

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Воронежский государственный технический университет»

А. В. Ситников, Ю. Е. Калинин, О. В. Жилова

НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ФИЗИКИ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

Учебное пособие

Воронеж 2021

УДК 539.8(075.8)
ББК 22.3я7
С412

Рецензенты:

*кафедра физики полупроводников и микроэлектроники Воронежского государственного университета (зав. кафедрой д-р физ.-мат. наук, проф. Е. Н. Бормонтов);
д-р физ.-мат. наук, проф. И. М. Голев*

Ситников, А. В.

Новые направления физики конденсированного состояния: учебное пособие [Электронный ресурс]. – Электрон. текстовые и граф. данные (6,9 Мб) / А. В. Ситников, Ю. Е. Калинин, О. В. Жилова. – Воронеж: ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», 2021. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM): цв. – Систем. требования: ПК 500 и выше; 256 Мб ОЗУ; Windows XP; SVGA с разрешением 1024x768; Adobe Acrobat; CD-ROM; мышь. – Загл. с экрана.

ISBN 978-5-7731-0956-3

В учебном пособии рассмотрены современные тенденции отдельных направлений физики конденсированного состояния, получивших большой интерес исследователей в последние годы. В частности, рассмотрены такие направления физики конденсированного состояния, как стрейнотроника, спинтроника, мемристивная электроника.

Издание предназначено для студентов, обучающихся по направлению 11.04.04 «Электроника и наноэлектроника» (программа магистерской подготовки «Материалы и устройства функциональной электроники»). Пособие может быть полезно аспирантам направления 03.06.01 «Физика и астрономия» (направленность «Физика конденсированного состояния»).

Ил. 68. Табл. 5. Библиогр.: 76 назв.

УДК 539.8(075.8)
ББК 22.3я7

*Издается по решению редакционно-издательского совета
Воронежского государственного технического университета*

ISBN 978-5-7731-0956-3

© Ситников А. В., Калинин Ю. Е.,
Жилова О. В., 2021
© ФГБОУ ВО «Воронежский
государственный технический
университет», 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. Современные тенденции развития стрейнтроники.....	7
1. 1. Влияние деформации на электронную, магнитную и диэлектрическую системы кристалла.....	9
1.2. Магнитоэлектрический эффект.....	14
1.3. МЭ эффект в кристаллах.....	15
1.4. МЭ эффект в композитах.....	16
1.5. Теории магнитоэлектрического эффекта в слоистых композитах.....	21
1.6. Эффективность прямого магнитоэлектрического преобразования в смесевых композитах.....	28
1.7. Эффективность обратного магнитоэлектрического преобразования в композитах...	32
1.8. Практическое применение магнитоэлектрических материалов.....	34
1.8.1. Магнитоэлектрические СВЧ устройства.....	34
1.8.2. Магнитоэлектрический фазовращатель СВЧ-диапазона.....	35
1.8.3. Магнитоэлектрические сенсоры.....	38
Контрольные вопросы.....	46
2. Современные проблемы в изучении мемристоров.....	46
2.1. Эффект переключения электрического сопротивления.....	47
2.2. Эффект мемристивности.....	49
2.3. Принципы классификации мемристивных устройств.....	52
2.3.1. Мемристоры анионного типа.....	52
2.3.2. Мемристоры катионного типа.....	53
2.3.3. Принципы переключения мемристоров анионного типа.....	53
2.4. Влияние сильного электрического поля на электропроводность широкозонных полупроводников и диэлектриков.....	54
2.4.1. Контактнo–ограниченные механизмы инжекции электронов и дырок.....	56
2.4.1.1. Туннельная инжекция носителей на контакте по механизму Фаулера–Нордгейма.....	56
2.4.1.2. Термически облегчённое туннелирование на контакте.....	58
2.4.1.3. Термоэлектронная эмиссия на контакте – эффект Шотки.....	58
2.4.2. Модели ионизации ловушек.....	60
2.4.2.1. Ионизация ловушек по механизму Френкеля.....	60
2.4.2.2. Многофотонная ионизация ловушек.....	62
2.4.2.3. Перенос заряда за счёт туннелирования между ловушками.....	64
2.4.3. Пространственный заряд в полупроводнике и уравнения Шокли – Рида – Холла..	66
2.5. Механизмы переключения мемристивных устройств.....	67
2.5.1. Механизмы формовки в анионных устройствах.....	67
2.5.2. Физические процессы, протекающие при резистивном переключении.....	67
2.5.3. Переключение в катионных устройствах.....	70
2.5.4. Атомистические модели процесса переключения.....	71
2.5.4.1. Прыжковый механизм переноса в полупроводниках при низких температурах..	72
2.5.4.2. Модель переключения в низкоомное состояние.....	74
2.5.4.3. Ток, ограниченный пространственным зарядом (ТОПЗ).....	77
2.5.4.4. Модель переключения в высокоомное состояние.....	78
2.6. Перспективные области применения мемристоров.....	78
Контрольные вопросы.....	81
3. Тенденции развития магниторезистивной электроники.....	82
3.1. Физические основы работы магниторезистивных элементов.....	83

3.1.1. Виды магниторезистивного эффекта.....	83
3.1.2. Параметры магниторезистивных структур.....	87
3.1.3. Анизотропные структуры.....	88
3.2. Спин-вентильные структуры.....	88
3.2.1. Структуры с планарным эффектом.....	88
3.2.2. Структуры с перпендикулярным эффектом.....	90
3.2.2.1. Спин-инжекторная техника.....	90
3.2.2.2. Метод сверхпроводящих контактов.....	91
3.2.2.3. Использование образцов с наноразмерами.....	91
3.3. Спин-туннельные переходы.....	92
3.3.1. Переходы с диэлектрическим разделительным слоем.....	93
3.3.2. Переходы с полупроводниковым разделительным слоем.....	94
3.4. Гранулированные магнитные нанокompозиты.....	95
3.4.1. Общие сведения.....	95
3.4.2. Однодоменные частицы и суперпарамагнетизм.....	96
3.4.3. Электрические свойства и магнитосопротивление гранулированных композитов металл – диэлектрик.....	98
3.4.4. Влияние полупроводниковой прослойки на магнитосопротивление композита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{33,9}(\text{SiO}_2)_{66,1}$	103
3.5. Композиты и многослойные структуры ферромагнитный металл - немагнитный металл.....	106
3.6. Применение материалов с гигантским магнитосопротивлением.....	108
Контрольные вопросы.....	111
Заключение.....	112
Библиографический список.....	114

ВВЕДЕНИЕ

Физика конденсированного состояния и функциональная электроника в последние годы развиваются такими темпами, что учебная литература не успевает доносить до студентов не только само содержание физических основ, лежащих в основе новых научных направлений, но и основных тенденций их развития. Так в последние годы появились новые направления физики конденсированного состояния и функциональной электроники, такие как стрейнэлектроника, спинэлектроника, мемристивная электроника, сведения о которых можно найти в специальных научных журналах и монографиях. Предлагаемое учебное пособие частично восполняет этот пробел.

Дисциплина «Современные тенденции развития функциональной электроники», читаемая на факультете радиотехники и электроники ВГТУ, включает физические основы этих направлений физики конденсированного состояния и функциональной электроники, тенденции их развития и проблемы, решаемые в процессе развития этих направлений.

Учебное пособие предназначено для студентов старших курсов, обучающихся по направлению 11.04.04 «Электроника и наноэлектроника» (программа магистерской подготовки «Материалы и устройства функциональной электроники»), а также будет полезно аспирантам, научным работникам и инженерам, специализирующимся в области физики конденсированного состояния.

Современная твердотельная электроника развивается по двум главным направлениям:

- 1) интегральной электроники, или микроэлектроники;
- 2) функциональной электроники.

Современная твердотельная электроника базируется на интеграции дискретных элементов электронной техники (пассивных и активных), при которой каждый элемент формируется отдельно на полупроводниковом кристалле. В основе этого лежит принцип элементной интеграции, сопровождающийся микроминиатюризацией элементов. В микроэлектронике сохраняется основной принцип дискретной электроники, основанный на разработке электрической схемы по законам теории цепей.

Функциональная микроэлектроника представляет отдельный раздел микроэлектроники, который изучает методы реализации базовых функций электронной аппаратуры, основанные непосредственно на физических явлениях в твердом теле – без применения стандартных элементов. В этом случае локальному объекту твердого тела придаются такие свойства, которые позволяют выполнять нужную функцию, а промежуточный этап представления элемента в виде эквивалентной схемы не требуется. Объектами функциональной электроники могут выступать полупроводники, проводники, сверхпроводники, ферромагнетики, сегнетоэлектрики, композиционные материалы из разных функциональных материалов и т.д. Переработка и хранение информации при этом осуществляется за счет электропроводности, деформации, магнитных, акустических или оптических явлений, присущих тому или иному объекту функциональной электроники.

В последние годы получили интенсивное развитие новые направления функциональной электроники: стрейнэлектроника, спинэлектроника, мемристивная электроника, акустоэлектроника, оптоэлектроника и другие. Раздел электроники, связанный с изучением физических явлений, объединяющих электрические и оптические процессы, а также с разработкой, производством и применением оптоэлектронных приборов называют оптоэлектроникой.

Например, приборами для преобразования и обработки сигналов, основанных на использовании поверхностных акустических волн занимается акустоэлектроника, акустический сигнал в которых представляет собой волну упругих механических возмущений, распространяющихся в твердом теле со скоростью примерно 10^5 см/с (скоростью звука). Для преобразования электрического сигнала в звуковую волну и обратно используют обратный и прямой пьезоэлектрический эффект.

Стрейнтроника представляет собой устройства функциональной электроники, основанные на изменении физических свойств твердого тела под действием деформаций, которые возникают в микро- и нанослоях, а также в гетероструктурах под действием внешних управляющих полей.

Раздел квантовой электроники, занимающийся изучением спинового токопереноса (спин-поляризованного транспорта) в твердотельных веществах, и соответствующую инженерную область называют спинтроникой. В устройствах спинтроники, в отличие от устройств обычной электроники, энергию или информацию переносит не электрический ток, а *ток спинов*.

Раздел электроники, занимающийся разработкой электронных устройств с применением мемристоров, т.е. элементов, у которых величина проводимости управляется сильными электрическими полями, называют мемристивной электроникой.

Таким образом, функциональная электроника является областью интегральной электроники, основанная на использовании физических принципов интеграции и динамических неоднородностей, обеспечивающих несхемотехнические принципы работы твердотельных устройств. В существующих устройствах функциональной электроники применяется одна среда, например, полупроводник, пьезоэлектрик, диэлектрик, ферромагнетик и т.д.

Анализируя приборы функциональной электроники, можно выделить общие элементы, характерные для всех конструкций:

1) континуальная среда, в которой можно создать как статические, так и динамические неоднородности. Среда может находиться в любом агрегатном состоянии, однако, в основном используется твердое тело, имеющее кристаллическую или аморфную структуру. По своим физико-химическим свойствам среда должна быть однородной на всем тракте распространения информационного сигнала динамической неоднородности;

2) генератором динамической неоднородности служит статическая неоднородность. Считывание и вывод информации из канала осуществляет детектор – статическая неоднородность. Управление сигналом, ввод в него нужной информации, ее направленный перенос, регулирование скорости передачи осуществляется статической неоднородностью.

Целями преподавания дисциплины «Современные проблемы функциональной электроники» являются освоение студентами с новыми направлениями функциональной электроники, физических процессов, лежащих в основе действия таких приборов функциональной электроники, в основном тех, которые лежат в области интересов преподавателей, научных сотрудников, аспирантов и студентов кафедры физики твердого тела.

Некоторые иллюстрации, приведенные в пособии, являются авторскими.

1. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ СТРЕЙНТРОНИКИ

Современные тенденции развития информационных технологий, выразившееся в появлении таких новых областей, как Большие данные (Big Data) и цепочки блоков данных (blockchain), предполагают дальнейшее увеличение мощности вычислительных устройств. По оценкам специалистов [1], при сохранении тех же темпов роста информационных технологий и неизменных характеристиках устройств электронной техники к 2030 г. до половины потребляемой человечеством электроэнергии будет приходиться на вычисления, что в абсолютном выражении превысит отметку годового потребления в 10 ПВт·ч (10^{15} Вт). Такая тенденция стимулирует поиск новых энергосберегающих технологий обработки информации, таких как спинтроника, мемристивная электроника, а также новое научное направление физики конденсированного состояния, которое назвали стрейнтроники.

«Стрейнтроникой (от англ. strain – натяжение) называют, направление физики твердого тела, которое использует физические эффекты, возникающие в твердотельных гетероструктурах под действием внешних управляющих и обусловленные деформациями. Приложение к твердому телу внешнего механического, магнитного или электрического поля приводит к изменениям зонной структуры, упругих, магнитных, электрических, оптических и других свойств материалов, что позволяет реализовать новое поколение устройств функциональной электроники, сенсорных и информационных технологий» [1].

В настоящее время развиваются две ветви стрейнтроники (рис. 1.1), развивавшиеся практически независимо.

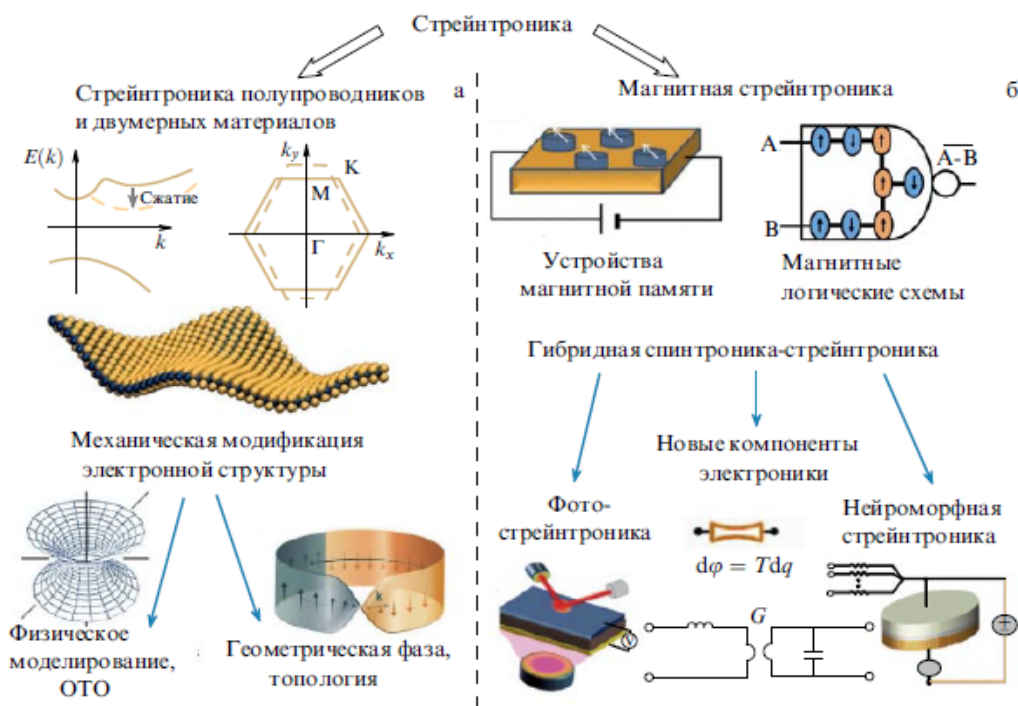


Рис. 1.1. Основные направления стрейнтроники:

- устройства, основанные на управлении электронной структурой с помощью упругих деформаций: механически-индуцированный переход от прямозонной структуры к непрямоzonной в кремниевых нанотрубках и модификация зоны Бриллюэна в графене;
- устройства магнитной стрейнтроники: магнитная память и логика» [1]

«Первое направление стрейнтроники берет свое начало с работ, связанных с изучением тензорезистивных свойств германия и кремния, в которых было обнаружено ано-

мально большое изменение электрического сопротивления под действием механической деформации вследствие модификации зонной структуры полупроводника, и связано с влиянием механических напряжений на электронные свойства. Развитие этого направления в последние годы связано, прежде всего, с двумерными материалами – гексагональным нитридом бора, тонкими пленками оксида цинка, графеном, а также ультратонкими слоями халькогенидов переходных металлов: полупроводниковыми монослоями MoS_2 , WSe_2 , PdS_2 , WTe_2 и планарными гетероструктурами на их основе. Механическое напряжение в таких материалах взаимодействует с фермионами подобно электромагнитному полю, что порождает глубокие аналогии между квантовой теорией поля и физикой конденсированного состояния вещества» [2].

Второе направление стрейнтроники развивается в рамках магнитоэлектрической электроники. Основные идеи этого направления связаны с физикой мультиферроиков [3], а в качестве объектов исследований этого направления стрейнтроники служат гетероструктуры магнитострикционный ферромагнетик – пьезоэлектрик, анизотропия магнитного слоя в которой задаётся деформацией пьезоэлектрика или подложки, на которой нанесен ферромагнетик (верхняя часть рис. 1.1,б) [4]. Поскольку деформация является главной связующей составляющей между магнитной и пьезоэлектрической фазами, то термин «стрейнтроника» используется в статье, тематика которой находится на стыке физики магнитоэлектрических композитов и спиновой электроники «Гибридная спинтроника и стрейнтроника: магнитная технология компьютерных вычислений и обработки сигналов со сверхнизким энергопотреблением» [5]. Тем не менее, многие исследователи полагают, «что именно в магнитной стрейнтронике полностью реализуется возможность сверхнизкого энергопотребления, заложенная в самой идее управления спиновой степенью свободы. Согласно оценкам, энергия переключения за-поминающих устройств стрейнтроники будет меньше 1 аДж (10^{-18} Дж), приближаясь к величинам, ограниченным только фундаментальными термодинамическими принципами, в частности *пределом Ландауэра* $k_B T \ln 2$ – минимальной энергией, выделяемой при стирании одно-го бита информации» [6]. Такими же ультрамалыми потерями энергии могут обладать стрейнтронные логические устройства и аналоговые усилители. К заявленным показателям, основанным на теоретических оценках (рис. 1.2, заштрихованная область), авторы последнего обзора в этой области [1] просят подходить с осторожностью, поскольку экспериментальные прототипы таких устройств стрейнтроники дают более низкие значения, сильно отличающиеся от предельных (рис. 1.2, область сплошной заливки). «Тем не менее, второе направление стрейнтроники, основанное на применении магнитных пленок, представляется более близкой к практической реализации, чем первое направление, основанное на влиянии напряжения на электронные свойства, что выражается в ее превосходстве в полтора-два раза по количеству публикаций. Дополнительным достоинством магнитных устройств стрейнтроники является их энергонезависимость, т.е. сохранение состояния в отсутствие электрических источников питания, что позволяет в одном устройстве объединить достоинства элементов постоянной и оперативной памяти» [6].

В настоящей главе учебного пособия мы уделим основное внимание именно второй разновидности стрейнтроники, основанной на магнитоэлектрическом взаимодействии и связанными с ним эффектами. При этом, авторы обзорной работы [1] отмечают, что фундаментальные положения этого направления вследствие своей общности имеют непосредственное отношение к обоим направлениям развития стрейнтроники. Например, под действием изгиба электрических полей и неоднородных распределений деформации и температуры в объёмных и двумерных материалах возникают разнообразные эффекты, вызванные понижением симметрии, что связано как с электронной, так и магнитной структурой материала. Особое внимание в этой главе будет уделено магнитоэлектрическому эффекту в различных материалах и получению слоевых гетероструктур ферромагнетик-пьезоэлектрик для формирования заданных свойств посредством механических напряжений и структурных искажений.

В заключение главы приведем некоторые практические области применения стрейнтроники.

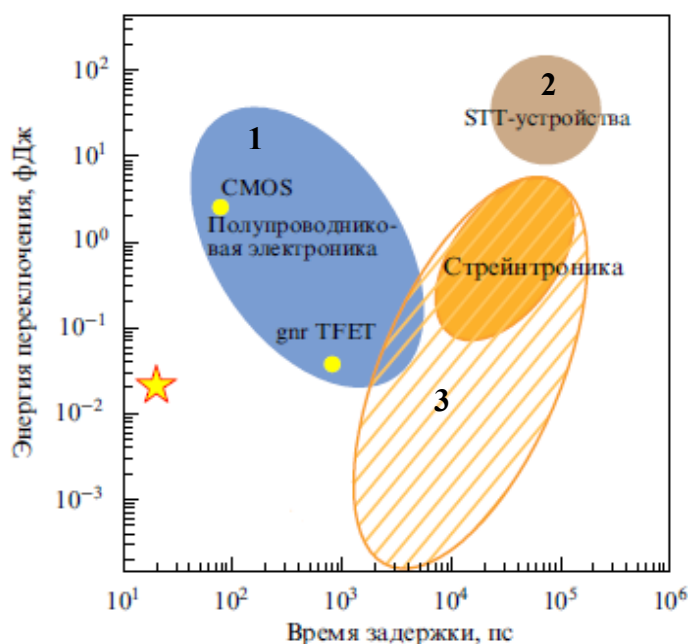


Рис. 1.2. Диаграмма изменения параметров некоторых электронных устройств стрейнтроники в координатах: *рассеиваемая энергия переключения - время задержки*:
1 – для устройств полупроводниковой электроники (выделено голубым цветом);
2 – спинтроники (область коричневого цвета); 3 – стрейнтроники (выделено желтым цветом) [1]

1.1. Влияние деформации на электронную, магнитную и диэлектрическую системы кристалла

Механическое напряжение, приложенное к кристаллу, вызывает в нем деформацию, которая для стрейнтроники играет роль «посредника», с помощью которого изменяются и другие свойства кристалла: электронные, магнитные и диэлектрические. Такое взаимодействие в кристалле способствует возникновению в кристалле таких перекрёстных эффектов, как магнитоэлектрический, магнитоупругий, пьезорезистивный, пьезоэлектрический, электрострикционный и др. (рис. 1.3).

Магнитоупругий эффект или *эффект Виллари*, открытый еще в 1865 г. и заключающийся в изменении намагниченности ферромагнетика при его механической деформации – присущ в той или иной степени всем магнитоупорядоченным кристаллам. Магнитоупругий эффект является обратным эффектом по отношению к *магнитострикции*, открытой на 20 лет ранее Д.П. Джоулем (1842 г.) и заключающейся в изменении относительной деформации ферромагнетика, помещенного в магнитное поле. Магнитоупругий эффект иногда называют обратным магнитострикционным эффектом.

Оба приведенных выше эффекта представляют собой проявление *магнитоупругого взаимодействия*, осуществляющего взаимосвязь спиновой подсистемы кристалла с кристаллической решёткой. При воздействии на кристаллы ферромагнетика механических напряжений на кристаллографическую анизотропию накладывается магнитоупругая анизотропия, вызванная дополнительным магнитным взаимодействием атомов вследствие искажения атомной решетки кристалла.

Намагничивание кристалла меняет характер этого взаимодействия, что способствует изменению расстояний между частицами, и, наоборот, изменение расстояния между атомами вследствие механической деформации влияет на силу взаимодействия между магнитными ионами, приводя к изменению средних магнитных моментов (намагниченности), температуры Кюри, магнитной анизотропии и других свойств ферромагнетика.

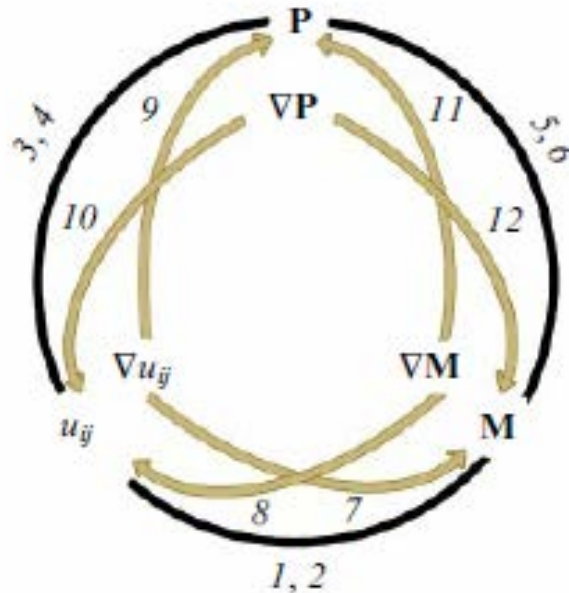


Рис. 1.3. Перекрёстные эффекты, возникающие в кристалле и связывающие механическую, магнитную и электрическую системы твердого тела:

- 1, 2 – пьезомагнитный и магнитоэлектрический эффекты соответственно;
- 3, 4 – пьезоэлектрический и электромагнитный эффекты соответственно;
- 5, 6 – магнитоэлектрические эффекты (линейный и квадратичный по $\mathbf{M}$ соответственно);
- 7, 8 – прямой и обратный флексомагнитные эффекты соответственно;
- 9, 10 – прямой и обратный флексоэлектрические эффекты соответственно;
- 11, 12 – прямой и обратный флексомагнитоэлектрические эффекты соответственно;

$\mathbf{M}$, $\mathbf{P}$, u_{ij} – намагниченность, электрическая поляризация и компоненты тензора деформации соответственно [1]

Для случая сильных упругих напряжений, действующих в направлении магнитного поля H , намагниченность M может быть определена из выражения:

$$M = M_s \cos \alpha = -\frac{M_s^2}{3\lambda_s \sigma} H, \quad (1.1)$$

$$\alpha = -\frac{M_s}{3\lambda_s}.$$

где α – численный коэффициент, равный

$$\alpha = -\frac{M_s}{3\lambda_s}.$$

λ_s – магнитоэлектрический коэффициент насыщения.

Аналогом магнитострикции в диэлектрических материалах является *электрострикция*, т.е. деформация диэлектрика, помещенного во внешнее электрическое поле, пропорциональная квадрату напряжённости поля и не зависящая от изменения его направления на обратное (в отличие от обратного пьезоэффекта). Под действием электрического поля атомы и молекулы, из которых состоит диэлектрик, смещаются, и в результате происходит электрострикция, которая присуща всем твердым и жидким диэлектрикам независимо от их симметрии и структуры.

В твердых телах электрострикция выражается квадратичной формулой:

$$u_{lm} (E) = \sum_i \sum_j q_{ijlm} E_i E_j, \quad (1.2)$$

где u_{lm} – компонента тензора деформации;

E_i и E_j – составляющие напряженности электрического поля;

q_{ijlm} – коэффициенты электрострикции.

С другой стороны, создание механических напряжений в веществах, обладающих электрострикцией, но не являющихся пьезоэлектриками, не сопровождается возникновением электрической поляризации и соответственно электрического поля: в средах, обладающих центром симметрии, однородная деформация, возникающая под действием механических напряжений, вызывает однородное изменение расстояний между зарядами атомов и, следовательно, не приводит к появлению электрического момента, т.е. поляризации.

Возникновение поляризации диэлектрика под действием механических напряжений представляет собой прямой пьезоэлектрический эффект, в то время как возникновение механических деформаций в диэлектрике, помещенном во внешнее электрическое поле называют обратным пьезоэлектрическим эффектом. Таким образом, при прямом пьезоэлектрическом эффекте деформация пьезоэлектрического образца приводит к возникновению электрического напряжения между поверхностями деформируемого твердого тела, а при обратном пьезоэлектрическом эффекте приложение напряжения к телу вызывает его деформацию.

Уравнения прямого и обратного пьезоэлектрического эффектов имеют линейную связь между параметром порядка и деформацией:

$$P_i = d_{ijk} u_{jk}; \quad (1.3a)$$

$$\sigma_{jk} = d_{jik} E_i, \quad (1.3б)$$

где d_{ijk} – тензор пьезоэлектрических модулей;

P – электрическая поляризация;

σ_{jk} – тензор механических напряжений;

E – напряженность электрического поля;

u_{jk} – тензор деформации.

Аналогичный эффект – пьезомагнитный эффект (возникновение спонтанного магнитного момента при наложении упругих напряжений) и линейная магнитострикция (изменение линейных размеров при наложении внешнего магнитного поля) – наблюдается в антиферромагнетиках и слабых ферромагнетиках. Пьезомагнитный момент сравнительно мал. Поэтому практически наблюдать его можно только в антиферромагнетиках, которые в нормальных условиях не обладают спонтанным магнитным моментом. Теоретическое исследование магнитной симметрии известных антиферромагнетиков позволило И. Е. Дзялошинскому (ещё до того, как были найдены все магнитные классы, допускающие пьезомагнитный эффект) найти

среди них ряд веществ (Fe_2O_3 , FeCO_2 , MnF_2 , CoF_2 , FeF_2), в которых последний должен наблюдаться.

В последние годы устройства стрейнтроники изготавливают на основе гетероструктур, деформация в которых наводится электрически. Для этого используют слой пьезоэлектрика, механически связанного со слоем магнитного материала (структурам ферромагнетик-пьезоэлектрик будет посвящен отдельный раздел). В результате воздействия электрического поля на пьезоэлектрик последний деформируется и изменяет магнитное состояние ферромагнетика, т.е. можно говорить об эффективном *магнитоэлектрическом* взаимодействии. Учитывая то обстоятельство, что магнитоэлектрическое взаимодействие в таких композитах является, по сути, произведением пьезоэлектрического (1.3) и магнитоупругого (1.1) взаимодействий, то оно будет квадратичным по намагниченности и линейным по электрическому полю. Поскольку магнитоэлектрическое взаимодействие квадратично по намагниченности, то переключение электрической полярности приведёт к повороту векторов намагниченности на 90° , а не на 180° .

Оба эффекта представляют собой проявление *магнитоупругого взаимодействия*, осуществляющего взаимосвязь спиновой подсистемы кристалла с кристаллической решёткой. При воздействии на кристаллы ферромагнетика механических напряжений на кристаллографическую анизотропию накладывается магнитоупругая анизотропия, вызванная дополнительным магнитным взаимодействием атомов вследствие искажения атомной решетки кристалла.

Среди перекрестных эффектов выделяют еще одну группу явлений, которые в своём названии содержат приставку *флексо* (от лат. *flexura* – изгиб).

Флексоэлектрическим называют эффект возникновения электрической поляризации в веществе при изгибе. Такой эффект относят к прямым, в то время, как возникновение механической деформации в неоднородном электрическом поле называют обратным флексоэлектрическим эффектом. Флексоэлектрическое взаимодействие описывается вкладом в термодинамический потенциал формулой:

$$F_{\text{FlexoE}} = f/2 (P \partial u / \partial x - u \partial P / \partial x), \quad (1.4)$$

где f – константа флексоэлектрического эффекта;

P – электрическая поляризация;

u – деформация.

Магнитным аналогом флексоэлектрического эффекта является *флексомагнитный эффект*, заключающийся в возникновении намагниченности $\mathbf{M}$ при наложении градиентного поля деформаций Δu (прямой флексомагнитный эффект) и возникновении механической деформации в неоднородном магнитном поле (обратный флексомагнитный эффект).

Третью группу флексоэффектов образуют *флексо-магнитоэлектрические эффекты*, которые связывают магнитные и электрические параметры порядка и их градиенты (стрелки 11 и 12 на рис. 1.3). Благодаря прямому флексомагнитоэлектрическому эффекту пространственная модуляция намагниченности порождает в мультиферроиках электрическую поляризацию, а электрическое поле может воздействовать на доменные границы, вихри, скирмионы и другие магнитные топологические дефекты. Обратный флексомагнито-электрический эффект вызывает изменение магнитного состояния мультиферроика вследствие градиентного распределения электрической поляризации, создаваемого в сильно неоднородном поле. Например, в результате наложения на образец точечного электрода или кантивелера зондового микроскопа. Флексомагнитоэлектрические эффекты могут реализовываться как посредством механической деформации (например, при

изгибе кристалла), так и без деформации, когда твёрдое тело остаётся недеформированным. Когда тело остаётся недеформированным, «изгиб» наблюдается не в образце, а в магнитной подсистеме в виде спиновых циклоид. Подобные пространственно модулированные спиновые структуры возникают под действием электрического поля в нематических жидких кристаллах и являются аналогом молекулярных циклоид.

Для создания механической деформации в магнитных плёнках применяют различные способы (рис. 1.4):

- использованием подложки с отличающейся от материала пленки постоянной решётки или непосредственно с помощью изгиба;
- наложением внешнего электрического поля, приводящего к обратному пьезоэлектрическому эффекту (в магнитоэлектрических композитах);
- путем нагрева магнитной плёнки на подложке, различающиеся коэффициенты термического расширения;
- путем нагрева магнитной плёнки на подложке, которая имеет фазовый переход кристаллографической структуры;
- оптическим воздействием на мультиферроик, приводящим к фотоиндуцированной стрикции. Такое воздействие наиболее перспективно, поскольку дает возможность переключения механических напряжений с гига- и терагерцовой частотой.

Возможен и комбинированный подход, сочетающий в себе несколько методов.

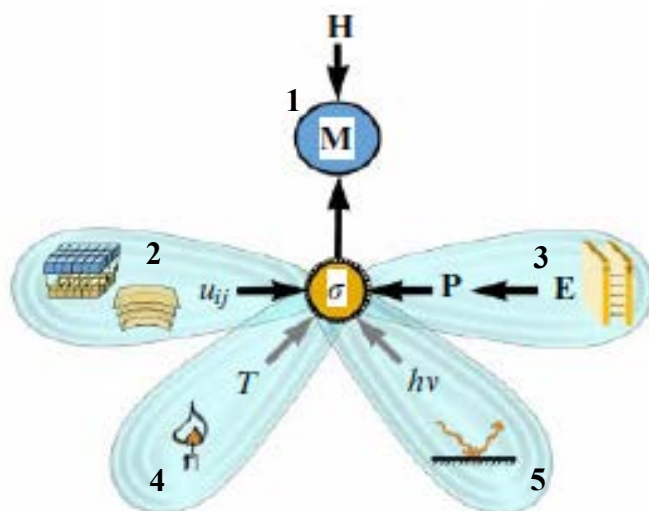


Рис. 1.4. Возможные схемы управления намагниченностью **M** в устройствах стрейнтроники: 1) непосредственным воздействием магнитного поля; 2) посредством деформаций, возникающих при наложении механических напряжений; 3) деформаций пьезоэлектрического эффекта, 4) деформаций термоиндуцированных и 5) фотоиндуцированных эффектов;

Приёмы деформационной инженерии, электроиндуцированного и термоиндуцированного воздействия, применяемые в устройствах магнитной стрейнтроники, используют в физике двумерных (2D) материалов, относящихся к первому направлению стрейнтроники (рис. 1.1). Например, электроиндуцированное воздействие на графен можно осуществлять, если поместить его на пьезоэлектрическую подложку. Можно также легировать графен литием, в результате чего последний приобретает пьезоэлектрические свойства. Так, механические напряжения в графене получают также термическим воздействием, используя разницу в коэффициентах теплового расширения графена (или другого

2D-материала) и подложки, а для измерения влияния деформаций на электрические свойства графена его помещают на гибкую подложку из полимера.

Вышеприведённые примеры показывают общность изучаемых проблем и применяемых подходов в стрейнтронике мультиферроиков и магнитных материалов, с одной стороны, и в стрейнтронике графена и двумерных сред, с другой стороны. Такие примеры, по мнению авторов работы [1], позволяют надеяться, что некоторая изначальная двойственность понятия стрейнтроники будет преодолена в ходе дальнейшего развития благодаря конвергенции двух её направлений.

1.2. Магнитоэлектрический эффект

Из всех перечисленных выше перекрестных эффектов наибольший интерес исследователей вызывает магнитоэлектрический эффект в мультиферроидных материалах, который проявляется в виде изменения поляризации материала P под действием магнитного поля H (прямой эффект) или изменения намагничённости M или поля анизотропии материала под действием электрического поля E (обратный эффект). Магнитоэлектрический (МЭ) эффект был впервые предсказан советскими физиками-теоретиками академиком Л.Д. Ландау [7] и член-корреспондентом АН СССР Е.М. Лифшицем (Институт физических проблем АН СССР) в 1956 году [8].

Для магнитоэлектрика, помещённого в однородные электрические и магнитные поля, выражение для свободной энергии F имеет вид [9]:

$$F(E, H) = F_0 - P_i^S E_i - M_i^S H_i - \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i H_j - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k - \dots, \quad (1.5)$$

где P^S и M^S – спонтанная поляризация и спонтанная намагничённость соответственно;
 ϵ_{ij} и μ_{ij} – тензоры диэлектрической и магнитной проницаемостей соответственно;
 ϵ_0 и μ_0 – электрическая и магнитная постоянные соответственно;
 α_{ij} , β_{ijk} , γ_{ijk} – тензоры МЭ эффектов.

Тогда дифференцирование выражения (1.5) по электрическому E_i и магнитному H_i полям приводит соответственно к выражениям для поляризации:

$$P_i(E, H) = -\frac{\partial F}{\partial E_i} = P_i^S + \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} H_j H_k + \gamma_{ijk} H_i E_j - \dots \quad (1.6)$$

и для намагничивания

$$M_i(E, H) = -\frac{\partial F}{\partial H_i} = M_i^S + \mu_0 \mu_{ij} H_j + \alpha_{ij} E_j + \beta_{ijk} E_i H_j + \frac{1}{2} \gamma_{ijk} E_j E_k - \dots \quad (1.7)$$

В выражениях (1.6) и (1.7) видно, что тензор α_{ij} связывает поляризацию с магнитным полем или намагничивание с электрическим полем, то есть является тензором линейного МЭ эффекта. Вместе с тем линейный МЭ эффект дополняется квадратичными МЭ эффектами, которые характеризуются тензорами β_{ijk} и γ_{ijk} .

Экспериментальное наблюдение МЭ эффекта в 1959 году открыло возможности для его практических применений, границы которых к настоящему времени существенно расширились. При изучении прямого МЭ эффекта магнитоэлектрический образец помещают

в постоянное поле H_0 и переменное H_{ac} магнитные поля и регистрируют генерируемое переменное напряжение U .

Для характеристики величины прямого магнитоэлектрического эффекта используют коэффициент прямого α_E магнитоэлектрического преобразования:

$$\alpha_E = E/H_{ac} = (U/b)/H_{ac} [\text{мВ} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Э}^{-1}], \quad (1.8)$$

где E – электрическое поле;

b – толщина образца;

U – измеряемое переменное напряжение.

При изучении обратного магнитоэлектрического эффекта к образцу магнитоэлектрика прикладывают переменное напряжение U и регистрируют изменение магнитной индукции B образца. Для характеристики величины обратного МЭ эффектов используют коэффициент обратного α_B магнитоэлектрического преобразования

$$\alpha_B = B/E = B/(U/b) [\text{Гс} \cdot \text{см} \cdot \text{В}^{-1}], \quad (1.9)$$

где E – электрическое поле;

b – толщина образца.

1.3. МЭ эффект в кристаллах

В 1959 году доктор физико-математических наук И.Е. Дзялошинский (Институт теоретической физики АН СССР) впервые теоретически показал возможность существования классов магнитных кристаллов, для которых $\alpha_{ij} \neq 0$, и уже к концу этого года доктор технических наук Д.Н. Астров (Всесоюзный научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений) экспериментально наблюдал МЭ эффект в антиферромагнетике Cr_2O_3 . Эксперимент был поставлен следующим образом: кристалл Cr_2O_3 подвергался воздействию переменного электрического поля и одновременно регистрировалось изменение намагниченности (обратный МЭ эффект).

Позднее, в кристаллах Cr_2O_3 был обнаружен прямой МЭ эффект и рассмотрена связь МЭ эффекта с симметрией кристаллической структуры; была предложена микроскопическая теория для МЭ эффекта в кристалле Cr_2O_3 . Установлено, что слагаемое $\alpha_{ij} E_i H_j \neq 0$ справедливо только в магнитоупорядоченных материалах. Проведенные исследования показали, что в однофазных материалах (таких как Cr_2O_3), эффект, как правило, мал по величине и наблюдается либо при низких температурах, либо в больших магнитных полях.

В дальнейшем исследования магнитоэлектрического эффекта были проведены в природных и синтезированных гомогенных кристаллах, а также в твёрдых растворах: Ti_2O_3 , BaCoF_4 , $\text{Ni}_3\text{V}_7\text{O}_{13}\text{I}$, PbMn_2O_4 , $\text{Co}_{1.75}\text{Mn}_{1.25}\text{O}_4$ и др. Кроме магнитоэлектрических эффектов, индуцируемых внешними магнитными и электрическими полями, в однофазных кристаллах существуют спонтанные магнитоэлектрические эффекты, которые обусловлены сосуществованием в кристалле спонтанной намагниченности и спонтанной поляризации. В отечественной литературе такие кристаллы называют сегнетомагнетиками, а в зарубежной – ферроэлектромагнетиками.

Сегнетомагнетизм был обнаружен в ряде твёрдых растворов и химических соединений сложного состава: со структурой перовскита, со структурой шпинели, в тригональных борацитах, в редкоземельных молибдатах, в редкоземельных ферроборатах, в CuGeO_3 , в манганитах, во фторидах, в плёнках ферритов-гранатов. В дальнейшем был проведён феноменологический анализ МЭ диаграмм манганита тербия TbMnO_3 , теоретически исследованы

МЭ взаимодействия во фториде BaMnF_4 и была установлена связь МЭ резонансов с пьезоэлектрическим эффектом.

В магнитоупорядоченных кристаллах макроскопической неоднородности намагниченности и в модулированных магнитных структурах может возникнуть неоднородный МЭ эффект, который возможен в кристаллах любой симметрии.

Магнитоэлектрический эффект в кристаллах обусловлен влиянием внешних воздействий на энергию обменных и спин-орбитальных взаимодействий в кристаллах, связывающих пространственное движение электронов и взаимную ориентацию их магнитных моментов.

Однако использование однофазных сегнетомагнитных сред в практических целях ограничено малой величиной МЭ эффекта в них $\sim 1 - 20 \text{ мВ}/(\text{см} \cdot \text{Э})$, а также тем, что МЭ эффект в сегнетомагнетиках наблюдается при температурах гораздо ниже комнатной, что связано с их низкими температурами Нееля или Кюри.

В дальнейшем были созданы различные теории сегнетомагнитных веществ, в частности проведено феноменологическое описание сегнетомагнетиков на основе теории Ландау для фазовых переходов 2 рода, в которых предполагалось, что механизм связи решёточной и магнитной подсистем является стрикционным или спин-орбитальным. В [10] теория сегнетомагнетиков была построена на основе обобщения термодинамических теорий ферромагнетизма и сегнетоэлектричества. В работе [11] обсуждается влияние внешнего электрического поля на частоту антиферромагнитного резонанса в магнитоэлектриках. В [12] теоретически исследовано обменное усиление МЭ связи в сегнетомагнитных веществах. Рассмотрен новый тип фазовых переходов в кристаллах, связанный с возникновением МЭ эффекта. Предсказано существование электрической поляризации магнитоупорядоченных сред в области магнитной неоднородности (например, внутри доменных границ). В работе [13] говорится о том, что МЭ взаимодействие в сегнетомагнетиках может приводить к движению доменных границ даже в отсутствие внешнего магнитного поля. Для железиттриевого граната ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) теоретически были описаны условия появления нелинейного МЭ эффекта [14]. Согласно термодинамическому рассмотрению, в работе [15] было установлено, что эффективность МЭ взаимодействия ограничивается следующим соотношением:

$$\alpha_{ij}^2 < \epsilon_{ii} \mu_{jj}. \quad (1.10)$$

Из соотношения (1.10) видно, что МЭ отклик может быть большим только в веществах с большими величинами ϵ_{ii} и μ_{jj} , то есть в композитах на основе сегнетоэлектриков и ферромагнетиков.

Создание МЭ композитов позволило преодолеть проблему повышения МЭ отклика и рабочих температур.

1.4. МЭ эффект в композитах

Особый интерес для стрейнтроники и исследования магнитоэлектрического эффекта представляют композиционные материалы, содержащие магнитную и пьезоэлектрическую фазы, свойства которых изменяются при деформации. Взаимодействие этих фаз между собой приводит к возникновению совершенно новых, комбинированных, свойств. В магнитной фазе композиционного материала имеет место магнитоэлектрическая деформация под действием внешнего магнитного поля, а пьезоэлектрическая фаза композиционного материала обладает пьезоэффектом. Взаимодействие магнитной и пьезоэлектрической фаз композиционного материала через деформацию на границах их раздела и приводит к возникновению магнитоэлектрического эффекта как комбинации магнитоэлектрики и пьезоэффекта, т.е. к связи магнитных и электрических параметров в материале.

При прямом МЭ-эффекте приложенное к материалу магнитное поле H вследствие магнитострикции создаёт в ферромагнитной фазе деформацию, которая передаётся ферроэлектрической фазе, в которой вследствие прямого пьезоэффекта индуцируется переменное напряжение, по которому определяют коэффициент прямого α_E магнитоэлектрического преобразования (1.8).

При обратном магнитоэлектрическом преобразовании электрическое поле, вызывая деформацию пьезоэлектрической фазы композита, может вследствие обратного пьезоэффекта деформирует магнитную фазу, приводя к изменению намагниченности, что позволяет определить коэффициент обратного α_B магнитоэлектрического преобразования (1.9).

На рис. 1.5 схематически изображены основные виды двухфазных композитных материалов с деформациями типа 0-0, 0-3, 1-3 и 2-2 [1]. Пары цифр обозначают число пространственных координат, вдоль которых передаётся деформация в каждой из фаз, причём первая цифра относится к магнитной фазе, а вторая – к сегнетоэлектрической. Композит с деформациями типа 0-0 представляет собой магнитные и сегнетоэлектрические частицы, внедрённые в нейтральную матрицу. Композит с деформациями типа 0-3 содержит отдельные магнитные частицы, расположенные в сегнетоэлектрической матрице, а композит с деформациями типа 1-3 представляет собой стержни из магнитного материала, находящиеся в сегнетоэлектрической матрице. При этом частицы и стержни в композитах 0-0, 0-3 и 1-3 могут быть распределены в матрице как хаотически, так и в определённом порядке. Наибольший интерес вызывают композиты с деформациями типа 2-2, которые выглядят как планарные структуры из двух или более чередующихся магнитных и сегнетоэлектрических слоёв. Подбирая материалы фаз, соотношение их объёмов и варьируя размеры образцов можно в широких пределах изменять магнитоэлектрические свойства композитов.

