

На правах рукописи

Маничева

МАНИЧЕВА ИРИНА НИКОЛАЕВНА

**МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИ
ОСАЖДЕННЫХ СЛОИСТЫХ СТРУКТУРАХ
НИКЕЛЬ – АРСЕНИД ГАЛЛИЯ И НИКЕЛЬ - КВАРЦ**

Специальность: 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Великий Новгород – 2019

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования

«Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого»

Научный руководитель: д.ф.-м.н., профессор Филиппов
Дмитрий Александрович

Официальные оппоненты: д.ф.-м.н., профессор Солнышкин
Александр Валентинович, профессор кафедры
физики конденсированного состояния
Тверского государственного университета

к.ф.-м.н., Амиров
Абдулкарим Абдулнатинович,
старший научный сотрудник лаборатории
новых магнитных материалов Балтийского
федерального университета
имени Иммануила Канта

Ведущая организация: МИРЭА - Российский технологический
университет
г. Москва

Защита состоится 20 февраля 2020 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.168.11, созданного на базе НовГУ им. Ярослава Мудрого, 173003, Великий Новгород, Б. Санкт-Петербургская ул., д. 41

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте НовГУ им. Ярослава Мудрого <http://www.novsu.ru>

Автореферат разослан «____» _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.168.11

Коваленко Д.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Успехи, достигнутые в последнее время в создании новых композиционных материалов, привели к развитию нового направления электроники – стрейнтроники, основанного на методах деформационной инженерии и физических эффектах, обусловленных механическими деформациями в твёрдых телах [1]. Магнитоэлектрический (МЭ) эффект, предсказанный Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшицем более полувека назад, является одним из эффектов, лежащим в ее основе. Он относится к перекрестным и связывает между собой магнитные и электрические характеристики вещества. МЭ эффект проявляется в изменении электрической поляризации образца под действием внешнего магнитного поля (прямой эффект) или изменении намагниченности под действием внешнего электрического поля (обратный эффект). Это позволяет проектировать на его основе принципиально новые устройства, в которых управление магнитными свойствами вещества осуществляется электрическим полем, и, наоборот, электрические свойства вещества изменяются под действием магнитного поля. На основе МЭ эффекта возможно создание новых устройств твердотельной электроники, таких как высокочувствительные датчики магнитных полей, элементы магнитной памяти, переключаемые электрическим полем, электрически перестраиваемые катушки индуктивности, СВЧ аттенюаторы и фазовращатели [2]. Несмотря на большие перспективы устройств, применение МЭ монокристаллов в технике сколько-нибудь значительного успеха не имело. Это было обусловлено как малой величиной эффекта, так и тем, что в большинстве монокристаллов он проявляется при температурах значительно ниже комнатной. С созданием магнитоэлектрических композитов на основе магнитострикционно-пьезоэлектрических структур или, как говорят, композиционных мультиферроиков, произошел качественный скачок для создания приборов на основе МЭ эффекта. Механизмом возникновения МЭ эффекта в композитах является механическое взаимодействие магнитострикционной и пьезоэлектрической фаз. Переменное магнитное поле вызывает в магнитострикционной компоненте механические деформации, которые передаются через границу раздела в пьезоэлектрическую компоненту, что приводит к изменению поляризации и возникновению электрического напряжения. Композиционные магнитоэлектрические материалы можно разделить на группы: объемные композиты и слоистые структуры. Объемные

