room temperature in Ni/EuS multilayers Appl. Phys. Lett. 104, 112411 (2014)
59. Volobuev, V.V. et al. Film thickness dependence of the enhanced EuS/Co interface ordering temperature in thin films Journal of Applied Physics 103, 07C905 (2008)
60. Pappas, S.D. et al. Direct evidence for significant spin-polarization of EuS in Co/EuS multilayers at room temperature Scientific Reports 3:1333 (2013)
61. Van der Laan, G., Figueroa, A.I. X-ray magnetic circular dichroism – A versatile tool to study magnetism *Coordination Chemistry Reviews* **277–278**, 95–129 (2014)
62. Быковский Ю. А., Сильнов С. М., Сотниченко Е. А. и др. «Масс-спектрометрическое исследование нейтралей лазерной плазмы», *ЖЭТФ* 93, 500 (1987)
63. Yurchuk E. Electrical Characterisation of Ferroelectric Field Effect Transistors based on Ferroelectric HfO2 Thin Films // Dissertation (2015)
64. H. Ishiwara and M. Okuyama. in: *Ferroelectric Random Access Memories Fundamentals and Applications. Springer Verlag*, **9** (2007)
65. Yano, J., Yachandra, V.K. X-ray absorption spectroscopy *Photosynth Res* **102**:241–254 (2009)
66. Писарев Р.В. Магнитное упорядочение и оптические явления в кристаллах. — С. 356-451. // Физика магнитных диэлектриков под ред. Г.А. Смоленского. (1984)