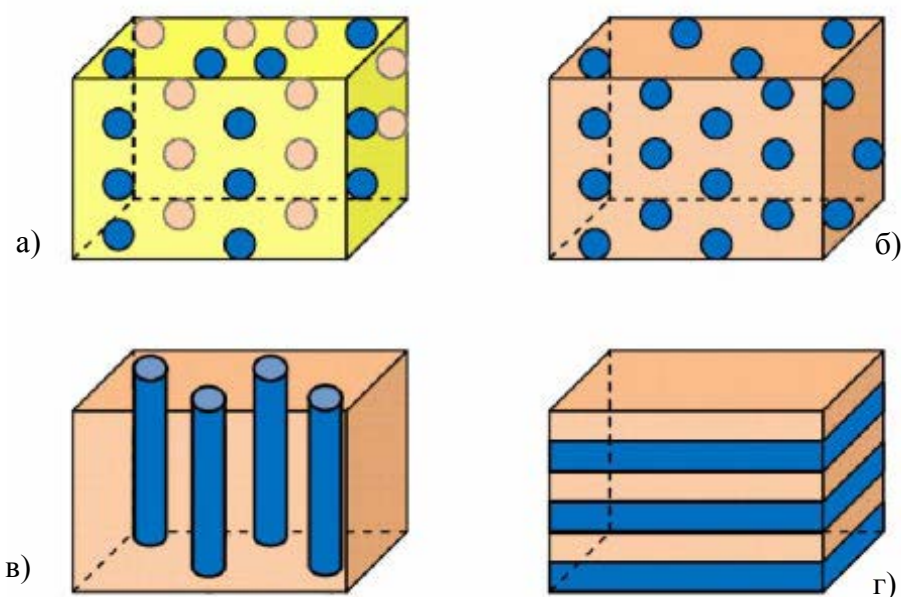


Рис. 1.5. Композитные структуры с деформациями различных типов:
а) 0-0; б) 0-3; в) 1-3; г) 2-2. Жёлтым цветом выделена матрица; бежевым отмечен пьезоэлектрик, а синим – ферромагнетик

Первые магнитоэлектрические композиты Fe-Co-Ti-Ba-O были получены методом направленной кристаллизации в 1976 году van den Boomgard и van Run и представляли собой чередующиеся слои магнитной шпинели и пьезоэлектрического перовскита [16].

Величина магнитоэлектрического отклика в таких композитах с добавлением TiO_2 (1,5 % по весу) составила 50 мВ/(см·Э), тогда как для других составов величина эффективности магнитоэлектрического взаимодействия принимала значения 1–4 мВ/(см·Э). Позже вышеуказанным методом была синтезирована эвтектическая композиция $\text{BaTiO}_3 - \text{CoFe}_2\text{O}_4$, для которой МЭ коэффициент по напряжению, равный 130 мВ/(см·Э), почти на порядок превышает МЭ коэффициент по напряжению монокристаллического Cr_2O_3 .

В дальнейшем метод направленной кристаллизации не получил своего развития, поскольку требует тщательного контроля состава, особенно, когда одним из его компонентов является газ (например, кислород). Поэтому для синтеза магнитоэлектрических композитов получили развитие керамические технологии. Синтезированные керамические МЭ композиты проще в изготовлении и имеют низкую себестоимость по сравнению с эвтектическими системами. Первые сообщения о магнитоэлектрическом эффекте в керамических композитах, изготовленных из смесей, предварительно обожжённых и спечённых при оптимальных температурах порошков магнитострикционного и пьезоэлектрического материалов, взятых в заданном соотношении (смесевые композиты). Так в работе [16] были синтезированы легированные кобальтом и марганцем керамические композиты $\text{BaTiO}_3 - \text{NiFe}_2\text{O}_4$ с МЭ откликом 25 мВ/(см·Э), а в дальнейшем были изучены керамические МЭ композиты той же системы с избытком TiO_2 , который позволил повысить эффективность МЭ взаимодействия до 80 мВ/(см·Э). В работе [17] было исследовано влияние размера частиц, скорости охлаждения и молярной концентрации обеих фаз композита на величину эффективности МЭ взаимодействия. Bunget и Raetchi исследовали влияние величины приложенного магнитного поля на МЭ эффект в композитах $(\text{Ni}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4 - \text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$.

Несмотря на то, что в объёмных композитах представляется возможность комбинирования фаз с разными кристаллическими структурами, эти композиты имели более низкие МЭ коэффициенты по напряжению, в отличие от эвтектических композитов. Основная причина снижения магнитоэлектрического взаимодействия в объёмных композитах, полученных по керамической технологии, заключалась в том, что возникающее при их высокотемпературном спекании взаимное легирование компонентов сегнетоэлектрика с низкой электропроводностью и ферромагнетика с высокой электропроводностью усложняет процесс поляризации. Последнее не позволяет хорошо заполяризовать сегнетоэлектрик и получить более высокие значения МЭ коэффициентов. Вплоть до 2001 года МЭ эффект, в основном, изучался в смесевых композитах на основе ферритов и пьезоэлектриков BaTiO_3 или $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$, а результаты его измерения не представляли существенного шага вперёд в науке.

Высокую степень поляризации пьезоэлектрической компоненты и малые токи утечки удалось реализовать при создании слоистых композитов, состоящих из слоёв ферромагнетика и поляризованного сегнетоэлектрика, поскольку пьезоэлектрическая компонента с высоким удельным сопротивлением изолировалась от магнитострикционной компоненты с более высокой проводимостью диэлектрической прослойкой. Вследствие этого слоистые магнитоэлектрические композиты обладают лучшей эффективностью МЭ взаимодействия. В качестве ферромагнитных слоёв слоистых композитов применяют материалы с высокой магнитострикцией насыщения λ_s в малых полях, а пьезоэлектрические слои обычно изготавливают из цирконата-титаната свинца (PZT) или магнийниобата-титаната свинца (PMN-PT), благодаря их большим пьезоэлектрическим коэффициентам.

Эффективность прямого магнитоэлектрического взаимодействия слоистых композитов, содержащих два слоя, из ферромагнетиков металлов Ni и Fe, сплавов пермендюра (49 % Fe + 49 % Co + 2 % V) и галфенола $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x$ или ферритов никеля и кобальта не превышает $\alpha_E \sim 1,5 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Э}^{-1}$. При этом коэффициент прямого магнитоэлектрического преобразования может быть увеличен на один-два порядка до $\sim 40 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Э}^{-1}$ для трёхслойной структуры Ni – PZT – Ni, до $\sim 84 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Э}^{-1}$ для трёхслойной структуры Пермендюр – PZT – Пермендюр, до $\sim 50,7 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Э}^{-1}$ для двухслойной структуры $\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2} - \text{PZT}$ и $\sim 15 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Э}^{-1}$ для много-

слоистых структур никелевый феррит – пьезоэлектрик PZT, когда частота модулирующего магнитного поля совпадает с частотой механических резонансов композитов. Использование в МЭ композитах редкоземельного сплава терфенола ($\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{2-y}$) даёт возможность увеличить α_E до $\sim 5,9 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Э}^{-1}$ на частотах вдали от частот электромеханического резонанса композитного образца и до $94 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Э}^{-1}$ в условиях электромеханического резонанса. В качестве других пьезоэлектрических материалов магнитоэлектрических композитов использовались также $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, поливинилиденфторид (PVDF), $\text{PbMg}_{1/3}\text{V}_{2/3}\text{O}_3$ и $\text{PbX}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ ($X = \text{Mg}, \text{Zn}$), а в качестве альтернативных магнитоэлектрических материалов – манганиты, LiFe_5O_8 и железиттриевый гранат (YIG).

В связи с развитием тенденций к миниатюризации электронных устройств в последние годы возникла потребность в получении магнитоэлектрических композитов, совместимых с планарной технологией. В связи с этим, в 2004 году методом гетероэпитаксии были созданы первые столбчатые наноструктуры $\text{BaTiO}_3\text{ – CoFe}_2\text{O}_4$, состоящие из наностолбиков CoFe_2O_4 , которые выращены перпендикулярно подложке SrTiO_3 и внедрены в матрицу BaTiO_3 (рис. 1.6, а) [18].

Столбчатая структура имеет возможность деформации (растяжению/ сжатию) наностолбиков в вертикальном направлении, благодаря чему нанокompозит может иметь явно выраженную магнитоэлектрическую связь, в отличие от эпитаксиально выращенных многослойных МЭ наноструктур (рис. 1.6, б), где наблюдается жёсткое сцепление слоёв с подложкой, на которую напыляется плёнка. Такая геометрия структуры делает невозможными деформации в плоскости, и соответственно, деформации в перпендикулярном направлении. Магнитоэлектрический отклик в столбчатой структуре $\text{BaTiO}_3\text{ – CoFe}_2\text{O}_4$ не был определён количественно, но скачкообразное изменение намагниченности вблизи сегнетоэлектрической температуры Кюри BaTiO_3 ($T_C = 390 \text{ К}$) указывает на явную МЭ связь. При этом для слоистых структур из-за сцепления слоёв с подложкой подобного скачкообразного изменения не наблюдалось.

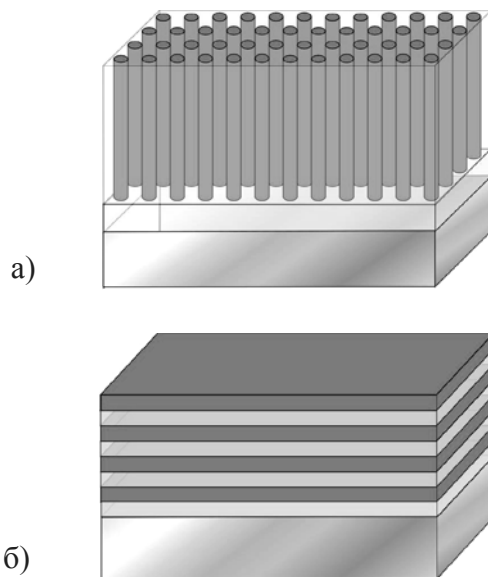


Рис. 1.6. Магнитоэлектрические эпитаксиальные структуры $\text{BaTiO}_3\text{ – CoFe}_2\text{O}_4$, выращенные на подложке: столбчатые (а) и слоистые (б)

В столбчатых структурах состава $\text{BiFeO}_3\text{ – CoFe}_2\text{O}_4$ переключение намагниченности в наностолбиках CoFe_2O_4 осуществлялось путём приложения электрического напряжения $\pm 12 \text{ В}$ к пьезоэлектрической матрице BiFeO_3 с помощью зонда атомно-силового микроскопа (в пересчёте на толщину плёнки 200 нм это напряжение соответствует полю $0,6 \text{ МВ/см}$) [18].

Достигнутая величина эффективности обратного МЭ преобразования для такой системы имела значение $1,0 \cdot 10^{-2}$ Гс·см/В.

Интересные результаты были получены китайскими учёными J.-g. Wan и др. [19], которые установили корреляцию между МЭ свойствами и связностью фаз композитных наноплёнок $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (рис. 1.7), полученных методом импульсного лазерного осаждения. Из рис. 1.7 следует, что для композитной структуры с нанослоями $(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4 - (1-x)\text{PZT}$ связность фаз сильно влияет на поведение магнитоэлектрического коэффициента по напряжению в зависимости от напряжённости постоянного магнитного поля.

Следует отметить, что величины МЭ коэффициентов по напряжению для композитных структур с нанометровыми толщинами не в резонансных условиях, как правило, не более 100 мВ/(см·Э), что связывается с малыми толщинами плёнок.

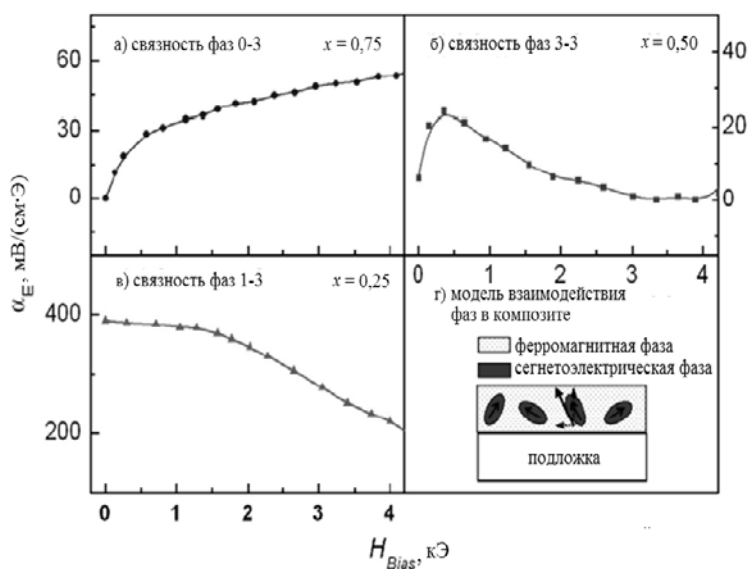


Рис. 1.7. Влияние постоянного магнитного поля H_{Bias} на величину магнитоэлектрического коэффициента по напряжению α_E от при наложении переменного магнитного поля 10 Э с частотой 10 кГц для композитных плёнок $(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4 - (1-x)\text{PZT}$ нанометровой толщины с различным объёмным содержанием фаз: а) $x = 0,75$; б) $x = 0,50$ и в) $x = 0,25$; г) схематическая иллюстрация взаимодействия между сегнетоэлектрической и ферромагнитной фазами

В настоящее время для получения магнитоэлектрических композитов применяют различные методы синтеза, выбор которого для слоистых структур обычно определяется толщиной слоёв. Толстые магнитоэлектрические композиты из ферромагнетика и пьезоэлектрика (слоями толщиной более 0,2 мм) получают склеиванием с помощью эпоксидного компанды. При этом пьезоэлектрический слой предварительно поляризуют в оптимальных условиях, соблюдая направления поляризации.

Более тонкие композиты (со слоями толщиной 10 – 50 мкм) получают методом плёночной керамической технологии. В этом случае используют ферромагнитные и пьезоэлектрические порошки с размером частиц менее 1 мкм, которые отдельно перемешиваются с органическим связующим, пластификатором и дисперсантом. Вязкие системы ферромагнетика и пьезоэлектрика каждого состава наносятся на ровную тефлоновую поверхность и с помощью специального ножа формируют плёнки 20 – 50 мкм. Затем плёнки отделяются от тефлоновой поверхности и нарезаются до определённых размеров (как прави-

ло, $10 \times 10 \text{ мм}^2$). Полученные плёнки набираются в структуру с чередующимися ферромагнитными и пьезоэлектрическими слоями. Сформированная таким образом структура спрессовывается под давлением $\sim 30 \text{ МПа}$ при температуре $100 \text{ }^\circ\text{C}$, после чего нагревается до $700 \text{ }^\circ\text{C}$ для удаления органического связующего. На завершающем этапе структура отжигается при температуре спекания ($\sim 1150 - 1200 \text{ }^\circ\text{C}$) в течение 1 – 2 часов с последующим её охлаждением в режиме выключенной печи. Плёночная керамическая технология позволяет изготавливать композитные образцы с большим числом слоёв (несколько десятков) и высокой механической связью между слоями.

Тонкоплёночные композиты со слоями толщиной $10 \text{ нм} - 1 \text{ мкм}$ изготавливают путём последовательного нанесения ферромагнитных и пьезоэлектрических слоёв методами магнетронного или ионно-лучевого напыления, термического осаждения, лазерной абляции и другими методами вакуумного осаждения. Для наблюдения магнитоэлектрического эффекта в таких композитах композиты поляризуются после предварительного нанесения на их наибольшие поверхности металлических электродов. При этом некоторые пьезоэлектрические слои, состоящие из двух компонентов, не требуют поляризации плёнок.

1.5. Теории магнитоэлектрического эффекта в слоистых композитах

Одной из основных теорий для описания магнитоэлектрического эффекта в композитах ферромагнетик – пьезоэлектрик является модель, основанная на методе эффективных параметров составляющих композит материалов. В качестве таких параметров используют эффективные модули упругости, пьезоэффекта, магнитострикции и пр., которые выражаются через параметры ферромагнитной и пьезоэлектрической составляющих компонент композита, их удельных концентраций и степени связности.

Эффективные параметры, характеризующие композиционный материал, можно использовать, только в том случае, когда характерные масштабы изменения внешних воздействий много больше размеров структурных единиц. Для слоистых композитов таким параметром является толщина слоёв ферромагнитной и пьезоэлектрической составляющих структуры.

В [20] для двухслойных структур были рассмотрены поперечный и продольный МЭ эффекты. В этой модели рассматривается неидеальная связь между составными частями и вводится параметр связи k :

$$k = ({}^pS_i - {}^pS_{i0}) / ({}^mS_i - {}^pS_{i0}), \quad (1.11)$$

где ${}^pS_{i0}$ – внутренняя компонента тензора деформации пьезоэлектрической компоненты при наложении магнитного поля;

${}^{m,p}S_i$ – фактическая деформация в связанных магнитострикционных m и пьезоэлектрических p составных частях слоевого композита.

Введенный в рассмотрение параметр связи определяет ту степень связи, до которой деформация пьезоэлектрического слоя следует за деформацией магнитострикционного слоя после коррекции на внутреннюю деформацию.

Рассчитанные по данной модели магнитоэлектрические коэффициенты по напряжению отражают следующие закономерности, которые хорошо согласуются с экспериментальными результатами:

- межслойное граничное соединение идеально при $k = 1$;
- величина магнитоэлектрического отклика уменьшается со снижением k ;
- поперечный магнитоэлектрический отклик в изученных системах PZT – феррит более выражен, чем продольный отклик.

Частотные зависимости магнитоэлектрического коэффициента по напряжению, вклю-

чая появление электромеханического и магнитного резонансов и их влияние на магнитоэлектрический отклик, были описаны теоретически и показали очень хорошее соответствие эксперимента и теории.

В [21] рассмотрена теория МЭ эффекта, основанная на методе эффективных параметров, для двухслойного композиционного материала, представляющего собой механическое соединение ферромагнетика и пьезоэлектрика (рис. 1.8).

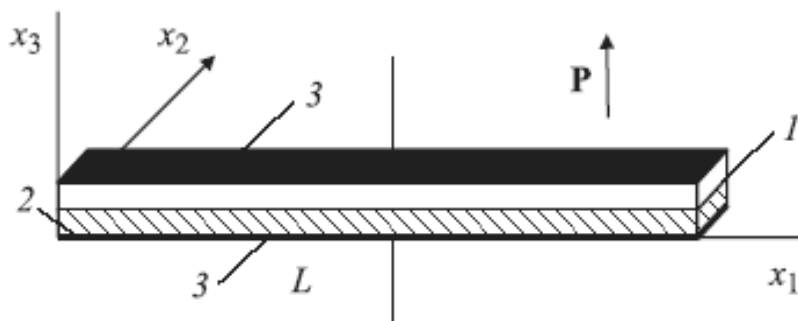


Рис. 1.8. Двухслойная структура пьезоэлектрик – ферромагнетик для расчета магнитоэлектрического взаимодействия: 1 – пьезоэлектрик; 2 – ферромагнетик; 3 – металлические электроды

Предложенная теория применима в том случае, когда материал можно считать однородной средой, то есть толщина слоёв в многослойных композитах много меньше длины звуковой волны. Пусть образец поляризован по нормали к плоскостям контактов, то есть вдоль оси X_3 (рис. 1.8). Постоянное подмагничивающее и переменное магнитные поля могут быть направлены как вдоль оси X_3 , так и вдоль оси X_1 ; в соответствии с этим различают продольный и поперечный МЭ эффекты соответственно.

Переменное магнитное поле вследствие явления магнитострикции вызывает колебания в ферромагнетике, которые распространяются как по толщине, так и в плоскости образца. В модели ограничиваются рассмотрением только объёмных колебаний, распространяющихся вдоль пластинки. При этом полагают, что толщина ${}^m h + {}^p h$ и ширина пластинки гораздо меньше её длины L . Поскольку грани пластинки свободные, напряжения на её поверхностях равны нулю. В тонкой и узкой пластинке можно считать, что компоненты напряжений T_2 и T_3 равны нулю не только на поверхностях, но и во всём объёме и отличной от нуля компонентой тензора напряжений будет только T_1 . Вследствие эквипотенциальности верхней и нижней граней пластинки отличной от нуля компонентой вектора напряжённости электрического поля будет только E_3 . Уравнения для тензора деформаций S_1 и индукции электрического поля D_3 при поперечной ориентации полей H и E имеют вид

$${}^m S_1 = {}^m s_{11} {}^m T_1 + {}^m q_{11} H_1, \quad (1.12)$$

$${}^p S_1 = {}^p s_{11} {}^p T_1 + {}^p d_{31} E_3, \quad (1.13)$$

$${}^p D_3 = {}^p \varepsilon_{33} E_3 + {}^p d_{31} {}^p T_1, \quad (1.14)$$

где ${}^m s_{11}$ – коэффициенты податливости магнитной фазы при постоянном магнитном поле;

${}^p s_{11}$ – коэффициенты податливости пьезоэлектрика при постоянном электрическом поле;

${}^p \varepsilon_{33}$ – компонента тензора диэлектрической проницаемости пьезоэлектрика;

${}^m q_{11}$ и ${}^p d_{31}$ – пьезомагнитный и пьезоэлектрический коэффициенты соответственно.

Для продольной ориентации полей уравнения (1.12) - (1.14) будут иметь следующий вид:

$${}^m S_1 = {}^m s_{11} {}^m T_1 + {}^m q_{31} H_3, \quad (1.15)$$

$${}^p S_1 = {}^p s_{11} {}^p T_1 + {}^p d_{31} E_3, \quad (1.16)$$

$${}^p D_3 = {}^p \varepsilon_{33} E_3 + {}^p d_{31} {}^p T_1 \quad (1.17)$$

При гармоническом изменении H_1 в магнитной среде вследствие магнитострикции будет распространяться упругая волна. Колебания среды магнетика из-за механической связи с пьезоэлектриком вызовут в нём колебания, которые можно представить в виде суперпозиции колебаний, обусловленных связью с магнетиком, и собственных колебаний пьезоэлектрика, вызванных индуцированным электрическим полем. Решив уравнение движения среды пьезоэлектрической пластинки, можно получить выражение для магнитоэлектрического коэффициента по напряжению при поперечной ориентации электрического и магнитного полей

$$\alpha_{31} = -\frac{\gamma\beta}{\gamma + \beta} \cdot \frac{{}^p d_{31} {}^m q_{11}}{{}^p \varepsilon_{33} \varepsilon_0 {}^p s_{11} \Delta_a} \cdot \frac{\text{tg}({}^m \kappa)}{{}^m \kappa} \cdot \frac{{}^p h}{{}^m h + {}^p h} \quad (1.18)$$

и продольной ориентации электрического и магнитного полей

$$\alpha_{33} = -\frac{\gamma\beta}{\gamma + \beta} \cdot \frac{{}^p d_{31} {}^m q_{31}}{{}^p \varepsilon_{33} \varepsilon_0 {}^p s_{11} \Delta_a} \cdot \frac{\text{tg}({}^m \kappa)}{{}^m \kappa} \cdot \frac{{}^p h}{{}^m h + {}^p h}, \quad (1.19)$$

где $\Delta_a = 1 - [1 - (1 - \beta) \cdot (\text{tg } \kappa^p / \kappa^p) - \beta^2 (\gamma + \beta)^{-1} \cdot (\text{tg } \kappa^m / \kappa^m)] \cdot K_{31}^2$,

$K_{31} = {}^p d_{31} / ({}^p \varepsilon_{33} \varepsilon_0 {}^p s_{11})^{1/2}$ – коэффициент электромеханической связи пьезоэлектрика при планарных колебаниях;

$\gamma = ({}^p s_{11} / {}^m s_{11}) ({}^m h / {}^p h)$;

${}^p V = {}^p h / ({}^p h + {}^m h)$ – объёмная доля пьезоэлектрика;

${}^m \kappa = {}^m k {}^m L$;

${}^p \kappa = {}^p k {}^p L$;

$\omega = \omega' + i\chi$ – круговая частота;

χ – параметр, характеризующий затухание;

β – коэффициент связи фаз;

${}^m L$ и ${}^p L$ – длины магнитострикционной и пьезоэлектрической пластин;

${}^m h$ и ${}^p h$ – толщины магнитострикционного и пьезоэлектрического слоёв соответственно.

Волновые числа для магнитной и пьезоэлектрической составляющей будут определяться соответствующими выражениями:

$${}^m k = \omega ({}^m \rho {}^m s_{11})^{1/2}; \quad (1.20)$$

$${}^p k = \omega ({}^p \rho {}^p s_{11})^{1/2}. \quad (1.21)$$

В этом методе для учёта неидеального контакта между слоями смещение пьезоэлектрического слоя ${}^p u_x(x)$ выражается через смещение ферромагнитного слоя ${}^m u_x(x)$ при помощи соотношения:

$${}^p u_x = \beta \cdot {}^m u_x(x) + (1 - \beta) \cdot {}^p u_x^{[0]}(x), \quad (1.22)$$

где β – коэффициент связи фаз;

${}^p u_x^{[0]}(x)$ – смещение пьезоэлектрика в отсутствие связи с ферромагнетиком.

При расчёте смещений ферромагнитной и пьезоэлектрической фаз используются волновые числа для свободных слоёв (1.20) и (1.21). В случае идеального контакта $\beta = 1$ необходимо обеспечить равенство смещений двух слоёв на границе ${}^p u_x(x) = {}^m u_x(x)$, а это невозможно при ${}^m k \neq {}^p k$. Поэтому этот метод неприменим для случая идеальной связи фаз композита.

Для описания магнитоэлектрического эффекта в слоистых композитах может быть использована теоретическая модель, основанная на точном решении уравнений движения среды с использованием материальных параметров исходных компонентов структуры. Данная модель исходит из того, что механические колебания магнитоэлектрической структуры вызваны переменными магнитным и электрическим полями. Если размеры композита много меньше длины электромагнитной волны, то можно пренебречь градиентами полей (магнитного и электрического) внутри образца. Тогда уравнение движение среды примет вид:

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = {}^p V \frac{\partial {}^p T_{ij}}{\partial x_j} + (1 - {}^p V) \frac{\partial {}^m T_{ij}}{\partial x_j}, \quad (1.23)$$

где i, j – индексы осей;

u_i – смещение композита вдоль оси x_i ;

ρ – средняя плотность вещества композита;

T_{ij}^m и T_{ij}^p – компоненты тензора напряжений для ферромагнитной и пьезоэлектрической составляющей соответственно.

Совместное решение закона Гука и уравнения (1.23) позволяет найти магнитоэлектрический коэффициент по напряжению. Для этого рассмотрим слоистую структуру, приведённую на рис. 1.9, которая имеет форму тонкой пластины длиной L и шириной W .

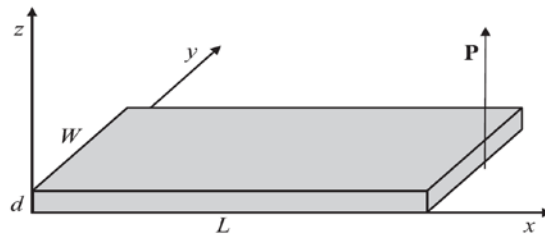


Рис. 1.9. Тонкая слоистая пластина ферромагнетик-пьезоэлектрик

Выражения для тензора деформаций S_i и электрического смещения pD_3 в случае подмагничивающего поля, направленного вдоль оси z , имеют вид:

$${}^pS_1 = {}^p s_{11} {}^pT_1 + {}^p s_{12} {}^pT_2 + {}^p d_{31} E_3, \quad (1.24)$$

$${}^pS_2 = {}^p s_{12} {}^pT_1 + {}^p s_{11} {}^pT_2 + {}^p d_{31} E_3, \quad (1.25)$$

$${}^mS_1 = {}^m s_{11} {}^mT_1 + {}^m s_{12} {}^mT_2 + {}^m q_{31} H_3, \quad (1.26)$$

$${}^mS_2 = {}^m s_{12} {}^mT_1 + {}^m s_{11} {}^mT_2 + {}^m q_{31} H_3, \quad (1.27)$$

$${}^pD_3 = {}^p \epsilon_{33} E_3 + {}^p d_{31} ({}^pT_1 + {}^pT_2), \quad (1.28)$$

где pT_i – компоненты напряжения в пьезоэлектрической фазе;

mT_i – напряжение в магнитной фазе;

E_3 и H_3 – напряжённости электрического и магнитного полей соответственно.

Вблизи электромеханического резонанса образца ${}^mT_1 \gg {}^mT_2$ и ${}^pT_1 \gg {}^pT_2$, поэтому величинами mT_2 и pT_2 можно пренебречь. Выражения для напряжений mT_1 и pT_1 можно найти из формул (1.25) и (1.27). При их подстановке в (1.23) получим:

$$u_x = A \cos(kx) + B \sin(kx), \quad (1.29)$$

$$\text{где } k = \omega \sqrt{\rho \left(\frac{{}^pV}{{}^p s_{11}} + \frac{1 - {}^pV}{{}^m s_{11}} \right)^{-1}}.$$

Произвольные константы A и B находятся из соответствующих граничных условий.

Для нахождения МЭ коэффициента по напряжению используется условие разомкнутой цепи:

$$\int {}^pD_3 dx = 0, \quad (1.30)$$

подставив в которое выражение (1.24) и с учётом (1.25), получим выражение для продольного МЭ коэффициента по напряжению:

$$\alpha_{E,33} = \frac{2 {}^p d_{31} {}^m q_{31} {}^p s_{11} {}^p V (1 - {}^p V) \operatorname{tg}(kL/2)}{{}^p d_{31}^2 - {}^p s_{11} {}^p \epsilon_{33} kL - 2 {}^p d_{31}^2 {}^p V {}^m s_{11} \operatorname{tg}(kL/2)} \quad (1.31)$$

$$\text{где } s_1 = {}^p V {}^m s_{11} + (1 - {}^p V) {}^p s_{11}.$$

Для поперечной ориентации магнитного и электрического полей будем иметь:

$$\alpha_{E,31} = \frac{2^p d_{31}^m g_{31} \mu_{eff}^p s_{11}^p V (1-pV) \operatorname{tg}(kL/2)}{s_2 (d_{31}^2 - p s_{11}^p \varepsilon_{33}) kL - 2^p d_{31}^2 V^m s_{11}^B \operatorname{tg}(kL/2)}, \quad (1.32)$$

где $s_2 = p V^m s_{11}^B + (1-pV)^p s_{11}$,

$$\mu_{eff} = \frac{s_2^m s_{11}^B \mu_{11} kL}{(s_{11}^B + g_{11}^2 \mu_{11}) kL s_2 + 2^m g_{11}^2 \mu_{11}^p s_{11} (1-pV) \operatorname{tg}(kL/2)}, \quad (1.33)$$

Из уравнений (1.31) и (1.32) видно, что МЭ коэффициент по напряжению пропорционален произведению пьезоэлектрического и пьезомагнитного модулей.

Для примера на рис. 1.10 и 1.11 приведены экспериментальные результаты для двухслойной структуры терфенол – цирконат-титанат свинца (TDF – PZT) длиной 6 мм, шириной 6 мм и разной толщиной слоев [9]. На этих рисунках показаны резонансные пики, вызванные колебаниями образца вдоль различных осей. Если на рис. 1.10 представлены результаты для двухслойных структур постоянной толщины, то на рис. 1.11 толщины пластин разные.

Поскольку в МЭ композитах возникновение поляризации в магнитном поле происходит благодаря механическим напряжениям, то вблизи частот электромеханического резонанса (ЭМР) образца величина МЭ отклика существенно возрастает. Экспериментальные результаты, проведенные для двухслойной структуры TDF – PZT, подтверждают это. Зависимость МЭ коэффициента α_{31} от частоты переменного магнитного поля f , представленная на рис.1.10, показывает, что на кривой $\alpha_{31}(f)$ наблюдаются резкий пик на частоте 51,5 кГц, а также пики на частотах 140,4 кГц и 224,3 кГц. Соответствующие значения частот соответствуют частотам электромеханических резонансов композитного образца в целом, которые определяется геометрическими размерами и параметрами как ферромагнетика, так и пьезоэлектрика, описанными выше.

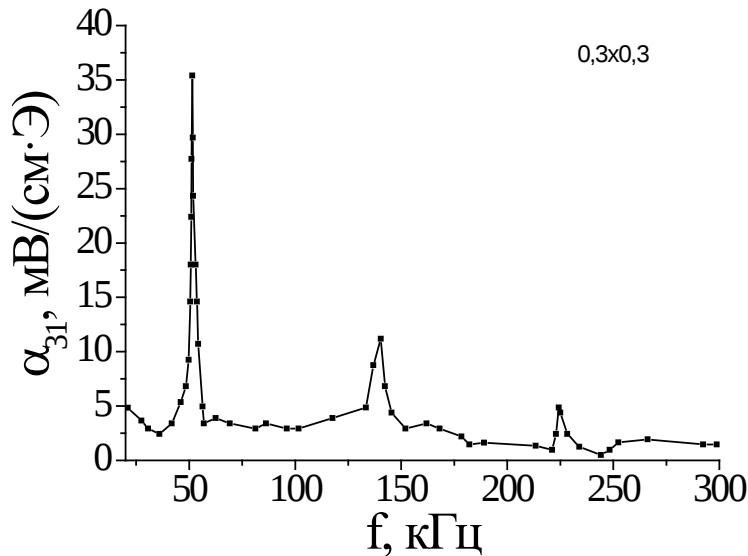


Рис. 1.10. Влияние частоты механических колебаний образца на величину МЭ коэффициента по напряжению для структуры 0,3 TDF – 0,3 PZT

Аналогичные закономерности наблюдаются и для двухслойных структур 1,5 TDF – 0,3 PZT (рис. 1.11), где также наблюдались три резонансных максимума.

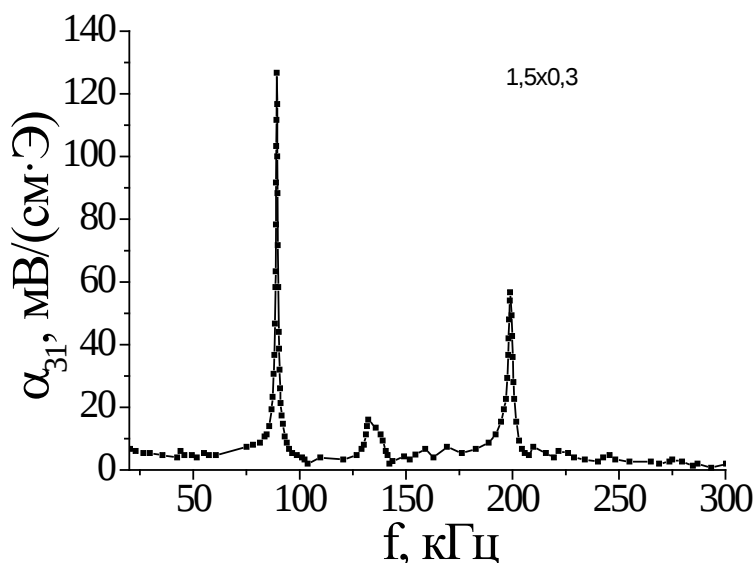


Рис. 1.11. Влияние частоты механических колебаний образца на величину МЭ коэффициента по напряжению для структуры 1,5 TDF – 0,3 PZT

После расчёта всевозможных типов колебаний двухслойных структур было установлено, что первый резонансный пик f_1 связан с изгибными колебаниями по длине образца (рис. 1.12), второй f_2 и третий f_3 – с продольными колебаниями по длине и ширине соответственно (рис. 1.13). Все эти резонансы наблюдаются для первых гармоник соответствующих колебаний.

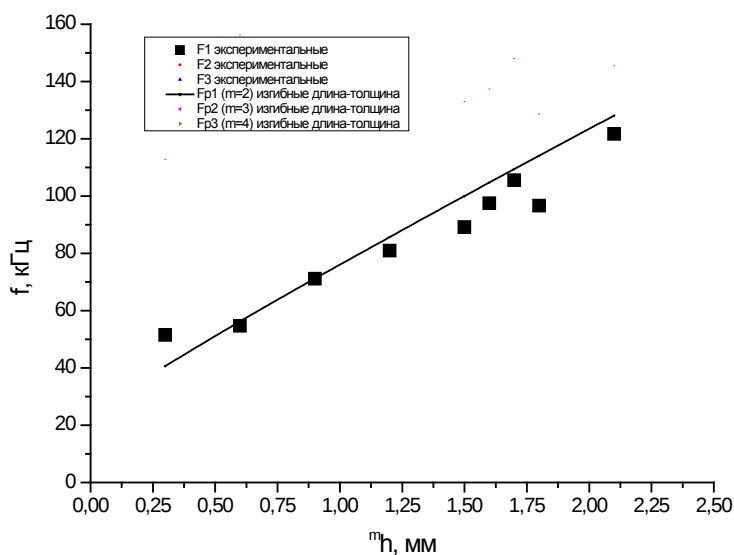


Рис. 1.12. Сравнение частот экспериментальных и теоретических резонансных колебаний для резонансной частоты f_1

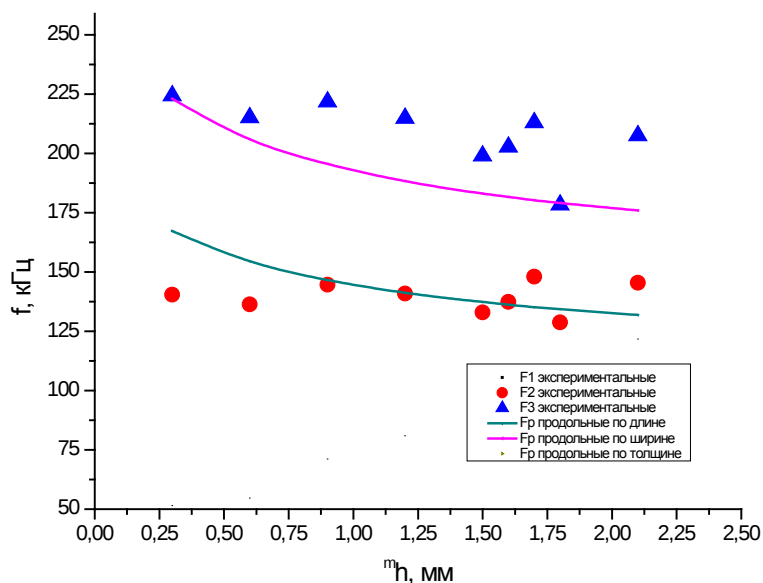


Рис. 1.13. Сравнение частот экспериментальных и теоретических резонансных колебаний для резонансных частот f_2 и f_3

Таким образом, для продольной ориентации полей величина МЭ эффекта меньше почти на порядок. Это связано с существованием размагничивающего поля, которое уменьшает внутреннее поле в ферромагнитной компоненте.

1.6. Эффективность прямого магнитоэлектрического преобразования в смесевых композитах

Известно, что прямой магнитоэлектрический отклик композитов определяется следующими главными параметрами:

- 1) магнитострикционными и пьезоэлектрическими коэффициентами составляющих слоев композита;
- 2) взаимной ориентацией намагниченности и поляризации слоев композита;
- 3) величиной напряженности приложенного постоянного магнитного поля;
- 4) частотой и величиной напряженности переменного магнитного поля;
- 5) объемной долей составляющих слоев композита;
- 6) температурой измерения;
- 7) геометрическими размерами образца;
- 8) методами приготовления композитов.

Поскольку МЭ эффект в композитах обусловлен цепочкой связей «магнитострикция – упругая деформация – пьезоэлектрический эффект», то эффективность магнитоэлектрического взаимодействия в композитах можно повысить подбором компонентов с высокими магнитострикционными и пьезоэлектрическими коэффициентами.

На рис. 1.14 представлено влияние угла δ между направлением вектора поляризации в пьезоэлектрической компоненте и направлением намагниченности ферритовой компоненте на величину МЭ коэффициента α_E по напряжению для смесового МЭ композита состава $0,7 \text{ PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3 - 0,3 \text{ Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Из рис. 1.14 видно, что для композита $0,7 \text{ PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3 - 0,3 \text{ Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ величина α_E при $\delta = 90^\circ$ (поперечный МЭ эффект) превосходит величину α_E при $\delta = 0^\circ$ (продольный

МЭ эффект) примерно в 3 раза. Такая закономерность связана с тем, что поперечный МЭ эффект возникает благодаря продольной магнитострикции λ_{11} , а продольный МЭ эффект определяется поперечной магнитострикцией λ_{13} . Поскольку для марганец-цинкового феррита $\lambda_{11} > \lambda_{13}$, то значение поперечного МЭ коэффициента по напряжению α_{31} будет больше продольного МЭ коэффициента по напряжению α_{33} .

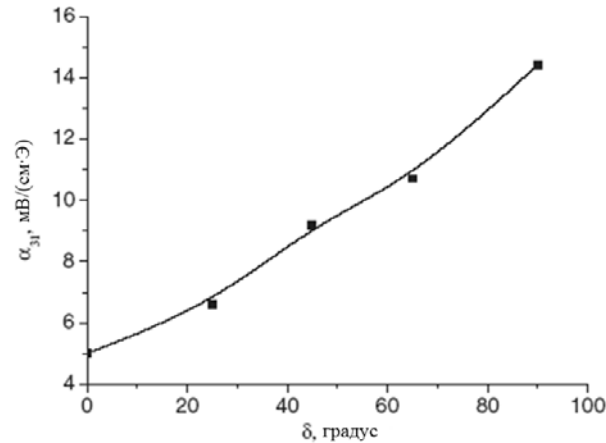


Рис. 1.14. Влияние угла δ между направлением вектора поляризации в пьезоэлектрической компоненте и направлением намагниченности ферритовой компоненте на величину α_E для смешанного композита $0,7 \text{ PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3 - 0,3 \text{ Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ при комнатной температуре

Экспериментальные результаты на многослойных композитах PZT – $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ показали, что на зависимостях поперечного и продольного МЭ коэффициентов по напряжению от напряженности постоянного магнитного поля наблюдаются максимумы (рис. 1.15).

Наблюдаемые на рис. 1.15 максимумы при 500 Э и 2000 Э соответственно для полевых зависимостей α_{31} и α_{33} связываются с тем, что величина α_{ij} прямо пропорциональна коэффициенту пьезомагнитной связи $q_{ij} = d\lambda_{ij}/dH_-$. Следовательно, зависимость $\alpha_{ij}(H_-)$ определяется полевой.

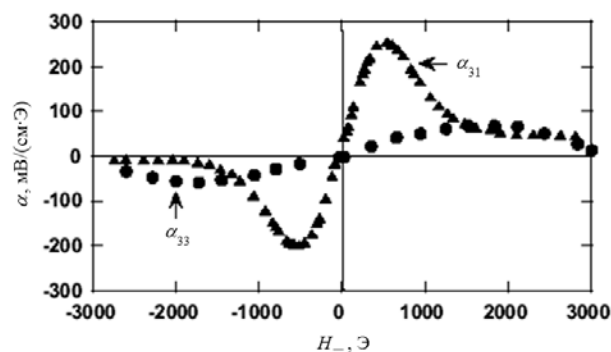


Рис. 1.15. Влияние напряженности внешнего магнитного поля H_- на величину магнитоэлектрических коэффициентов α_{31} и α_{33} для многослойных композитов PZT – $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ при комнатной температуре

На величину магнитоэлектрического взаимодействия большое влияние оказывает соотношение объемных долей составляющих композит слоев и их упругих модулей. Так для

смесового композита (x) NFO – (1-x) PZT коэффициент α_{ij} как функция объёмной доли составляющих композит слоев проходит через пик, приходящийся на композит с $x = 0.45$, у которого эффективность МЭ преобразования проявляется наилучшим образом (рис. 1.1,6).

Поскольку эффективность МЭ преобразования композитов зависит от магнитострикционных и пьезоэлектрических коэффициентов составляющих слоев, а величины магнитострикционных коэффициентов магнитных материалов и пьезоэлектрических коэффициентов пьезоэлектриков, в свою очередь, зависят от температуры, то на эффективность МЭ преобразования композитов большое влияние оказывает температура. Для примера на рис. 1.17, 1.18 и 1.19 представлены экспериментальные результаты, подтверждающие вышесказанное утверждение.

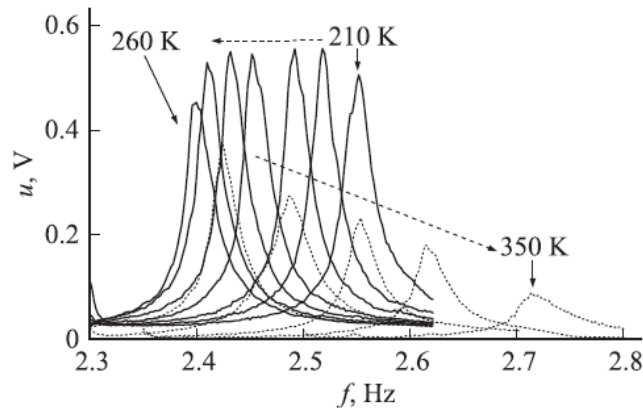


Рис. 1.16. Влияние объёмной доли фаз на величину продольного МЭ коэффициента по напряжению α_{E33} для композитной керамики (x) NFO – (1-x) PZT на резонансной частоте

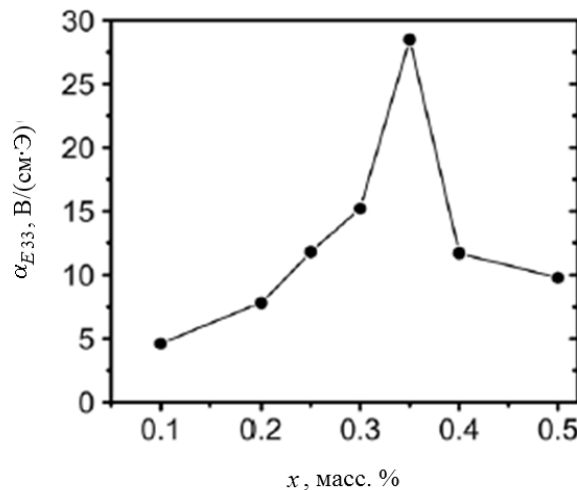


Рис. 1.17. Влияние частоты механических колебаний образца на величину генерируемого МЭ напряжение u для монолитного резонатора цирконат-титанат свинца – никель при температурах (210 – 350) К

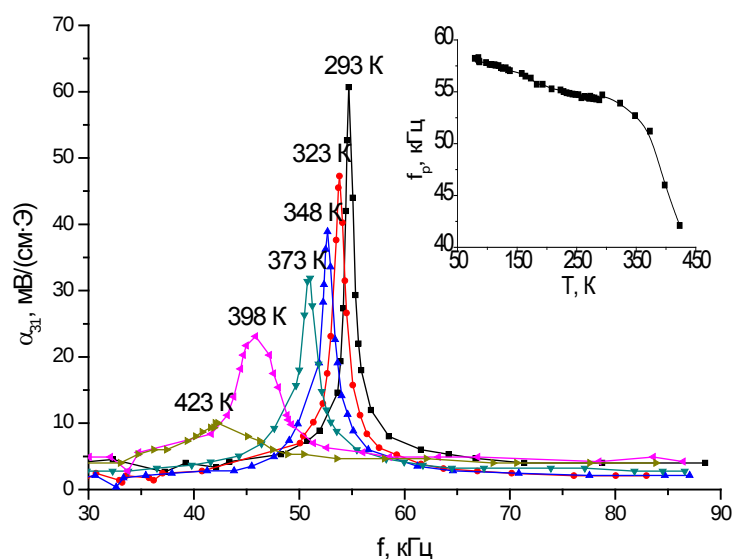


Рис. 1.18. Частотные зависимости α_{31} для композита 0,6 TDF – 0,3 PZT при различных температурах. Вставка: температурная зависимость резонансной частоты изгибных колебаний по длине f_1 для 0,6 TDF – 0,3 PZT

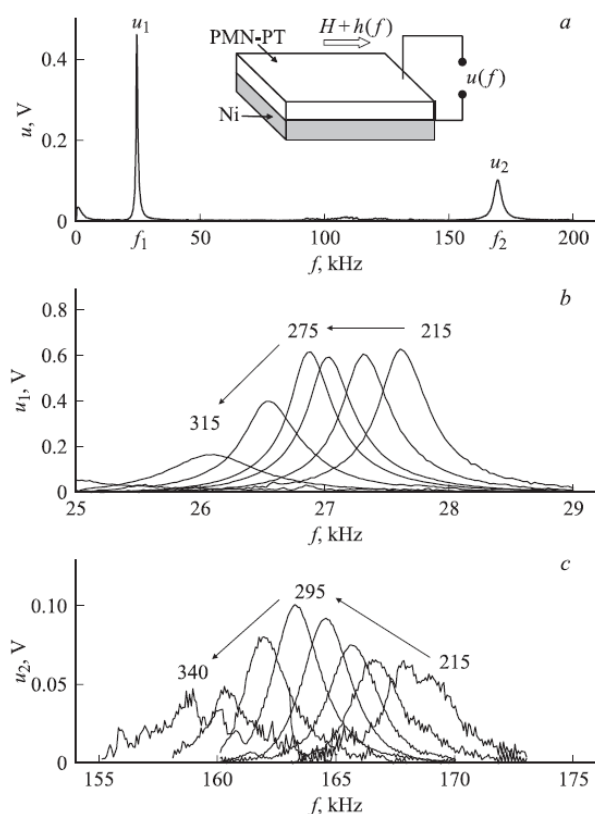


Рис. 1.19. Влияние частоты механических колебаний образца на величину генерируемого МЭ напряжения u для композитов магнионикобат-титанат свинца – никель: а – при постоянной температуре 295 К; б, с – при температурах 215 – 340 К (значения температур приведены на рисунках а, б, с). На вставке: схематическое изображение образца

В заключение этого раздела отметим, что величина МЭ эффекта в композитах зависит от их геометрических размеров, формы (пластина, диск, цилиндр, тороид и пр.) и особенностей получения образцов.

1.7. Эффективность обратного магнитоэлектрического преобразования в композитах

Эффективность обратного МЭ взаимодействия в композитах определяется теми же параметрами, что и прямой МЭ эффект (см. п. 1.6).

При изучении обратного МЭ эффекта к образцу прикладывают переменное напряжение U и регистрируют изменение магнитной индукции B композита. Для характеристики величины обратного МЭ эффекта используют коэффициент обратного МЭ преобразования, определяемый по формуле

$$\alpha_B = \frac{B}{E} = \frac{U_{\text{ind}}}{N \cdot S_{\text{FM}} \cdot 2\pi f} \cdot \frac{U}{b_{\text{FE}}}, \quad (1.34)$$

где E – напряжённость электрического поля;

U_{ind} – наведённое в намотанной на образец катушке индуктивности напряжение;

N – число витков катушки индуктивности;

S_{FM} – площадь поперечного сечения ферромагнитного слоя композита;

f – частота приложенного электрического поля;

b_{FE} – толщина пьезоэлектрического слоя композита.

На рис. 1.20 представлены частотные зависимости коэффициента обратного МЭ преобразования композита 0,3 TDF – 0,3 PZT при различных значениях напряжённости постоянного магнитного поля. Для исследования магнитоэлектрического коэффициента к электродам пьезоэлектрической компоненты прикладывалось переменное электрическое напряжение с частотой 30 – 250 кГц и амплитудой 4 В, которое создавало в пьезоэлектрической пластине переменное электрическое поле амплитудой 130 В/см. В катушке индуктивности при этом регистрировалось изменение магнитной индукции в следствие деформации пластины ферромагнетика TDF, обусловленное обратным МЭ эффектом. При комнатной температуре измерялись зависимости амплитуды индуцированного в витках катушки индуктивности электрического напряжения U_{ind} от частоты электрического поля f при постоянной напряжённости магнитного поля H_z .

На представленной на рис. 1.20 частотной зависимости композитов наблюдаются три пика, частоты резонанса которых по величинам примерно совпадают с пиками, наблюдаемыми при прямом эффекте (рис. 1.10). Таким образом, можно предположить, что наблюдаемые на рис. 1.20 пики соответствуют изгибным колебаниям по длине (первый пик) и продольным колебаниям по длине (2 пик) и по ширине (3 пик) образца для первых гармоник соответствующих колебаний. Небольшое различие частот для прямого магнитоэлектрического эффекта (рис. 1.10) и обратного магнитоэлектрического эффекта (рис. 1.20) свидетельствует о том, что прямой МЭ эффект проявляется на частоте антирезонанса, а обратный МЭ эффект – на частоте резонанса исследуемого образца.

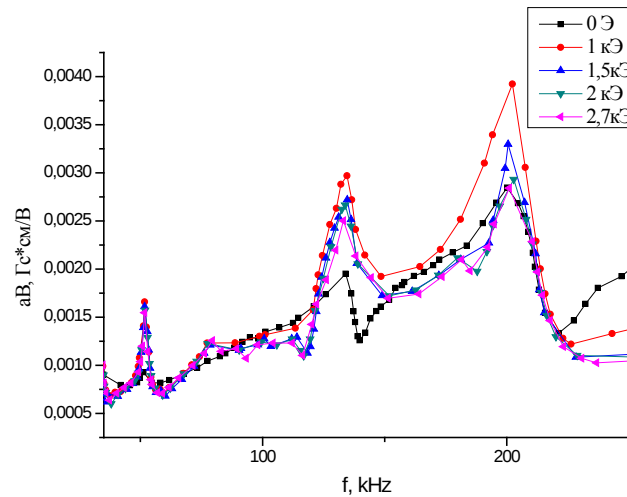


Рис. 1.20. Влияние частоты механических колебаний образца на эффективности обратного α_B магнитоэлектрического преобразования для слоевого композита 0,3 TDF – 0,3 PZT при напряжённостях постоянного магнитного поля: 1 – 0 Э; 2 – 1 кЭ; 3 – 1,5 кЭ; 4 – 2 кЭ; 5 – 2,7 кЭ

На эффективность обратного магнитоэлектрического преобразования оказывают влияние также величина напряженности электрического поля (рис. 1.21).

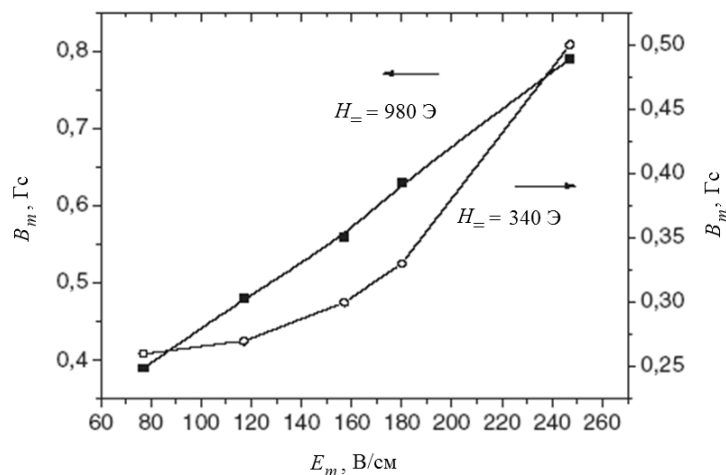


Рис. 1.21. Влияние величины переменного электрического поля E_m на амплитуду магнитной индукции B_m для двухслойного композита $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 - \text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ на резонансной частоте

Таким образом, в двухслойных композитах на частотной зависимости как прямого, так и обратного магнитоэлектрического коэффициента наблюдается три резонансных максимума: первый резонансный пик коэффициента связан с первой гармоникой изгибных колебаний по длине, второй – с первой гармоникой продольных колебаний по длине, а третий – с первой гармоникой продольных колебаний по ширине.

1.8. Практическое применение магнитоэлектрических материалов

При рассмотрении практических применений магнитоэлектрических материалов в устройствах стрейнтроники следует использовать уже известные идеи различных приложений в электронике, компьютерной памяти, энергосберегающих технологиях, сверхвысокочастотной и сенсорной технике, которые изначально разрабатывались для мультиферроиков и магнитоэлектриков. Использование композиционных материалов и стрейнтронных гетероструктур позволило расширить и воплотить в жизнь многие из этих идей или по крайней мере приблизиться к их реализации [1]. Авторы работы [22] полагают, что на основе спинтронных материалов можно создавать магнитные сенсоры, емкостные электромагниты, элементы магнитной памяти, СВЧ фильтры и другие устройства. Рассмотрим некоторые из таких применений.

1.8.1. Магнитоэлектрические СВЧ устройства

Разработка СВЧ приборов на основе магнитоэлектрического эффекта, позволяющих построить систему в виде передающих, приёмных, или приёмо-передающих модулей фазированных антенных решеток с заданными характеристиками, представляет большой научный и практический интерес [23]. Магнитоэлектрические устройства должны обеспечивать выполнение различных требований к фазированным антенным решеткам по чувствительности, мощности, диапазону частот, диаграмме направленности и др. Использование слоистых феррит-пьезоэлектрических структур в сочетании с резонансными явлениями сочетает в себе значительные преимущества, необходимые для проектирования магнитоэлектрических СВЧ устройств, поскольку использование электромеханического, ферромагнитного и магнитоакустического резонансов, магнитодипольных и электродипольных переходов в этих структурах позволяет упростить проектирование новых СВЧ устройств и создавать на основе стрейнтронных материалов различные модули.

В области сверхвысоких частот магнитоэлектрический эффект сильнее всего проявляется в виде сдвига резонансной линии ферромагнитного резонанса под действием управляющего электрического поля, что позволяет разрабатывать самые разнообразные конструкции СВЧ именно на этом эффекте. Так в приемный СВЧ модуль могут входить: приемная микрополосковая антенна; фильтр-преселектор, предотвращающий перегрузку приемного тракта; аттенюатор, обеспечивающий амплитудное распределение сигнала по раскрытию решетки; фазовращатель, задающий фазовое распределение сигнала; гиратор, для обеспечения согласования элементов тракта; усилитель, состоящий из одного или более каскадов активного усиления, и детектор, для выделения огибающей сигнала [24].

Помимо функциональных магнитоэлектрических устройств, которые обеспечивают функцию выполнения основной задачи СВЧ устройства, применение магнитоэлектрических элементов позволит реализовать второстепенные задачи. В частности, магнитоэлектрические сенсоры могут надежно контролировать электрические токи и электромагнитные поля на печатных платах и непосредственно у силовых проводников. Такие сенсоры могут работать как датчики для предупреждения персонала о наличии сильного электромагнитного поля в зоне пребывания, а также для защиты от перегрузок по цепям питания. Магнитоэлектрические сенсоры могут выполнять функции сбора и накопления энергии, обеспечив таким образом бесперебойное питание для различных приборов и устройств, которые не допускают, перерыв в энергообеспечении.

1.8.2. Магнитоэлектрический фазовращатель СВЧ-диапазона

Исследования, проводимые в области исследования магнито-электрических материалов и устройств СВЧ-диапазона, показывают перспективность практического применения такого типа устройств как фазовращатель для различных применений, в том числе для интегральной техники. За последние годы управляющее напряжение такого рода устройств было снижено с киловольт до сотен вольт, сохранив хорошие фазовые характеристики приборов, и в ближайшие годы следует ожидать дальнейшее снижение до десятков вольт, а в перспективе - до нескольких вольт. Такая тенденция стимулирует разработку новых магнитоэлектрических материалов и устройств СВЧ-диапазона.

На рис. 1.22 представлена блок-схема установки для измерения фазовых характеристик образцов магнитоэлектрических композитов [24]. Комбинированный измеритель разности фаз ФК2-33 (либо ФК2-14) предназначен для измерения разности фаз сигналов и отношения их амплитуд при прямой, непрерывной и одновременной индикации фазовых и амплитудных соотношений сигналов радиочастотного диапазона. Пределы измерения разности фаз сигналов от $0 \pm 180^\circ$, отношения амплитуд в динамическом диапазоне от -60 дБ до +30 дБ. Измерения разности фаз могут производиться при качании частоты в любой октаве диапазона 0,11-4 ГГц или по фиксированным частотным точкам в диапазоне 0,11-18 ГГц (0,11-7 ГГц). Комбинированный прибор позволяет выполнять несколько функций: анализировать характеристики цепей, (в том числе: прямое определение и индикация параметров рассеяния (S-параметр)); выполнять наблюдения фазо-частотных характеристик любых устройств в панорамном режиме; проводить анализ параметров твердотельных широкодиапазонных цепей и т.д.

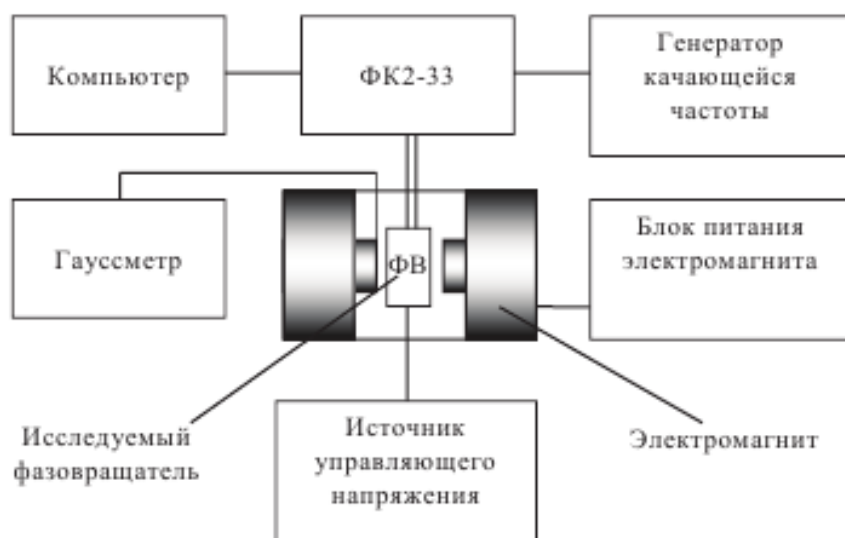


Рис. 1.22. Блок-схема измерительной установки для измерения фазовых характеристик образцов магнитоэлектрических композитов

Для исследования параметров разрабатываемого фазовращателя использовалась композиционная структура на основе смеси ИЖГ (20%) и ЦТС (80%). Магнито-электрический образец синтезированной композиции представлял собой диск диаметром 5 мм, толщиной 0,5 мм, на который были нанесены металлизированные обкладки. Исследования были проведены на частотах 7÷9 ГГц. По результатам исследований был разработан эскиз макета магнитоэлектрического фазовращателя, который представлен на рис. 1.23.

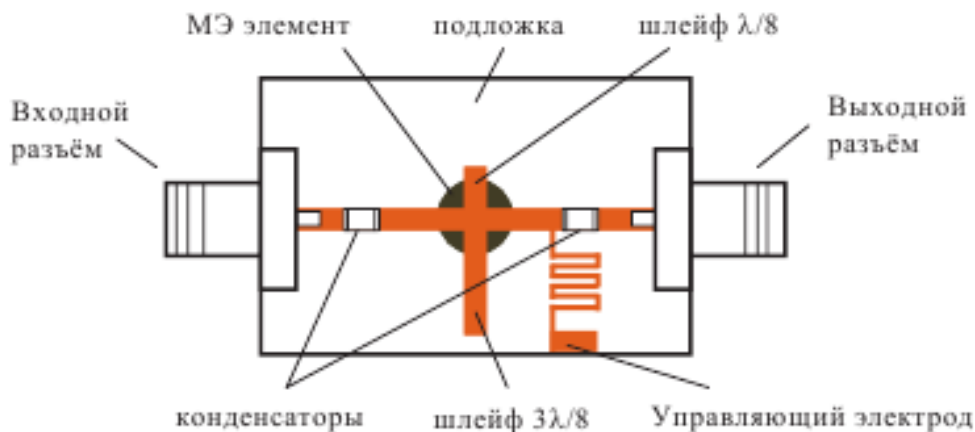


Рис. 1.23. Эскиз макета магнитоэлектрического фазовращателя СВЧ-диапазона

Микрополосковая линия передачи содержит два шлейфа с длинами $\lambda/8$ и $3\lambda/8$ для создания СВЧ поля круговой поляризации на выбранной частоте сигнала λ . Дискковый магнитоэлектрический элемент (экспериментальный образец, предварительно исследованный на экспериментальной установке рис. 1.22) был установлен в отверстие в подложке под шлейфами. Для развязки по постоянному току были использованы конденсаторы (рис. 1.23). Управляющие электроды были подведены с двух сторон к металлизированным обкладкам магнитоэлектрического элемента. Фазовая характеристика устройства показана на рис. 1.24.

Фазовая характеристика работы спроектированного устройства в более узком диапазоне частот представлена на рис. 1.25. Анализ представленных результатов показал, что в магнитоэлектрическом фазовращателе возможно получение большого сдвига фазы в области малых потерь. Ферромагнитный резонанс (ФМР) фиксируется в магнито-электрическом резонаторе также при подмагничивающем поле 2495 Э. Ширина линии ФМР равна 5 Э. Анализ полученных экспериментальных данных позволил авторам установить, что рабочим типом колебаний разработанного фазовращателя является мода (4,3,0).

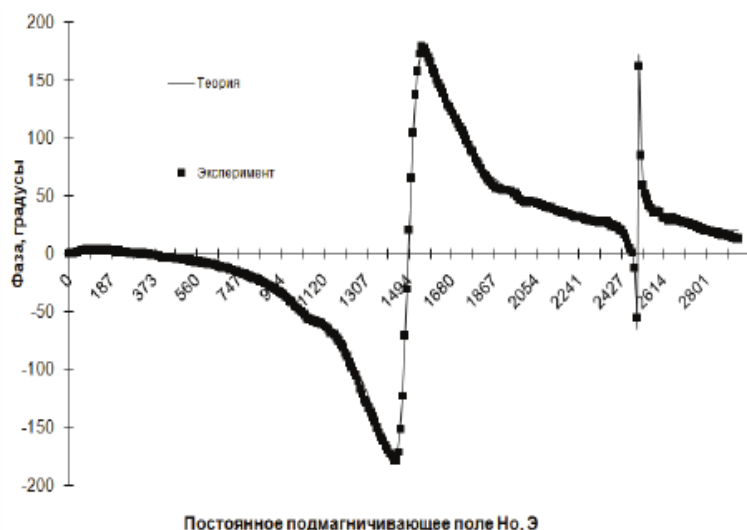


Рис. 1.24. Фазовая характеристика магнитоэлектрического фазовращателя СВЧ-диапазона

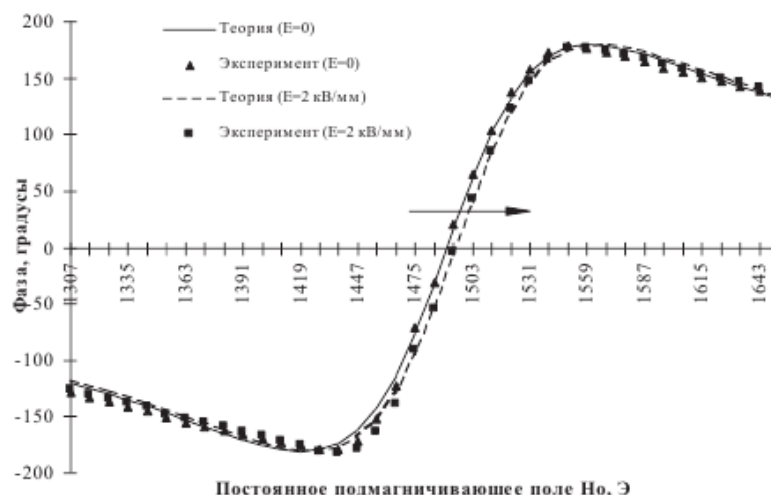


Рис. 1.25. Сдвиг фазы под действием управляющего напряжения 2 кВ в магнитоэлектрическом фазовращателе СВЧ-диапазона

Магнитостатические колебания (5,4,0), (6,5,0), (7,6,0), (2,2,0), (2,1,0), (3,3,0) в исследуемом магнитоэлектрическом элементе наблюдались при полях примерно от 1500 до 300 Э, образуя зону больших резонансных потерь. Влияние напряженности подмагничивающего поля и напряжения управляющего электрического поля на сдвиг фазы поля показано на рис. 1.26 и 1.27. Рис. 1.26 показывает, что положение пересечения кривой сдвига с осью подмагничивающего поля, т.е. там, где сдвиг фазы равен 0, при изменении величины управляющего напряжения смещается в сторону сдвига линии ФМР. Представленная на этом рисунке зависимость показывает зону подмагничивающего поля, в которой сдвиг фазы в зависимости от приложенного напряжения имеет наибольшее значение. Потери в ней не превышают уровня 1,5 дБ. Это зона оптимальной работы магнитоэлектрического устройства.

Влияние напряжения управляющего поля на сдвиг фазы показана на рис. 1.27. Линейная зависимость управляющей характеристики свидетельствует о том, что МЭ резонатор поляризован. В том случае, если МЭ образец не поляризован, наблюдается квадратичная зависимость сдвига фазы от управляющего напряжения и сам эффект по величине меньше линейного.

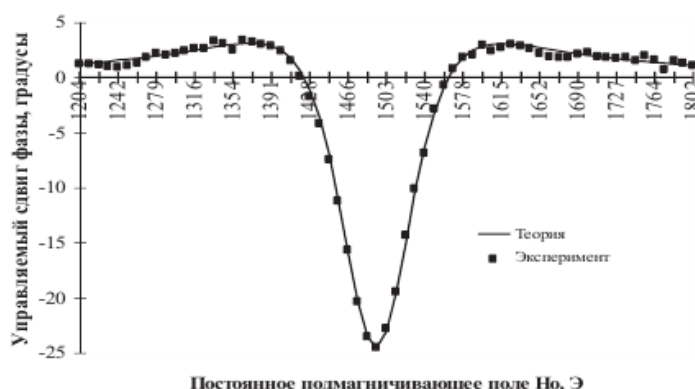


Рис. 1.26. Влияние напряженности подмагничивающего магнитного поля на электрически управляемый сдвиг фазы ($E=2$ кВ/мм)

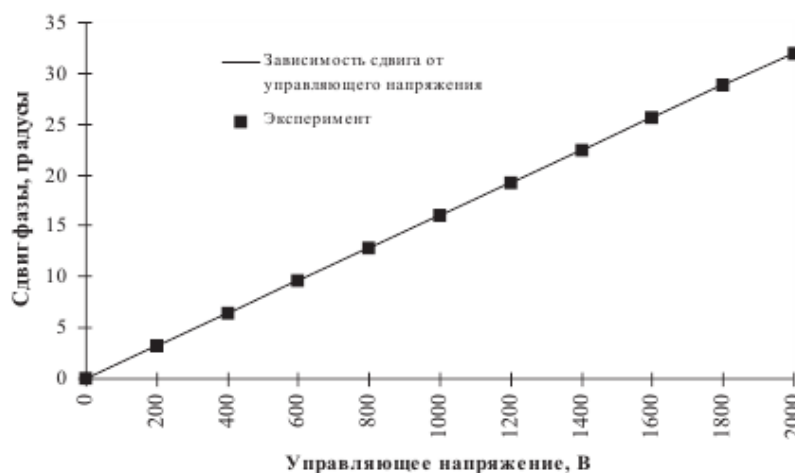


Рис. 1.27. Влияние управляющего напряжения на сдвиг фазы в магнитоэлектрическом фазовращателе СВЧ-диапазона

Для достижения большого сдвига фазы авторы предлагают использовать двуполярное питание, регулируя управляющее напряжение от $-U_{\text{пит}}$ до $U_{\text{пит}}$. Для дальнейшего усовершенствования конструкции прибора необходимо уменьшение управляющего напряжения, а это требует увеличение магнитоэлектрического коэффициента в управляющем элементе. Этот вывод еще раз подчеркивает необходимость разработки новых материалов. Для достижения более высоких параметров магнитоэлектрических композитов СВЧ-диапазона, необходимы пьезоэлектрики с более высоким пьезоэлектрическим коэффициентом, а также слоистые тонкопленочные материалы нанометрового диапазона.

Анализ, проведенный в работах [24-25] показывает перспективность выбранного пути исследований, направленных на разработку новых и совершенствование существующих приборов и устройств СВЧ-электроники на основе магнитоэлектрического эффекта, а также эффективности их применения в различных радиотехнических системах. Частности, в работах [26-27] предложена практическая реализация миниатюризации антенн с подложкой из феррит-диэлектрического материала, основанного на принципе миниатюризации, при которой удаётся совместить два элемента, элемент излучения и фазовращатель.

1.8.3. Магнитоэлектрические сенсоры

Сенсоры на МЭ материалах уже в настоящее время широко используются в различных отраслях народного хозяйства и имеют большие перспективы для дальнейших применений. Современные магнитоэлектрические сенсоры предназначены для работы в цепях постоянного и переменного тока и служат для измерения как переменного электромагнитного поля, так и постоянного магнитного поля. Достаточно широкое распространение получили магнитоэлектрические датчики в качестве аналогов таких устройств, как датчики Холла, индукционные катушки, в том числе катушки Гельмгольца, SQUID сенсоры (*Superconducting Quantum Interference Device* – «сверхпроводящий квантовый интерферометр») - сверхчувствительные магнитометры, используемые для измерения очень слабых магнитных полей, феррозонды, магнитотранзисторы, магнитодиоды, магниторезисторы, магнитооптические и волоконно-оптические системы, и др. Сравнительные характеристики используемых на практике сенсоров приведены в табл. 1.1.

Сравнение магнитоэлектрических датчиков с традиционными

Магнитные датчики	Детектируемое поле (Гаусс)									
	10^{-10}	10^{-8}	10^{-6}	10^{-4}	10^{-2}	1	10^2	10^4	10^6	
1. Индукционные катушки										
2. Феррозонды										
3. Магнитные датчики с оптической накачкой										
4. Атомный магнитометр на щелочных металлах										
5. СКВИД										
6. Датчики на эффекте Холла										
7. Магниторезистивные датчики										
8. Магнитодиоды										
9. Магнитотранзисторы										
10. Волоконно-оптические магнитометры										
11. Магнитооптические датчики										
12. Магнитоэлектрические датчики										

Магнитоэлектрические датчики могут найти широкое применение в медицинской технике в качестве измерителей магнитных полей человека и живых существ для измерения магнитобиологических реакций, электрических сигналов сердца, поиска ферромагнитных включений, сигналов скелетных мышц, глаз, фоновой и вызванной активности мозга, клетчатки глаза и других целей. Большие перспективы применения магнитоэлектрических датчиков имеют в охранных системах, где они могут быть использованы как датчики движения и приборы металлоискателей. Магнитоэлектрические датчики могут найти применение в автомобилестроении: в системах АБС, системах управления двигателем; в робототехнике: для контроля угловых и линейных перемещений; в измерительной технике: для производства магнитометров, приборов для измерения характеристик магнитного поля и магнитных свойств материалов; в устройствах автоматики и электроники: как бесконтактные датчики тока. Вообще говоря, применение магнитоэлектрических датчиков имеет такие широкие перспективы, что сейчас даже невозможно все перечислить.

Конструированию магнитоэлектрических датчиков и исследованию композиционных материалов для них посвящено большое количество работ отечественных и зарубежных авторов, что свидетельствует о большой актуальности темы исследований и востребованности такого рода устройств.

Для примера на рис. 1.28 представлена конструкция магнитоэлектрического элемента, который представляет собой структуру, состоящую из тонкой пластины пьезокерамики ЦТС ($0.9[\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3]-0.1[\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3+3 \text{ mol\%MnO}_2]$) и двух металлических магнито-стрикционных обкладок из аморфного магнитомягкого сплава на основе железа - Метглас (FeBSiC). Слоёв аморфного магнитомягкого сплава Метгласа может быть в одной обкладке не один, а несколько, в зависимости от необходимой чувствительности.



Рис. 1.28. Конструкция магнитоэлектрического датчика:
 1 – диэлектрическая прослойка из ЦТС; 2 – магнитные слои аморфного сплава Метглас;
 3 – магнитоэлектрический элемент

Основные параметры применяемых в магнитоэлектрическом датчике материалов приведены в табл. 1.2. и табл. 1.3.

Обкладки Метгласа соединялись с ЦТС посредством клеевого соединения, который подбирался из соображений технологичности и надёжности. Толщина клеевого соединения должна стремиться к минимуму и не превышать нескольких микрон.

Для измерений магнитоэлектрического коэффициента синтезированного композита для датчика использовалась установка, показанная на рис. 1.29.

Установка включала в себя катушки Гельмгольца для создания переменного и постоянного магнитного поля, генератор низкочастотных колебаний, двухлучевой осциллограф, источник постоянного тока, гауссметр [24].

Катушки Гельмгольца создавали переменное магнитное поле величиной до 10 Э и постоянное магнитное поле – до 100 Э. Для создания постоянных сильных магнитных полей также использовался электромагнит и постоянные магниты. Для исследований использовался датчик с размерами ЦТС $20 \times 5 \times 0,5 \text{ мм}^3$, размеры обкладок Метгласа составляли $20 \times 5 \times 0,02 \text{ мм}^3$. Количество слоёв Метгласа N варьировалось от 1 до 8 шт., по 4 слоя Метгласа на каждую обкладку максимум. Магнитоэлектрический датчик помещался в центр между катушками Гельмгольца и подвергался исследованиям.

Таблица 1.2

Основные параметры применяемых в магнитоэлектрическом датчике пьезоэлектрических материалов

Параметр	Обозначение. Единица измерения	ЦТС-19
Пористость	%	1
Относительная диэлектрическая проницаемость	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	1869
Тангенс угла диэлектрических потерь	$\operatorname{tg} \delta$, %	1,68
Коэффициенты электромеханической связи:	толщинной моды колебаний, k_t	0,523
	планарной моды колебаний, k_p не более	0,550
Отношение	k_t/k_p	0,950
Пьезоэлектрические модули:	поперечной моды колебания, d_{31} , 10^{-12} Кл/Н	175
	продольной моды колебания, d_{33} , 10^{-12} Кл/Н	494
Скорость звука	V^D , 10^3 м/с	4,47
Акустический импеданс толщинной моды колебаний	Z_a , Мrayl	33,6

Таблица 1.3

Основные параметры применяемых в магнитоэлектрическом датчике магнитных материалов

Параметр	Метглас	
	На основе Co	На основе Fe
Амплитуда магн. индукции, B_m (Т)	0,58	1,56
Коэрцитивная сила, H_c (Э)	0,005	0,03
Начальная проницаемость, μ_i	60000	5000
Максимальная проницаемость, μ_m	1000000	50000
Удельное сопротивление, ρ ($\mu\Omega/\text{см}$)	120	130
Температура Кюри, T_c ($^{\circ}\text{C}$)	255	415
Температура кристаллизации, T_x ($^{\circ}\text{C}$)	530	550
Коэфф. прямоугольности, B_r/B_m (%)	90	-
Предельная рабочая температура, T ($^{\circ}\text{C}$)	90	150
Оптим. область рабочих частот, f (кГц)	10...1000	
Толщина, мкм	20	

Результаты измерений регистрировались на осциллографе. Данные экспериментальных измерений приведены ниже.

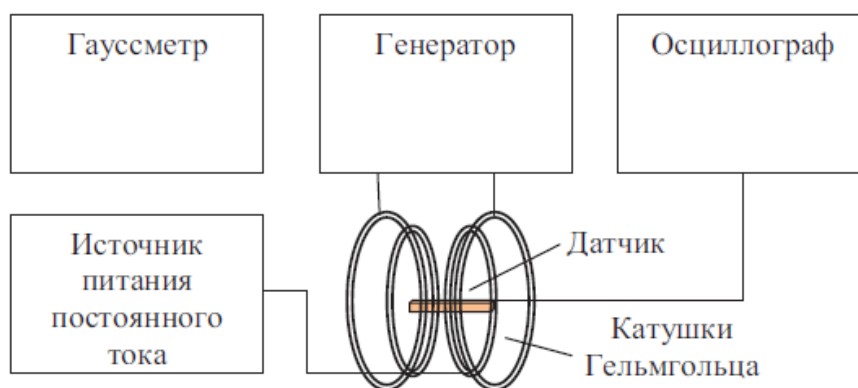


Рис. 1.29. Схема измерительной установки для исследования параметров магнитоэлектрического взаимодействия

В результате проведенных измерений были получены экспериментальные данные, которые представлены на рис. 1.30-1.36.

Влияние количества слоёв аморфного сплава Метглас в обкладках датчика на величину магнитоэлектрического коэффициента α_E представлено на рис. 1.30. Увеличение количества слоёв приводит к росту коэффициента α_E , стремясь к насыщению уже при 6 слоях, после 7 слоя прирост величины магнитоэлектрического коэффициента уже незначителен. Максимальный коэффициент при восьми слоях Метгласа достигал $0,54 \text{ В} \times \text{см}^{-1} \times \text{Э}^{-1}$.

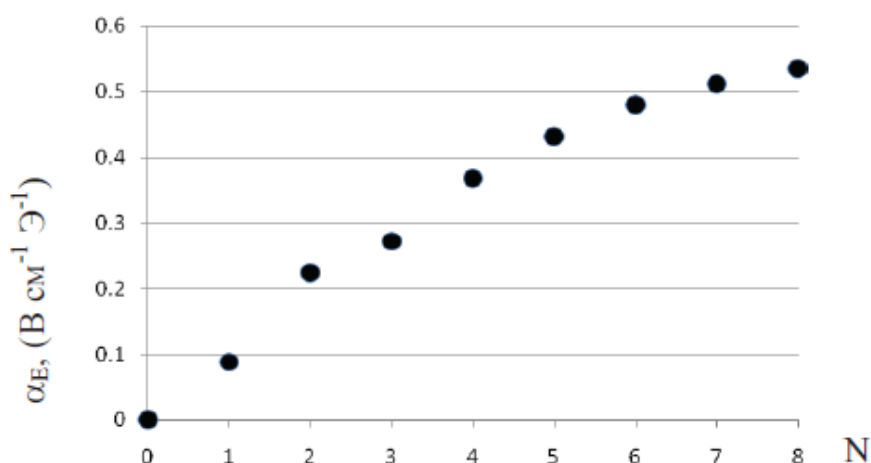


Рис. 1.30. Влияние количества слоёв аморфного сплава Метглас в обкладках датчика на величину магнитоэлектрического коэффициента α_E

Влияние частоты колебаний образца на величину магнитоэлектрического коэффициента α_E в широком диапазоне частот от 20 Гц до 200 кГц для датчика, содержащего по три слоя Метгласа в одной обкладке с каждой стороны показано на рис. 1.31. Зависимость носит нелинейный характер. Экспериментально измеренный на 20 Гц коэффициент α_E имел величину $0,16 \text{ В} \times \text{см}^{-1} \times \text{Э}^{-1}$, постепенно увеличиваясь и достигая локального максимума на частотах 200 – 400 Гц в размере $0,46 \text{ В} \times \text{см}^{-1} \times \text{Э}^{-1}$, затем убывая до величины $0,16 \text{ В} \times \text{см}^{-1} \times \text{Э}^{-1}$ на частоте 2500 Гц и менее, до $0,04 \text{ В} \times \text{см}^{-1} \times \text{Э}^{-1}$ на частоте 16 кГц. Уменьшение коэффициента α_E на низкой частоте (ряд 1 рис. 1.31), авторы работы связывают с изменением входного импеданса использованной измерительной аппаратуры (осциллограф С-61), что приводит к искажению реального результата. Истинная величина коэффициента α_E на низких частотах не

уменьшается, а остаётся на одном уровне (ряд 2 рис. 1.31), что подтверждается результатами моделирования и данными измерений других исследователей. На частоте 88,22 кГц имеется второй максимум α_E , который обусловлен размерным резонансом в пластине пьезоэлектрика. Пик достигал значения $3,9 \text{ В} \times \text{см}^{-1} \times \text{Э}^{-1}$, превышая значение нерезонансного коэффициента в окрестности максимума в сто раз.

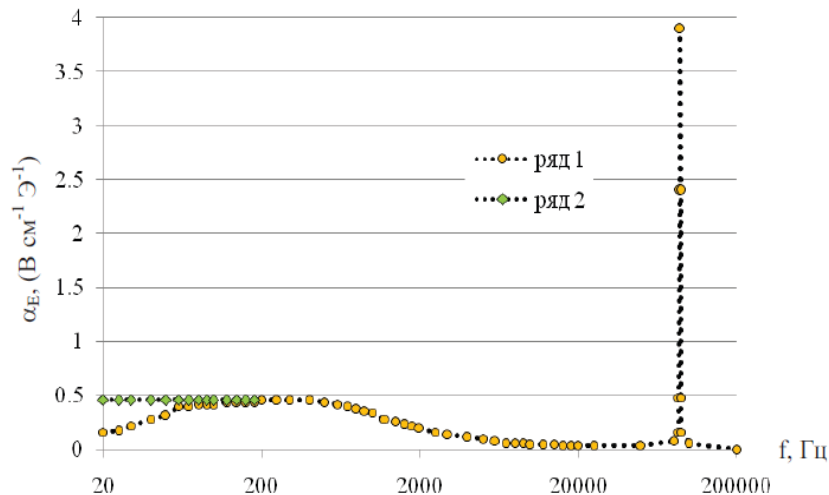


Рис. 1.31. Влияние частоты колебаний образца на величину магнитоэлектрического коэффициента α_E для датчика, содержащего по три слоя Метгласа в одной обкладке с каждой стороны

Зависимость магнитоэлектрического коэффициента α_E на частотах вблизи резонансной частоты показана на рис. 1.32.

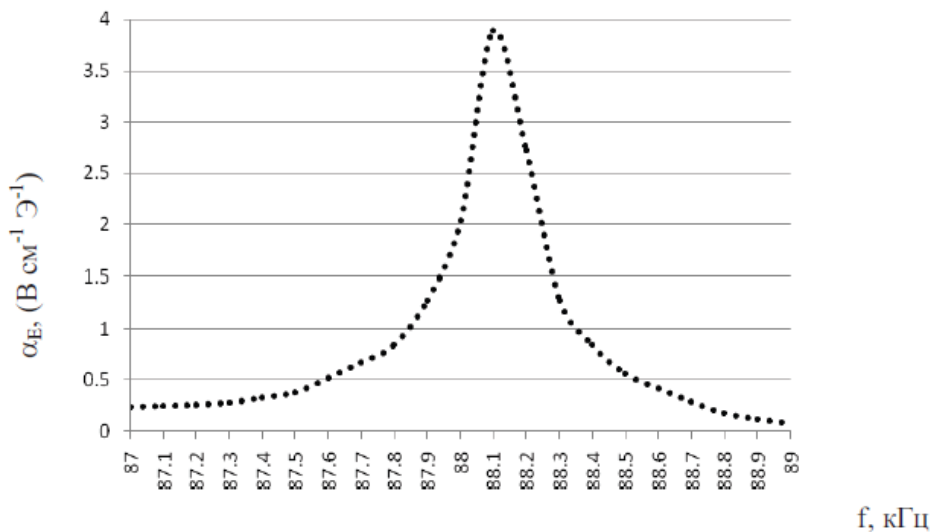


Рис. 1.32. Зависимость магнитоэлектрического коэффициента α_E от частоты вблизи резонансной

Влияние постоянного магнитного поля на величину магнито-электрического коэффициента α_E исследуемого датчика показано на рис. 1.33.

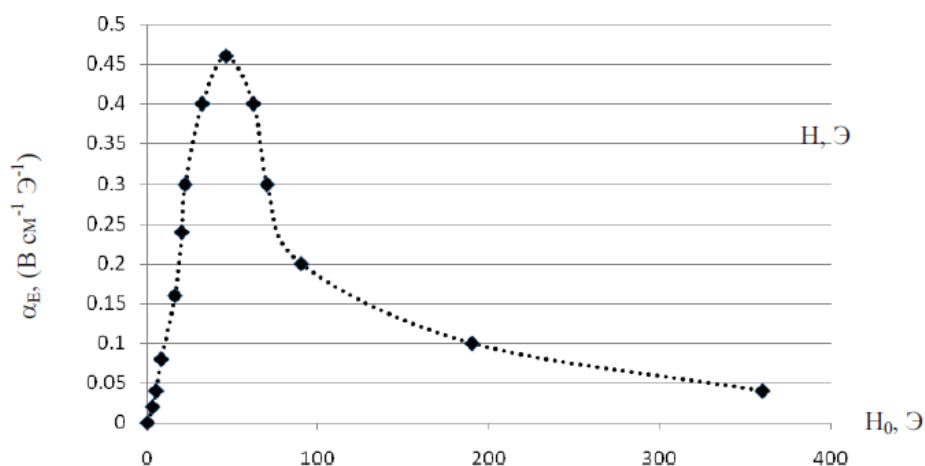


Рис. 1.33. Влияние постоянного магнитного поля на величину магнито-электрического коэффициента α_E исследуемого датчика

Для магнитоэлектрического датчика с размерами ЦТС $20 \times 5 \times 0,5$ мм³, размерами обкладок из аморфного сплава Метгласа $20 \times 5 \times 0,02$ мм³, количеством слоёв Метгласа три на каждую обкладку, зависимость имела следующий характер: нулевая чувствительность датчика соответствовала нулевому полю, далее, коэффициент α_E практически линейно повышался при увеличении величины постоянного магнитного поля и достигал значения $0,46 \text{ В} \times \text{см}^{-1} \times \text{Т}^{-1}$ при подмагничивающем поле около 45 Т. В дальнейшем исследуемая кривая имеет нелинейное снижение, достигая при подмагничивающем поле около 350 Т величины $0,04 \text{ В} \times \text{см}^{-1} \times \text{Т}^{-1}$ (рис. 1.33).

Значительно увеличить чувствительность магнитоэлектрических датчиков авторам исследований удалось, соединяя их последовательно в одну цепь, как показано на рис. 1.34.

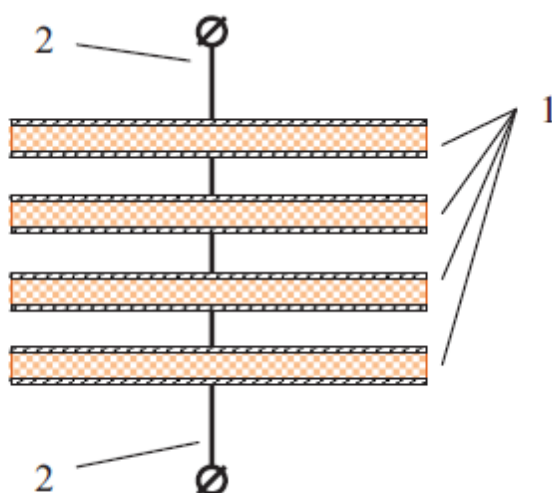


Рис. 1.34. Составной сенсор из четырех магнитоэлектрических датчиков: 1 – элементы сенсора; 2 – электроды

Влияние количества элементов в составном сенсоре на величину магнитоэлектрического коэффициента α_E представлено на рис. 1.35. В представленном эксперименте использовались датчики с размерами ЦТС $20 \times 5 \times 0,5$ мм³, размерами обкладок аморфного сплава Метглас $20 \times 5 \times 0,02$ мм³, количеством слоёв аморфного сплава Метглас четыре на каждую

обкладку. Анализ полученных результатов показывает, что прямого суммирования напряжения на выходе системы не происходит, как это видно на рис. 1.35. Максимально достижимый магнитоэлектрический коэффициент α_E достигал величины $1,28 \text{ В} \times \text{см}^{-1} \times \text{Э}^{-1}$. Этот результат авторы работы объясняют фазовым сдвигом, равным 45° на каждый элемент составного датчика. Получаемую иллюстрацию, наблюдаемую на экране осциллографа и поясняющую полученный результат, показывает рис. 1.36. Анализ рис. 1.36 показывает, что каждый элемент составного датчика даёт сдвиг фаз и, в конце концов, уже пятый элемент начинает снижать совокупную чувствительность схемы. Тем не менее, с помощью данной схемы удаётся поднять чувствительность прибора практически в два с половиной раза.

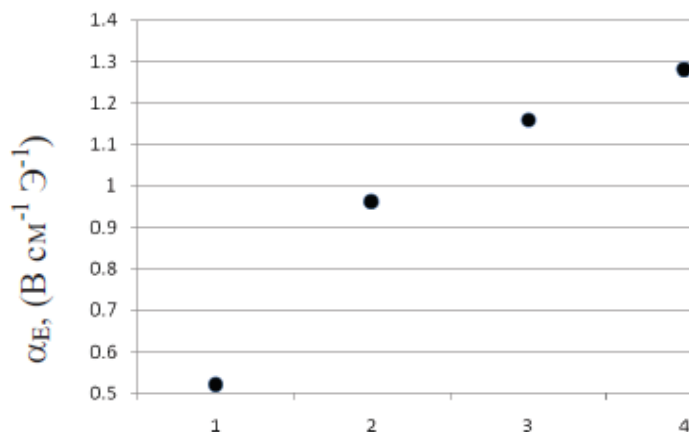


Рис. 1.35. Влияние количества элементов в составном сенсоре на величину магнитоэлектрического коэффициента α_E

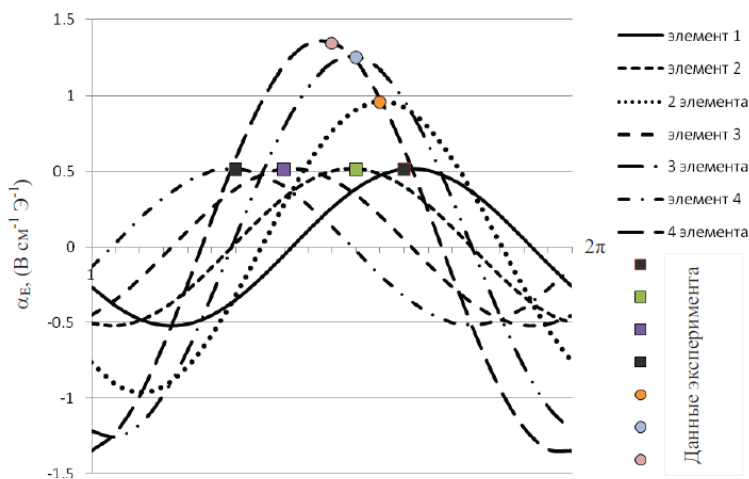


Рис. 1.36. Влияние количества элементов в датчике и сдвига фазы на величину магнитоэлектрического коэффициента α_E

Дальнейшее повышение чувствительности магнитоэлектрических сенсоров возможно также применением составляющих композит материалов, имеющих лучшие характеристики. Например, используя материалы с большей величиной пьезоэлектрического коэффициента и большей величиной магнитострикции насыщения, варьируя толщину слоёв и форму сенсора, используя новейшие технологические приёмы получения композитов, уменьшая шумы сенсора, подбирая необходимые режимы работы, проводя точное моделирование устройства.

Если применить усиление сигнала сенсора и проводить соответствующую обработку сигнала с помощью радиоэлектронной аппаратуры, также можно добиться требуемый диапазон чувствительности. Исследования, проведенные в [28], подтверждают высокую чувствительность МЭ датчиков и приборов с их применением.

В заключение этой главы отметим, что современные успехи стрейнтроники во многом основываются на достижениях технологий полупроводников, пьезоэлектрических и магнитных материалов. Так, возможность механоиндуцированного изменения зонной структуры полупроводников стали использовать в тензодатчиках ещё с середины XX в. Рождение магнитной стрейнтроники на стыке спиновой электроники и физики магнитоэлектрических материалов началось с осознания главного её преимущества перед существующими технологиями – малой энергии переключения между двумя логическими состояниями.

Контрольные вопросы

1. Как называют научное направление, использующее физические явления в твердых телах, обусловленные деформацией?
2. Перечислите основные направления стрейнтроники.
3. В чем заключается магнитоэлектрический эффект?
4. Дайте определение явлению магнитоstriction.
5. В чем заключается явление электрострикции и чем это явление отличается от обратного пьезоэлектрического эффекта?
6. Дайте определение пьезомагнитного эффекта.
7. Дайте определение флексоэлектрического эффекта.
8. Дайте определение флексоманитного эффекта.
9. Перечислите способы создания механической деформации в магнитных тонких пленках.
10. Какой формулой описывается прямое магнитоэлектрическое преобразование в композитах?
11. Какой формулой описывается обратное магнитоэлектрическое преобразование в композитах?
12. Назовите основные носители магнетизма.
13. Из каких фаз состоит магнитоэлектрический композит?
14. Перечислите основные композитные структуры с деформациями различных типов.
15. Назовите основные направления повышения эффективности магнитоэлектрического взаимодействия.
16. Как влияет частота механических колебаний на величину магнитоэлектрического взаимодействия?
17. Приведите примеры практического применения магнитоэлектрических композитов в области СВЧ-диапазона.
18. Можно ли магнитоэлектрический эффект использовать для измерения напряженности магнитного поля?
19. Можно ли магнитоэлектрический эффект использовать для измерения напряженности электрического поля?

2. СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ В ИЗУЧЕНИИ МЕМРИСТОРОВ

Резистивная память с произвольным доступом (RRAM) является потенциальной альтернативой современной основной памяти из-за ее преимуществ в высокоскоростном пере-

ключении, потенциале миниатюризации и более низком энергопотреблении. RRAM основана на энергонезависимой резистивной коммутации (RS), которая имеет интенсивно исследовались в оксидных тонких пленках [29]. Например, RS с высокой скоростью переключения, высокой выносливостью, и длительным временем удержания были зарегистрированы в различных двойных или тройных оксидах. В этих тонких пленках оксида было доказано, что перераспределение кислородных вакансий (OVs) создает локализованные проводящие нити или модулирует высоту барьера границы раздела и, следовательно, вызывает обратимые изменения сопротивления.

С другой стороны, такие структуры могут быть использованы для создания мемристоров, функционально эмулирующих действие синапса (соединения) в биологической нейронной сети (мозге) [30]. В данной связи в развитии информационных технологий в последнее время резко активизировались работы по разработке нейроморфных вычислительных систем (НВС), моделирующих важные функции человеческого мозга при решении антропоморфных задач таких, как распознавание образов и естественного языка, способных к обучению и пр.

Разработка аппаратных реализаций НВС в настоящее время активно ведется по нескольким направлениям: создание цифровых устройств, аналоговых и аналогово-цифровых. Наряду с распространенными формальными НВС в последнее время резко активизировались работы по разработке, так называемых, спайковых нейронных вычислительных систем (СНВС) [31]. Специализированные аппаратные модели СНВС, в принципе, могут позволить значительно снизить энергопотребление (приблизив его к биологическому прототипу), увеличить производительность нейровычислений и реализовать обучение СНВС как с учителем, так и без, на основе правил изменения весов между связанными нейронами типа STDP (spike timing dependent plasticity), которые характерны для биологических систем.

Ключевую роль в построении СНВС играют резистивные элементы (мемристоры), которые под действием приложенного электрического поля могут квазинепрерывно изменять электрическое сопротивление в некотором окне (R_{on} , R_{off}) и сохранять его после снятия импульса напряжения. Это свойство позволяет всего лишь одним двухэлектродным элементом моделировать действие пластичного синапса (соединения) в биологических нейронных сетях, без которых их функционирование невозможно.

Наибольший интерес в настоящее время уделяется структурам типа металл-оксид-металл (МОМ), в которых наблюдаются эффекты резистивного переключения РП. Резистивное переключение, представляющее собой обратимое изменение величины электрического сопротивления материала под действием электрического поля, сохраняющееся при отключении напряжения. Обычно РП связывают с процессами электромиграции вакансий кислорода V_O в слое оксида или катионов металлов (типа Cu, Ag) в оксид из активного электрода МОМ структуры, однако полного понимания физических явлений, лежащих в основе РП, до сих пор нет, хотя и существует несколько моделей для объяснения этого явления.

2.1. Эффект переключения электрического сопротивления

При исследовании халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) отечественным ученым Б. Т. Коломиец и Н. А. Горюнова в середине 1950-х годов удалось открыть ряд необычных свойств этих соединений [32]. В дальнейшем в такого рода стеклах были обнаружены S – образные вольт-амперные характеристики (ВАХ) стекол системы As – Te – J, а в стеклах системы Ti – As – Se(Ti). Данные наблюдения позволили сделать вывод о наличии у мемристоров участка ВАХ с областью отрицательного дифференциального сопротивления (ОДС) к которому приводят следующие механизмы:

1) процессы, при которых происходит джоулев разогрев электронов проводимости, в результате чего изменяется их число или подвижность;

2) процессы, при которых возникают специфические распределения пространственного заряда;

3) процессы, при которых происходят фазовые превращения или перемещения атомов в веществе диэлектрика.

Для большинства халькогенидных стеклообразных полупроводников и некоторых других веществ, которым свойственна область отрицательного дифференциального сопротивления,

При исследовании халькогенидных стекол системы Te-As-Si-Ge впервые был обнаружен эффект переключения из состояния с высоким сопротивлением в состояние с низким сопротивлением, что вызывает повышенный интерес исследователей к этому явлению (рис. 2.1). В настоящее время известно несколько видов такого переключения, имеющих место в различных веществах. Вероятность того, что за процесс переключения во всех этих случаях является один механизм, практически равна нулю. Существующие переключатели на основе халькогенидных стекол состоят из слоя данного материала толщиной 1-5 мкм, находящегося между двумя электродами. Как в стеклообразных халькогенидах, так и в кристаллических твердых телах в качестве возможного механизма предлагается образование проводящего канала, природа которого при этом в каждом конкретном случае своя. Возникают разногласия и в причинах образования такого канала. Одни авторы придерживаются мнения о тепловом механизме образования проводящего канала. Другие – утверждают о электронном процессе в сильном электрическом поле, аналогичном процессу двойной инжекции, что обеспечивает отрицательное сопротивление.

Аналогичные результаты были получены в 1968 г. Овшинским на составе $\text{Si}_{12}\text{Te}_{48}\text{As}_{30}\text{Ge}_{10}$ (STAG) [33]. Он отметил, что в полях до 10^4 В/см электрическое сопротивление материала постоянно, а при дальнейшем увеличении поля сопротивление монотонно убывает. После того, как приложенное напряжение становится больше некоторого порогового значения V_{th} , происходит быстрое переключение в проводящее состояние вдоль линии нагрузки. В проводящем состоянии напряжение на образце остается постоянным, а ток может меняться в широких пределах. На основании этого Овшинский сделал вывод о возникновении в образце шнура тока [34].

Возвращаясь к работам Коломийцева и Лебедева, можно отметить, что при приложении прямоугольных импульсов напряжения наблюдался эффект скачкообразного уменьшения сопротивления образца после некоторого времени задержки, которое уменьшалось при увеличении приложенного напряжения. Кроме того, было обнаружено, что образец способен сохранять проводящее состояние в течение нескольких десятков микросекунд после снятия напряжения, переходя затем в исходное состояние с высоким сопротивлением. Впоследствии данный эффект обратимого скачкообразного уменьшения сопротивления ХСП в сильных электрических полях был назван эффектом переключения (рис. 2.1).

Достаточно быстро стало ясно, что этот эффект связан с переходом материала из аморфного стеклообразного состояния в кристаллическое состояние с низким сопротивлением, что, как было указано выше, и является одним из механизмов возникновения ОДС. Полученные результаты вызвали лавинообразное увеличение интереса к ХСП. Однако попытки создания на основе ХСП надежных электронных ключей или ячеек памяти наталкивались на ряд существенных трудностей, среди которых главными были нестабильность работы устройств и деградация их свойств со временем.

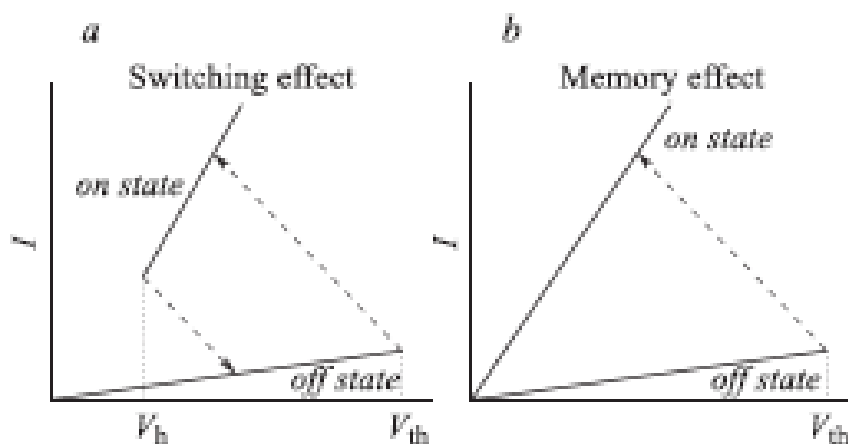


Рис. 2.1. Эффект переключения и память в халькогенидных стеклах [34]

Мемристивное поведение некоторых структур было теоретически описано 40 лет назад, а связь между теорией и экспериментом была установлена только в 2008 году. В 1960-х годах прогресс в тонкопленочной технологии позволил получить очень высокие электрические поля в сверхтонких пленках металл/оксид/металл и наблюдать мемристивное поведение. Тем не менее, после десяти лет интенсивного изучения, интерес ученых к этим устройствам постепенно угас, что не удивительно, учитывая рост технологии кремниевых интегральных схем. Интерес оставался низким вплоть до конца 1990-х годов, когда постепенное сокращение прогресса в кремниевых технологиях привело к возобновлению интереса к альтернативным коммутационным устройствам и средствам памяти.

2.2. Эффект мемристивности

Мемристоры представляют собой пассивные элементы микроэлектроники, которые могут изменять свое электрическое сопротивление под действием приложенного напряжения. Они обладают высоким быстродействием, характеризуются низким энергопотреблением, малыми размерами и могут быть использованы при хранении и обработке информации. Однако многие физические процессы, протекающие в мемристорах, до сих пор остаются до конца не исследованными, что является существенным препятствием для их практического применения.

Создание первого опытного образца мемристора именно как функционального элемента электрической цепи было осуществлено немного более 10 лет назад [35], хотя история мемристора берет своё начало в 1971 году с гипотезы американского физика Леона О. Чуа [36]. Согласно его гипотезе помимо трех пассивных элементов (резистора, конденсатора и катушки индуктивности) должен существовать четвёртый базовый элемент электрических схем, описывающий взаимосвязь магнитного потока с зарядом. И хотя такой элемент невозможно составить из других базовых пассивных элементов, его модель уже тогда можно было создать, основываясь на комбинации активных элементов.

Предположение Чуа состояло в том, что должны быть соотношения, связывающие все четыре основные переменные электрических цепей: ток i , напряжение u , заряд q и магнитный поток φ (рис. 2.2). Всего таких соотношений может быть шесть. Пять из них в электротехнике хорошо известны:

- заряд представляет интеграл по времени от тока;
- закон электромагнитной индукции Фарадея определяет связь между напряжением и магнитным потоком;

- напряжение и ток по закону Ома связаны через электрическое сопротивление R ;
- заряд и напряжение связаны через емкость C ;
- магнитный поток и ток – через индуктивность L .

Отсутствует шестое соотношение, связывающее поток и заряд, которые Чуа предложил связать при помощи нового элемента – «мемристора», который обладает «мемристивностью» M , зависящей от заряда q :

$$d\phi(q) = M(q(t)) \cdot dq, \quad (2.1)$$

Используя соотношения $d\phi = v \cdot dt$ и $dq = i \cdot dt$, можно установить связь между током и напряжением мемристора:

$$u(t) = M(q(t)) \cdot i(t), \quad (2.2)$$

а также потенциалом и зарядом

$$M(q) = d\phi(q) / dq. \quad (2.3)$$

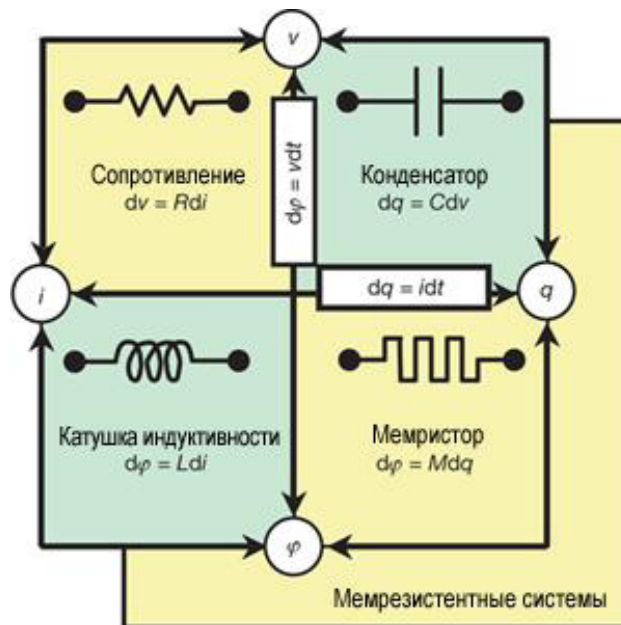


Рис. 2.2. Четыре базовых элемента электротехники

Таким образом, электрическое сопротивление мемристора зависит от величины заряда, который протекает между его контактами, а его вольт-амперная характеристика представляет собой фигуру Лиссажу (рис. 2.3). Принципиальное отличие нового пассивного элемента от других элементов электрических схем заключалось в том, что мемристор несет в себе память о своем прошлом. На практике это означает, что элемент действует как резистор, у которого значение электрического сопротивления изменяется в соответствии с током, протекающим через него, причем это значение запоминается после того, как ток в цепи исчезает.

Вольтамперные характеристики реальных мемристорных структур, полученных на основе тонких пленок полупроводников и диэлектриков, отличаются от их математического описания. В таких структурах при достижении некоторого критического (порогового) значения электрического напряжения происходит резкий переход в проводящее (низкоомное) со-

стояние и наоборот, что принято называть процессом включения/записи или выключения/стирания (рис. 2.4).

По характеру переключения тонкопленочные мемристорные структуры разделяют на две большие группы (типа). Одна группа мемристоров обладает униполярным характером переключения (рис. 2.5), при котором переключение осуществляется электрическим напряжением одной полярности. Главным недостатком униполярного типа является высокий уровень тока во время переключения из низкоомного состояния в высокоомное, вследствие чего резко возрастает энергопотребление.

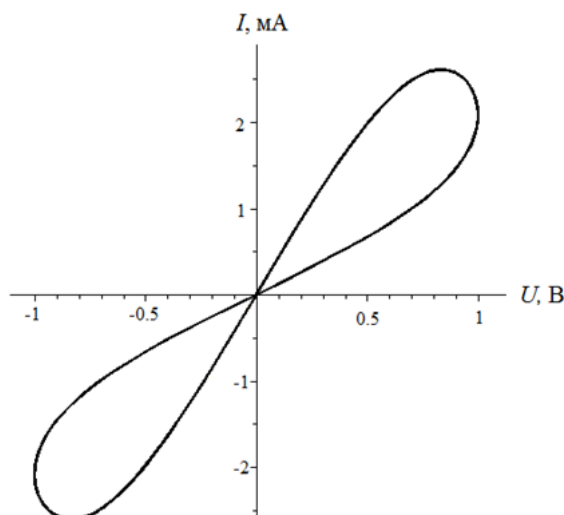


Рис. 2.3. Теоретическая вольт-амперная характеристика мемристора в виде фигуры Лиссажу

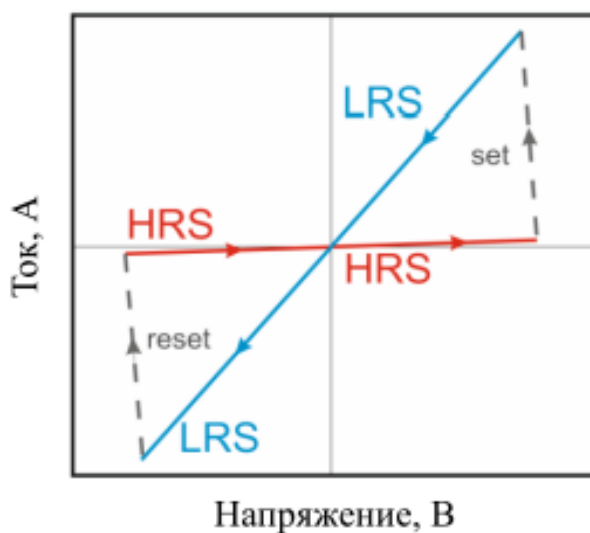


Рис. 2.4. Типичная вольт-амперная характеристика реального тонкопленочного Мемристора (set – процесс включения/записи, reset – процесс выключения/стирания)

Другая группа мемристоров обладает биполярным характером переключения (рис. 2.6), у которой обратный процесс выключения/стирания возможно осуществить только приложени-

ем электрического напряжения противоположной полярности. Физические процессы, лежащие в основе этих переключений, рассмотрим ниже.

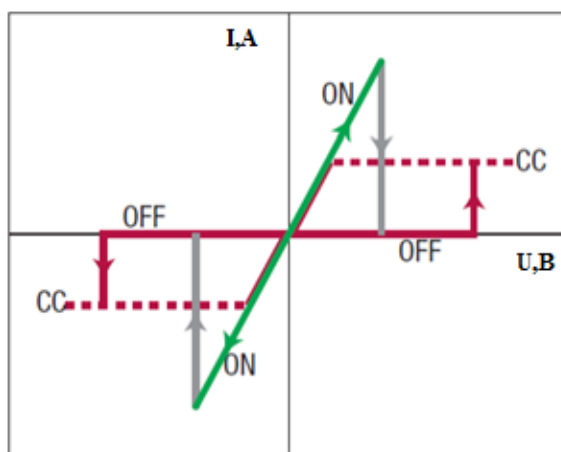


Рис. 2.5. Вольтамперная характеристика мемристоров, имеющих униполярный тип переключения

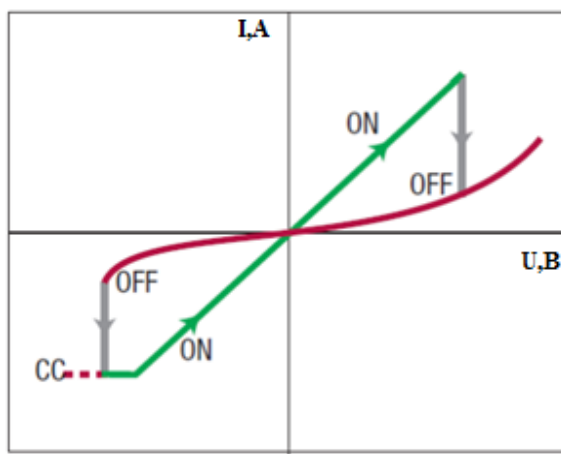


Рис. 2.6. Вольтамперная характеристика мемристоров, имеющих биполярный тип переключения

2.3. Принципы классификации мемристивных устройств

Мемристивные устройства, как любые устройства электронной техники, могут быть классифицированы по различным признакам, таким как механизм переключения, тип переключения или используемым материалам, из которых изготовлены мемристоры. Для упрощения описания механизмов переключения, ионные мемристивные устройства, как правило, разделяют на две категории – анионные и катионные устройства [37].

2.3.1. Мемристоры анионного типа

В мемристорах анионного типа в качестве переключающего элемента используют тонкие пленки таких материалов, как оксиды переходных металлов, сложные оксиды, диэлектрики с большой шириной запрещенной зоны, некоторые нитриды и халькогениды. В большинстве оксидов металлов кислородные анионы (положительно заряженные кислородные

вакансии) считаются подвижными и играют определяющую роль в процессе переключения. Некоторые авторы считают, что движение кислородных вакансий приводит к изменению валентности атомов металла (катионов), что вызывает изменение электрического сопротивления материала, хотя конкретный механизм такого переключения находится в стадии исследования и разработки.

По мнению других авторов, переключение электрического сопротивления может происходить из-за дефектов в структуре диэлектрика, которые образуются в тонких пленках при наложении сильного электрического поля, влияют на электронный транспорт и определяют процесс переключения. Таким образом, почти все изоляционные оксиды металлов проявляют поведение переключения электрического сопротивления. В теории, наблюдать эффект переключения возможно и в большинстве других видов изоляторов, таких как галогениды, бориды, карбиды и фосфиды. Ключом к получению управляемого процесса переключения являются искусственные структурные дефекты, полученные с помощью технологических процессов при изготовлении устройств или воздействуя на тонкопленочную структуру сильным электрическим полем.

Поскольку первое наблюдение явления переключения электрического сопротивления произошло около 50 лет назад на халькогенидных полупроводниках с аморфной структурой, прошло достаточно времени для изучения оксидов, как анион-содержащих материалов, обладающих эффектом переключения электрического сопротивления включая такие оксиды как MgO , TiO_x , ZrO_x , HfO_x , VO_x , NbO_x , TaO_x , CrO_x , MoO_x , WO_x , MnO_x , FeO_x , CoO_x , NiO_x , CuO_x , ZnO_x , AlO_x , GaO_x , SiO_x , SiO_xN_y , GeO_x , SnO_2 , оксиды редкоземельных металлов, включая Y, Ce, Sm, Gd, Eu, Pr, Er, Dy и Nd, а также перовскиты – SrTiO_3 , $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$, SrZrO_3 , BiFeO_3 , $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}$, MnO_3 , $\text{La}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{FeO}_3$, $\text{Pr}_y\text{La}_{0.625-y}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$. Среди еще более широкого класса неоксидных изоляторов несколько примеров эффекта переключения было продемонстрировано в нитридах (например, AlN , Si_3N_4), теллуридах (например, ZnTe) и селенидах (например, ZnSe) [38].

2.3.2. Мемристоры катионного типа

В устройствах на базе катионов подвижными частицами, ответственными за процессы переключения являются металлические катионы. Особенностью катионных устройств является то, что их электроды сделаны из электрохимически активного материала, такого как Cu, Ag, или сплавов, например, CuTe . Катионный механизм переключения соответствует механизму анионных устройств, за исключением того, что в процессе переключения принимают участие катионы, а не анионы. Электроформовка в катионных устройствах приводит к структурным изменениям в электролите и формирует наноразмерные каналы, которые содержат активные металлы для последующих переключений. Большинство катионных переключений является биполярным. Униполярное переключение может происходить и в катионных устройствах вследствие участия в процессе переключения джоулевского нагрева. К процессу переключения в катионных мемристорах мы вернемся ниже.

2.3.3. Принципы переключения мемристоров анионного типа

Многие физико-химические взаимодействия внутри тонкопленочного мемристора возможны только под воздействием сильного электрического поля и джоулева нагрева, поэтому для понимания процесса переключения необходимо учитывать физические свойства всех материалов мемристивной структуры. Например, не только тонкая пленка оксида металла, но и электрод или даже материал подложки могут оказывать существенное влияние на процесс переключения. Поэтому определение ключевого материала, отвечающего за меха-

низ переключения, является сложным, и решающим первым шагом к пониманию механизма переключения.

Изоляционные оксиды металлов можно также рассматривать как полупроводники, в которых изначально содержится некоторая легирующая примесь, в качестве которой могут выступать дефекты собственной структуры, обусловленные дефицитом кислорода (полупроводник n-типа, например, TiO_{2-x}) или избытком кислорода (полупроводник p-типа, например Co_{1-x}O). Термически или электрически активируемое образование и движение этих примесей приводит к химическим изменениям в оксидах, что может приводить к эффекту переключения электрического сопротивления. Концентрация кислородных вакансий и подвижность катионных междоузлий в таких системах достаточно высока, особенно в оксидах переходных металлов. Поэтому принято считать, что именно такого рода дефекты являются ответственными за эффект мемристивности, и подтверждается многими экспериментальными результатами исследований.

Область переключения в мемристивном устройстве составляет размер порядка одного микрометра или больше и обычно представляет собой локализованный канал электрической проводимости в десятки или сотни нанометров диаметром. Этот канал обычно создается в процессе электроформирования (формовки), представляющий собой ограниченный по току «мягкий» электрический пробой в процессе первого переключения ячейки в состояние низкоомного сопротивления (рис. 2.7). Процесс формовки подразумевает локальные и почти постоянные изменения электрических свойств структуры, вызванные приложением некоторого минимального напряжения V_ϕ – напряжения формовки.

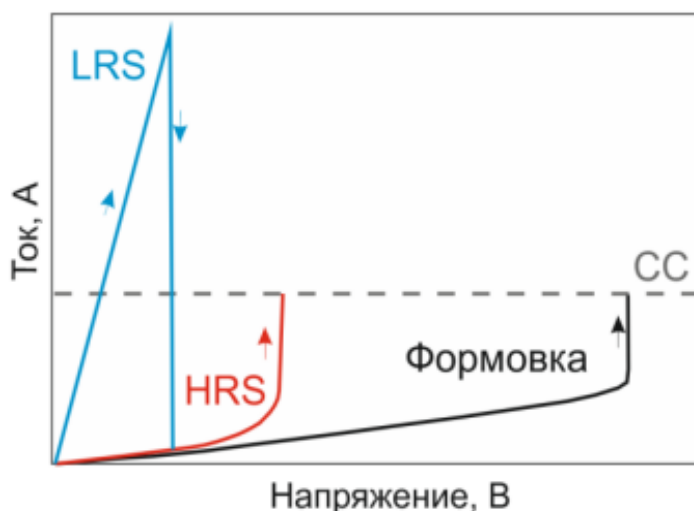


Рис. 2.7. Вольт-амперная характеристика, демонстрирующая наличие процесса формовки в мемристоре

Прежде, чем переходить к возможным моделям механизма формовки, рассмотрим влияние сильного электрического поля на электропроводность полупроводников и диэлектриков, которое могут быть реализованы в процессе формовки.

2.4. Влияние сильного электрического поля на электропроводность широкозонных полупроводников и диэлектриков

В полупроводниках, обладающих высокими значениями удельного электросопротивления и диэлектриках, концентрация свободных носителей крайне мала и их электроперенос определяется наличием ловушек в запрещенной зоне и глубоко лежащих в ней доноров.

Свойства доноров принципиально отличаются от свойств ловушек, поскольку ловушки не имеют своих электронов, а только захватывают «чужие» электроны. Доноры же имеют свои электроны [39]. В 1938 г. Френкель предложил теоретическое обоснование экспоненциальной зависимости тока от электрического поля для полупроводников с ловушками [40]. В настоящее время данная модель Френкеля получила широкое распространение для интерпретации переноса заряда в нестехиометрических оксидах металлов, элементарных полупроводниках (германии, кремнии), полупроводниках с высокой диэлектрической проницаемостью, ферроэлектриках. Предложенная Френкелем модель ионизации ловушек в полупроводниках корректно описывает экспериментальные результаты только в слабых электрических полях ($<10^3 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$). В сильных электрических полях для описания экспериментальных результатов по ионизации ловушек привлекают механизм многофононной ионизации.

В двух предельных случаях электрическая проводимость может ограничиваться инжекцией носителей на контакте (рис. 2.8,а) или переносом по ловушкам в объёме. Такое разделение электрической проводимости часто является условным, в зависимости от того, как сильно пространственный заряд, накопленный на ловушках, экранирует электрическое поле на контакте (рис. 2.8,б).

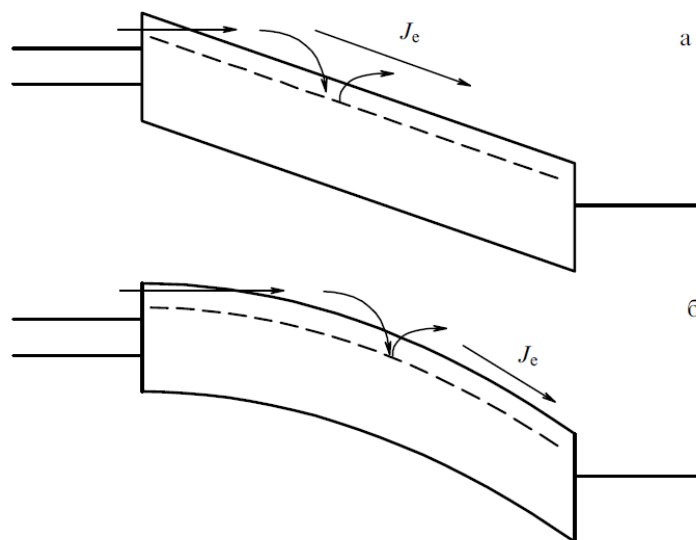


Рис. 2.8. Инжекция электронов на контакте и перенос электронов в объёме полупроводника (диэлектрика): а) пространственного заряда нет; б) имеется пространственный заряд электронов

В общем случае электрическая проводимость в полупроводниках является биполярной, двухзонной. Из отрицательно смещённого контакта (катода) инжектируются электроны, а из положительно смещённого (анода) – дырки. В этом случае в приконтактных областях может иметь место рекомбинация электронов с дырками на ловушечных центрах. Энергия электронных и дырочных ловушек в широкозонных полупроводниках и диэлектриках лежит в диапазоне 0,5 – 2 эВ. Кроме того, из экспериментальных результатов по исследованию электрической проводимости следует, что в исходном состоянии ловушки не заполнены электронами и дырками. В силу этих обстоятельств ловушки не поставляют в зону проводимости и валентную зону свободные электроны и дырки, в отличие от доноров и акцепторов в полупроводниках при относительно высоких температурах (таких, при которых происходит ионизация доноров и акцепторов). Таким образом, проводимость широкозонных полупроводников и диэлектриков может осуществляться неравновесными электронами и дырками, инжектированными из контактов.

2.4.1. Контактнo–ограниченные механизмы инжекции электронов и дырок

Как отмечалось ранее, можно условно выделить два механизма электрической проводимости тонких полупроводниковых и диэлектрических плёнок: инжекция носителей заряда из контакта в объём и перенос инжектируемого заряда в объёме тонкой пленки. На контакте обычно реализуются три механизма инжекции: эффект Фаулера – Нордгейма, термически облегчённое туннелирование и термоэлектронная эмиссия Шотки (рис. 2.9).

2.4.1.1. Туннельная инжекция носителей на контакте по механизму Фаулера–Нордгейма

В случае сильных электрических полей и низких температур, когда носители заряда могут туннелировать из зоны проводимости контакта (полупроводника или металла) в зону проводимости полупроводника доминирует механизм Фаулера – Нордгейма (автоэлектронная эмиссия) (рис. 2.9, стрелка 1). Туннельный эффект, лежащий в основе этого механизма, имеет квантовую природу и не зависит от температуры, однако число свободных носителей заряда на уровне Ферми металла зависит от температуры, в результате чего в выражении для тока появляется слабая температурная зависимость.

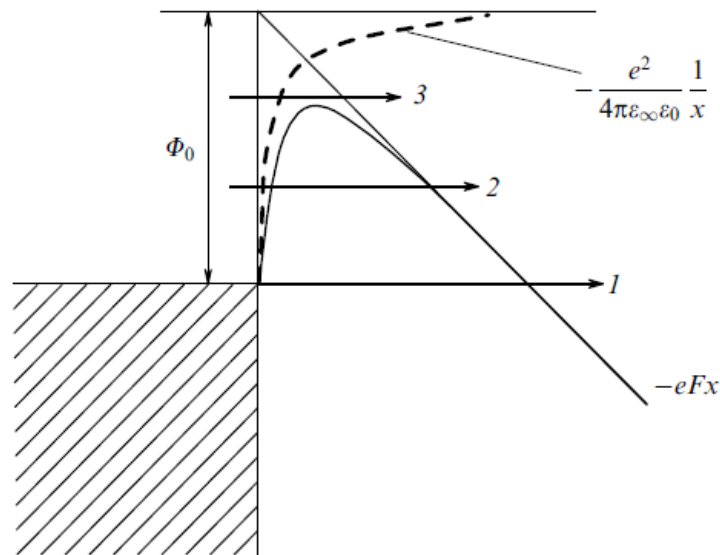


Рис. 2.9. Механизмы инжекции электронов на контакте металл-полупроводник: 1 – туннельная инжекция Фаулера-Нордгейма; 2 – термически облегчённое туннелирование; 3 – надбарьерная эмиссия - эффект Шотки. Заштрихованная область на рисунке показывает металлический контакт

Уравнение для тока при инжекции электронов из металла по механизму Фаулера – Нордгейма имеет вид:

$$j = AF^2 \exp\left(-\frac{B\sqrt{m^*}\Phi_0^{3/2}}{F}\right), \quad (2.4)$$

$$\text{где } A = \frac{e^3}{8\pi\hbar\Phi_0}, \quad B = \frac{8\pi\sqrt{2}}{3\hbar e}.$$

J – плотность тока;

F – напряжённость электрического поля;

Φ_0 – высота треугольного потенциального барьера на границе раздела электрод – полупроводник;

m^* – туннельная эффективная масса.

Поскольку для механизма инжекции Фаулера – Нордгейма температурная зависимость тока слабая, то этот механизм проявляется в сильных электрических полях, когда барьер для туннелирования становится достаточно узким. Эффект Фаулера – Нордгейма наблюдается при достаточно высоких барьерах на границе контакт – полупроводник.

Экспериментальные результаты показали, что эффект Фаулера – Нордгейма лимитирует инжекцию электронов в структурах Si–SiO₂–Me. Вольт-амперные характеристики таких структур (Si–SiO₂–Me) с разными металлическими контактами представлены на рис. 2.10.

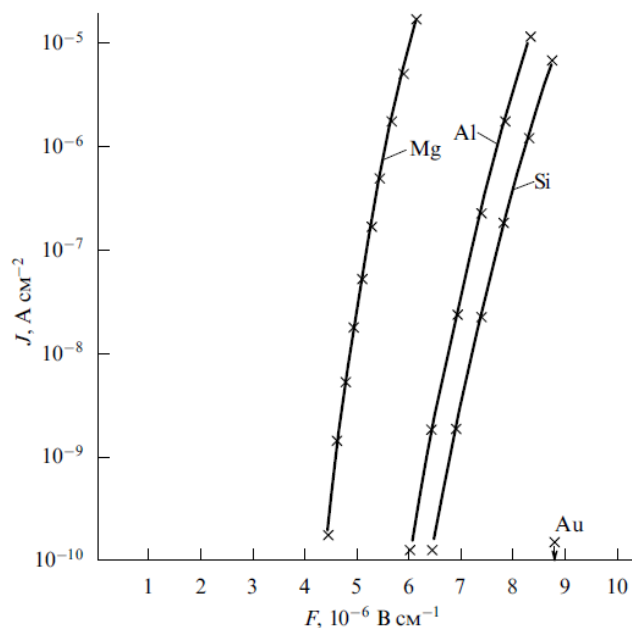


Рис. 2.10. Вольт-амперные характеристики гетероструктур Si–SiO₂–Me при инжекции электронов из металлов с разной работой выхода

Высота барьера для электронов на границе Me–SiO₂ зависит от работы выхода металла, величина тока утечки экспоненциально зависит от работы выхода металла. Вольт-амперные характеристики спрямляются в координатах, соответствующих выражению (2.4) (рис. 2.11) [41].

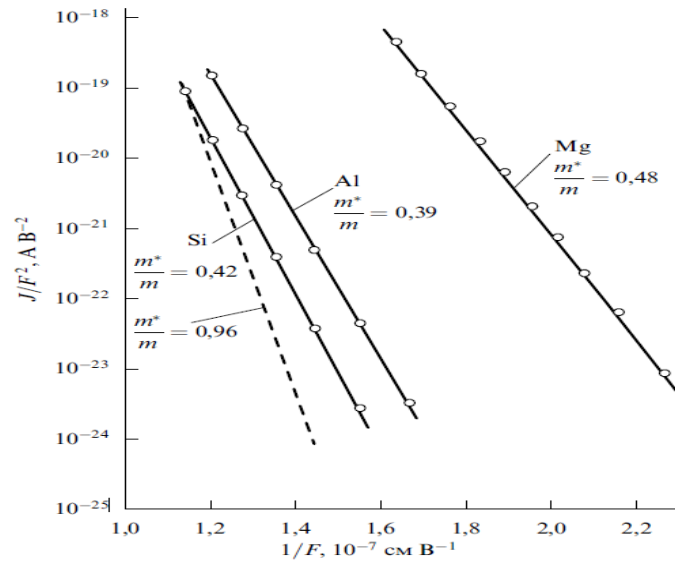


Рис. 2.11. Вольт-амперные характеристики гетероструктур Si-SiO₂-Me в координатах, соответствующих закону Фаулера – Нордгейма

2.4.1.2. Термически облегчённое туннелирование на контакте

В области средних полей и средних температур доминирует термически облегчённое туннелирование, при котором термической энергии еще недостаточно для преодоления барьера на контакте по механизму Шотки. Сам процесс термически облегчённого туннелирования на контакте (рис. 2.9, стрелка 2) можно условно разбить на два этапа. На первом этапе носители заряда возбуждаются до некоторой энергии за счёт термической активации фононов, а на втором – туннелируют через треугольный барьер. Выражение для тока при инжекции носителей из металла по механизму термически облегченного туннелирования имеет следующий вид:

$$J = CF \exp \left(- \frac{\Phi_0 - (1/6) \left(\hbar e F / (4\pi kT \sqrt{m^*}) \right)^*}{kT} \right), \quad (2.5)$$

где $C = (2\pi m^* kT)^{1/2} (e/h)^2$.

При термически облегчённом туннелировании плотность тока экспоненциально зависит от квадрата поля, энергия активации возрастает с температурой, ток сильно (экспоненциально) зависит от работы выхода металла. Термически облегчённое туннелирование было предсказано для системы металл – вакуум и теоретически проанализировано на границе металл – полупроводник в [42].

2.4.1.3. Термоэлектронная эмиссия на контакте – эффект Шотки

Термоэлектронная эмиссия Шотки (рис. 2.9, стрелка 3) в отличие от эмиссии Фаулера – Нордгейма преобладает при повышенных температурах, когда термической энергии достаточно для преодоления потенциального барьера на контакте и носители заряда способны с

уровня Ферми контакта возбудиться в зону проводимости полупроводника, и малых значения потенциального барьера на контакте металл – полупроводник – полупроводник.

Сильная зависимость тока от напряженности электрического тока в эффекте Шотки обусловлена понижением барьера за счёт сил изображения. Выражение для тока при инжекции из металла в полупроводник в эффекте Шотки имеет вид:

$$J = AT^2 \exp\left(-\frac{\Phi_0 - \beta_{Sh} F^{1/2}}{kT}\right), \quad (2.6)$$

где $A = (4\pi m^* k^2 e) / (m_c h^2) = 120 m^* / m_e \text{ A} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{град}^{-2}$ – постоянная Ричардсона – Дешмана,

$\beta_{Sh} = (e^3 / (4\pi \epsilon_\infty \epsilon_0))^{1/2}$ – постоянная Шотки,
 ϵ_∞ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость.

Для эмиссии Шотки характерна экспоненциальная зависимость тока от температуры и напряженности электрического поля. Вольт–амперные характеристики, соответствующие эффекту Шотки и построенные в координатах $\lg J = f()$, представляют собой прямые линии. Электрический ток в этом случае экспоненциально зависит от работы выхода носителей заряда из контакта (высоты барьера на границе раздела контакт – полупроводник).

Экспериментальные результаты термически облегчённой инжекции дырок исследованы на границе золото–нитрид кремния. Для примера, на рис. 2.12 представлены вольт–амперные характеристики при инжекции дырок из золота в нитрид кремния в координатах, соответствующих механизму термически облегчённого туннелирования (рис. 2.12,а) и эффекту Шотки (рис. 2.12,б). В случае (а) вольт–амперные характеристики спрямляются при температурах 523 и 593 К, в случае (б) вольт–амперные характеристики не спрямляются.

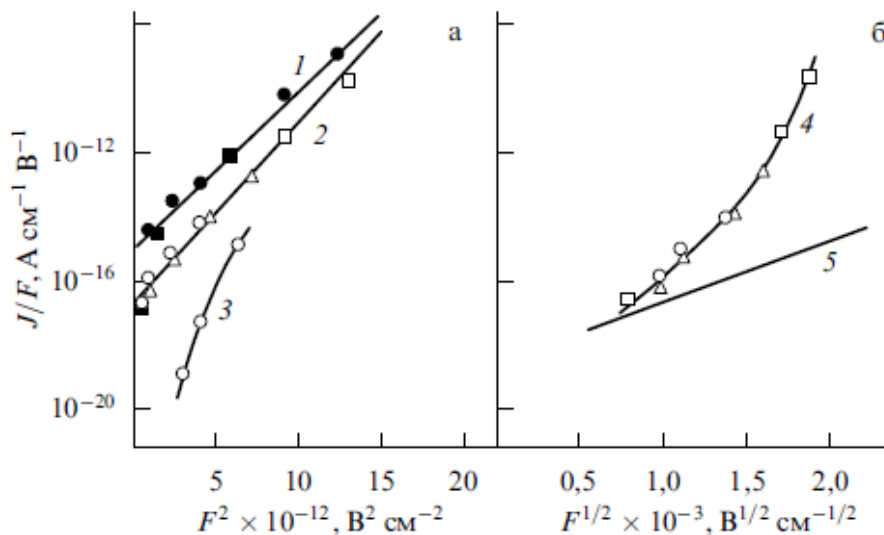


Рис. 2.12. Вольт–амперные характеристики при инжекции дырок из золота в нитрид кремния в координатах, соответствующих механизмам термически облегчённого туннелирования а) и б) эффекту Шотки. Теоретическая зависимость для эффекта Шотки при 523 К (5). Кривые при = 593 К (1); 523 К (2, 4); 77 К (3)

2.4.2. Модели ионизации ловушек

Если в полупроводнике имеется высокая концентрация ловушек, то объёмный заряд на них ограничивает инжекцию из контакта и величина проводимости определяется скоростью ионизации ловушек. В литературе при описании моделей ловушек доминируют два механизма ионизации ловушек: эффект Френкеля и многоионный механизм ионизации. В полупроводниках при наличии мелких ловушек при низких температурах, когда носители заряда локализованы на ловушках, наблюдается прыжковая проводимость.

2.4.2.1. Ионизация ловушек по механизму Френкеля

Эффект Френкеля заключается в понижении кулоновского потенциала изолированной ловушки под воздействием приложенного электрического поля (рис. 2.13). При рассмотрении механизма ионизации ловушек предполагается, что в запрещённой зоне полупроводника имеются локализованные состояния (ловушки) с захваченным электроном, который взаимодействует по закону Кулона с положительно заряженным дефектом. В качестве таких ловушек могут выступать положительно заряженные кислородные вакансии в оксидах металла.

При наложении внешнего электрического поля к полупроводнику (диэлектрику) потенциальный барьер понижается, что приводит к увеличению вероятности перехода электрона из локализованного состояния в зону проводимости. Возможны три механизма ионизации ловушки.

1. Надбарьерная ионизация ловушек, которая преобладает при достаточно высоких температурах и относительно низких напряженностях поля, таких, что ширина барьера довольно существенная, а вероятность туннелирования через барьер небольшая (рис. 2.13, случай 1). Этот случай рассмотрен в оригинальных работах Френкеля [40].

2. Термически облегчённое туннелирование (рис. 2.13, случай 2), представляющее переходный случай между туннелированием и надбарьерной ионизацией.

3. Туннелирование через потенциальный барьер (рис. 2.13, случай 3) преобладает в области низких температур и высоких напряженностей поля (при которых ширина потенциального барьера (толщина пленки) достаточно мала для туннелирования через него).



Рис. 2.13. Механизм ионизации по Френкелю: понижение кулоновского потенциала ловушки в электрическом поле. Стрелками указаны возможные механизмы ионизации:

1 – термическая надбарьерная эмиссия; 2 – термически облегчённое туннелирование; 3 – туннельная ионизация. Здесь q – заряд электрона, r – пространственная координата

Для термической (надбарьерной) ионизации ловушек (процесс, который и называют эффектом Френкеля) выражение для скорости ионизации ловушки имеет вид:

$$P = \nu \exp \left(- \frac{W - \beta_{Fr} \sqrt{F}}{kT} \right), \quad (2.7)$$

где ν – частотный фактор,

$\beta_{Fr} = (e^3 / (\pi \epsilon_{\infty} \epsilon_0))^{1/2}$ – постоянная Френкеля.

Для термически облегчённого туннелирования вероятность ионизации ловушки в единицу времени принимает вид:

$$P = \nu \exp \left(- \frac{W - \beta_{Fr} \sqrt{F}}{kT} \right) + \frac{\nu}{kT} \times \\ \times \int_0^{W - \beta_{Fr} \sqrt{F}} \exp \left(- \frac{\epsilon}{kT} - \frac{2}{h} \int_{x_2}^{x_1} \sqrt{2m^* (eV(x) - \epsilon)} dx \right) d\epsilon ; \quad (2.8)$$

$$V(x) = W - \frac{e}{4\pi\epsilon_{\infty}\epsilon_0} Fx .$$

где ϵ – энергия возбуждённого уровня,

x_1, x_2 – классические точки поворота, определяемые как:

$$x_{1,2} = \frac{1}{2} \frac{W - \epsilon}{eF} \left(1 \mp \left(1 - \frac{eF}{\pi\epsilon_{\infty}\epsilon_0 (W - \epsilon)} \right)^{1/2} \right). \quad (2.9)$$

Туннелирование через кулоновский потенциальный барьер наблюдается при низких температурах и в сильных электрических полях. В случае высокой концентрации ловушек имеет место понижение барьера вследствие перекрытия кулоновских потенциалов соседних ловушек (рис. 2.14). При высоких температурах для одномерной модели выражение для вольт-амперной характеристики имеет вид:

$$J = \nu e N^{2/3} \exp \left(- \frac{W}{kT} \right) \sinh \left(\frac{eF}{2N^{1/3} kT} \right). \quad (2.10)$$

В сильных полях логарифм тока пропорционален напряженности электрическому полю (закон Пула).

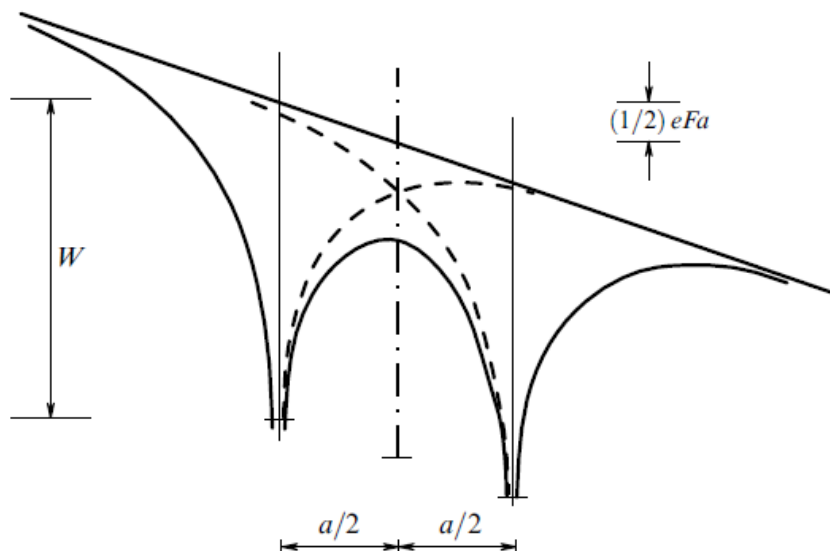


Рис. 2.14. Понижение потенциального барьера за счёт перекрытия кулоновских потенциалов близко расположенных соседних ловушек (модель Хилла)

2.4.2.2. Многофотонная ионизация ловушек

В этой модели предполагается, что свободный заряд может захватываться на дефектах решётки полупроводника, которые в общем случае могут быть нейтральными. Как указывалось выше, ловушки в полупроводниках глубокие и радиус локализации захваченного в них заряда мал. Такой сосредоточенный заряд деформирует ближайшее окружение ловушки, что в свою очередь также влияет на уровень энергии захваченного заряда. Таким образом, в этой модели считается, что имеется сильная взаимосвязь между энергией ловушки и решёткой полупроводника (так называемая фононно-связанная ловушка).

Поскольку на глубоких центрах энергия связи электронов много больше средней энергии фононов, то термическая ионизация возможна только благодаря многофононным процессам. Теория многофононной ионизации описывает переход электрона из локализованного состояния в делокализованное в терминах конфигурационных диаграмм. В этом случае колебания дефекта и ближайшего к ловушке окружения описываются изменением конфигурационной координаты Q . Конечно, при наличии большого числа ближайших атомов около ловушки такое одномерное описание является приближением. На рис. 2.15,а представлена конфигурационная диаграмма дефекта (ловушки) для пустой ловушки и ловушки с захваченным электроном. Потенциальная кривая $U_f(Q)$ соответствует случаю, когда электрон захвачен на ловушку, а $U_0(Q)$ – случаю пустой ловушки. Наклонная прямая показывает зависимость энергии захваченного электрона $\epsilon(Q)$ от конфигурационной координаты. Когда $\epsilon(Q) < E_C$ (E_C – край зоны проводимости полупроводника), электрон считается захваченным; ω – частота колебания дефекта, $W_{ph} = \hbar\omega$ – энергия локального фонона.

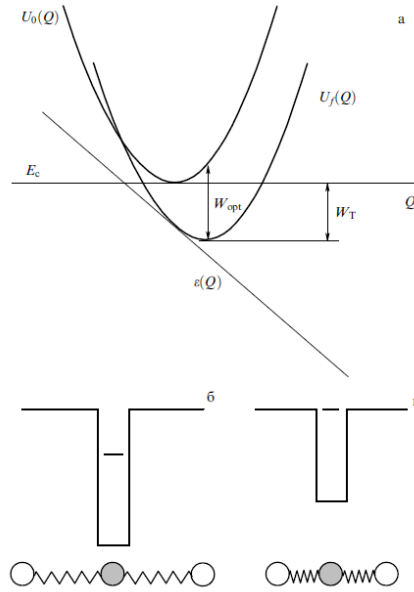


Рис. 2.15. а) классический пример конфигурационной диаграммы ловушки в теории многофононной ионизации. Потенциалы U_f и U_0 соответствуют ловушке с захваченным электроном и ионизованной ловушке соответственно; б) модель осциллятора в равновесном состоянии для иллюстрации многофононной ионизации ловушки; в) модель осциллятора в возмущённом состоянии, иллюстрирующей выход в непрерывный спектр

Как видно из рис. 2.15, возможны два пути ионизации ловушки. В первом случае переход из основного состояния в возбуждённое осуществляется за счёт вертикального перехода (оптический переход). Такой переход происходит при фиксированном значении Q и требует энергии W_{opt} (оптическая энергия ионизации ловушки). При оптическом переходе электрон становится свободным, а ближайшее к дефекту окружение остаётся в первый момент деформированным. Затем эта энергия деформации разносится фононами по полупроводнику. Во втором случае возбуждение электрона происходит за счёт поглощения фононов с изменением конфигурационной координаты, так чтобы стало $\varepsilon(Q) > E_0$. На это необходима энергия W_T (термическая энергия ионизации). W_{opt} всегда больше W_T . Минимум энергии ловушки с захваченным электроном достигается при $Q = 2(W_{opt} - W_T)$.

В простейшем случае глубокая ловушка имеет одно связанное состояние, при котором положение локального уровня определяется потенциалом, наводимым дефектом, и существенно зависящим от расстояния между дефектом и соседними атомами. В этом случае, колебания дефекта модулируют положение уровня локализованного электрона (рис. 2.15,в). В случае сильных тепловых колебаний (что реализуется при повышении температуры) локальный уровень может выйти в непрерывный спектр, что и приводит к ионизации ловушки.

Ловушка может ионизоваться под действием постоянного электрического поля, причём скорость ионизации существенным образом зависит от температуры. В квазиклассическом приближении для описания колебаний дефекта вероятность ионизации в единицу времени выражается как:

$$P = \frac{eF}{2\sqrt{2m^*W_{opt}}} \exp \left(-\frac{4\sqrt{2m^*}}{3\hbar eF} W_{opt}^{3/2} + 4 \frac{W_{opt} - W_T}{W_{opt}} \frac{m^* \omega}{\hbar} \frac{W_{opt}^2}{e^2 F^2} \coth \frac{W_{ph}}{2kT} \right). \quad (2.11)$$

При квантово-механическом описании колебаний дефекта для вероятности ионизации ловушки справедливо выражение:

$$P = \sum_n \exp \left(\frac{nW_{ph}}{2kT} - \frac{W_{opt} - W_T}{W_{opt}} \coth \frac{W_{ph}}{2kT} \right) \times$$

$$\times I_n \left(\frac{W_{opt} - W_T}{W_{ph} \sinh(W_{ph}/2kT)} \right) P_i(W_T + nW_{ph}) ;$$

$$P_i(W) = \frac{eF}{2\sqrt{2m^*W}} \exp \left(-\frac{4}{3} \frac{\sqrt{2m}}{\hbar eF} W^{3/2} \right).$$

где I_n – модифицированная функция Бесселя,

$P_i(W)$ – вероятность туннелирования через треугольный барьер высотой W .

2.4.2.3. Перенос заряда за счёт туннелирования между ловушками

В теории переноса Шокли – Рида – Холла предполагается, что заряд (для определенности, как правило, принимают электрон) из контакта инжектируется в зону проводимости полупроводника и в объёме полупроводника может захватываться ловушкой. Затем этот захваченный электрон может освободиться в зону проводимости и снова захватиться другой свободной ловушкой ниже по полю.

Имеется переходный процесс заполнения ловушек, до тех пор, пока скорость заполнения свободных ловушек не сравняется со скоростью ионизации заполненных ловушек. После этого наступает стационарный процесс переноса заряда.

В том случае, когда концентрация ловушек велика и расстояние между ними мало, электрон может непосредственно туннелировать между соседними ловушками, т.е. без выхода в зону проводимости. На рис. 2.16 показана диаграмма туннелирования электрона из одной фононно – связанной ловушки в другую на расстояние a , в присутствии внешнего электрического поля F .

Сплошные линии на рис. 2.16 соответствуют начальному состоянию системы до туннелирования электрона, пунктирные – конечному состоянию системы после туннелирования. Во внешнем электрическом поле уровни электронов в соседних ловушках не совпадают, поэтому туннельный переход должен реализовываться с участием фононов, т.е. испусканием или поглощением фононов кристаллической решётки, для того чтобы скомпенсировать разность энергий.

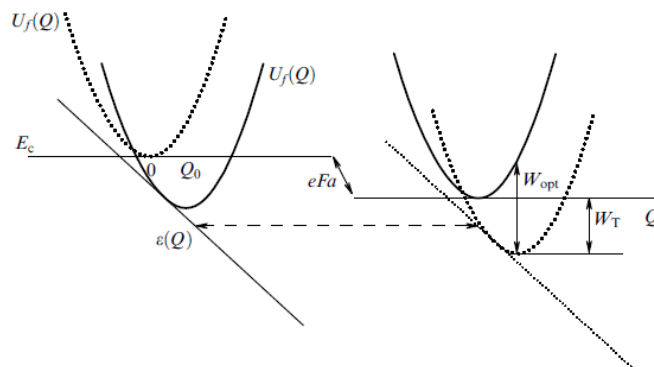


Рис. 2.16. Диаграмма туннелирования электрона из одной фононно связанной ловушки в другую на расстояние a во внешнем электрическом поле F . Сплошные линии соответствуют начальному состоянию системы до туннелирования электрона, пунктирные – конечному состоянию системы после туннелирования. Горизонтальная штриховая прямая отображает туннельный переход электрона из одной ловушки в другую

В рамках модели фононно-вязанной ловушки частота туннельного перехода электрона между ловушками даётся уравнением:

$$P = \frac{\sqrt{\pi} \hbar W_T}{m^* a^2 Q_0 \sqrt{kT}} \exp\left(-\frac{W_{\text{opt}} - W_T + eFa}{2kT}\right) \times \exp\left(-\frac{2a\sqrt{2m^* W_T}}{\hbar}\right). \quad (2.14)$$

В численной модели переноса носителей заряда используется следующее уравнение для скорости заполнения ловушек внутри полупроводника:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} n_i = & P_{i-1,i} n_{i-1} \left(1 - \frac{n_i}{N_t}\right) - P_{i,i-1} n_i \left(1 - \frac{n_{i-1}}{N_t}\right) + \\ & + P_{i+1,i} n_{i+1} \left(1 - \frac{n_i}{N_t}\right) - P_{i,i+1} n_i \left(1 - \frac{n_{i+1}}{N_t}\right), \end{aligned} \quad (2.15)$$

где N_t – полная плотность ловушек;

n_i – плотность заполненных электронами ловушек в узле i расчётной сетки.

Расстояние между узлами равняется среднему расстоянию между ловушками, $a = N_t^{-1/3}$ частота туннелирования электрона из узла $i-1$ в узел i , обратный процесс описывается частотой туннелирования $P_{i,i-1}$.

Заполнение самой первой ловушки электроном происходит из контакта и описывается уравнением:

$$\frac{\partial}{\partial t} n_1 = v_{\text{inj}} (N_t - n_1) - v_{\text{ion}} n_1 + P_{2,1} n_2 \left(1 - \frac{n_1}{N_t}\right) - P_{1,2} n_1 \left(1 - \frac{n_2}{N_t}\right), \quad (2.16)$$

где v_{inj} – скорость заполнения ловушки электронами из контакта и

v_{ion} – скорость обратной ионизации ловушки в контакт.

Для них справедливы выражения:

$$\begin{aligned} v_{\text{inj}} &= \exp\left(-\frac{\Phi - W_T}{kT}\right) v_{\text{ion}}, \\ v_{\text{ion}} &= \int \frac{V_{\text{out}}}{2z\sqrt{2\pi kT}} \times \\ &\times \exp\left(-\frac{(Q - Q_0)^2}{2kT} - \frac{4(2m^*)^{1/2}((- \varepsilon)^{3/2} - (-eFz - \varepsilon)^{3/2})}{3eF\hbar}\right) \times \\ &\times \left(1 + \exp\left(-\frac{\Phi + \varepsilon + eFz}{kT}\right)\right)^{-1} dQ, \\ \varepsilon &= -Q_0(Q - Q_0) - W_{\text{opt}}, \end{aligned} \quad (2.17)$$

где Φ – разность энергий дна зоны проводимости полупроводника и уровня Ферми контакта;

z – расстояние от ловушки до контакта;

v_{out} – скорость освободившегося из ловушки электрона в контакте.

На противоположном конце полупроводника в качестве граничного условия предполагается, что ловушка возле контакта является пустой.

2.4.3. Пространственный заряд в полупроводнике и уравнения Шокли – Рида – Холла

Экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что в исходном состоянии ловушки в полупроводнике как электронные, так и дырочные являются незаполненными и нейтральными. Накопление электронов и дырок на ловушках в полупроводнике приводит к образованию пространственного заряда. Перенос заряда, захват электронов и дырок, инжектированных из контактов на ловушки, и ионизация ловушек описываются уравнениями Шокли – Рида – Холла (2.18)–(2.19):

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = \frac{1}{e} \frac{\partial J_n(x,t)}{\partial x} - \sigma_v n(x,t) (N_t^e - n_t(x,t)) + n_t(x,t) P(x,t) - \sigma_r v n(x,t) p_t(x,t) \quad (2.18)$$

$$\frac{\partial n_t}{\partial t} = \sigma_v n(x,t) (N_t^e - n_t(x,t)) + n_t(x,t) P(x,t) - \sigma_r v p(x,t) n_t(x,t) \quad (2.19)$$

$$\frac{\partial p(x,t)}{\partial t} = \frac{1}{e} \frac{\partial J_p(x,t)}{\partial x} - \sigma_v p(x,t) (N_t^h - p_t(x,t)) + p_t(x,t) P(x,t) - \sigma_r v p(x,t) n_t(x,t) \quad (2.20)$$

$$\frac{\partial p_t}{\partial t} = \sigma_v p(x,t) (N_t^h - p_t(x,t)) + p_t(x,t) P(x,t) - \sigma_r v p(x,t) n_t(x,t), \quad (2.21)$$

где n и p_t концентрации свободных и захваченных электронов соответственно;

p и p_t концентрации свободных и захваченных дырок соответственно;

N_t^e и N_t^h – концентрации электронных и дырочных ловушек соответственно;

$F(x,t)$ – напряженность локального электрического поля;

e – заряд электрона;

σ_r – сечение захвата ловушки, сечение рекомбинации между свободными и захваченными носителями противоположного знака;

v – дрейфовая скорость электрона;

ε – низкочастотная диэлектрическая проницаемость;

P – вероятность ионизации заполненных ловушек в единицу времени.

Дрейфовая скорость электронов связана с плотностью тока соотношением $J = env$.

В качестве граничных условий для этих уравнений используются соответствующие законы инжекции (Фаулера – Нордгейма, эффект Шотки, термически облегчённое туннелирование и др.) Пространственный заряд электронов и дырок, локализованных на ловушках, описывается уравнением Пуассона:

$$\frac{\partial F}{\partial x} = -e \frac{n_t(x, t) - p_t(x, t)}{\varepsilon \varepsilon_0}, \quad (2.23)$$

где – низкочастотная диэлектрическая проницаемость.

Как известно, электрическая проводимость кристаллических полупроводников обычно осуществляется свободными электронами или (и) дырками, возникающими в результате ионизации мелких доноров и акцепторов или в результате генерации, зона – зона вследствие небольшой ширины запрещённой зоны. При низких температурах (Т20 К), когда носители вымораживаются на доноры и акцепторы, проводимость полупроводников осуществляется согласно прыжковому механизму.

2.5. Механизмы переключения мемристивных устройств

2.5.1. Механизмы формовки в анионных устройствах

Как отмечалось выше, для получения переключателей с устойчивыми характеристиками некоторые устройства обычно подвергают «электрической формовке» (рис. 2.7). Этот процесс представляет собой предварительное приложение высокого напряжения к мемристивной структуре. Процесс формовки необходим для перевода структуры из исходного высокоомного состояния в низкоомное состояние с устойчивыми характеристиками.

Существует несколько основных моделей процесса формовки анионных устройств, который носит черты диэлектрического пробоя в оксидной пленке. Хикмотт предложил модель, основанную на ионизации примесей около середины запрещенной зоны, предложенную Френкелем (рис. 2.13), образовании примесной зоны из локальных состояний и пространственного заряда, способствующего инжекции электронов [43]. Дирнлей предложил модель локального прорастания проводящего шнура через пленку [44]. Для симметричных устройств этот процесс определяет полярность его переключения. Напротив, для асимметричного биполярного устройства полярность переключения часто определяется геометрией устройства, а не полярностью напряжения электроформирования.

Однако независимо от механизма формовки, общим данным процесса является то, что электрический пробой протекает в два этапа. На первом этапе, за счет сильного электрического поля (или электротермического процесса) наблюдается локальный рост электрической проводимости диэлектрика, в результате чего он утрачивает электрическую прочность. На втором этапе происходит локальное выделение энергии, что приводит к росту температуры и локальной модификации диэлектрика, которая заканчивается формированием высокопроводящего канала, химический состав которого может отличаться от состава диэлектрика.

В зависимости от материала мемристора образование высокопроводящего канала может происходить за счет электрического поля или джоулева нагрева. Джоулев нагрев оказывает ключевое влияние при высоких плотностях тока порядка $> 10^6$ А/см², которые обычно требуются для осуществления переключения как в биполярных так и униполярных устройствах [45].

2.5.2. Физические процессы, протекающие при резистивном переключении

Электрическое поле и джоулев нагрев обычно сосуществуют во всех мемристивных структурах, хотя их относительное влияние на процессы переключения варьируются в зависимости от структуры устройства и материалов. Это приводит к четырем основным классам переключения (рис. 2.17,а-г), обычно наблюдаемым в мемристорах на основе оксидов: биполярное нелинейное, биполярное линейное, неполярное бистабильное и неполярное пороговое переключение [46]. При этом независимо от класса переключения в нем могут участ-

вывать как сама пленка и электрод, так и материал подложки. Важными вопросами для понимания механизма переключения являются: какая фаза ответственна за переключение и какие носители заряда участвуют под действием электрического возбуждения. Считается, что подвижными частицами, участвующими в резистивном переключении, являются вакансии кислорода или междоузельные катионы. Подвижность и концентрация вакансий кислорода или междоузельных катионов достаточно хорошо изменяются при изменении температуры особенно в оксидах переходных металлов.

Во всех четырех классах переключения имеются четыре основные движущие силы, которые работают независимо друг от друга или совместно влияют на движение или перегруппировку подвижных структурных единиц: градиент электрического поля, кинетическая энергия электронов, градиент концентрации частиц и градиент температуры (рис. 2.17, д-з). Высокий градиент электрического поля может перемещать заряженные ионы примесей (рис. 2.17, д). Другим механизмом может служить перемещение атомов или ионов при столкновении с высокоскоростными электронами (рис. 2.17,е), что было продемонстрировано при обратимом переключении электрического сопротивления нанопроволоки из золота [47]. Как электрическое поле, так и кинетическая энергия электронов зависят от полярности напряжения и могут вызывать биполярное переключение. Роль джоулева нагрева более сложна и еще не до конца изучена.

Повышение температуры значительно влияет на дрейф носителей заряда (рис. 2.17,г) и диффузию ионов (рис. 2.17,ж). Подобно градиенту электрического потенциала или градиенту концентрации, высокий градиент температуры может также индуцировать массовый перенос атомов и ионов (рис. 2.17,з) [48]. В то время как электрическое поле вызывает дрейф вдоль проводящего канала, градиент температуры может способствовать движению примесей в боковом направлении. Диффузия может происходить в обоих направлениях, потому что градиенты концентрации элементов существуют как по вертикали (вдоль проводящего канала), так и сбоку (вокруг канала). Наконец, для каждого микроскопического состояния устройства с определенным расположением примесей и дефектов, вольт – амперная характеристика определяется разнообразными механизмами электронного транспорта, некоторые из которых мы рассмотрим ниже.

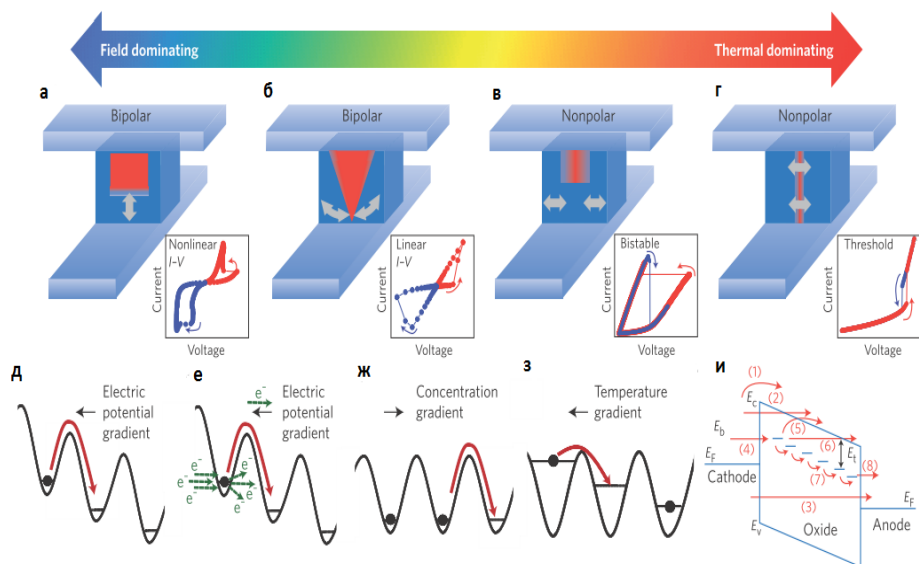


Рис. 2.17. Движущие силы электронного и ионного транспорта и ВАХ в анионных устройствах [46]

В общем случае процесс переключения имеет тенденцию быть биполярным, если в качестве движущей силы выступает электрическое поле, и униполярным, если доминирую-

щими являются тепловые эффекты. На рис. 2.17, а схематично представлено мемристивное устройство, управляемое электрическим полем. Рост и уменьшение канала проводимости в области оксидного диэлектрика происходит вертикально под действием электрического поля (в результате формирования каналов из кислородных вакансий), что приводит к типичной вольт-амперной характеристике (вставка на рис. 2.17,а), где кривая, соответствующая высокоомному состоянию, имеет вид ВАХ выпрямляющего контакта. Симметричная нелинейная кривая в состоянии с низким сопротивлением отражают электрический ток, ограниченный пространственным зарядом (физические процессы инжекции объемного заряда в диэлектрическую пленку рассмотрим ниже).

На рис. 2.17,б показан другой тип биполярного переключения, который имеет линейную вольтамперную характеристику в состояниях с высоким и низким электрическими сопротивлениями. В таком устройстве существует канал проводимости, связывающий верхний и нижний электроды в течение всего времени цикла переключения. Изменение электрического сопротивления связано с изменением состава, объема или геометрии канала, что является результатом комбинации нескольких эффектов: эффекта вертикального дрейфа, индуцированного электрическим полем, и термически усиленной боковой диффузии.

Возрастающая роль теплового эффекта приводит к униполярному типу переключения (рис. 2.17,в), где для установки и сброса низкоомного состояния мемристивного устройства может использоваться одна и та же полярность напряжения. Физика униполярных переключений все еще спорна. С одной стороны, температурный градиент, показанный на рис. 2.17,з может, привести к дрейфу кислородных вакансий или межузельных ионов к области проводящего канала, переводя устройство в состояние с низким электрическим сопротивлением. С другой стороны, это переключение изначально напоминает «мягкий» электрический пробой диэлектриков под действием электрического поля. Многие исследователи придерживаются мнения, что это комбинированный двухступенчатый процесс, когда электрический пробой приводит к увеличению тока, что в свою очередь приводит к нагреву и дрейфу ионов под воздействием температурного градиента [48]. Сброс униполярного устройства в состояние с высоким сопротивлением обычно описывается как разрыв проводящего канала, вызванный градиентом концентрации, тепловой диффузией или процессами фазовых превращений, вызванных нагревом или электрическим полем.

Наконец, переключение, показанное на рис. 2.17,г называют пороговым переключением. С увеличением электрического напряжения изоляционный материал внезапно начинает проявлять свойства металла, что сопровождается резким увеличением тока на вольтамперной характеристике. Однако после снижения высокого уровня электрического напряжения мемристивное устройство снова становится изолирующим. Пороговое переключение чаще всего наблюдается в оксидах переходных металлов, таких как VO_2 , NbO_2 и Ti_2O_3 , где присутствует явление отрицательного дифференциального сопротивления. Локальный нагрев материала мемристора преобразует материал, способствуя переходу от изоляционных свойств к металлическим, что приводит к резкому увеличению тока. Уменьшение тока снижает температуру, восстанавливая изолирующее состояние. Поэтому такой тип переключения (рис. 2.17,г) рассматривается как чисто тепловой эффект.

Таким образом, рассмотренные выше типы резистивных переключений являются результатом воздействия, как электрического поля, так и теплового нагрева. Резистивные переключения в анионных устройствах многие исследователи связывают с образованием проводящего канала, природа которого при этом в каждом конкретном случае трактуется по-разному. Возникают разногласия и в причинах образования такого канала. Одни авторы придерживаются мнения о тепловом механизме образования проводящего канала. Другие – утверждают о электронных процессах, вызванных исключительно электрическим полем. При этом некоторые авторы полагают, что по мере изменения электрического сопротивления

мемристора (а вместе с ним и тока) вклады связанных эффектов (теплового и электрического полей) могут динамически изменяться.

2.5.3. Переключение в катионных устройствах

Катионный механизм резистивного переключения соответствует механизму переключения анионных устройств. Электроформовка в катионных устройствах приводит к структурным изменениям в электролите и формирует наноразмерные каналы, которые содержат активные металлы для последующих переключений [49]. Большинство резистивных переключений катионных устройств является биполярным, что указывает на барьерный эффект. Униполярное переключение в катионных устройствах может происходить только в результате теплового нагрева. Для некоторых электролитов, таких как структура Ag/H₂O/Pt, процесс резистивного переключения объяснен сравнительно хорошо: в процессе включения, при положительной полярности высокого напряжения на активном электроде (Ag) атомы серебра окисляются и превращаются в катионы Ag⁺, которые растворяются в электролите (рис. 2.18).

Растворенные в электролите катионы серебра под воздействием электрического поля осуществляют дрейф в электролите к противоположному электроду из платины, электрохимически восстанавливаются до металлического серебра и осаждаются на поверхности платинового электрода. Таким образом, осаждаемые атомы серебра постепенно прорастают от платинового электрода к серебряному электроду, создавая филамент из проводящего металла (серебра), который выступает в качестве проводящего канала, соединяющего два электрода, а структура при этом переходит в низкоомное состояние. Когда же положительное напряжение прикладывается на платиновый электрод, оно разрушает филамент и устройство переходит в высокоомное состояние.

В рассмотренном примере резистивного переключения электрическое поле является единственной движущей силой данного механизма, в то время как джоулев нагрев оказывает пренебрежимо малое влияние, учитывая малый ток, протекающий в этих устройствах. Однако для выяснения микроскопической картины переключения в катионных устройствах, особенно в тех, в которых не применяются традиционные электролиты, такие как оксиды или аморфный кремний, необходимы дополнительные исследования.

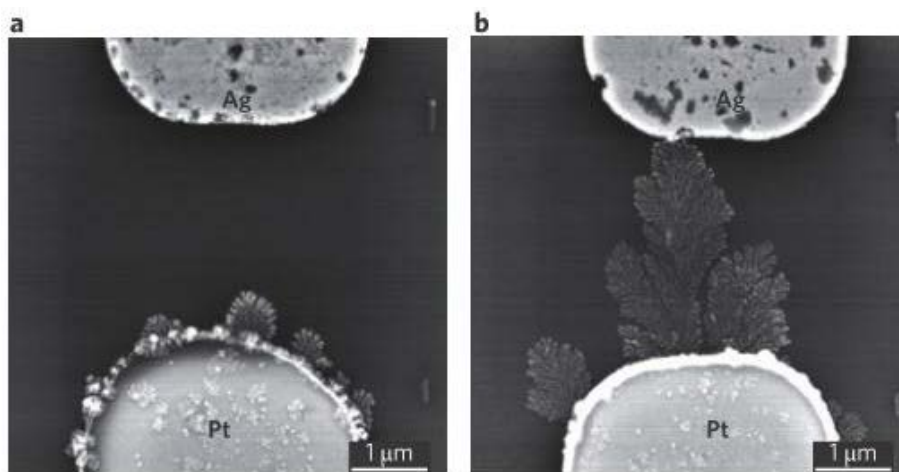


Рис. 2.18. Механизм переключения катионного устройства Pt/H₂O/Ag:

- а) высокоомное состояние мемристивного устройства;
- б) низкоомное состояние мемристивного устройства

Таким образом эффект переключения сопротивления может быть обусловлен большим количеством факторов, вплоть до микроскопического состояния каждого отдельного материала. Именно отсутствие общепринятого механизма явления переключения, затрудняет выход мемристоров на рынок высокоинтегрированной памяти. Однако стимулом к решению этой проблемы являются преимущества, которые может подарить резистивная память.

2.5.4. Атомистические модели процесса переключения

Как обсуждалось выше, мягкий и жесткий пробой диэлектрических слоев мемристоров часто относятся к агрегации кислородных вакансий в результате высокого электрического напряжения. Несмотря на интуитивную привлекательность этих моделей, атомистические механизмы процесса агрегирования вакансий остаются неясными. Они относятся к созданию дополнительных кислородных вакансий вблизи существующих ранее вакансий, а также распространению и образованию новых вакансий. Недавние моделирование [50] пролили некоторый свет на осуществимость таких механизмов. Используя численное моделирование структуры оксидов металлов и энергии связи димеров (Димер представляет сложную молекулу, составленная из двух более простых молекул, называемых мономерами данной молекулы) и тримеров (в химии тример представляет собой молекулу или анион, образованный комбинацией или ассоциацией трех молекул или ионов одного и того же вещества.) авторы установили, что димеры и тримеры образуют в диэлектрических пленках энергетические барьеры для диффузии индивидуальных вакансий, а также эффекты захвата лишних электронов на вакансиях. Теоретические расчеты показали, наличие выгодных площадок для di-и tri-вакансий агрегация кластеров в диэлектрических пленках. В частности, когда уровень Ферми системы выше 6,4 эВ, что относится к предельно валентному SiO_2 , вакансии кислорода может поглотить до 2 дополнительных электрона от объемного Si или электрода металла. Средние диффузионные барьеры для дважды заряженных вакансий сокращаются примерно до 2,0 eV [51]. Однако, относительно высокая вероятность потери захваченных электронов в зону проводимости SiO_2 сильно уменьшает эффективность этого диффузионного канала.

Полученные результаты свидетельствуют о кластеризации кислородных вакансий в a- SiO_2 и в других окислах путем термической активации [50-51]. В частности, согласно термохимической E модели, генерация дефектов в диэлектрике возникает путем ослабления межатомных связей за счет взаимодействия с внешним электрическим полем. вероятность разрушения связи Si-O зависит экспоненциально от прочности связи, ΔH_0 , а также на напряженности электрического поля, E. Увеличение последнего понижает энергетический барьер для разрыва межатомных связей и создается устойчивая пара дефектов в аморфной сети. Термохимическая E модель предсказывает экспоненциальную зависимость времени пробоя от напряженности поля E. Хотя такое поведение экспериментально наблюдался в тонких диэлектрических пленках на низком уровне напряжённости поля, E-модель не объясняют полярность полевой зависимости пробоя диэлектрика. Экспериментальный результат также показывает разное время пробоя при одном и том же значении напряженности поля в приборах с различной толщиной диэлектрика. Описание оксида из таких представлений, деградация как чисто полевой процесс является чрезмерным упрощением.

Однако агрегирование кислородных вакансий и генерация кислорода могут быть облегчены введением электрона в окись от электрода во время приложения электрического напряжения. Прежде, чем переходить к переносу заряда в низкоомном резистивном состоянии, рассмотрим влияние сильного электрического поля на электроперенос в условиях прыжковой проводимости.

2.5.4.1. Прыжковый механизм переноса в полупроводниках при низких температурах

Согласно Мотту [52] в аморфных полупроводниках в области низких температур (без термической активации носителей в зону проводимости), электрический перенос на постоянном токе осуществляется путем прыжков носителей заряда с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми.

Вероятность P того, что прыжок носителя произойдет за единицу времени, является произведением следующих множителей:

а) больцмановского фактора, определяемого как $\exp(-W/kT)$, где W – разность энергий двух состояний;

б) множителя ν_{ph} , который зависит от спектра фононов;

в) фактора, зависящего от перекрытия волновых функций.

В случае сильной локализации электрон совершает прыжки между возможными ближайшими состояниями, так как величина $\exp(-2\alpha R)$ быстро спадает с расстоянием. Такую ситуацию называют «прыжковой проводимостью между ближайшими соседями».

Выражение, соответствующее плотности тока j :

$$j = 2 \cdot e \cdot R \cdot k \cdot T \cdot N(E_F) \cdot \nu_{ph} \cdot \exp\left(-2 \cdot \alpha \cdot R \cdot \frac{W}{k \cdot T}\right) \cdot \operatorname{sh}\left(\frac{e \cdot R \cdot F}{k \cdot T}\right), \quad (2.24)$$

где F – напряженность электрического поля;

e – заряд электрона;

R – расстояние прыжка;

k – постоянная Больцмана;

T – абсолютная температура;

$N(E_F)$ – плотность состояний на уровне Ферми;

ν_{ph} – фактор спектра фононов взаимодействия,

W – энергия активации,

α – радиус локализации волновой функции электрона.

В случае слабых напряжённостей электрического поля электрическая проводимость равна:

$$\sigma = \frac{j}{F} = 2 \cdot e^2 \cdot R^2 \cdot \nu_{ph} \cdot N(E_F) \cdot \exp\left(-2 \cdot \alpha \cdot R \cdot \frac{W}{k \cdot T}\right), \quad (2.25)$$

Если $\alpha \cdot R_0 \gg 1$, где R_0 – среднее расстояние между ближайшими соседями, то прыжки происходят только между ближайшими соседями. Таким образом, прыжковая проводимость с экспоненциальным множителем $\exp(-W/k \cdot T)$ может быть экспериментально обнаружена только в том случае, если состояния локализованы во всей зоне, так что край подвижности лежит в более высокой зоне.

Если величина αR_0 сравнима или меньше единицы, а также в случае достаточно низких температур, всегда следует ожидать явление прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка, а длина прыжка R при этом увеличивается с уменьшением температуры.

Среднее расстояние для прыжка равно:

$$R = \frac{3^{1/4}}{(2 \cdot \pi \cdot a \cdot N(E_F) \cdot k \cdot T)^{1/4}}, \quad (2.26)$$

Выражение для электрической проводимости запишется как:

$$\sigma = e^2 \cdot R^2 \cdot v_{ph} \cdot N(E_F) \cdot \exp\left(-\frac{B}{T^{1/4}}\right), \quad (2.27)$$

$$\text{где } B = 1,66 \cdot \left(\frac{a^3}{k \cdot N(E_F)}\right)^{1/4}.$$

В случае, когда модель прыжковой проводимости Мотта с переменной длиной прыжка ограничивается рамками двухмерного пространства, показатель степени температуры для (2.27) равен 1/3.

Количественное разделение электрических полей на сильные и слабые при прыжковом механизме проводимости можно выразить условием:

$$e \cdot F \cdot R \ll k \cdot T, \quad (2.28)$$

где e – заряд электрона;

F – напряженность электрического поля;

R – среднее расстояние между соседними узлами.

Если напряженность электрического поля по порядку величины значительно превосходит указанное значение, могут возникнуть три типа явлений, которых не было в случае слабых полей:

а) может измениться вероятность освобождения электронов с локальных центров;

б) средняя энергия носителей заряда на локальных уровнях может увеличиться, что отвечает возрастанию эффективной температуры носителей на локальных уровнях;

в) на те уровни, на которых носителей заряда при равновесном распределении не было, избыточные носители могут поставляться либо инжекцией из контактов, либо процессами лавинного типа с нижележащих уровней.

Переход электронов из валентной зоны в зону проводимости или эффект Зеннера можно наблюдать в полупроводниках с запрещенной зоной не более 1,5 эВ при $F > 10^6 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$.

Полевые зависимости прыжковой проводимости в умеренных полях описываются выражением для прыжковой проводимости:

$$\sigma = e^2 \cdot R^2 \cdot v_{ph} \cdot N(E_F) \cdot \exp\left(-\frac{B}{T^{1/4}}\right) \cdot \exp\left(\frac{e \cdot F \cdot \gamma \cdot R}{kT}\right), \quad (2.29)$$

где R – длина прыжка в слабом электрическом поле;

$\gamma = 0.17$ в трехмерной системе;

$\gamma = 0.18$ в двумерной системе.

Шкловский отмечает, что применение множителя (2.30) сильно занижает влияние напряженности электрического поля, и с помощью метода эквивалентной сетки электрического сопротивления Миллера и Абрахамса получил другое выражение для неомической прыжковой проводимости [53]:

$$j(E, T) = \sigma(T) \cdot F_c \cdot \exp \left[\text{const} \left(\frac{eFa}{kT} \right)^{\frac{1}{1+\nu}} \cdot \left(\frac{T_0}{T} \right)^{-1/4} \right], \quad (2.30)$$

где $\nu \approx 0.9$ – критический индекс радиуса корреляции подсетки прыжковой проводимости.

Если следовать Мотту, в аморфных полупроводниках вместо запрещенной зоны существуют полосы энергий с малой, но отличной от нуля плотностью состояния, то при очень низких температурах уровень Ферми фиксирован вблизи середины запрещенной зоны. В данном случае всеми эффектами, связанными с переходами носителей в разрешенные зоны (например, эффектом Пула-Френкеля) можно пренебречь. И в сильных электрических полях работает безактивационная «излучательная» прыжковая проводимость.

Ток в этом случае не зависит от температуры и растет с увеличением поля по закону:

$$I(F) \sim \exp \left(-F^{-1/3} \right), \quad (2.31)$$

Шкловский приводит другое выражение для тока в таком механизме проводимости:

$$I(F) \sim \exp \left[- \left(\frac{F}{F_0} \right)^{1/4} \right], \quad (2.32)$$

где $F_0 = T_0 / (e \cdot a)$.

Экспериментальные данные по аморфному германию показывают, что в области сверхнизких температур более справедливо для описания ВАХ выражение (2.32). Влияние сильных электрических полей на транспортные свойства аморфных и кристаллических полупроводниковых структур с электронной проводимостью к настоящему времени изучено достаточно хорошо. Эти результаты показывают экспоненциальную зависимость электрической проводимости от температуры.

2.5.4.2. Модель переключения в низкоомное состояние

Если приложить высокое напряжение к диэлектрической пленке, (например, $a\text{-SiO}_2$ [51]), то дополнительные электроны, введенные в пленку, могут поглотиться на внутренне-присущих разрывах в сети $a\text{-SiO}_2$ и создать глубокие уровни в запрещенной зоне. Эти внутренне-присущие ловушки формируются широкими углами связями O-Si-O ($>132^\circ$), в этом случае непрерывная случайная сеть может принять до 2 электронов, что сопровождается сильным искажением сетки. В результате захвата двух электронов возникающий энергетический барьер для разрыва одной из Si-O связей, прилегающих к ловушке, опускается в среднем до значения около 0,7 eV, с барьерами, которые в некоторых местах могут быть 0.4 eV [51]. Электрическое напряжение может уменьшить этот барьер еще больше, что приводит к

образованию пары нейтральных кислородных вакансий, V_0^0 и отрицательно заряженного межузельного иона O^{2-} . В отличие от других типов парных дефектов, например, V_0^{2+} и O^{2-} межузельные ион, нейтральны V_0^0 , и отрицательно заряженные ионы O^{2-} , созданные этим механизмом не могут рекомбинировать легко, так как V_0^0 занято двумя электронами. После того как они отделяются, межузельный ион O^{2-} может диффундировать в а-SiO₂ эффективным поворотным механизмом с характерным барьером с низкой энергией около 0.3 eV, и смещаться в электрическом поле к положительному электроду. Этот механизм проиллюстрирован на рис. 2.19. Следовательно, образование V_0^0 , необходимо для поддержания движения электрона через пленку а-SiO₂, и мобильности иона O.

Таким образом, ключевым компонентом этого механизма являются электронные ловушки, характерные для а-SiO₂, которые отсутствуют в кристаллическом SiO₂. Концентрация этих ловушек в а-SiO₂ была оценена как около $4 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$. На рис. 2.19 схематически показаны основные события, приводящие к начальной деградации оксида.

Местоположение присущих широким углов связи O-Si-O электронных ловушек были созданы случайным образом для каждого моделируемого образца с равномерным пространственным. Первоначально, электроны, впрыснутые в пленку а-SiO₂, поглощены на внутренних участках захвата в пленке и новые дефекты распределены практически равномерно по всему объему оксида. Присущее данному месту возмущение электрического поля, вызванное их зарядовым состоянием, повышает вероятность генерации V_0^0 дефекта, которая близка к существующей концентрации ловушек. Перенос электронов через предложенный механизм увеличивается по мере создания новых вакансий. Причина поворота дефекта, это рассеивание энергии и местное повышение температуры. Повышение температуры выше фоновой увеличивает количество дефектов вблизи области более высокой температуры окисной пленки. Этот процесс завершается случайным формированием V_0^0 кластера (около 25 вакансий при взаимном расстоянии не более 0,6 Нм), ведущему к существенному увеличению местного рассеивания массы и увеличению температуры на 20 К. Усиливается генерация дефектов в окрестности горячей точки, вызывая термоуправляемую положительную обратную связь между током, температурой, и скоростью генерации V_0^0 , что быстро приводит к созданию пятна пробоя в области с высоким кислородным дефицитом. В результате, нарастание тока может быть проконтролировано только путем ограничения максимального тока, протекающий через пленку, т. е. ток требуется как для электроформовки в мемристивных устройствах.

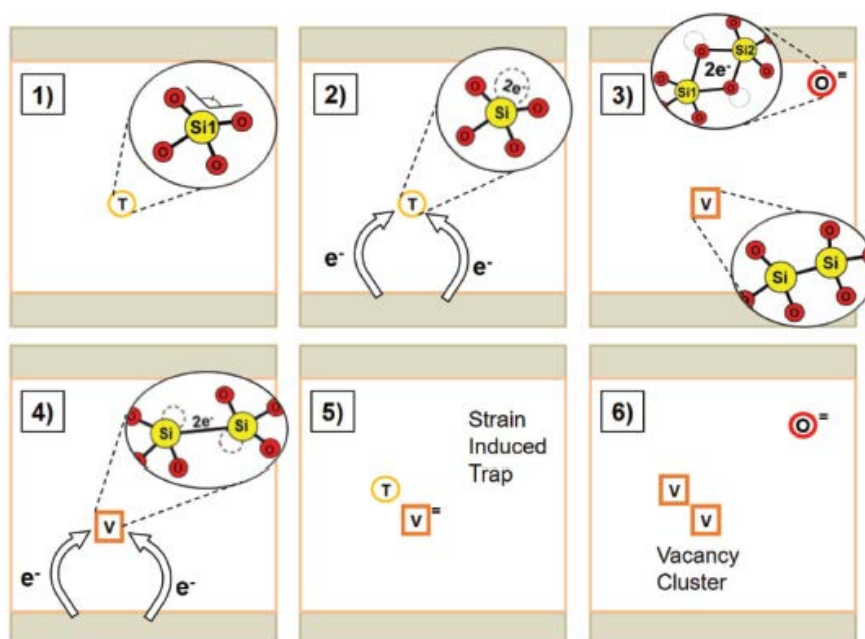


Рис. 2.19. Схема инжекции электронов, способствующая созданию дефекта в α - SiO_2 :

- 1) натурально встречающиеся широкие углы O-Si-O могут действовать как электронные ловушки в аморфной структуре;
- 2) внутренне-присущая ловушка (Т) захватывает 2 электрона от подложки, уменьшая барьер для формирования дефекта Френкеля;
- 3) образуются нейтральная вакансия кислорода (V_O) и быстро рассеивающийся ион O^{2-} ;
- 4) 2 электрона могут поглотиться на заново созданной вакансии О;
- 5) в результате напряжений возникает новая внутренняя ловушка;
- 6) образуются новая вакансия кислорода и междоузельный ион O^{2-} , в результате чего формируется дивакансия. В результате дальнейшего захвата электронов образуется большое число кислородных вакансий рядом

В настоящее время одним из основных недостатков мемристивных структур анионного типа является плохая воспроизводимость параметров переключения при многократном (циклическом) воздействии напряжения. Наиболее вероятной причиной этого служит стохастический характер механизмов образования проводящих ток путей (филаментов) при формовке мемристора и последующих переключениях. Филаменты обычно зарождаются на концентраторах электрического поля, связанных с такими особенностями, как шероховатость границы раздела электрод-диэлектрик, флуктуации структуры и химического состава диэлектрика, что трудно контролировать при изготовлении мемристивных структур [54].

На рис. 2.20 представлена экспериментальная картина филаментов, наблюдаемых в тонких пленках NiO , после мягкого пробоя при переключении электрического сопротивления в низкоомное состояние [30]. Граница зерен на рис. 2.20 обозначена красными линиями на тонкой пленке NiO . На рис. 2.20,б видно, что после переключения электрического сопротивления появились новые границы с желтыми линиями, представляющие собой каналы проводимости (филаменты), обеспечивающие перенос заряда в низкоомном состоянии. Авторы считают, что проводящие кластеры (перколяционная сеть) образуются как на границах зерен, так и на границах электрического пробоя при резистивном переключении в низкоомное состояние. Прежде чем, переходить к описанию механизма переключения в обратное (высокоомное) состояние, рассмотрим один из возможных механизмов переноса в низкоомном состоянии (в диэлектрике с филаментами).

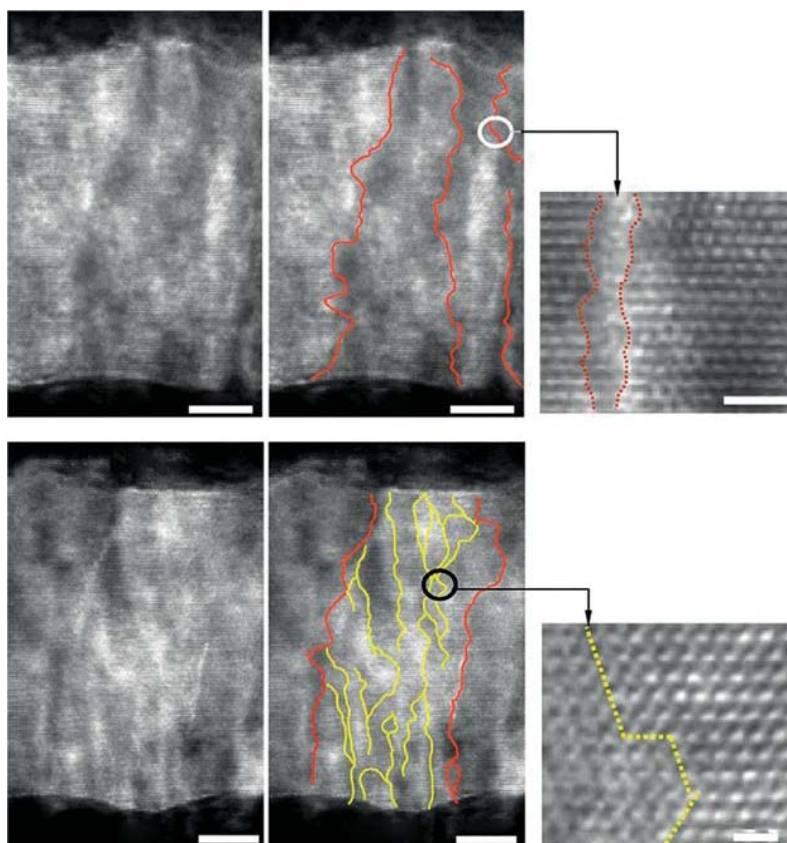


Рис. 2.20. Наблюдение границ мягкого пробоя в тонких пленках NiO при переключении электрического сопротивления:
а) граница зерен обозначена красными линиями на тонкой пленке NiO;
б) после переключения сопротивления появились новые границы с желтыми линиями [30]

2.5.4.3. Ток, ограниченный пространственным зарядом (ТОПЗ)

При омическом контакте из электрода (катода) в диэлектрик инжектируется объемный заряд электронов, который распределен в непосредственной близости у границы электрод-диэлектрик. При приложении электрического поля инжектированные в диэлектрик электроны втягиваются вглубь диэлектрика и, проходя сквозь диэлектрик по проводящим каналам (филаментам), вызывают протекание электрического тока. Это будет ток, связанный не с собственными носителями заряда (электронами в зоне проводимости), а с инжектированными из катода.

Электрическая проводимость в данном случае обусловлена ловушками и имеет 3 составляющие: омическая область, квадратная зависимость по закону Чайлда ($I \sim V^2$), и крутой подъем в высоком электрическом поле [55]. В слабом электрическом поле, используемом в низкоомном состоянии мемристоров, в механизме токов, ограниченных пространственным зарядом, преобладают термически генерированные свободные электроны. Плотность электрического тока определяется выражением [56]:

$$J = 9/8 \epsilon \mu \theta V^2 / d^3, \quad (2.33)$$

где J – плотность тока, управляемого пространственным зарядом ловушек;
 ϵ – диэлектрическая проницаемость оксида;

μ – подвижность носителей заряда;
 θ – соотношение «занятых» и свободных ловушек;
 V – напряжение приложенного поля;
 d – толщина диэлектрического слоя.

При напряжении *большого* V^2 все ловушки оказываются заполненными, ток ступенчато повышается за счет инжектируемых носителей и будет удовлетворять соотношению $J \sim V^n$, где $n > 2$.

Таким образом, описанный выше механизм переноса электрического заряда может объяснить нелинейную зависимость вольтамперной характеристики анионных мемристивных устройств биполярного типа (рис. 2.17,а).

2.5.4.4. Модель переключения в высокоомное состояние

Для резистивного переключения мемристора в высокоомное состояние необходимо вновь заполнить проводящие каналы (филаменты) ионами кислорода, которые не могут рекомбинировать с вакансиями кислорода до тех пор, пока на них находятся пары электронов. Для того, чтобы стимулировать этот процесс к структуре необходимо приложить большое отрицательное напряжение (отрицательная ветвь ВАХ, которое освободит ловушки (кислородные вакансии) от электронов и стимулирует аннигиляцию положительно заряженных кислородных вакансий с отрицательно заряженными ионами кислорода. Результатом такой аннигиляции будет «залечивание» проводящих каналов диэлектрической прослойки оксида мемристора, переводя исследуемую структуру в «высокоомное состояние».

Следовательно, процессы переключения в исследованных структурах можно связать с процессами термоактивированного освобождения и заполнения проводящих каналов диэлектрической прослойки оксида заряженными ионами кислорода.

2.6. Перспективные области применения мемристоров

Научный интерес для исследований мемристивных устройств связан с желанием найти идеальный модуль памяти. Гибридные схемы с использованием КМОП технологии и мемристоров (рис. 2.21, а), в частности, с архитектурой «Crossbar» (рис. 2.22) могут потенциально совмещать в себе все желаемые свойства «универсальной памяти», такие как высокая скорость, низкая энергия потребления, высокая устойчивость оперативного запоминающего устройства и др. Несмотря на то, что большинство исследований сосредоточено на одиночных мемристорах, в литературе встречается всё больше работ с использованием мемристоров, изготовленных по «Crossbar» технологии [57].

В настоящее время фундаментальные физические принципы, лежащие в основе флэш-памяти, накладывают естественные ограничения на ее возможности и на перспективы ее развития. К основным недостаткам этой памяти относится, безусловно, низкая скорость записи.

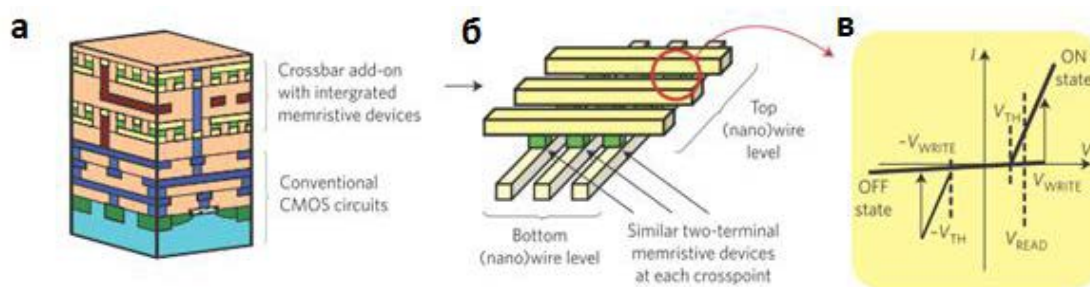


Рис. 2.21. Гибридные КМОП/мемристорные схемы:

- а) гибридная мемристорная «Crossbar» схема, объединенная с КМОП схемой; б) структура мемристорной «Crossbar» схемы; в) вольтамперная характеристика мемристора (V_{TH} – пороговое напряжение считывания, V_{WRITE} – напряжение записи, V_{READ} – напряжение считывания)

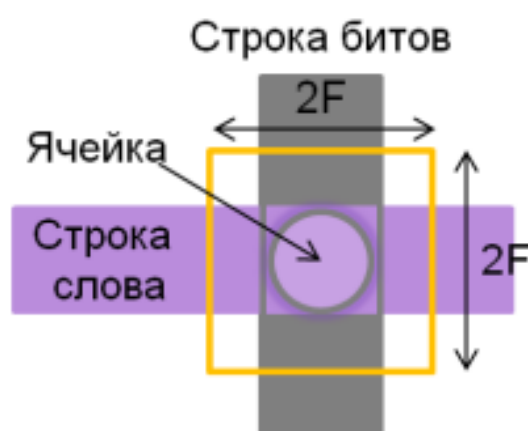


Рис. 2.22. Минимальная область кристалла, необходимая для битовой ячейки памяти, при использовании кроссбар-архитектуры

В таблице приведено сравнение основных параметров используемой и перспективной памяти, понимая, что их значения для последней являются ориентировочными.

Таблица

Основные параметры используемой и перспективной памяти

Параметр	Flash NOR	Flash NAND	MRAM	PCM	FRAM	ReRAM
Площадь ячейки	$10F^2$	$4F^2$	$8F^2 - 20F^2$	$4F^2$	$22F^2$	$4F^2 - 8F^2$
Число циклов перезаписи	10^5	10^4	$>10^{12}$	10^9	$>10^{14}$	10^{12}
Напряжение записи/перезаписи, В	10	15	1,8	3	1,3 – 3,3	1 – 1,5
Напряжение считывания, В	1,8	1,8	1,8	1,2	1,3 – 1,5	0,1 – 0,5
Время перезаписи	1 мкс – 10 мс	0,1 – 1 мс	35 нс	100 нс	40 нс	1 – 10 нс
Время хранения, лет	10	10	>10	10	10	>10

Величина F , представляет собой минимальные параметры, которые могут быть достигнуты с использованием современных процессов литографии. Минимальный достижимый размер битовой ячейки для данной F есть $4F^2$. Это значение соответствует области точки пересечения между двумя линиями шириной F и их отделения от последующих линий, как показано на рис. 2.22.

Гибридные схемы, основанные на КМОП элементах и мемристорах (рис. 2.21, а, б) могут исключить основную неэффективность программируемых вентильных матриц (FPGA - field-programmable gate array), связанную с хранением информации о конфигурации схемы в локальной памяти. В традиционных FPGA конфигурационная память реализована как статическая оперативная или флэш-память и обычно занимает большую площадь чипа – порядка 50 – 90 % [58].

В гибридных схемах FPGA информация о конфигурации может храниться в наноразмерных мемристорах для увеличения плотности расположения элементов в десятки и сотни раз по сравнению с обычными схемами. Была продемонстрирована новая версия гибридной FPGA с использованием наноразмерных мемристоров на основе двуокиси титана TiO_{2-x} , совмещенных с КМОП элементами. Мемристоры также были предложены для реализации логических элементов, в которых булевы логические состояния хранятся как состояния сопротивления устройств, а не уровни напряжения, как в обычных логических схемах [59].

Идея использования устройств, обладающих эффектом переключения электрического сопротивления в искусственных нейронных сетях, имеет долгую историю. Однако она не была реализована, главным образом из-за появления первого успешного цифрового микропроцессора, который быстро стал доминирующей платформой для вычислений. Некоторыми значительными событиями в этой области являются создание устройств на основе тонкопленочного оксида вольфрама и гидрированного аморфного кремния Si:H, но результаты оказались недостаточно обнадеживающими, чтобы проводить дальнейшие исследования [60].

Мотивацией для развития искусственных нейронных сетей является тот факт, что мозг млекопитающих остается гораздо более эффективным, чем обычные процессоры для многих вычислительных задач, например, таких, как распознавание образов и классификация, несмотря на экспоненциальный прогресс в производительности КМОП технологий. Структура искусственных нейронных сетей была с легкостью воссоздана на основе гибридных КМОП – мемристорных схем, а грубые оценки предполагают, что схемы на основе КМОП-технологии и мемристоров могут бросить вызов сложности человеческого мозга.

Большие перспективы применения мемристоров является обучение по локальным биоподобным правилам STDP, что может являться основой для создания нейроморфных сетей с мемристивными синаптическими связями с самоадаптивными свойствами и обучением без учителя [61]. Помимо классического обучения STDP, недавно был предложен простой подход для имитации нейромодулированной синаптической пластичности, что важно при обучении сетей с подкреплением [62]. В частности, было показано, что классическую форму окна STDP можно модифицировать в анти-STDP (ослабление силы связи при наличии причинно-следственной связи и усиление при ее отсутствии), «колоколообразную» (усиление силы связи коррелированными спайками) и «отрицательную колоколообразную» (ослабление силы связи коррелированными спайками) формы путем введения варьируемых коэффициентов амплитуд спайков пре- и постсинаптических нейронов. Интересно, что типы кривых STDP качественно совпадают для разных форм импульсов и зависят в основном от коэффициентов амплитуд пары нейронов [63].

Следующим шагом является демонстрация способности нейроморфной системы к, так называемому, Хэббовскому (частотно-кодированному) обучению на основе локальных правил STDP. Для этой цели в данной работе была создана простая нейроморфная сеть, состоящая из четырех пресинаптических нейронов, связанных через НК мемристивные синапсы с постсинаптическим нейроном. Пресинаптические нейроны были запрограммированы на ге-

нерацию последовательностей, распределенных по Пуассону спайков с заданной частотой. Постсинаптический нейрон был аналоговым [63]. Первоначально все 4 мемристивных синапса были переведены в HRS, что соответствует логическому состоянию «0» (определялось как состояние с проводимостью ниже 200 мкСм). Затем пресинаптические нейроны были разбиты на две группы: два нейрона генерировали спайки с высокой частотой (10 Гц), а два других – с низкой частотой (2 Гц). Постсинаптический нейрон генерировал спайки по методу «интегрировать-и-сработать» (integrate-and-fire), обеспечивая обучение по правилам STDP. На каждом шаге срабатывания постсинаптического нейрона измерялось текущее значение каждого синаптического веса (проводимость мемристоров).

В заключение отметим, что современные мемристорные устройства все еще далеки от широкого практического применения (в большей мере из-за отсутствия надежной технологии изготовления). На начальном этапе развития, мемристивные устройства памяти, скорее всего, будут конкурировать с существующими устройствами, а заменять традиционные устройства хранения информации могут после исследования и понимания физических процессов резистивного переключения и разработки надежной технологии их изготовления.

Контрольные вопросы

1. Как называют электрические элементы, которые могут сохранять состояние внутреннего сопротивления, зависящее от ранее приложенного напряжения, называют
2. Какой эффект лежит в основе работы мемристоров?
3. Перечислите механизмы, приводящие к ВАХ с отрицательным дифференциальным сопротивлением.
4. Укажите основной механизм переключения электрического сопротивления в халькогенидных стеклах.
5. Перечислите четыре базовых элемента электротехники.
6. В чем заключается принципиальное отличие мемристора от других пассивных элементов электрических схем?
7. Как классифицируют мемристивные устройства?
8. Какие элементы используют в мемристорах катионного типа?
9. Перечислите анион-содержащие материалы, обладающие эффектом переключения электрического сопротивления.
10. Каков механизм переключения в мемристорах катионного типа?
11. Какова цель проведения формовки в мемристоре?
12. Перечислите основные механизмы инжекции носителей заряда в полупроводниках в сильном электрическом поле.
13. Перечислите основные модели ионизации ловушек в полупроводниках и диэлектриках.
14. Дайте характеристику механизмов формовки в анионных мемристорах.
15. Дайте характеристику движущих сил переноса заряда и ВАХ в анионных устройствах.
16. Охарактеризуйте модели переключения электрического сопротивления в анионных мемристорах.
17. Перечислите основные механизмы переноса заряда в полупроводниках при низких температурах.
18. Дайте характеристику тока в диэлектриках, ограниченного пространственным зарядом.
19. Перечислите перспективные области применения мемристивных устройств.

3. ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ МАГНИТОРЕЗИСТИВНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Магнитосопротивление (МС) или магниторезистивный эффект, заключается в изменении электрического сопротивления твёрдых тел под действием внешнего магнитного поля. В однородных твердых телах (металлы, металлические сплавы, полупроводники – т.е. гомогенные материалы) причина магниторезистивного эффекта кроется в искривлении траекторий носителей тока в магнитном поле. Очевидно, что по этой причине для гомогенных проводников определяющей характеристикой является взаимно-перпендикулярная ориентация электрического тока и магнитного поля при измерении магниторезистивного эффекта. Обычно определяется относительное магнитосопротивление в виде [65].

$$\Delta\rho / \rho_0 = [R(H) - R(0) / R(0)] \cdot 100\%. \quad (3.1)$$

где $R(H)$ – сопротивление в каком-либо фиксированном поле;
 $R(0)$ – сопротивление в нулевом магнитном поле.

У металлов и их сплавов относительное изменение электросопротивления при наложении внешнего магнитного поля при комнатной температуре весьма невелико и составляет 0,01-0,1 % в полях 10 кЭ. Как правило, такое магнитосопротивление положительно, т.е. увеличение магнитного поля приводит к возрастанию электросопротивления. Следует еще раз подчеркнуть, что все сказанное выше относится к проводникам, структура которых характеризуется гомогенностью.

Современная технология синтеза различных твердых тел позволила сделать серьезный шаг в области материаловедения и открыла возможности получения сложных композиционных материалов и соединений, характеризующихся гетерогенной, многофазной структурой или значительной неоднородностью физических свойств на микроскопическом уровне (гранулированные композиты, многослойные структуры, мультиферроики, синтетические перовскиты на основе оксидов марганца – манганаты и другие системы). В течение последних десятилетий было установлено, что в таких гетерогенных структурах относительное магнитосопротивление, может достигать десятков, сотен и даже десятков тысяч (!) процентов в сильных магнитных полях. Значения МС в новых материалах настолько велики, что были специально введены термины «гигантское магнитосопротивление» (ГМС) и «колоссальное магнитосопротивление» (КМС). (Условимся, что далее по тексту аббревиатура МС будет относиться только к материалам, проявляющим ГМС и КМС). Совершенно очевидно, что механизмы, обуславливающие возникновения ГМС и КМС иные, нежели в простых проводниках, и значительно более сложные. В зависимости от типа материала МС связано либо с рассеянием поляризованных носителей заряда (электронов) на структурных неоднородностях проводника, либо с туннелированием поляризованных электронов через непроводящие участки композита, либо с изменением проводящих свойств всего материала (переход изолятор-металл).

Все эти гетерогенные системы, а также механизмы, отвечающие за появление МС, активно исследуются в настоящее время, поскольку МС чрезвычайно привлекательно для практического использования и интерес к изучению этого явления подогревается постоянно возникающими новыми вариантами применения МС в технике. Наиболее традиционные направления использования материалов, обладающих МС, это изготовление головок для считывания информации с магнитных носителей, создание новых, надежных носителей информации, производство новых сверхчувствительных датчиков магнитного поля и температуры и т.д.

3.1. Физические основы работы магниторезистивных элементов

3.1.1. Виды магниторезистивного эффекта

Как уже отмечено выше, магниторезистивный (МР) эффект, заключающийся в изменении электрического сопротивления материала под влиянием внешнего магнитного поля, известен уже более 140 лет. В ферромагнетиках величина электрического сопротивления зависит от ориентации вектора намагниченности **М** относительно направления электрического тока в материале. Эту разновидность МР эффекта называют анизотропным магниторезистивным (АМР) эффектом. Коэффициент АМР эффекта не превышает 30 % (для сплавов NiCo) при 4,2 К и 4,2 % (для объемных образцов пермаллоя) при комнатной температуре [66].

Многослойная АМР структура имеет вид:

$$M/N/M, \quad (3.2)$$

где М – ферромагнитная пленка,

N – разделительная немагнитная прослойка с высоким электрическим сопротивлением.

Зависимость изменения сопротивления анизотропной структуры AR от угла φ между вектором намагниченности **М** ферромагнетика и направлением протекающего через него электрического тока **I** имеет вид:

$$\Delta R = (\Delta \rho / \rho) R \cos^2 \varphi, \quad (3.3)$$

где $(\Delta \rho / \rho)$ – коэффициент МР эффекта.

В 1988 г. в магнитных материалах был обнаружен новый МР эффект, названный «гигантским» (ГМР) эффектом. Этот эффект наблюдался в сверхрешетках Fe/Cr, изготовленных методом молекулярно-лучевой эпитаксии и представляющих собой периодическую структуру из чередующихся слоев железа толщиной 3 нм и хрома толщиной 4 нм. Изучение этого явления показало, что при толщине немагнитной прослойки хрома, при которой между слоями железа существует сильное антиферромагнитное взаимодействие, электрическое сопротивление R сверхрешетки при приложении магнитного поля существенно уменьшается. Электрическое сопротивление сверхрешетки Fe/Cr при отсутствии внешнего поля, когда векторы намагниченности соседних ферромагнитных слоев антипараллельны - $R(\uparrow\downarrow, H=0)$, существенно больше, чем когда сверхрешетка намагничена до насыщения, а векторы намагниченности ориентированы одинаково - $R(\uparrow\uparrow, H>H_S)$, где H_S - поле насыщения. При этом относительное изменение электрического сопротивления:

$$\Delta R/R = (R(\uparrow\downarrow, H=0) - R(\uparrow\uparrow, H>H_S)) / R(\uparrow\downarrow, H=0), \leq 100 \%, \quad (3.4)$$

составило при 4,2 К около 50 %, а изменение удельного электрического сопротивления $\Delta \rho$ - 23 мкОм·см (для ферромагнетиков типа Fe или Ni $\Delta \rho$ не превышает 1 мкОм·см).

Для описания ГМР эффекта был введен и другой более удобный для экспериментального определения параметр:

$$\Delta R/R(H=H_S) = (R(\uparrow\downarrow, H=0) - R(\uparrow\uparrow, H>H_S)) / R(\uparrow\uparrow, H=H_S), \quad (3.5)$$

причем так как $R(\uparrow\uparrow) < R(\uparrow\downarrow)$, то $\Delta R/R(H=H_S) > \Delta R/R(H=0)$, а $\Delta R/R(H=H_S)$ может превышать (в отличие от $\Delta R/R(H=0)$) 100 %. В частности, для сверхрешетки Fe/Cr при оптимизации условий изготовления впоследствии были получены значения $\Delta R/R(H=H_S) = 150\%$ при 4,2 К и 28 % при 300 К.

Большие значения, практическая независимость от ориентации магнитного поля и значительное увеличение $\Delta R/R$ при увеличении числа периодов структуры, а также уменьшение сопротивления при приложении магнитного поля - все это указывало на новый механизм формирования магнитосопротивления. ГМР эффект был обнаружен в сверхрешетках Co/Si, Co/Ru, Co/Cr, Fe/Cu, Co/Au, NiFe/Ag и др. [67]. Отличительной особенностью этого класса материалов с сильным антиферромагнитным взаимодействием является необходимость приложения достаточно сильных магнитных полей насыщения (10-20 кЭ). В результате коэффициент МР чувствительности $(\Delta R/R(H=H_S))/H_S$ этих систем меньше, чем у пермаллоя. Другой особенностью таких сверхрешеток является повышенная чувствительность магниторезистивного эффекта $\Delta R/R$ к технологическим параметрам и к толщине слоев, особенно прослоек.

Вторым классом магнитных материалов, в которых был обнаружен ГМР эффект, явились многослойные структуры - сэндвичи и многослойки с ферромагнитными слоями, отличающимися друг от друга удерживающими силами, в которых антиферромагнитное взаимодействие между ферромагнитными слоями либо отсутствует, либо незначительно. Эти структуры получили название спин-вентильных (spin-valve) МР (СВМР) структур.

Структура СВМР сэндвича имеет вид:

$$\text{Подложка/подслой/ ФМ1/НМ/ФМ2/ФС/защитный слой.} \quad (3.6)$$

В такой структуре основными элементами являются два ферромагнитных слоя ФМ1 и ФМ2 из Co, Ni или NiFe, разделенные прослойкой немагнитного металла (НМ) - Si, Ag, Au или другого металла с высокой проводимостью. В качестве антиферромагнитного слоя обычно используется FeMn. Этот слой, который называют фиксирующим слоем (ФС), создает обменную анизотропию в слое ФМ2, в силу чего вектор намагниченности слоя ФМ2 может быть переориентирован лишь в сравнительно больших полях (более 200 - 300 Э), тогда как слой ФМ1 перемагничивается в слабых полях (менее 20 Э). Для того, чтобы исключить обменную связь между слоями ФМ1 и ФМ2, в СВМР структурах толщина НМ прослойки выбирается больше, чем в сверхрешетках.

Если в исходном состоянии ($H=0$) в СВМР сэндвиче FeNi/Cu/FeNi векторы намагниченности ферромагнитных слоев ориентированы одинаково, то в перемагничивающем поле, не превышающем 10 Э, вектор намагниченности свободного слоя ФМ1 ориентируется антипараллельно вектору намагниченности слоя ФМ2, что сопровождается увеличением сопротивления структуры. При дальнейшем увеличении напряженности магнитного поля до уровня насыщения H_S , превышающего напряженность поля обменной анизотропии, перемагничивается и слой ФМ2. При этом, как и в сверхрешетках, сопротивление уменьшается. Лучшие результаты получены для пермалловых или кобальтовых СВМР сэндвичей, у которых в полях, не превышающих 10 - 20 Э, $\Delta R/R$ составляет 5-10 %.

Возможность изменять относительную ориентацию векторов намагниченности в слабых полях наблюдается и в мультислойных структурах, формируемых чередующимися магнитными слоями с различной коэрцитивной силой. В этих структурах фиксирующий слой отсутствует, а слои ФМ1 и ФМ2 различаются по коэрцитивной силе. По диапазону напряженностей магнитных полей и степени проявления ГМР эффекта мультислойные структуры аналогичны сверхрешеткам. В мультислоях с магнитными пленками различной коэрцитивной силой эффект усиливается с увеличением числа периодов.

В сверхрешетках и мультислоях ГМР эффект возможен, когда ток в структуре проходит либо в плоскости слоев, либо перпендикулярно ей. Во втором случае коэффициент ГМР эффекта больше, чем в первом (в частности, для Co/Cr он достигает 170 % при температуре 4,2 К) и менее чувствителен к толщине прослойки. Показано, что в одних и тех же образцах при перпендикулярном прохождении тока коэффициент ГМР эффекта в 3 - 10 раз больше, чем при протекании тока в плоскости.

Спин-вентильное туннелирование можно получить различными комбинациями ферромагнетиков, нормальных металлов и сверхпроводников. Во всех случаях имеется изолирующий слой, который действует как барьер для планарного туннелирования. Соответствующая высота барьера в изоляторе обеспечивает участие в процессе туннелирования электронов с закрытого уровня Ферми, т.е. s, p-электроны, у которых более расширена волновая функция. Плотность электронных состояний $n_{\uparrow}$ на уровне Ферми выше для s, p-электронов, чем плотность состояний $n_{\downarrow}$ s, p-электронов. Следовательно, большее число электронных спинов $n_{\uparrow}$ эмитируется на границе перехода и встречаются с высокой плотностью пустых (незаполненных) состояний, когда магнитные ориентации параллельны. Следовательно, сопротивление становится низким. Спиновая поляризация при этом определяется как[^]

$$P = \frac{n_{\uparrow} - n_{\downarrow}}{n_{\uparrow} + n_{\downarrow}}. \quad (3.7)$$

Обозначая генерацию двух электронов с различной спиновой поляризацией как P_1 и P_2 , получим формулу для $\Delta R/R$.

$$\frac{\Delta R}{R}(H=0) = \frac{2P_1P_2}{1 + P_1P_2}. \quad (3.8)$$

В 1992 г. был обнаружен еще один класс магнетиков с ГМР эффектом - гранулированные (кластерные) системы типа Co_xCu_{1-x} , Co_xAg_{1-x} , $(FeNi)_xAg_{1-x}$. С помощью оптимизирующего отжига в них формируется структура, представляющая собой однородно распределенные в немагнитной матрице ферромагнитные частицы - кластеры (гранулы) - с радиусом, близким к радиусу однодоменности. В отсутствие магнитного поля векторы намагниченности отдельных кластеров ориентированы хаотично, а при приложении магнитного поля векторы намагниченности стремятся ориентироваться по полю, что сопровождается уменьшением электрического сопротивления такой структуры. Коэффициент ГМР эффекта в этих системах, как правило, больше, чем в мультислоях того же состава с током в плоскости слоев, но меньше, чем при токе, перпендикулярном плоскости слоев. Поле насыщения в гранулированных системах в силу геометрической формы ферромагнитных частиц не может быть меньше нескольких десятков килоэрстед, поэтому МР чувствительность у них ниже, чем у пермаллоя.

В последнее время ведется поиск новых материалов или гибридных структур, таких, как сэндвичи из гранулированной пленки и однородного слоя. Интерес среди новых материалов представляют аморфные магнитомягкие ферромагнетики.

Заметим, что во всех рассмотренных случаях изменение сопротивления происходит при изменениях локальных магнитных конфигураций, соизмеримых по размеру со средней длиной свободного пробега носителей тока. Причиной ГМР эффекта является зависящее от ориентации спина рассеяние носителей тока в объеме ферромагнитных слоев и на поверхности их раздела. Изменение локальных магнитных конфигураций приводит к изменению спин-зависимого рассеяния, что и приводит к появлению ГМР эффекта. То, что в переходных ферромагнитных металлах и сплавах вклады электронов проводимости со спином вдоль

и против вектора намагниченности в сопротивление могут существенно отличаться, известно достаточно давно. При переходе электрона со спином, ориентированным вдоль вектора намагниченности, из одного слоя в соседний характер его движения в магнитном поле будет зависеть от ориентации вектора намагниченности этого слоя относительно первого (объемное спин-вентильное рассеяние). С другой стороны, отражение и прохождение через границу раздела спин-поляризованного электрона также зависит от относительной ориентации векторов намагниченности магнитных пленок вдоль этой поверхности раздела (поверхностное спин-зависимое рассеяние). В настоящее время разработаны квазиклассическая и квантовая теории ГМР эффекта в мультислоях, СВМР структурах и гранулированных материалах. С помощью механизма спин-зависимого рассеяния электронов удастся объяснить многие из экспериментально выявленных закономерностей.

Введение Со в пермаллой приводит к увеличению не только поля анизотропии H_k но и коэффициента СВМР эффекта. Применение высокоанизотропных пленок (ВП) и низкоанизотропных пленок (НП), а также одинаковых пленок при специальном методе управления позволяет отказаться от фиксирующего слоя, создание которого требует усложнения технологии за счет напыления дополнительного материала и приводит к появлению в сэндвиче сильно зависящих от условий напыления обменных магнитных полей.

Зависимость изменения сопротивления структуры ΔR от угла φ между векторами намагниченности фиксированной и свободной соседних магнитных пленок $\mathbf{M}_h$ и $\mathbf{M}_l$ описывается уравнением:

$$\Delta R = 0,5(\Delta\rho/\rho)R(1-\cos \varphi). \quad (3.9)$$

Минимальное и максимальное сопротивления СВМР структуры соответствуют параллельному $\uparrow\uparrow$ и антипараллельному $\uparrow\downarrow$ расположению векторов намагниченности в соседних магнитных пленках.

В литературе структуры с туннелированием электронов получили название спин-туннельных магниторезистивных (СТМР) переходов, и в дальнейшем мы будем придерживаться этого определения. В 1982 г. сообщалось о туннелировании спин-поляризованных электронов через переход Ni/NiO/Ni, демонстрировались новые электронные и магнитные свойства этих структур.

В результате теоретических исследований были получено выражение для изменения сопротивления в зависимости от плотности состояний спин-поляризованных электронов:

$$\Delta\rho/\rho=2P_lP_h/(1-P_lP_h), \quad (3.10)$$

где P_l и P_h – поляризации ферромагнитных пленок.

СТМР переход имеет следующий вид:

$$M_l/D/M_h, \quad (3.11)$$

где $M_{l,h}$ – магнитные пленки, а D – разделительный диэлектрический слой. В качестве магнитных слоев обычно используют пермаллой, CoFe, FeNiCo и др., а в качестве диэлектрика – Al_2O_3 .

СТМР эффект заключается в том, что, как и при СВМР эффекте, сопротивление структуры зависит от угла между векторами намагниченности соседних магнитных пленок и имеет ту же зависимость изменения сопротивления структуры или перехода ΔR от угла между векторами намагниченности соседних магнитных пленок. Отличия СТМР эффекта – в

протекании туннельного (сенсорного) тока через многослойную структуру ортогонально плоскости пленок и в большом сопротивлении туннельного перехода, что приводит к малым значениям сенсорного тока и рассеиваемой мощности.

3.1.2. Параметры магниторезистивных структур

К основным параметрам тонкопленочных МР структур, влияющим на характеристики элементов, можно отнести:

- наличие осей легкого (ОЛН) и трудного намагничивания (ОТН);
- поле магнитной анизотропии H_k магнитных пленок структуры;
- коэрцитивную силу H_c магнитных пленок структуры;
- коэффициент МР эффекта ($\Delta\rho/\rho$);
- поле или энергию обменного взаимодействия между магнитными пленками структуры;
- толщину магнитных и немагнитных слоев.

Одним из основных факторов, определяющих успешное создание элементов на основе многослойных МР структур, является обеспечение благоприятных условий для перемагничивания магнитных пленок структуры когерентным вращением векторов намагниченности соседних магнитных пленок, а не движением доменных границ. Движение доменных границ сопровождается большими низкочастотными магнитными шумами; случайным характером перемагничивания магнитных пленок из-за наличия дефектов; эффектом сползания доменных границ, разрушающим записанную в запоминающем элементе (ЗЭ) информацию; невозможностью измерений магнитного поля в МР датчиках. Перемагничивание путем когерентного вращения вектора намагниченности магнитной пленки свободно от этих недостатков и происходит гораздо быстрее, за единицы наносекунд. Одно из условий преобладания процесса когерентного перемагничивания - превышение H_k над H_c в сочетании с требованием, чтобы основное перемагничивающее магнитное поле имело достаточную составляющую, направленную вдоль ОТН.

Опыт разработок элементов на основе однослойных структур показал, что из-за больших размагничивающих полей на краях магнитных пленок для них этих условий недостаточно. Кардинально улучшает ситуацию использование многослойных тонкопленочных магнитных структур (в частности, двухслойных). В подобных структурах на краях пленок происходит почти полное замыкание размагничивающих магнитных полей, являющихся источником создания доменных границ. Это приводит к резкому уменьшению гистерезиса и величины коэрцитивной силы структур. Толщины магнитных пленок можно менять в ограниченном диапазоне, особенно в ГМР структурах. Их величина определяется как размагничивающими полями, пропорциональными толщине магнитной пленки и влияющими на такие характеристики элементов, как чувствительность к магнитному полю, так и условиями существования и коэффициентом ГМР эффекта в многослойной структуре.

Очень важным для работоспособности элементов является выбор материала прослойки между магнитными пленками и его толщина. Разделительный слой должен устранять обменное взаимодействие, чтобы магнитные пленки вели себя независимо, что накладывает ограничение снизу на его толщину. В СВМР структурах в качестве разделительного слоя может применяться только немагнитный металл с хорошей электрической проводимостью, обычно Си, Аг или Аи толщиной до 1,5 - 2,0 нм. В СТМР структурах в качестве разделительного слоя используется диэлектрик, обычно Al_2O_3 , примерно той же толщины - 1,5-2,5 нм.

Важным фактором является температурная стабильность магнитных параметров пленок. Для её повышения используется магнитный отжиг. После этой операции АМР структуры выдерживают нагрев до 300 °С, а ГМР структуры - до 230 - 300 °С. Правильно проведен-

ный магнитный отжиг существенно улучшает и стабилизирует параметры МР структур. Для ГМР структур эта процедура может увеличивать величину коэффициента эффекта до 1,5 раз.

3.1.3. Анизотропные структуры

В качестве магнитных материалов в однослойных АМР структурах используется пермаллой, а в многослойных структурах – пермаллой и обладающие повышенным значением поля анизотропии сплавы FeNiCo. Толщина их – десятки нанометров. Коэрцитивная сила АМР структур обычно составляет 1 - 2 Э (80 - 160 А/м), а поле магнитной наведенной анизотропии – до нескольких эрстед для пермаллоя и до 20 Э (1,6 кА/м) для сплавов с кобальтом. Типичная величина коэффициента АМР эффекта достигает 1,5-2,0 % для пермалловых структур и около 2,0-2,5 % – для FeNiCo структур.

В качестве разделительного слоя в многослойных АМР структурах используется высокорезистивный немагнитный материал, обычно Ta, Ti или их нитриды толщиной единицы нанометров. Ограничение сверху на толщину этого слоя связано с шунтированием магнитной структуры и с механическими напряжениями на границах с магнитными пленками. Ограничением снизу является слабое влияние разделительного слоя на магнитные характеристики АМР структуры. Исследование многослойных пермалловых структур с разделительным слоем Ta показало, что оптимальное число магнитных слоев равно двум, а оптимальная толщина разделительного слоя составляет 3-4 нм. Увеличение числа магнитных и разделительных слоев, а также их толщины слабо влияет на магнитные характеристики многослойных структур.

В поликристаллических пленках FeNiCo при размерах кристаллитов, сравнимых с шириной доменной границы, происходит разупорядочивание направлений кристаллитов. Было показано, что для пермалловых пленок магнитокристаллическая анизотропия равна нулю в плоскости (111). Это означает, что в таких пленках возможно создание наведенной анизотропии. Ввиду особенностей микроструктуры таких пленок, для них характерны механические напряжения, хотя существуют составы, в которых эти напряжения минимальны.

3.2. Спин-вентильные структуры

3.2.1. Структуры с планарным эффектом

В таблице приведены СВМР структуры, наиболее подходящие по своим характеристикам для применения в датчиках и головках считывания. При отжиге таких структур возникает дополнительная область раздела между FeNiCo и Si слоями. При температуре выше 200 °С величина МР эффекта уменьшается, но обнаружено, что введение слоев Со увеличивает температурную стабильность до 230 °С.

Структуры NiFe/Ag принципиально по-иному реагируют на отжиг из-за слабой смешиваемости этих материалов. У этих структур МР свойства улучшаются после отжига до 300 °С.

Требования к СВМР структурам для запоминающих элементов отличаются от требований к структурам для датчиков и головок считывания. Основные различия сводятся к тому, что для ЗЭ требуется устойчивость записанной информации и не так важна чувствительность к магнитному полю. Это означает, что СВМР структуры для ЗЭ должны обладать повышенными полями перемagnичивания и максимально различающимися полями перемagnичивания свободной и фиксированной пленок.

Структуры со спин-вентильным МР эффектом

Структуры	СВМР-эффект,	$H_{\max}$, Э
NiFe/Cu/Co/Cu	14	80
NiFeCo /Cu/Co/Cu	16	50
(1,5 нм NiFeCo / 2,2 нм Cu) ₃₀	15	100
(2,1 нм Cu/2,5 нм Co ₉₀ Fe ₁₀) ₁₀	24	80
(1 нм Co ₉₀ Fe ₁₀ /2 нм Си/3 нм – Co ₉₀ Fe ₁₀ /2 нм Cu) ₁₀	16	50
(2 нм Ni ₈₀ Fe ₂₀ / 1 нм Ag) _n	12	100
NiFe/Cu/NiFe/FeMn	5	-
NiFe/Co/Cu/Co/NiFe/FeMn	8	-

Как можно видеть из таблицы, при исследовании СВМР структур существует несколько направлений. Рассмотрим материалы для каждого слоя структуры.

1. Ферромагнитный слой.

В качестве ферромагнитного слоя применяются исключительно пермаллой NiFe и обладающие повышенным полем магнитной анизотропии сплавы FeNiCo. Благодаря явлению спин-зависимого рассеяния именно в структурах с применением этих материалов проявляется заметный СВМР эффект.

2. Немагнитный разделительный слой.

Для уменьшения спин-независимого рассеяния в качестве области раздела слоев наиболее подходят немагнитные металлы с высокой электрической проводимостью, такие, как Cu, Ag и Au.

3. Фиксирующий (антиферромагнитный) слой.

В настоящее время найдено три типа материалов, подходящих в качестве фиксирующего слоя: сплавы γ -FeMn, аморфные сплавы переходных редкоземельных металлов TbCo и оксиды NiO, NiCoO и NiO/CoO.

Каждый из этих материалов обладает достоинствами и недостатками, и их выбор определяется методом изготовления и предполагаемым применением. При этом используют следующие основные конфигурации расположения слоев в СВМР структурах:

1) Основная конфигурация: ФМ/НМ/ФМ/ФС.

Эта конфигурация была исследована первой и остается лучшей по характеристикам структурой. Фиксирующий слой может располагаться выше (top spin-valve) или ниже (bottom spin-valve) СВМР структуры. Часто для улучшения характеристик между подложкой и структурой слоя ФМ1 вводят промежуточный слой, усиливая тем самым формирование нужной кристаллографической фазы. В структурах bottom spin-valve обычно используют фиксирующий слой из NiO.

2) Структура с различными магнитными слоями: М1/НМ/ФМ2.

Достоинством этого варианта является возможность усиления СВМР эффекта путем подбора материала. Недостаток – необходимость дополнительной мишени в напылительной установке.

3) Структура с дополнительными слоями Со: NiFe/Co/Cu/Co/NiFe /ФС.

Введение между магнитными пленками пермаллоя и разделительным слоем меди слоя Со толщиной в несколько монослоев увеличивает коэффициент СВМР эффекта вдвое. Однако Со увеличивает и коэрцитивную силу свободного слоя, что ухудшает характеристики элементов. В качестве компромиссного решения можно вводить слой Со только рядом с фиксируемым пермалловым слоем.

4) Симметричная структура: ФС/ФМ/НМ/ФМ/НМ/ФМ/ФС.

Достоинством симметричной структуры является увеличение СВМР эффекта за счет наличия четырех областей раздела вместо двух. Основной недостаток – сложность изготовления.

Между соседними магнитными слоями существует остаточное магнитное взаимодействие, которое описывается эмпирической формулой:

$$E_J = J(1 - \cos\varphi), \quad (3.12)$$

где J – энергия связи,

φ – угол между векторами намагниченности магнитных пленок.

Для «top» СВМР структур с пермалловыми или FeNiCo пленками это взаимодействие обычно проявляется. Оно положительно, т.е. выгодно параллельное расположение векторов намагниченности. С ростом толщины разделительного слоя Cu взаимодействие уменьшается, стремясь к постоянной величине.

Измеряемое взаимодействие является суммой по крайней мере двух эффектов: неелевского взаимодействия и РККИ (осциллирующего обменного взаимодействия). Неелевское взаимодействие возникает из-за дефектов слоев (в т.ч. шероховатости поверхности). Учет этих взаимодействий дает удовлетворительное совпадение с экспериментом.

Обменное фиксирующее взаимодействие, приводящее к возникновению в фиксируемой пленке ненаправленной анизотропии, описывается той же формулой.

3.2.2. Структуры с перпендикулярным эффектом

Основной объём проводимых в мире исследований приходится на изучение планарного СВМР эффекта. Это объясняет простотой измерения. Когда же ток проходит перпендикулярно плоскости пленок, сопротивление структуры определяется толщиной пленок, и поэтому крайне мало. В этом случае для увеличения сопротивления используют образцы с нанометровыми размерами, а для уменьшения влияния сопротивления контактов измерения проводят при низких температурах. Плата за такие усилия – существенно больший коэффициент СВМР эффекта, новые физические результаты и возможность применения полученных результатов в новых магниторезистивных элементах. В настоящее время для экспериментальных исследований используются несколько методик: спин-инжекторная техника, технология сверхпроводящих контактов, нанотехнология, осаждение мультислоев на подложку с каналами, электролитическое выращивание на мембранах.

3.2.2.1. Спин-инжекторная техника

Прямая спиновая инжекция в немагнитные металлы СВМР структуры без туннельного барьера наблюдалась в 1985 г. за три года до открытия ГМР эффекта. В этих экспериментах спин-поляризованный ток инжектировался из пермалловой микроструктуры в подслой Al . Разбаланс спинового тока детектировался другой пермалловой микроструктурой, расположенной в десятках микрон от эмиттера на том же алюминиевом слое. Эти эксперименты впервые продемонстрировали связь между электронным зарядом и спином в области раздела между ферромагнетиком и немагнитным металлом. Информация о спиновом разбалансе в Al пленке была получена благодаря изменению относительной ориентации векторов намагниченности соседних пермалловых микроструктур при прикладывании магнитного поля или при изменении расстояния между пермалловыми микроструктурами. Магнитное поле вызывает прецессию спинов в электронах, в результате чего возникает спиново-связанный сигнал, зависящий от величины магнитного поля. Было теоретически показано, что неустой-

чивость состояния намагниченности, возникающая из-за протекания спин-поляризованного тока через область раздела, ведет к возникновению «магнитоэлектрической» силы, действующей против приложенного электрического поля и дающей свой вклад в сопротивление области раздела.

3.2.2.2. Метод сверхпроводящих контактов

Один из методов исследования перпендикулярного СВМР эффекта состоит в формировании макроскопических образцов с использованием планарной технологии и сверхчувствительной техники измерения сигналов. Такая методика с использованием сверхпроводящих квантовых интерференционных датчиков (СКВИД) была предложена в Мичиганском Университете и стала мощным инструментом для исследования спин-зависимых процессов рассеивания в магнитных многослойных структурах.

Эта методика позволяет проводить измерения при 4,2 К. Достоинством ее является относительная простота формирования образца. При помощи этой методики были исследованы многослойные структуры Ag/Co, Cu/Co, Cu/NiFe, Ag/Ni, Co/Cu/(Ni-Fe)/Cu, (Ag-Sn)/Co, (Ag-Mn)/Co, (Cu-Mn)/Co, (Ag-Pt)/Co. В последних случаях в немагнитные пленки были добавлены несколько атомных процентов Mn, Pt и Sn. Все структуры были изготовлены при ультравысоком вакууме с сапфировыми подложками для структур с Ag и с кремниевыми подложками для структур с Cu.

3.2.2.3. Использование образцов с наноразмерами

Другой подход, применяемый для исследования перпендикулярного СВМР эффекта - использование литографической техники для формирования образцов с наноразмерами. Колоннообразные образцы структур с наноразмерами имеют сопротивление порядка 10^{-3} Ом, что позволяет использовать обычную измерительную технику. В тоже время, это сопротивление мало по сравнению с сопротивлением контактов, и может потребоваться использование сверхпроводящих контактов. В настоящее время эти проблемы решаются за счет тщательного изготовления образцов и применения контактов определенной формы. Здесь же возникает проблема краевых эффектов, приводящих к неоднородному протеканию тока через образец. Поэтому для правильной интерпретации результатов надо знать реальное распределение тока в образце СВМР структуры.

Для понимания некоторых явлений на рис. 3.1 представлена оптико-поляризационная аналогия. Электроны проводимости становятся спин-поляризованными, благодаря рассеянию на магнитных межфазных поверхностях. Антипараллельная ориентация двух ферромагнитных слоев эквивалентна прохождению оптически поляризованного фильтра. (Отметим, что 90^0 вращения оптического поляризатора соответствуют 180^0 вращению для электронного поляризатора, поскольку спин фотона равен 1, а спин электрона равен $1/2$).

Следовательно, трансмиссионный электронный ток низок при антипараллельной конфигурации. Такая картина может быть качественно представлена в виде двухканальной модели, где зоны с мажорными и минорными спинами считаются отдельными токовыми каналами, проводимость которых складывается.

Спин-зависимое объемное рассеяние обусловлено созданием электрон-дырочных пар на уровне Ферми, которые эффективны, главным образом, в подзоне минорных спинов, поскольку плотность состояния их выше на уровне Ферми по крайней мере для Co и Ni и спин законсервирован в течение этого типа рассеяния. В предположении того, что мажорный спин зонной структуры Co и Ni подобен спину благородного металла, d-зона полностью заполнена.

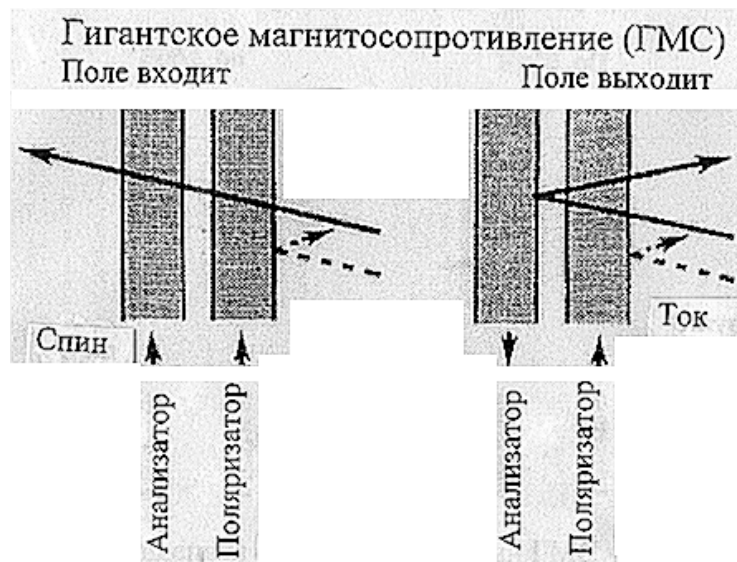


Рис. 3.1. Упрощенная схема понимания ГМС по аналогии с оптическим поляризатором. Межфазные ферромагнитные слои действуют как поляризаторы спинов. Электрический ток, перпендикулярный к межфазной границе, увеличивается, когда магнитная ориентация спинов под действием внешнего поля переключается из антипараллельной к параллельной

Транспортные измерения на перпендикулярных многослойных структурах показали способность к заселению. Если имеются межповерхностные эффекты, тогда магнитосопротивление должно увеличиться с увеличением числа межфазных поверхностей или слоев в блоке. Если появляется объемный эффект, то все зависит от полной толщины блока, но не от числа слоев. Результаты из такого анализа приводят к межфазовому поверхностному отношению рассеяния $\alpha_{A/B} \approx 10$ и отношению объемного рассеяния $\alpha_A \approx 3$ между минорными и мажорными спинами электронов, которое показывает, что межфазовое поверхностное рассеяние является доминирующим фактором в ГМС. Независимое доказательство критической роли межфазной поверхности выявляется в экспериментах, где магнитосопротивление сильно усиливается за счет покрытия межфазной поверхности монослоем другого материала (межфазное поверхностное допирование). Введение в межфазную поверхность ферромагнетика с большим магнитным моментом, например, Co, позволило более чем в два раза увеличить магнитосопротивление. Спектроскопическое исследование таких межфазных поверхностей обнаружило изменения поверхностных состояний с константой затухания в области монослоя, что указывает на связь с повышением отражательной способности меньшинства спинов незаполненной зоны электронов в слое Co.

Таким образом, к настоящему времени проведен большой объем теоретических и экспериментальных исследований СВМР структур с планарным и перпендикулярным протеканием тока. Полученные результаты стали основополагающей научной базой для фундаментальных разработок различных СВМР элементов с применением описанных выше многослойных тонкопленочных структур.

3.3. Спин-туннельные переходы

К настоящему времени выделились два направления в исследованиях и разработках СТМР переходов — это переходы с диэлектрическим и с полупроводниковым разделительным слоем. Основной объем исследований и результатов приходится на первое направление, и именно такого типа СТМР переходы положены в основу разрабатываемых элементов. Од-

нако, объединение магнитных и полупроводниковых материалов выявило много интересных физических явлений и обещает дать выход на новые практические применения. Одним из примеров практических возможностей таких переходов является создание магниточувствительных элементов, реагирующих и на свет.

3.3.1. Переходы с диэлектрическим разделительным слоем

Началом активных исследований СТМР переходов можно считать 1995 г., когда были опубликованы результаты исследований переходов $\text{CoFe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ или NiFe , обнаружившие МР эффект величиной 22 %. Одновременно в переходах $\text{Fe}(100 \text{ нм})/\text{Al}_2\text{O}_3(5,5 \text{ нм})/\text{Fe}(100 \text{ нм})$ при комнатной температуре наблюдали МР эффект 18 % и оценили поляризацию электронов в 39 %.

В последующих работах в качестве диэлектрического слоя использовались Al_2O_3 , HfO и др. Магнитными слоями в таких переходах служат тонкие пленки Co , Fe , $\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}$, $\text{Ni}_{79}\text{Fe}_{21}$, аморфные ферромагнетики и др.

Для описания экспериментальных и теоретических исследований зависимости СТМР эффекта от величины напряжения питания исследовался переход следующего вида:

$$\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{FM1}(12,5 \text{ нм})/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FM2}(15 \text{ нм}), \quad (3.13)$$

где FM1 - NiFe или FeNiCo , FM2 - Co или CoFe .

Изучались две группы переходов: в первой группе слой Al_2O_3 толщиной 1,7 нм формировался в тлеющем разряде при высоком катодном напряжении 1000 В, во второй группе слой Al_2O_3 толщиной 2 нм формировался окислением в кислородной плазме с напряжением 40 В. При комнатной температуре образцы первой группы показали наличие МР эффекта величиной до 17 %. Исследования проводились в диапазоне напряжений питания от 10 до 500 мВ и с нагревом до 100 °С. В то же время во второй группе обнаружен небольшой эффект. Кроме того, переходы из первой группы отличаются более слабой зависимостью от напряжения питания. Так, в первой группе при 400 мВ эффект уменьшается в 2,5 раза, а во второй уже при 200 мВ - в 5 раз. Вторая группа характеризуется и большим возрастанием тока через переход с ростом напряжения, и быстрым уменьшением сопротивления перехода с ростом температуры.

Авторы предложили феноменологическую модель, объясняющую полученные результаты. Сильная температурная зависимость для второй группы на основе общепринятой теории не объясняется. Авторы предположили, что в разделительном слое существуют локальные дефекты. Эти дефекты используются для двухшагового туннелирования электронов через разделительный слой и активируются при повышении температуры или при прохождении электронов с высокой энергией. Так как эти дефектные энергетические состояния не поляризованы, то и сам механизм двухшагового туннелирования не вносит вклада в СТМР эффект. Ток нового механизма туннелирования пропорционален плотности вакантных состояний дефектов и, следовательно, быстро возрастает с ростом напряжения питания. Это ведет к уменьшению СТМР эффекта. Этот механизм так же ответственен за рост тока с повышением напряжения питания.

В литературе описано влияние магнитной структуры перехода на процессы его перемагничивания. Рассмотрено два типа переходов: $\text{NiFe}(27 \text{ нм})/\text{Co}(27 \text{ нм})/\text{Al}_2\text{O}_3(5 \text{ нм})/\text{NiFe}(27 \text{ нм})$ и $\text{Co}/\text{NiFe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiFe}$ с теми же толщинами. Были обнаружены два вида процессов перемагничивания: вращение векторов намагниченности в NiFe/Co структуре в первом типе перехода и движение доменных границ в Co/NiFe структуре во втором типе перехода. Такие различия вызваны разницей в порядке напыления двойных магнитных пленок. Лоренцова микроскопия показывает, что кристаллиты верхнего пермаллового слоя в обоих случаях

ориентированы произвольно. В первом типе переходов кристаллиты нижнего пермаллового слоя ориентированы так же; произвольно, а пленка кобальта имеет колоннообразные кристаллиты. Во втором случае форма кристаллитов в пермаллоевой пленке повторяет колоннообразную форму кристаллитов нижней кобальтовой пленки. Шероховатость области раздела двухслойной магнитной структуры и Al_2O_3 во втором типе перехода немного уменьшает обменную связь, что приводит к уменьшению диапазона полей, при которых существует антипараллельная ориентация векторов намагниченности магнитных пленок.

Исследования зависимости проводимости перехода и коэффициент МР эффекта от толщины алюминиевой прослойки показали, что при толщине прослойки менее 0,9 нм переходы имеют крайне низкое сопротивление, а при толщине свыше 1,3 нм – удельное сопротивление постоянно. Величина МР эффекта падает с ростом толщины прослойки свыше 1,5 нм.

Дальнейшие исследования СТМР переходов в многослойных структурах позволяют разработать и организовать серийное производство спиновых транзисторов, у которых в отличие от обычных полупроводниковых транзисторов, используется различие ориентации спинов электронов.

3.3.2. Переходы с полупроводниковым разделительным слоем

За предложенным в 1990 г. транзистором со спин-зависимым полевым эффектом (spin FET) последовали работы по изучению структуры на основе гибридных ферромагнитно-полупроводниковых структур. Такие структуры обещают увеличение быстродействия и миниатюризацию элементов. Благодаря спин-орбитальному взаимодействию оптическим способом может быть достигнута спиновая поляризация в немагнитном полупроводнике. Например, инжектированные неравновесные спин-поляризованные носители могут быть детектированы благодаря поляризованному излучению. Спин-поляризованные носители могут создаваться фотовозбуждением светом с круговой поляризацией – так называемой оптической спиновой ориентацией.

В таком переходе, использовалась GaAs подложка, а в качестве разделительного слоя – Al_2O_3 или AlAs. Магнитным материалом была пленка Co с нанесенной ультратонкой пленкой MnAs. В этих переходах свет проходил через магнитную пленку перед попаданием в полупроводник. При проходе через магнитную пленку изменение направления оптической поляризации составляет около 0,01. Другими словами, когда применяется методика модулирования оптической поляризации одновременно с модуляцией спиновой поляризации электронов, то количество фотовозбужденных носителей также модулируется.

Образцы с AlAs разделительным слоем были приготовлены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на GaAs подложке. Для создания эпитаксиального роста магнитного материала на AlAs использовалась пленка MnAs. Этот материал представляет собой метастабильную фазу интерметаллической MnAl с тетрагональной ячейку, что хорошо согласуется с GaAs. На AlAs разделительный слой напылялась ультратонкая пленка MnAs для эпитаксии Co.

В процессе исследования $\text{GaAs}(\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3)\text{Co}$ были выращены три группы образцов. Первая группа не содержала Al/ Al_2O_3 структуру. Образцы без разделительного слоя должны обладать минимальными спин-туннельными свойствами, и главную роль в спиральной асимметрии $\Delta I/I$ как функции энергии фотона играют магнитооптические эффекты.

Вторая группа образцов была приготовлена с осаждением единственной пленки Al толщиной 8 нм, которая затем окислялась. Слой Al_2O_3 имел толщину около 2 нм, так что порядка 6 нм Al оставалось между GaAs и Al_2O_3 . Из-за проводящей пленки Al на поверхности полупроводника в этих образцах также не наблюдался максимальный СТМР эффект.

Третья группа образцов содержала два разделительных слоя, т.е. пленка Al толщиной около 2 нм была дважды напылена и окислена. Так как пленки тонкие, предполагалось, что они полностью окислены. Эксперимент показал резкое отклонение поведения спиральной асимметрии при низкой энергии фотонов от теоретических расчетов, учитывающих только магнитооптические эффекты. Это отклонение вызвано СТМР эффектом. Поляризация спин-зависимого тока была оценена в 15 %. Авторами была разработана модель спин-зависимого переноса в фотовозбуждаемом магнито-полупроводниковом туннельном переходе. Модель показала, что вклад спин-зависимого тока пропорционален туннельной проводимости и спинового расщеплению квази-уровня Ферми на полупроводниковой прослойке. Максимальная чувствительность туннельного тока при этом определяется условием, что туннельная проводимость меньше проводимости барьера Шоттки, т.е. когда туннельный ток вносит незначительное возмущение в полупроводник.

В дальнейшем исследовании СТМР эффекта в магнито-полупроводниковых структурах были продолжены. Образцами были подложки GaAs с пермалловыми слоями толщиной 5 нм, напыленными при сверхвысоком вакууме. Снимались зависимости тока от напряжения как с фотонным возбуждением, так и без него. Использовались луч лазера с круговой поляризацией и внешнее магнитное поле. Форму кривой зависела от барьера Шоттки, благодаря чему авторами были определены его основные параметры. Была использована модуляция лазерного луча для выделения вклада фототока. Наблюдался фототок 50 мкА при отсутствии напряжения на переходе. Пермаллой был выбран из-за большой разницы в уровнях Ферми для состояний с противоположными направлениями спина. Обнаруженные два пика связываются с переносом через магнитно-полу-проводниковую область раздела перехода и с рекомбинацией электронов и дырок. Зависимости разности общего тока, полученные при наличии и отсутствии внешнего магнитного поля, для параллельного и антипараллельного направлений магнитного поля относительно поляризации луча лазера, различаются, что служит доказательством наличия спин-зависимого тока через магнито-полупроводниковый переход.

3.4. Гранулированные магнитные нанокompозиты

3.4.1. Общие сведения

Гранулированными магнитными композитами называют твердые тела, содержащие ферромагнитные гранулы, размещенные в немагнитной среде (матрице), которая может быть, как изолятором так и проводником [68]. Как всякая искусственная твердотельная среда, гранулированные нанокompозиты имеют сложную структуру нанометрового масштаба (размеры гранул составляют от нескольких нанометров до нескольких десятков нанометров). Используя эти особенности гранулированных нанокompозитов можно манипулировать их физическими свойствами и при этом изменять их столь значительно, что появляются возможности не только изучать разнообразные физические явления, но и использовать эти материалы в современной технике. Важным параметром, влияющим на свойства гранулированных материалов, является размер гранул, который контролируется условиями получения и объемной долей металла (X_v), которая может изменяться от 0 до 1.

Если матрица гранулированного материала является диэлектриком (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO и т.д.), такие материалы часто называют гранулированными нанокompозитами или, в англоязычной литературе, керметами (cermet). Для композитов с малой величиной X_v металлические гранулы электрически изолированы друг от друга в объеме матрицы, и поэтому такие среды близки по своим электрическим свойствам к изоляторам. Проводимость в таких композитах осуществляется в основном за счет туннелирования электронов между металлическими гранулами или за счет прыжковой проводимости по локализованным состояниям в диэлектрической матрице. С точки зрения магнетизма все гранулы в композитах являются

однодоменными, а поскольку они обладают кристаллической структурой и характеризуются кристаллографической анизотропией, то проявляют при этом высококоэрцитивные свойства. С другой стороны, для сплавов с большой величиной X_v , из металлических гранул формируется своеобразная сплошная «сетка», вдоль которой осуществляется металлическая проводимость. Вместе с возникновением металлической проводимости гранулы начинают взаимодействовать друг с другом магнитно и, следовательно, формируются магнитомягкие свойства композита.

Протяженная проводящая «сетка» и магнитная замкнутая структура возникает в композитах при достижении так называемого перколяционного предела (порога протекания) X_p . Порог протекания это такая объемная доля металлической фазы в композите, при которой образуется конечная «сеть» из металлических гранул во всем объеме образца, иначе говоря, образуются сплошные каналы с металлической проводимостью. Экспериментально установлено, что для большого количества гранулированных композитов величина X_p находится в пределах 0,5-0,6 (рис. 3.2).

Для большинства общеизвестных металлов, таких как Fe, Au, Co, Cu, гранулы могут иметь размер от 1 до нескольких десятков нанометров. Эта та область размеров, в которой гранулы становятся однодоменными и возможен переход в суперпарамагнитное состояние. Вследствие своей уникальной наноструктуры гранулированные композиты проявляют огромное разнообразие проводящих, сверхпроводящих, оптических, магнитных, механических и других физических свойств.

Гранулированные композиты могут проявлять и свойства, присущие их диэлектрическим матрицам. Поскольку такие диэлектрики как SiO_2 , Al_2O_3 , MgO обычно механически более тверды, чем металлические сплавы, а также более химически- и износостойки, ожидается, что и композиты будут проявлять аналогичные свойства.

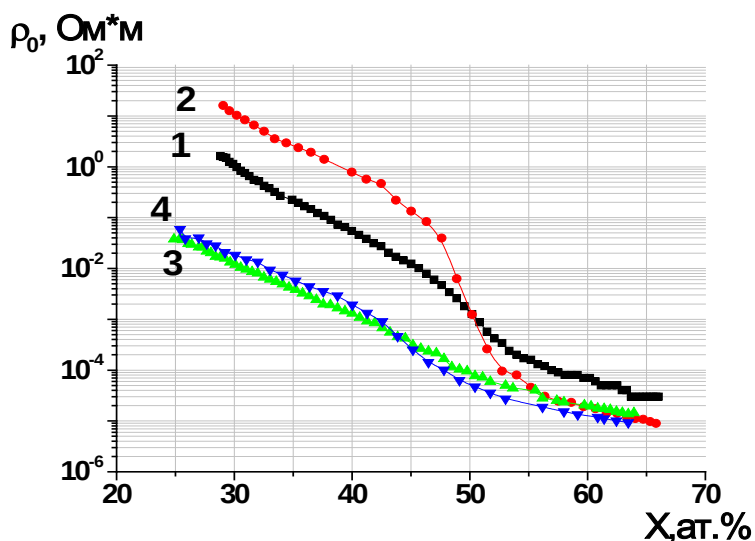


Рис. 3.2. Зависимости удельного электрического сопротивления от атомной доли металла при комнатной температуре композитов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ (кривая 1) и $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ (кривая 3) в исходном состоянии и после отжига в течение 30 мин при $T = 400^\circ\text{C}$ (кривые 2,4) соответственно

3.4.2. Однодоменные частицы и суперпарамагнетизм

Для ультрамалых магнитных частиц существует критический размер, ниже которого в гранулах может существовать только один домен, даже в нулевом магнитном поле. Для Fe,

Ni, и Co критический размер гранул зависит от формы и не превышает нескольких десятков нм. Магнитная ось однодоменной частицы определяется энергией магнитной анизотропии ($E_a V$), где E_a – общая энергия магнитной анизотропии на единицу объема и V – объем частицы. При низких температурах ориентация осей намагниченности однодоменных гранул случайна и «заморожена». Это приводит к нулевой намагниченности гранулированного материала. Под действием внешних магнитных полей все магнитные оси будут поворачиваться, давая вклад в намагниченность насыщения (M_s). Когда внешнее магнитное поле уменьшается до нуля, образец обладает некоей остаточной намагниченностью (M_r), которая в общем случае равна половине намагниченности насыщения ($M_r = \frac{1}{2} M_s$), поскольку оси намагни-

ченности случайным образом ориентированы в полусфере и $\langle \cos \theta \rangle = \frac{1}{2}$, здесь θ телесный угол в котором ориентированы магнитные моменты гранул, а усреднение проведено в пределах всей полусферы.

При существенно более высоких температурах ($E_a V \ll kT$) барьеры, обусловленные энергией магнитной анизотропии однодоменных частиц могут быть преодолены за счет тепловой энергии и в материале возникает суперпарамагнитное состояние. В простейшем случае суперпарамагнитная релаксация в нулевом магнитном поле может быть описана законом Аррениуса:

$$\tau = \tau_0 \exp(E/RT). \quad (3.14)$$

где k_B – постоянная Больцмана;

τ_0 – характеристическое время;

T – абсолютная температура.

Две особенности, определяемые экспериментально, могут указывать на формирование суперпарамагнитного состояния. Во-первых, это отсутствие магнитного гистерезиса, а во-вторых, зависимость суммарной намагниченности от температуры и внешнего магнитного поля, как от $\mu H/kT$, где μ – магнитный момент гранулы, H – напряженность магнитного поля. Это значит, что кривые намагничивания, измеренные при разных температурах и перестроенные в координатах H/T должны совпадать. Суперпарамагнитное состояние может также наблюдаться при использовании методов, позволяющих фиксировать измеряемое время τ_i при температурах выше так называемой температуры блокирования (T_B), которая записывается в виде:

$$T_B = \frac{E_a V}{k_B [\ln(\tau_i / \tau_0)]}. \quad (3.15)$$

Суперпарамагнетизм и связанное с ним явление блокирования, может наблюдаться в магнитных гранулированных материалах несколькими методами. Однако, если при этом используется только одно измеряемое время, то численные значения τ_0 и $E_a V$ невозможно определить независимо. Ситуация упрощается, если имеются два независимых метода с большим различием характеристических времен измерения. Для этой цели лучше всего делать измерения с помощью СКВИД-магнетометра и мессбауэровской спектроскопии, для которых характеристические времена измерения $\tau_1=10$ сек и $\tau_2=10^{-8}$ сек, соответственно. Более того, с помощью экстраполяции результатов, полученных при измерениях в низких магнитных полях, и используя выражение (3.14), можно получить значения характеристик при нулевом магнитном поле.

С помощью измерений намагниченности и восприимчивости можно определить T_{B1} (3.15), которая соответствует температуре, при которой остаточная намагниченность уменьшается до нуля или температуре, соответствующей максимуму восприимчивости при охлаждении в нулевом или малом магнитном поле.

Другая отличительная особенность гранулированных магнитных систем - это магнитная восприимчивость (χ) и её температурная зависимость. Для обычных парамагнитных систем с атомными магнитными моментами, восприимчивость χ описывается хорошо известным законом Кюри-Вейсса:

$$\chi = \frac{nP_{\text{эф}}^2 \mu_B^2}{3k_B(T - \theta)}. \quad (3.16)$$

Следовательно, $1/\chi$ будет линейно зависеть от температуры. В случае гранулированных магнитных систем при $T > T_B$, для невзаимодействующих гранул можно получить следующее выражение:

$$\chi = \frac{PVM_s^2(T)}{3k_B T}, \quad \text{для } \mu H < k_B T. \quad (3.17)$$

Учет интерактивных эффектов позволяет получить следующее выражение

$$\chi \propto \frac{M_s^2(T)}{T - T_0}. \quad (3.18)$$

Из этого уравнения следует, что как $M_s(T)$, так и $1/\chi$, нелинейно зависят от T , что согласуется с экспериментом. Величина T_0 может быть определена при построении зависимости $1/\chi$ от T , как температура, при которой $1/\chi$ уменьшается до нуля.

Зная значения T_0 для образцов, можно определить температурную зависимость спонтанной намагниченности ферромагнитных частиц - $M_s(T)$. Экспериментально было найдено, что $\sqrt{\chi(T - T_0)}$ имеет зависимость $\sim T^{3/2}$, т.е. M_s следует закону Блоха:

$$M_s(T) = M_0(1 - BT^{3/2}). \quad (3.19)$$

Тот факт, что намагниченность зависит от температуры как $T^{3/2}$, указывает, на то, что несмотря на малые размеры ферромагнитных частиц, имеется спин-волновое возбуждение. Однако спин-волновая константа B гранулированных частиц Fe очень сильно отличается от объемного железа. Спин-волновая константа $B = 4,4 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{2/3}$ для $\text{Fe}_4(\text{SiO}_2)_{60}$, что значительно больше величины $B = 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{2/3}$ для объемного Fe. Увеличение B может быть связано с избытком магнитных поверхностей, и изменения спин-волнового спектра за счет обрезания спиновых волн с длиной волны большей, чем физический размер частиц.

3.4.3. Электрические свойства и магнитосопротивление гранулированных композитов металл – диэлектрик

Впервые магнитосопротивление в гранулированных композитах типа металл - диэлектрик было обнаружено еще в 1970 году. В гранулированном материале Ni-Si-O, полученном распылением, было обнаружено незначительное изменение электросопротивления во внешнем магнитном поле. Интерес к подобным материалам вспыхнул вновь в середине 90-х в связи с тем, что в ряде гранулированных композитов при комнатной температуре было обна-

ружено ГМС, достигающее 8 % в полях 10 кЭ. За последние несколько лет было исследовано достаточно много композитов (Co-Al-O, CoFeB-SiO, Co-Si-O, Fe-Hf-O, Fe-Mg-F, Ni-Si-O и др.) и уже можно сделать некоторые обобщения.

Удельное электрическое сопротивление (ρ) гранулированных композитов монотонно возрастает с увеличением доли диэлектрика, причем с изменением этой доли от 0 до 1 сопротивление увеличивается на несколько порядков (рис. 3.2). В концентрационной области до порога протекания (когда гранулы еще не контактируют друг с другом) изменение сопротивления носит экспоненциальный характер.

Очевидно, что при большой доле металлической фазы (за порогом протекания), гранулы формируют проводящую сплошную сеть и проводимость материала в целом является металлической. Типичные значения удельного электросопротивления в этой области находятся в пределах $10^1 - 10^3$ мкОм·см], а температурная зависимость ρ невысока, что характерно для кристаллических и аморфных металлических пленок. До порога протекания, металлические гранулы изолированы в диэлектрической матрице, ρ превышает 10^4 мкОм, а температурный коэффициент электросопротивления отрицателен и характеризуется большими значениями.

В области низких температур в определенном интервале экспериментально было найдено, что электрическая проводимость σ в гранулированных структурах изменяется с температурой в соответствии с законом:

$$\ln \sigma \propto T^{-\alpha}, \quad (3.20)$$

(где $\alpha=1/4$) который справедлив в случае прыжковой проводимости по локализованным состояниям, лежащим в узкой полосе энергий вблизи уровня Ферми. Электрическую проводимость в этом случае можно описать следующим уравнением:

$$\sigma = e^2 \cdot R^2 \cdot \nu_{ph} \cdot g \cdot \exp\left(-\frac{B}{T}\right)^{1/4}, \quad (3.21)$$

где

$$B = \frac{16}{a^3 \cdot k \cdot g(E_F)}. \quad (3.22)$$

e – заряд электрона;

R – расстояние прыжка;

ν_{ph} – фактор спектра фононов взаимодействия;

T – абсолютная температура;

$g(E_F)$ – плотность состояний на уровне Ферми;

a – радиус локализации волновой функции электрона;

k – постоянная Больцмана.

На рис. 3.3 представлены температурные зависимости логарифма электрической проводимости в координатах $\ln(\sigma/\sigma_0) \propto (1/T)^{1/4}$ для композитов $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ в интервале температур 80 – 180 К при разных концентрациях металлической фазы. Зависимости $\ln(\sigma/\sigma_0) \propto (1/T)^{1/4}$ позволяют определить значения величин B для изучаемых составов композитов. Зная B , для разных составов композитов были определены значения эффективной

плотности состояний на уровне Ферми, которые представлены на рис. 5 с результатами расчета для других композитов. Если экстраполировать зависимости $g(E_F) - X(\text{Co})$ к концентрации металлической фазы, соответствующей порогу протекания, а затем используя соотношение:

$$g(E_F)_{X_C} = g_0 \cdot X_C, \quad (3.23)$$

где $g(E_F)_{X_C}$ – эффективная плотность состояний композита на уровне Ферми, экстраполированная к порогу протекания,

g_0 – плотность состояний на уровне Ферми для металлической фазы,

X_C – порог протекания, можно оценить эффективную плотность электронных состояний на уровне Ферми металлических гранул.

Полученные оценки плотности состояний имеют очень высокие значения вследствие того, что источниками локализованных состояний могут быть не только оборванные химические связи матрицы (дефекты структуры диэлектрической матрицы), но и граница раздела матрица-гранула, а также электронные состояния самих гранул. Причем с увеличением концентрации металлической фазы и приближением к порогу протекания плотность состояний приближается к значениям, характерным для аморфных металлических сплавов.

При увеличении концентрации диэлектрической фазы наблюдается снижение плотности состояний на уровне Ферми, величина которой приближается к типичным значениям, характерным для аморфных полупроводников, полученных распылением из газовой фазы.

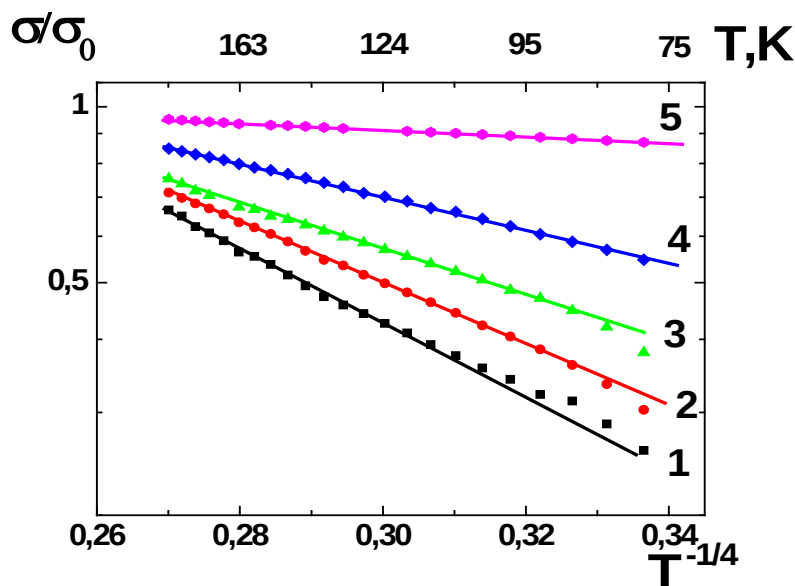


Рис. 3.3. Температурные зависимости логарифма электрической проводимости в координатах $\ln(\sigma/\sigma_0) \propto (1/T)^{1/4}$ для композитов $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ в интервале температур 80 – 180 при разных концентрациях металлической фазы x ат. %: 1-31.7; 2-34; 3- 36.3; 4-37.3; 5 - 38.7

Характерной особенностью полученных результатов является зависимость эффективной плотности состояний на уровне Ферми от состава материала гранул: величина $g(E_F)$ растет в нанокompозитах с гранулами $\text{CoNbTa} \rightarrow \text{CoFeB} \rightarrow \text{CoFeZr}$ (рис. 3.4). Следует отметить, что для композитов с одинаковой матрицей, эффективная плотность состояний

имеет близкий угол наклона на зависимости от концентрации металлической фазы, в то время, как состав гранул приводит к существенному изменению величины $g(E_F)$.

В соответствии с современными представлениями магнитосопротивление в гранулированных композитах определяется туннелированием электронов через непроводящий барьер. Если рассмотреть две ферромагнитные гранулы, разделённые диэлектрическим барьером, то перенос электрона из одной гранулы в другую может осуществляться только за счет туннелирования. В такой системе металл/диэлектрик/металл электрон с определенным спиновым состоянием может туннелировать через барьер только в точно такое же спиновое состояние. Вероятность туннелирования электрона в состояние с противоположным спином равна нулю. Это, в свою очередь, означает, что интенсивность туннелирования, а следовательно, и туннельный ток, зависят от относительной ориентации магнитных моментов гранул. В том случае, когда имеется гранулированный композит с неметаллической проводимостью (гранулы изолированы в матрице) и суперпарамагнитными свойствами (магнитные моменты гранул ориентированы случайным образом), то в отсутствии внешнего магнитного поля туннельный ток низок. Увеличение магнитного поля приводит к тому, что магнитные моменты гранул становятся параллельными, а это приводит к росту туннельного тока и, соответственно, к снижению электросопротивления материала.

Величина изменения электросопротивления при приложении магнитного поля зависит от состава композитов (рис. 3.5).

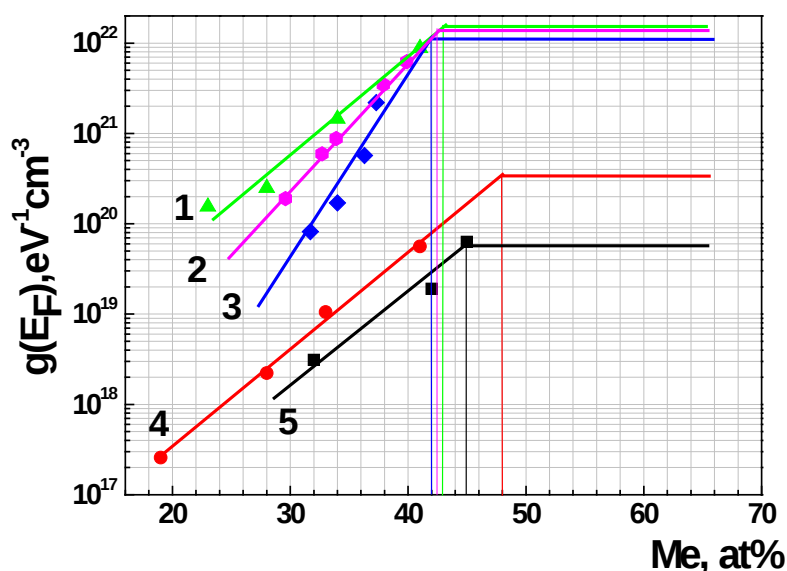


Рис. 3.4. Концентрационные зависимости плотности электронных состояний на уровне Ферми нанокompозитов: 1) $(\text{Fe}_{45}\text{Co}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$; 2) $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x[\text{Pb}_{0,81}\text{Sr}_{0,04}(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,15}(\text{Zr}_{0,575}\text{Ti}_{0,425})\text{O}_3]_{1-x}$; 3) $(\text{Fe}_{45}\text{Co}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$; 4) $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$; 5) $(\text{Co}_{84}\text{Nb}_{14}\text{Ta}_2)_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$

Имеется некоторое соотношение между металлической и диэлектрической фазами, соответствующее максимальному значению магнитосопротивления (рис. 3.6). Очевидно, что максимум ГМС соответствует такому соотношению фаз, при котором гранулы еще не сформировали сплошную сеть с металлической проводимостью, но барьеры между гранулами - минимальны. Такая структура реализуется в гранулированных материалах вблизи порога протекания.

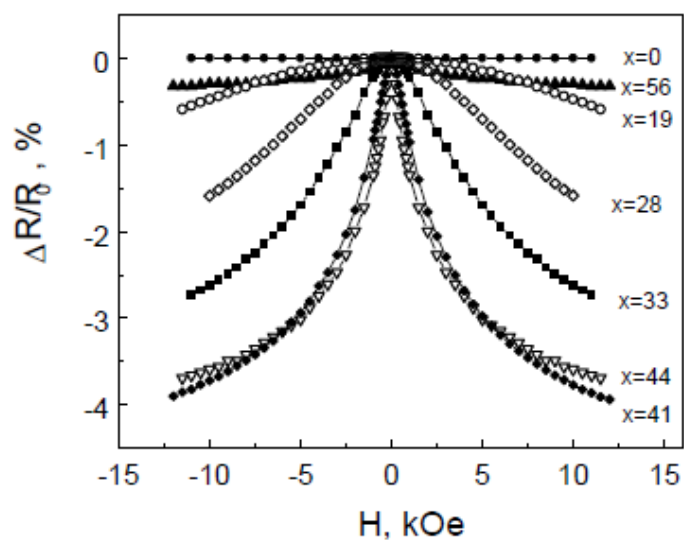


Рис. 3.5. Магнитосопротивление аморфных гранулированных композитов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ при 300 К

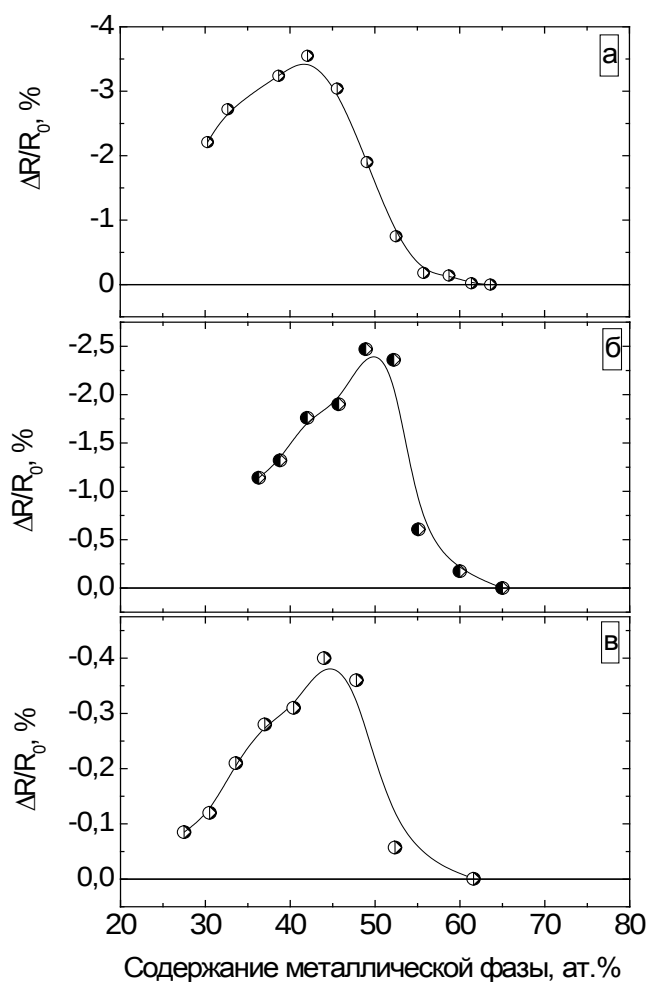


Рис. 3.6. Концентрационные зависимости ГМС аморфных гранулированных композитов. Величина магнитосопротивления композитов определялась в магнитном поле напряженностью 11 кЭ: а) $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$; б) $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$; в) $(\text{Co}_{86}\text{Ta}_{12}\text{Nb}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$

Экспериментально было установлено, что магнитосопротивление гранулированных композитов пропорционально квадрату намагниченности ($\Delta\rho/\rho_0 \propto -(M/M_S)^2$, где M_S намагниченность насыщения, что может быть показано, исходя из простых физических соображений. Как было показано выше, изменение ρ при увеличении поля обусловлено спин-зависимым туннелированием. Туннельный ток, а значит и магнитосопротивление, пропорциональны отношению угла между векторами намагниченности гранул, между которыми происходит туннелирование, т.е.

$$(\rho - \rho_s) \propto (1 - \cos \theta_{12}), \quad (3.24)$$

где θ_{12} – угол между векторами намагниченности, являющийся функцией магнитного поля;

ρ_s – это ρ при $\theta_{12} = 0$.

В случае большого ансамбля барьеров, как это реализовано в реальном композите, необходимо произвести усреднение и тогда можно получить следующее выражение:

$$(\rho - \rho_s) \propto \langle (1 - \cos \theta_{ij}) \rangle_{ij} = \langle (1 - \cos(\theta_i - \theta_j)) \rangle_{ij} = 1 - \langle \cos \theta_i \rangle_i^2 = 1 - (M / M_S)^2 \quad (3.25)$$

где ρ_s – сопротивление при практически параллельной ориентации магнитных моментов гранул,

θ_{ij} – угол между векторами намагниченности ближайших i -ой и j -той гранул,

θ_i и θ_j – направления векторов намагниченности ближайших i -ой и j -той гранул.

Усреднение $\langle \theta \rangle_{ij}$ проведено для всех ближайших соседних i - j пар. Усреднение $\langle \theta \rangle_i$ проведено для всех гранул ансамбля. Выражение (3.25) показывает, что изменения ρ , связанные с присутствием магнитного поля, обусловлены «стягиванием» магнитных моментов к одному направлению, что пропорционально квадрату средней намагниченности. То, что экспериментально получено совпадение зависимостей ρ и $-(M/M_S)^2$ от напряженности магнитного поля подтверждает туннельную природу ГМС в гранулированных материалах.

3.4.4. Влияние полупроводниковой прослойки на магнитосопротивление композита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{33,9}(\text{SiO}_2)_{66,1}$

Методом ионно-лучевого распыления были получены многослойные плёнки $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{ZnO}]_{112}$. По данным рентгенодифракционного анализа в исходном состоянии пленка имеет рентгеноаморфную структуру, термически стабильную до 723 К. Исследования дифракции методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) подтвердили аморфную структуру составляющих слоев пленки (вставка к рис. 3.7), а микрофотографий поперечного сечения системы $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{ZnO}$ - формирование композитных прослоек $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}$ и многослойной структуры (рис. 3.7), при этом толщина прослоек $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}$ была равна 1.1 нм, а ZnO 1.2 нм.

Морфология многослойной пленки $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{ZnO}]_{112}$ может приводить к появлению туннельного спин-зависимого магнитосопротивления, как это имеет место в композите $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}$ [66], которое вычисляют по формуле (3.1).

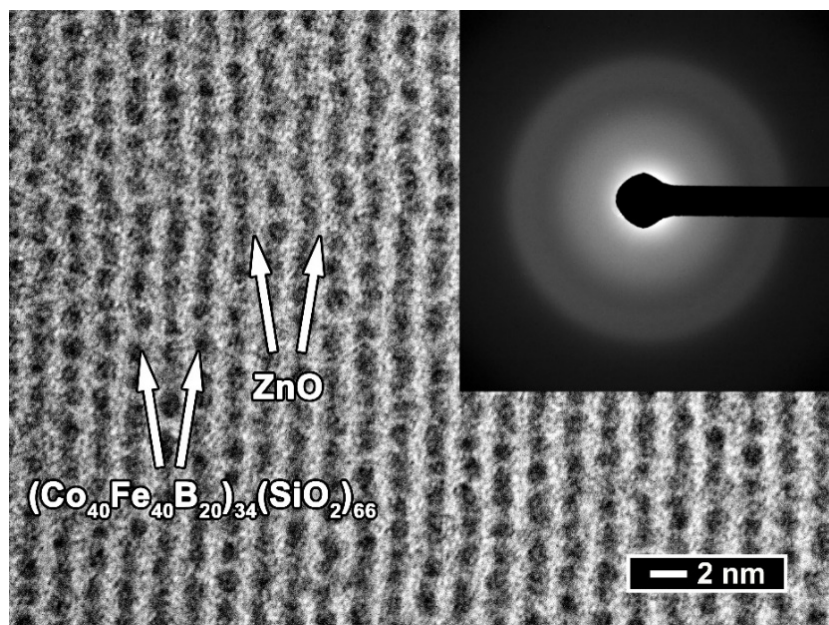


Рис. 3.7. Микроизображение ПЭМ поперечного сечения многослойной структуры $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{ZnO}]_{112}$ (на вставке представлена микродифракция исследуемой пленки)

Действительно, в исследуемых образцах было обнаружено отрицательное магнитосопротивление (с увеличением напряженности магнитного поля сопротивление уменьшалось) $\sim 2.5\%$ при комнатной температуре в поле 9 кЭ (рис. 3.8, кривая 2). С уменьшением температуры измерений значение магниторезистивного эффекта возрастает до $\sim 9\%$ (рис. 3.8, кривая 4). Данные значения магнитосопротивления оказались выше, чем в чистом композите $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}$ (~ 1.5 и 6% , рис. 3.8, кривые 1 и 3 соответственно).

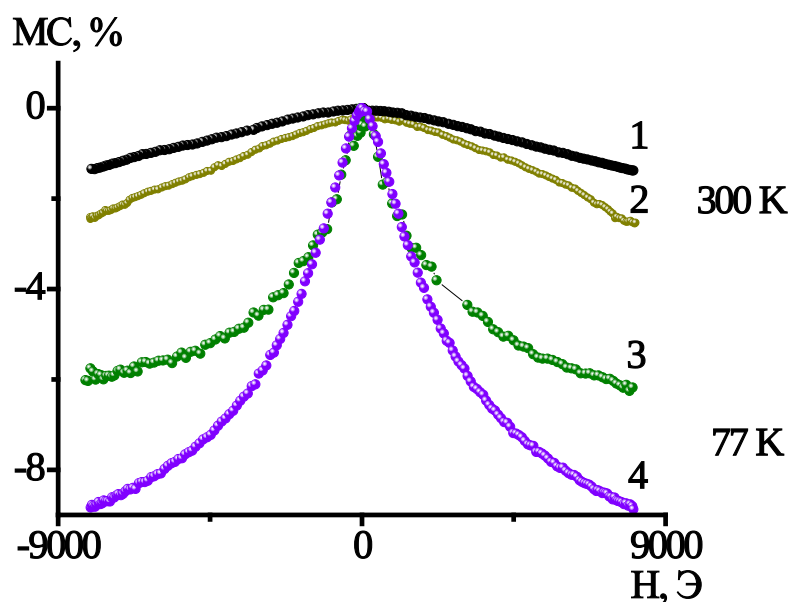


Рис. 3.8. Зависимости магнитосопротивления от напряженности внешнего магнитного поля многослойной структуры $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{ZnO}]_{112}$ (кривые 2, 4) и композита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}$ (кривые 1, 3) при $T=300\text{ K}$ и $T=77\text{ K}$ соответственно

Для объяснения отрицательного магнитосопротивления в нанокompозитах ферромагнитный металл – диэлектрик предложено большое число количественных моделей магнитосопротивления, из которых выделим две, которые можно назвать базовыми и которые отражают два различных подхода к количественному описанию процессов спин-зависимого туннелирования поляризованных электронов [65]. Строго говоря, эти модели создавались для описания свойств единичного туннельного перехода (tunnel junction), когда любой доперколяционный нанокompозит можно представить, как совокупность большого числа единичных переходов, соединенных друг с другом случайным образом и тогда адекватность моделей не будет вызывать сомнений. В рамках первой модели рассматриваются два предельных ориентационных состояния ферромагнитных электродов (с параллельной и антипараллельной ориентацией магнитных моментов), разделенных тонким слоем изолятора, отвечающих максимальной и минимальной проводимости соответственно. Делокализованные электроны в ферромагнитных электродах являются спин-поляризованными, а величина магнитосопротивления такого туннельного перехода зависит от степени поляризации электронов, которая, определяется спин-зависимой плотностью состояний на поверхности Ферми. В соответствии с классической моделью туннелирования проводимость перехода пропорциональна плотности состояний в «правом» и «левом» электродах. Поэтому величина туннельного магнитосопротивления есть:

$$\Delta R/R = 2P_L P_R / (1 + P_L P_R), \quad (3.26)$$

где P_L и P_R – поляризация левого и правого электродов соответственно.

С применением рассмотренной модели трудно объяснить различие в величинах магнитосопротивления многослоев и композитов.

Другая базовая модель туннелирования между двумя ферромагнитными электродами предложена Слончевски (J.C. Slonczewski). Эта модель рассматривает перенос заряда и, соответственно, электрический ток через прямоугольный барьер, разделяющий ферромагнитные металлы с почти свободными электронами. В модели Слончевски предполагается значительное влияние высоты туннельного барьера на ориентацию спинов электронов, туннелирующих через изолятор между двумя ферромагнитными электродами, а, следовательно, на спиновую поляризацию и обменное взаимодействие между ферромагнетиками. В соответствии с моделью электропроводность через изолирующий барьер пропорциональна косинусу угла между векторами намагниченности металлических электродов:

$$\sigma = \sigma_0 (1 + P^2 \cos \theta), \quad (3.27)$$

где θ – угол между векторами намагниченности металлических электродов.

Из выражения (3.24) следует, что $(R_S - R_H) \sim (1 - \cos \theta)$,

где R_S – сопротивление перехода в состоянии магнитного насыщения (то есть при $\theta = 0$, а $\cos \theta = 1$);

R_H – сопротивление перехода в произвольном магнитном поле H ;

θ – угол между векторами намагниченности наногранул в поле H .

Применение этой модели к гранулированным композиционным материалам (которые можно представить, как совокупность большого числа туннельных переходов ферромагнетик–диэлектрик–ферромагнетик), и усреднение по возможным соседним парам гранул позволило получить выражение, в котором фигурирует не угол между векторами, а макроскопический параметр – относительная намагниченность:

$$(R-R_S) \propto \langle (1 - \cos\theta_{ij}) \rangle_{ij} = 1 - (I/I_S)^2, \quad (3.28)$$

где R_S - электрическое сопротивление при параллельной ориентации магнитных моментов гранул;

θ_{ij} - угол между магнитными моментами гранул i и j , I и I_S намагниченность и намагниченность насыщения, соответственно.

С учетом второй модели туннелирования поляризованных электронов имеется возможность объяснить различие в значениях магнитосопротивления композитов и многослоек, если предположить различие в этих структурах отношения намагниченности к намагниченности насыщения. Следовательно, для окончательного решения вопроса требуются дополнительные исследования других многослойных структур, композитов и их полевых зависимостей намагниченности, которые запланированы на следующий год исследований.

3.5. Композиты и многослойные структуры ферромагнитный металл - немагнитный металл

Получить гетерогенные структуры, которые были бы неоднородны по отношению к потоку электронов проводимости, можно не только за счёт использования оксидных соединений или композиционных материалов типа металл-диэлектрик. Используя тот же принцип, который лежит в основе получения композитов - можно легко получать гранулированные композиты в системах металл - металл. Действительно, существуют бинарные (двойные) металлические системы в которых взаимная растворимость компонент крайне мала (не более 1-2 ат.%), а промежуточные соединения не образуются. К таким системам можно отнести сплавы ферромагнитных элементов (Co, Fe, Ni) с высокопроводящими, немагнитными элементами (Cu, Ag, Au). Данные ферромагнитные и немагнитные металлы практически не растворяются друг в друге и не смешиваются. Поэтому при одновременном напылении такой пары металлов на подложки происходит формирование гранулированной структуры, подобной структуре керметов. Размеры гранул, так же, как и в керметах, составляют несколько нанометров, обычно не более 10 нм.

Несмотря на то, что оба компонента в сплавах являются проводящими металлами в них, также обнаруживается гигантское магнитосопротивление, причём величина этого магнитосопротивления зависит от взаимной ориентации направления тока и поля. Поэтому в металлических сплавах употребляют термин «анизотропное магнитосопротивление» (АМС), и совершенно ясно, что механизм АМС отличается от механизма, реализующегося в композитах типа металл - диэлектрик. Очевидно, что в гранулированных металлических сплавах при определённых соотношениях концентрации металлов не существует сплошных каналов для электронов проводимости, состоящих из чистого ферромагнитного металла или из немагнитного металла. Следовательно, при электропереносе через такой материал электроны проводимости неминуемо должны пересекать границы раздела гранула-матрица, что безусловно влияет на транспортные свойства сплавов (необходимо также помнить, что проводимость материала матрицы примерно в три раза выше, чем у материала гранул). Причиной АМС, в данном случае, является спин-зависимое рассеяние на поверхности и/или в объеме ферромагнитных гранул, находящихся в высокопроводящей немагнитной матрице. Это рассеяние зависит от внешнего магнитного поля, а значит и от ориентации магнитных моментов гранул.

При описании АМС в гранулированных металлических сплавах предполагается, что в ферромагнитных гранулах существуют две подзоны электронов со спинами «вверх» и «вниз» (противоположно направленные спины) по отношению к магнитному моменту гранулы и, что проводимость этих подзон σ_+ и σ_- – разная. Проводимость матрицы также зависит от направления спина электронов проводимости вследствие их поляризации подмагничи-

вающим полем гранул. При движении электрона через материал под действием приложенного напряжения он встречает на своём пути ферромагнитную гранулу с магнитным моментом, ориентированным вдоль некоего единичного направления n . Происходит рассеяние электрона на границе раздела матрица-гранула и электрон может оказаться в одной из двух подзон. Вероятность рассеяния электрона в одну из подзон пропорциональна $\cos^2(\theta/2)$ или $\sin^2(\theta/2)$ для параллельной или антипараллельной ориентации спина магнитному моменту гранулы, соответственно. Здесь θ – угол между ориентацией магнитного момента гранулы и направлением внешнего магнитного поля. Тогда ток через ферромагнитную гранулу может быть записан следующим образом:

$$j^\uparrow(n) = P(n) [\cos^2(\theta/2) j^\uparrow(\sigma_+) + \sin^2(\theta/2) j^\uparrow(\sigma_-)] \quad (3.29)$$

Здесь индекс $\uparrow$ характеризует направление спина электрона относительно средней намагниченности (внешнего поля), тогда как индексы $\pm$ характеризуют направление спина относительно локальной намагниченности данной гранулы. Величина $P(n)$ это вероятность встречи электроном магнитной гранулы с вектором намагниченности вдоль направления n . Средний ток через образец будет определяться как:

$$\langle j^\uparrow \rangle_V = f \langle j^\uparrow \rangle_\mu + (1-f) j^\uparrow, \quad (3.30)$$

где f – объемная доля ферромагнитных гранул,

$\langle j \rangle_\mu$ означает усреднение по возможным направлениям магнитного момента данной гранулы μ с плотностью вероятности $P(n)$ и усреднение по величинам магнитных моментов гранул, находящихся в объеме V .

Внешнее магнитное поле приводит к росту вероятности $P(n)$, что в соответствии с 15 приводит к увеличению проводимости. Кроме того, когда вектора намагниченности гранул становятся параллельными, происходит однозначная поляризация электронов проводимости, находящиеся в матрице. Это вызывает рост вероятности рассеяния электронов в подзону гранулы с тем же электронным состоянием, что и в матрице. Увеличение магнитного поля обуславливает дальнейший рост этой вероятности и, соответственно, рост общей проводимости сплава. В конечном итоге оба эти механизма приводят к уменьшению электросопротивления при приложении внешнего магнитного поля, что, собственно, и является признаком наличия магнитосопротивления в материале.

В соответствии с другой моделью вероятность рассеяния электронов в подзоны зависит от плотности электронных состояний на уровне Ферми. Внешнее магнитное поле вызывает изменение плотности состояний в гранулах, а это приводит к росту проводимости. К сожалению, на сегодняшний момент окончательно не установлено, какой из приведённых механизмов играет доминирующую роль и что более важно - рассеяние поляризованных электронов на границе раздела фаз или рассеяние поляризованных электронов в объёме гранулы.

Подобно керметам магнитосопротивление гранулированных металлических сплавов проявляется не при всех концентрациях, а лишь в некотором интервале составов (хотя и достаточно широком). Как и в керметах - вводится понятие порога протекания, т.е. концентрации (или объемной доли) ферромагнитного металла при которой гранулы начинают формировать непрерывные каналы проводимости, по которым электроны могут проходить через сплав, не пересекая границы раздела. Теоретические значения объемной доли магнитного материала, соответствующие порогу протекания, определены в рамках теории протекания и

составляют 0.5 - 0.6, что согласуется с экспериментальными данными для системы Co-Cu и Co-Ag (рис. 3.9).

Поскольку формирование гранулированной структуры происходит в основном при осаждении из газовой фазы, получаемая структура является метастабильной. Поэтому отжи- ги гранулированных сплавов способны в значительной степени влиять на структуру сплавов и на их магниторезистивные свойства. Установлено, что отжи- ги ведут к росту размеров гранул и частичному распаду твёрдых растворов на основе компонент, составляющих сплав. В системе Co-Cu, например, в результате отжигов происходит формирование кластеров кобальта и меди, размеры которых в 2-3 раза больше, чем размеры исходных гранул. Как немагнитная матрица, так и сами ферромагнитные гранулы становятся более чистыми, т.е. содержание в них второго компонента снижается. В то же самое время границы раздела гранула – матрица становятся более чёткой и резкой. Эти процессы приводят к значительному росту магнитосопротивления сплавов и, следовательно, отжи- ги могут быть использованы для улучшения и стабилизации магниторезистивных свойств сплавов.

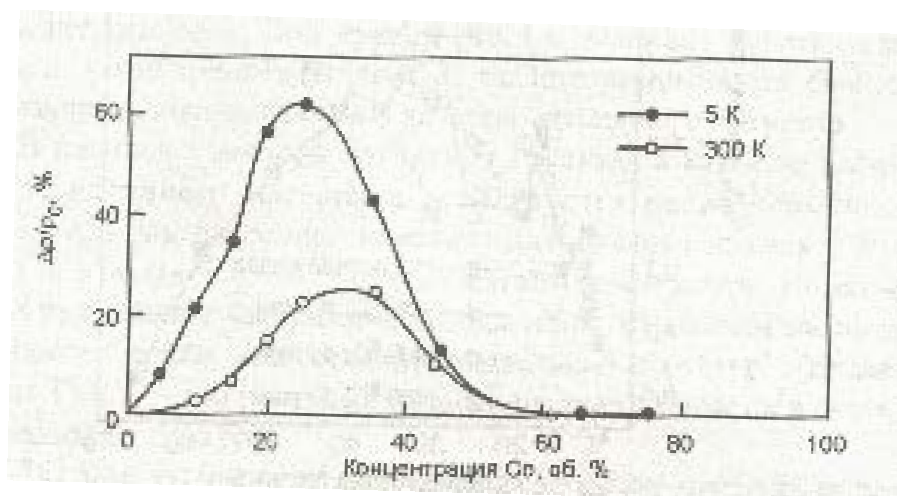


Рис. 3.9. Концентрационная зависимость магнитосопротивления гранулированных металлических композитов Co-Ag

Следует добавить, что наряду с гранулированными сплавами получают и исследуют многослойные металлические сплавы с чередованием ферромагнитных и немагнитных слоёв: Fe-Ag, Co-Cu, Fe-V и др. В таких искусственных структурах также имеет место магнитосопротивление, достигающее нескольких десятков процентов, а механизм его возникновения аналогичен механизму, который реализуется в изотропных гранулированных сплавах.

3.6. Применение материалов с гигантским магнитосопротивлением

Как видим, круг материалов, обладающих гигантским магнитосопротивлением, достаточно широк. Разнообразны и варианты использования этого явления на практике. Одно из очевидных направлений применения новых материалов с гигантским магнитосопротивлением - это создание высокочувствительных головок для считывания информации с магнитных носителей (магнитная лента, магнитный диск и т.п.). Считывающая головка «распознаёт» информацию, сохранённую на носителях, посредством детектирования краевых полей, возникающих на границах доменов с противоположной ориентацией магнитных моментов. Эти поля детектируются рабочим материалом головки, обладающим магнитосопротивлением, т.е. сопротивление чувствительного элемента изменяется пропорционально изменению маг-

нитного поля. При прочих равных условиях чувствительность такой головки зависит от магниторезистивных свойств материала, используемого в качестве сенсорного элемента.

В настоящее время в магнитных головках в качестве магниторезистивного материала используется сплав пермаллой ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$). Магнитосопротивление этого сплава составляет 2-2,5 % в полях 5-10 Э при комнатной температуре. Понятно, что применение материалов, обладающих гигантским магнитосопротивлением, или создание специальных структур, обладающих ГМС — это реальный путь улучшения параметров считывающей аппаратуры.

Металлические ферромагнитные сплавы, как и упомянутый выше пермаллой, для того чтобы минимизировать свободную энергию, всегда разбиваются на домены. Когда такой материал помещается во внешнее переменное магнитное поле, то домены начинают перемагничиваться сообразно с этим полем. Перемагничивание ферромагнитного материала происходит за счёт движения доменных стенок. Когда частота колебаний поля достигает десятков МГц пиннинг доменных стенок на всевозможных структурных дефектах начинает препятствовать процессам перемагничивания и, соответственно, ухудшает эксплуатационные характеристики изделий из таких металлических сплавов. Гранулированные материалы лишены этого недостатка. Обычно размеры гранул составляют от нескольких нанометров до нескольких десятков нанометров. Этот масштаб размеров настолько мал, что гранулы не разбиваются на несколько доменов, а представляют собой единый моно-домен. При таких условиях процесс перемагничивания ферромагнитного сплава не осложняется перемещением доменных стенок и, следовательно, частотные границы качественной работы гранулированных материалов значительно выше, чем у гомогенных сплавов. Учитывая это в середине 90-х годов начали разрабатывать высококачественные магнитные головки с использованием гранулированных магниторезистивных материалов. Единственным минусом разработанных головок было то, что для достижения гигантского магнитосопротивления требовались магнитные поля порядка сотни эрстед, а это большие значения. Поэтому следующий шаг в практическом использовании магнитосопротивления был сделан в направлении создания искусственных структур, обладающих свойствами гранулированных материалов.

Используя явление спин-зависимого рассеяния электронов, удалось создать уникальные структуры, состоящие из нескольких металлических слоёв. Эти структуры получили название «спиновые вентили» (spin valve) или «структуры со спиновой блокировкой» и характеризуются они высокой чувствительностью к магнитному полю при обычной (комнатной) температуре. Основная особенность таких структур заключается в том, что магнитный момент одного из слоёв фиксируется или блокируется, тогда как в другом магнитном слое он свободен и легко изменяет направление под действием внешнего магнитного поля. Структура спинового вентиля содержит обычно три магнитных слоя. Например, сначала на подложку осаждается первый пермаллоевый слой (NiFe) толщиной 5,0 нм, затем -слой меди толщиной 2,5 нм, поверх которого напыляется опять слой пермаллой той же толщины, что и первый, после чего последовательно осаждаются антиферромагнитный MnFe и защитный слой одной и той же толщины — 5,0 нм.

В такой многослойной структуре благодаря обменному взаимодействию между антиферромагнитным и верхним пермаллоевым слоем возникает блокировка магнитного момента верхнего слоя NiFe . В то же самое время, перемагничивание первого (нижнего) пермаллового слоя, не связанного обменным взаимодействием с MnFe , легко осуществляется внешним магнитным полем. Таким образом, изменения внешнего поля меняют взаимную ориентацию магнитных моментов двух пермаллоевых слоёв, а относительная ориентация магнитных моментов этих слоёв определяет величину электрического сопротивления структуры в целом. Фактически спиновый вентиль работает как устройство, сопротивление которого изменяется при изменении поля и чувствительность такого устройства достаточно высокая.

На основе спиновых вентилях созданы экспериментальные считывающие головки, которые оказались гораздо эффективнее, чем головки, используемые в настоящее время. Разра-

ботаны высокочувствительные датчики магнитного поля (магнитные реле) порог срабатывания которых можно регулировать. На рис. 3.10 приведена схема такого датчика. Через верхний слой структуры (линия смещения) пропускается смещающий, переменный ток, создающий в сенсорном слое переменное магнитное поле. Значения амплитуды тока (как положительного, так и отрицательного полупериода) подобраны таким образом, чтобы результирующее магнитное поле в сенсорном слое было равно $H_r - \Delta h$ и $-H_r - \Delta h$, соответственно. В этом случае сопротивление датчика остаётся постоянным (базовое значение), потому что положительное значение результирующего поля $H_r - \Delta h$ оказывается меньше, чем пороговое H_r . Если теперь к датчику приложено внешнее поле H_{ext} , причем, $\Delta h < H_{ext} < \Delta H$, то это равносильно тому, что внешнее поле смещает «петлю сопротивления» в область отрицательного поля. Теперь максимальное положительное поле в сенсорном слое будет равно $H_r - H_{ext}$ и это значение оказывается меньше порогового значения, обусловленного током смещения $H_r - \Delta h$. Т.о. теперь сопротивление датчика будет меняться, повторяя изменения тока смещения. Очень существенно то, что чувствительность такого датчика задаётся величиной смещающего тока.



Рис. 3.10. Схема датчика магнитного поля на основе спинового вентиля

Подобные трехслойные структуры, состоящие из магнитотвердого слоя, магнитомягкого слоя и диэлектрической прослойки (т.е. здесь используется туннелирование электронов через диэлектрический барьер) используют для создания спин-туннельных переходов, управляемых магнитным полем. На таких элементах созданы даже нанометровые ячейки памяти.

Гранулированные изотропные материалы - керметы - могут быть использованы в качестве сверхчувствительных датчиков температуры, поскольку температурная зависимость электросопротивления у них превышает чувствительность используемых в настоящее время угольных и полупроводниковых термодатчиков примерно на порядок. Они также могут быть использованы как чувствительные датчики поля (замена датчиков Холла) однако здесь необходимо помнить о сильной температурной зависимости сопротивления и обеспечивать качественную термостабилизацию датчиков.

Перовскиты, которые лидируют по величине магнитосопротивления, не совсем удобны для применения поскольку их КМС достигается в высоких магнитных полях и в узком интервале температур. Тем не менее, на основе манганитов лантана уже созданы первые изделия — это телефонная мембрана. Пленка манганита наносится на мембрану, которая помещается в неоднородное магнитное поле магнита. Звуковые колебания вызывают перемещение пленки в этом поле и, следовательно, изменение её сопротивления. Меняется падение напряжения на этой пленке. Даже без усилителей электрический отклик на звук составляет

внушительную величину – несколько мВ. Таким образом, использование манганита лантана в качестве датчиков различного назначения является выгодным и перспективным направлением. Более впечатляющим представляется использование такого рода структур в качестве информационного материала с высокой плотностью записи.

Контрольные вопросы

1. По какой формуле определяю магнитосопротивление твердых тел?
2. Какой знак имеет магнитосопротивление у однородных материалов?
3. Какое магнитосопротивление называют гигантским?
4. Какой знак имеет магнитосопротивление у гранулированных композитов ферромагнетик-диэлектрик?
5. При каких концентрациях ферромагнитной фазы в объемном композите наблюдается эффект гигантского магнитного сопротивления?
6. Какую разновидность магниторезистивного эффекта называют анизотропным?
7. Как зависит изменение электрического сопротивления анизотропной структуры от угла между вектором намагниченности ферромагнетика и направлением протекающего через него электрического тока?
8. В каких структурах наблюдается гигантский магниторезистивный эффект?
9. Перечислите основные параметры тонкопленочных магниторезистивных структур, влияющих на характеристики элементов.
10. Дайте описание механизма гигантского магнитосопротивления по аналогии с оптическим поляризатором.
11. Дайте характеристику спин-вентильных и спин-тунельных переходов.
12. Охарактеризуйте магнитные гранулированные композиты и методы их получения.
13. Как меняется электрическое сопротивление нанокompозита от концентрации металлической фазы?
14. Опишите концентрационные зависимости плотности электронных состояний на уровне Ферми различных нанокompозитов.
15. Как влияет полупроводниковая прослойка на магнитосопротивление композита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}$?
16. Дайте характеристику концентрационной зависимости магнитосопротивления нанокompозитов металл-металл.
17. Перечислите области применения материалов с гигантским магнитосопротивлением.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В последние годы интенсивно развиваются новые направления физики конденсированного состояния и функциональной электроники: стрейнтроники, спинтроники, Мемристивные устройства электроники. С точки зрения энергосбережения стрейнтронные устройства выигрывают не только у спинтронных устройств записи, основанных на передаче спинового момента, но и даже у считывающих головок на туннельном магнетосопротивлении.

Не меньшую роль в становлении стрейнтроники играли вызовы фундаментального характера. Так, симметричному запрету на 180-градусное переключение намагниченности и способам его обхода посвящено большое число работ, хотя с практической точки зрения этот вопрос не столь важен: схемы с 90-градусным переключением намагниченности также возможны. В то же время мало внимания уделяется очевидному изъяну стрейнтронных технологий – относительно большим временам переключения. Даже в теоретических расчётах, призванных иллюстрировать «быстрое 180-градусное переключение», времена релаксации намагниченности исчисляются несколькими наносекундами, в отсутствие явно сформулированных ограничений на быстродействие. Пока наиболее комфортными нишами для стрейнтроники остаются приложения, в которых не требуется сверхвысокого быстродействия: сенсоры магнитного поля, трансформаторы и автономные маломощные генераторы; интересные перспективы открываются также в области имплантологии, наномедицины и других медицинских приложений. Использование технологий создания микро- и наноэлектромеханических систем может дать дополнительный импульс развитию данной области низкочастотной электроники.

Возможный прорыв в область высоких и сверхвысоких частот переключения сулят технологии на стыке фотоники и стрейнтроники, которые можно обозначить терминами «оптострейнтроники» (light-mediated straintronics) или «фотострейнтроники», а также спинтроники. Фотоиндуцированная стрикция в сегнетоэлектрических материалах и мультиферроиках выводит скорость переключения стрейнтронных элементов в терагерцовый диапазон.

В интервале частот от 26 до 38 GHz в работе [69] выполнено экспериментальное исследование микроволнового гигантского магниторезистивного эффекта в отражении волн. Эксперименты выполнены на сверхрешетках системы (CoFe)/Cu, которые имеют гигантское магнетосопротивление. Установлена величина эффекта (до +3% в максимуме) и определена его зависимость от магнитного поля.

Открытие в манганитах эффекта КМС с параметром $MR > 1$ стало вызовом для существующей электронной теории вещества. Хотя за прошедшие 25 лет написаны тысячи статей, посвященных этой проблеме, последовательная микроскопическая теория свойств манганитов так и не создана и требует своего решения [71].

Специальным направлением развития полупроводниковой спинтроники, открывающим новые перспективы создания новых квантовых технологий, является когерентное управление одиночными спинами, прежде всего по центрам окраски в алмазе и карбиде кремния [71]. Переключение намагниченности отдельных ферромагнитных импульсами электрического поля перспективно для создания электронных устройств исключительно на основе металлических элементов, что даст преимущества с точки зрения минитюризации и улучшения качества теплоотвода.

В будущем необходимо решить многие технологические проблемы и при разработке мемристивных устройств. Так, в настоящий момент широкое практическое применение мемристоров сдерживается недостаточной стабильностью параметров РП, таких как напряжение переключения пленок функционального диэлектрика из состояния с высоким сопротивлением (СВС) в состояние с низким сопротивлением (СНС) – так называемый SET процесс – и

обратно (RESET процесс) VSET и VRESET соответственно, значения силы тока через мемристор в CBC и CHC IOFF и ION соответственно, а также деградацией мемристоров в процессе эксплуатации [72]. Разрушение и восстановление филаментов носят стохастический характер, поскольку типичные поперечные размеры филаментов составляют $\sim 1\text{--}10\text{ nm}$, а в переключениях участвует лишь ограниченное (малое) количество ионов кислорода (кислородных вакансий) вблизи оконечности филамента, ближайшей к интерфейсу с электродом. В настоящее время развивается ряд различных подходов к повышению стабильности параметров мемристоров: выбор оптимальных комбинаций материалов диэлектрика и электродов [73], использование многослойных диэлектриков [74], применение переключающих сигналов специальной формы [75], подход к решению проблемы повышения стабильности мемристоров, основанный на использовании эффекта конструктивной роли шума в нелинейных системах [76], изменением параметров мемристора под действием облучения ионами Xe^+ [54] и др.

Несмотря на значительный прогресс в области повышения долговечности мемристоров, достигнутый в последние годы (так, в экспериментальных образцах было достигнуто число переключений до 10^9 [74]), проблема долговременной нестабильности параметров мемристоров еще далека от окончательного решения.

Наконец, несомненный интерес с фундаментальной точки зрения представляют упругие калибровочные поля в неоднородно деформированном графене, позволяющие физически моделировать поведение электронов в сильных, в несколько сотен тесла, магнитных полях. Научная активность в этой области ещё только разворачивается, и она ждёт своих исследователей [1].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Стрейнтроника – новое направление микро- и наноэлектроники и науки о материалах / А. А. Бухараев [и др.] // Успехи физических наук. – 2018. – Т.188. – № 12. – С. 1288-1330.
2. Ramesh, R. Photoelectrochemical water splitting performance of flower like ZnO nanostructures synthesized by a novel chemical method / R.Ramesh // CMD26, The 26th Conf. of the Condensed Matter Division. – 2016. – P. 19/3A.
3. Atanasov, V. Helicoidal Graphene Nanoribbons: Chiraltronics / V. Atanasov, A. Saxena// Phys. Condens. Matter. – 2011. – V. 23. – 175301.
4. Пятаков, А. П. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики / А. П. Пятаков, А. К. Звездин //УФН. – 2012. – № 6. – С.593-620.
5. Магнитоэлектрический эффект в композиционных материалах / М. И. Бичурин [и др.]. – Великий Новгород: Изд-во НовГУ, 2005. – 226 с.
6. Magneto-optical investigation of Fe/CoO/Fe(001) trilayers / A. Brambilla [et al.] // Proc. SPIE. – 2014. – V. 9167. - 91670U.
7. Конюшая, Ю. П. Открытия и научно-техническая революция / Ю. П. Конюшая. – М.: Моск. рабочий, 1974. – 496 с.
8. Ландау, Л. Д. Электродинамика сплошных сред / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М.: Наука, 1982 г. – 621 с.
9. Григорьев, Е. С. Магнитоэлектрический эффект в слоистых композитах ферромагнетик – цирконат-титанат свинца: дис. ... канд. физ.-мат. наук (01.04.07 – физика конденсированного состояния) / Е. С. Григорьев; рук. работы Ю. Е. Калинин. – Воронеж, 2013. – 128 с.
10. Мицек, А. И. Термодинамическая теория сегнето-ферромагнетиков / А. И. Мицек, Г. А. Смоленский // ФТТ. – 1962. – Т.4. – Вып. 12. – С. 3581-3592.
11. Шавров, В. Г. О магнитоэлектрическом эффекте / В. Г. Шавров // ЖЭТФ. – 1965. – Т. 48 – Вып. 5. – С. 1419-1426.
12. Чупис, И. Е. Магнитоэлектрический эффект в пироэлектрике-антиферромагнетике BiFeO_3 / И. Е. Чупис // УФЖ. – 1978. – Т. 23. – Вып. 3. – С. 396-402.
13. Соболева, Т. К. Нелинейная динамика доменных границ в условиях фазового перехода типа Морина в ромбоэдрических сегнетомагнетиках / Т. К. Соболева, Е. П. Стефановский, А. Л. Сукстанский // ФТТ. – 1984. – Т. 26. – Вып. 9. – С. 2725-2728.
14. Гуревич, Л. Э. Нелинейный магнитоэлектрический эффект / Л. Э. Гуревич, Д. А. Филиппов // ФТТ. – 1987. – Т. 29. – Вып. 11. – С. 3446-3448.
15. Brown W. F. Jr. Upper bound on the magnetoelectric susceptibility/ W. F. Jr. Brown, R. M. Hornreich, S. Shtrikman// Phys. Rev. – 1968. – V. 168. – P. 574 – 588.
16. Van den Boomgard J. Piezoelectric – piezomagnetic composites with magnetoelectric effect / J. Van den Boomgard, A. M. J. G. van Run, J. van Suchtelen// Ferroelectrics. – 1976. – V. 14. – P. 727 – 732.
17. Magnetoelectric effect in composites of magnetostrictive and piezoelectric materials/ J. Ryu [et al.] // Journal of Electroceramics. – 2002. – V. 8. – P. 107 – 119.
18. Пятаков А. П. Нанокompозиты для магнитной электроники/ А. П. Пятаков // Бюллетень «МАГО». – 2007. – Т. 8. – № 1. – С. 1 – 3.
19. Controllable phase connectivity and magnetoelectric coupling behavior in CoFe_2O_4 – $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ nanostructured films/ J.-g. Wan [et al.] // Nanotechnology. – 2007. – V. 18. – P. 465708 – 465712.
20. Bichurin M. I. Theory of low-frequency magnetoelectric coupling in magnetostrictive – piezoelectric bilayers/ M. I. Bichurin, V. M. Petrov, G. Srinivasan// Phys. Rev. B. – 2003. – V. 68. – P. 054402 – 054414.

21. Филиппов, Д. А. Теория магнитоэлектрического эффекта в гетерогенных структурах на основе ферромагнетик – пьезоэлектрик / Д. А. Филиппов // ФТТ. – 2005. – Т. 47. – Вып. 6. – С. 1082-1084.
22. Пятаков, А. П. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики / А. П. Пятаков, А. К. Звездин // УФН. – 2012. – Т. 182. – № 6. – С. 593-620.
23. Петров, Р. В. Магнитоэлектрический эффект в магнитострикционно-пьезоэлектрических композитах в широком диапазоне частот: дис. ... д-ра физ.-мат. наук (01.04.07 – физика конденсированного состояния) / Р. В. Петров, научн. консультант М. И. Бичурин – Великий Новгород, 2015. – 202 с.
24. Линия передачи с конечными потерями в диэлектрике / З. З. Цветкович [и др.] // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 6. – С. 69.
25. Numerical solving of boundary surface potential integral equation and “sliding” problem / N.N. Cvetkovic [et. al.] // International Journal of Electromagnetics and Applications. – 2013. – V. 3. – No. 5. – P. 121-126.
26. A 100 MHz antenna based on magnetoelectric composite materials / A.S.Tatarenko [et al.] // Bull. American Phys. Soc. – APS March Meeting. – 2008. – abstract #R1 112.
27. Петров Р.В. Магнитоэлектрический магнитометр / Р.В. Петров, В.С. Леонтьев // Вестник НовГУ, сер. Технические науки. – 2014. – Т.1. – № 75. – С. 29-32.
28. Geometry-induced magnetoelectric effect enhancement and noise floor reduction in Metglas/piezofiber sensors / Yaojin Wang [et al.] // Applied Physics Letters. – 2012. – V. 101. – 092905.
29. Self-adaptive STDP-based learning of a spiking neuron with nanocomposite memristive weights / A.V. Emelyanov [et al.] // Nanotechnology. – 2020. – V. 31. – 045201.
30. Waser R. Resistive Switching: From Fundamentals of Nanoionic Redox Processes to Memristive Device Applications / R. Waser. - Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr, Weinheim, Germany, 2016. – 755 p.
31. Neuromorphic computing with multi-memristive synapses / I. Boybat [et al.] // Nat. Commun. – 2018. – V. 9. – 2514.
32. Коломиец, Б. Т. Свойства и структура тройных полупроводниковых систем / Б. Т. Коломиец, Н. А. Горюнова // ЖТФ. – 1955. – Т. 25. – № 6. – С. 984-994.
33. Ovshinsky S. R. Reversible Electrical Switching Phenomena in Disordered Structures / S. R. Ovshinsky // Phys. Rev. Lett. – 1968. – V. 21. – No. 20. – 1450.
34. Богословский, Н. А. Физика эффектов переключения и памяти в халькогенидных стеклообразных полупроводниках / Н. А. Богословский, К. Д. Цэндин // Физика и техника полупроводников. – 2012. – Т. 46. – Вып. 5. – С. 577-608.
35. The missing memristor found / D. Strykov [et. al.] // Nature. – 2008. – V. 53. – P. 80–83.
36. Chua L. O. Memristor-The Missing Circuit Element / L. O. Chua // Circuit Theory. IEEE Trans. –1971. – V. 18. – P. 507.
37. Игитян, А. С. Создание энергонезависимых мемристивных структур и исследование их электрофизических характеристик: дис. ... канд. физ.-мат. наук (01.04.10 – физика полупроводников) / А. С. Игитян; рук. работы Е. А. Кафадарян. – Ереван, 2018. – 136 с.
38. Waser R. Resistive Switching: From Fundamentals of Nanoionic Redox Processes to Memristive Device Applications / R. Waser. - Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr, Weinheim, Germany, 2016. – 755 p.
39. Насыров, К. А. Механизмы переноса электронов и дырок в диэлектрических пленках / К. А. Насыров, В. А. Гриценко // УФН. – 2013. – Т. 183. – № 10. – С. 1099-1114.
40. Френкель, Я. И. Механизмы переноса электронов и дырок в диэлектрических плёнках / Я. И. Френкель // ЖЭТФ. – 1938. – Т. 8. – С. 1292-1299.
41. Lenzlinger, M. Fowler-Nordheim Tunneling into Thermally Grown SiO₂ / M. Lenzlinger, E. H. Snow // J. Appl. Phys. – 1969. – V. 40. – 278.

42. Roberts, G. G. Thermally assisted tunnelling in dielectric films / G. G. Roberts, J. I. Polanco // *Phys. Status Solidi A*. – 1970. – V. 1. – P. 409-420.
43. Chopra, K. L. Avalanche-Induced Negative Resistance in Thin Oxide Films / K. L. Chopra // *J. Appl. Phys.* – 1965. – V. 36. – No. 1. – P. 184.
44. Dearnaley, G. A model for filament growth and switching in amorphous oxide films / G. Dearnaley, D. V. Morgan, A. M. Stoneham // *J. Non-Cryst. Sol.* – 1970. – V. 4. – P. 593-612.
45. The switching location of a bipolar memristor: chemical, thermal and structural mapping / J. P. Strachan [et al.] // *Nanotechnology*. – 2011. – V. 22 – 254015.
46. Yang J. Memristive devices for computing / J. Yang, D. Strukov, D. Stewart // *Nature Nanotechnology* – 2003. V. 8. – P. 13-24.
47. Memristive switching of single-component metallic nanowires / S. L. Johnson [et. al.] // *Nanotechnology*. – 2010. – V.21.– 125204.
48. Strukov, D. Thermophoresis/diffusion as a plausible mechanism for unipolar resistive switching in metal-oxide-metal memristors / D. Strukov, F. Alibart, R. Stanley Williams // *Appl. Phys. A*. – 2012. – V. 107. – P. 509–518.
49. Atomic switch: Atom/ion movement-controlled devices for beyond von-Neumann computers / T. Hasegawa [et. al.] // *Adv. Mater.* – 2012. – V. 24. – P. 252-267.
50. Перевалов, Т. В. Электронная структура вакансий кислорода в оксидах алюминия, гафния, тантала и титана: автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. наук (01.04.07 – физика конденсированного состояния) / Т. В. Перевалов; рук. работы В. А. Гриценко. – Новосибирск, 2015. – 22 с.
51. Silicon Oxide (SiO_x): A Promising Material for Resistance Switching? / Adnan Mehonic [et. al.] // *Adv. Mater.* – 2018. – 1801187 (1-21).
52. Мотт, Н. Электронные процессы в некристаллических веществах / Н. Мотт, Э. Девис. – М.: Мир, 1974. – 623 с.
53. Шкловский, Б. И. Неомическая прыжковая проводимость / Б. И. Шкловский // *Физика и техника полупроводников*. – 1976. – Т. 10. – № 8. – С. 1440.
54. Окулич, Е. В. Влияние кислородных вакансий на формирование и структуру филамента в мемристорах на основе диоксида кремния / Е. В. Окулич, В. И. Окулич, Д. И. Тельбаум // *Письма в ЖТФ*. – 2020. – Т. 46. – Вып. 1. – С. 24-27.
55. Conduction mechanism of leakage current due to the traps in ZrO₂ thin film, Semicond / Y. Seo [et. al.] // *Sci. Tech.* – 2009. – V. 24. – 115016.
56. Ламперт, М. Инжекционные токи в твердых телах / М. Ламперт, П. Марк. – М. Мир, 1973. – 416 с.
57. A functional hybrid memristor crossbar-array/CMOS system for data storage and neuromorphic applications / К-Н. Kim [et al.] // *Nano Lett.* – 2012. – V. 12. – P. 389–395.
58. Strukov, D. B. CMOL FPGA: a reconfigurable architecture for hybrid digital circuits with two-terminal nanodevices / D. B. Strukov, K. K. Likharev // *Nanotechnology*. – 2005. – V. 16. – P. 888-900.
59. Memristor-CMOS hybrid integrated circuits for reconfigurable logic / Q. F. Xia [et al.] // *Nano Lett.* – 2009. – V. 9. P. 3640–3645.
60. Use of a-Si:H memory devices for non-volatile weight storage in artificial neural networks / A. J. Holmes [et al.] // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1993. – V. 164–166. – Part 2. – P. 817–820.
61. Транспортные свойства магнитных наногранулированных композитов с диспергированными ионами в изолирующей матрице / В.В. Рыльков [и др.]. // *ЖЭТФ*. – 2020. – Т. 158. – Вып. 1(7). – Стр. 164–183.
62. Memristive Devices and Networks for Brain-Inspired Computing / T. Zhang [et al.] // *Phys. Status Solidi RRL*. – 2019. – V. 13. – No. 8. – P. 6-25.

63. Memristive Properties of Structures Based on $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ Nanocomposites / V.A. Levanov [et al.] // J. Commun Technol. Electron. – 2018. – V. 63. – No. 5. – P.491-496.
64. Silicon Oxide (SiOx): A Promising Material for Resistance Switching? / Adnan Mehonic [et. al.] // Adv. Mater. – 2018. – 1801187 (1-21).
65. Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах / С.А. Гриднев и др. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 352 с.
66. Золотухин, И. В. Магнитные наноструктуры: учеб. пособие / И. В. Золотухин, Ю. Е. Калинин. – Воронеж: Воронеж. гос. техн. ун-т, 2003. – 114 с.
67. Микроволновой гигантский магниторезистивный эффект в сверхрешетках $[\text{CoFe/Cu}]_n$ с рекордным магнитосопротивлением/ А. Б. Ринкевич [и др.] // Письма в ЖТФ. – 2019. – Т.45. – № 4. – С.42-44.
68. Золотухин, И. В. Новые направления физического материаловедения / И. В. Золотухин, Ю. Е. Калинин, О. В. Стогней. – Воронеж: ВГУ, 2000. – 360 с.
69. Гигантский магниторезистивный эффект в отражении микроволн от сверхрешеток $(\text{CoFe})/\text{Cu}$ / Е.А. Ринкевич [и др.] // Журнал технической физики. – 2021. – Т. 91. – Вып. 2. – С. 308-314.
70. Гудин, С. А. Описание колоссального магнитосопротивления $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ на основе спин-поляронного механизма проводимости в ферромагнитной области температур / С. А. Гудин, Н. И. Солин // ЖЭТФ. – 2020. – Т. 157. – Вып. 4. – С. 648–654.
71. Спинтроника полупроводниковых, металлических, диэлектрических и гибридных структур / П. Г. Баранов [и др.] // УФН. – 2019. – Т. 189. – № 8. – С. 849-880.
72. Резистивное переключение мемристоров на основе стабилизированного диоксида циркония сложными сигналами / Д. А. Филатов [и др.] // Физика твердого тела. – 2020. – Т. 62. – Вып. 4. – С. 556-561.
73. An overview of materials issues in resistive random access memory / J. Zhu [et al.] // J. Materiom. – 2015. – V. 1. – P. 285-295.
74. Impact of ultra-thin Al_2O_3 -y layers on TiO_2 -x ReRAM switching characteristics / M. Trapatseli [et al.] // J. Appl. Phys. – 2017. – V. 121. – 184505.
75. Dependence of the SET switching variability on the initial state in HfO_x -based ReRAM / C. La Torre [et al.] // Phys. Status Solidi A. – 2016. – V. 213. – P. 316-319.
76. Patterson, G.A. Recent advances on information transmission and storage assisted by noise / G.A. Patterson, P.I. Fierens, D.F. Grosz. // Appl. Phys. Lett. – 2013. – V. 103. – 74102.

Учебное издание

Ситников Александр Викторович
Калинин Юрий Егорович
Жилова Ольга Владимировна

НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ФИЗИКИ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

Учебное пособие

Редактор Е. А. Четвертухина

Подписано к изданию 19.07.2021.
Объем данных 6,9 Мб.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»
394026 Воронеж, Московский просп., 14