композиты представляют собой механически связанные смеси порошков магнитострикционной и пьезоэлектрической фаз. Слоистые композиты представляют собой структуры, состоящие из чередующихся слоев магнетика и пьезоэлектрика. Слоистые структуры обладают рядом преимуществ по сравнению с объемными композитами: легко поляризуются, имеют малые токи утечки, в качестве магнитострикционной фазы можно использовать металлы, обладающие большим коэффициентом магнитострикции. Одновременно они обладают целым рядом недостатков, обусловленных наличием границы раздела магнитострикционной и пьезоэлектрической фаз. Большинство слоистых МЭ структур получают методом склеивания, что приводит к уменьшению добротности структуры, ослаблению МЭ эффекта, нежелательно высокой температурной зависимости. Поэтому актуальной является задача создания слоистых МЭ структур без операции склеивания. Результаты исследования МЭ эффекта в структурах, где магнитострикционная фаза наносилась на пьезоэлектрическую подложку методом напыления, показали хорошую адгезию структуры, но небольшое значение величины эффекта. Максимум МЭ эффекта наблюдается при условии выполнения равенства $^pt\sqrt{^pY} = ^mt\sqrt{^mY}$, где pY , mY – модули Юнга пьезоэлектрической и магнитострикционной фаз, pt , mt – их толщины. Поскольку модули Юнга магнетика и пьезоэлектрика обычно отличаются не более чем в два раза, то максимум эффекта наблюдается при толщине магнетика соизмеримой с толщиной пьезоэлектрика. Методом напыления невозможно изготовить такие структуры, поэтому величина эффекта в таких структурах далека от максимально возможной. Использование метода электролитического осаждения магнитострикционного металла на пьезоэлектрическую подложку позволяет получить слои магнетика, толщина которых соизмерима с толщиной пьезоэлектрика. Однако вследствие несоответствия параметров решеток магнетика и пьезоэлектрика при больших толщинах магнитострикционного слоя возникают механические напряжения, приводящие к короблению структуры и ее разрушению. Таким образом, актуальной является задача создания композиционных мультиферроиков, полученных методом электролитического осаждения и обладающих хорошей механической прочностью.

Использование арсенида галлия (GaAs), вместо обычно применяемой пьезокерамики на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС), позволяет использовать для создания МЭ структур хорошо отработанную полупроводниковую технологию, и, возможно, позволит в перспективе

интегрировать создание МЭ структур и полупроводниковых микросхем, и исследование их магнитоэлектрических характеристик.

Кварц обладает высокой акустической добротностью, хорошей температурной стабильностью и является экологически чистым материалом.

Таким образом, многослойные МЭ структуры, полученные электролитическим осаждением никеля на подложку из арсенида галлия и кварца, являются перспективными материалами для создания устройств на основе МЭ эффекта, и исследование их физических свойств является **актуальной задачей**.

Целью данной работы являлось теоретическое и экспериментальное исследование магнитоэлектрических свойств многослойных магнитострикционно-пьезоэлектрических структур, полученных методом электролитическим осаждением никеля на подложки из арсенида галлия и кварца, в зависимости от геометрических параметров структуры и технологии изготовления, в низкочастотной области спектра и в области электромеханического резонанса.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **основные задачи**:

1. Разработать технологию изготовления методом электролитического осаждения многослойных МЭ структур, обладающих высокой механической прочностью и большой величиной МЭ эффекта.
2. Провести экспериментальные исследования структур, измерив, частотные и полевые характеристики МЭ эффекта в зависимости от соотношения между толщиной демпфирующего и магнитострикционного слоев и материала подложки.
3. Разработать методику расчета характеристик МЭ эффекта в слоистых магнитострикционно-пьезоэлектрических структурах, учитывая эффекты, возникающие вследствие наличия пассивного слоя.
4. Провести теоретические расчеты величины эффекта в зависимости от соотношения толщин магнетика и буферного слоев и сравнить их с данными, полученными в результате эксперимента.
5. Выявить соотношение между толщинами магнитострикционного и буферного слоев, при котором сэндвич структуры обладают одновременно высокой механической прочностью и величиной эффекта, сравнимой с клеевыми структурами.

6. Провести измерения полевой зависимости МЭ эффекта для выявления особенностей дельта-Е эффекта в электролитически осажденных слоях никеля.

В качестве **объектов исследования** использовались многослойные структуры, полученные методом электролитического осаждения никеля на подложку из арсенида галлия и кварца с применением олова в качестве буферного слоя.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Впервые разработана технология получения магнитоэлектрических композитов методом электролитического осаждения никеля на подложку из арсенида галлия с использованием промежуточного буферного слоя олова, позволяющего уменьшить механические напряжения между слоями и обеспечить хорошую адгезию.
2. Экспериментально установлено соотношение между толщиной магнитострикционного и буферного слоев, при котором структуры обладают одновременно высокой механической прочностью и величиной эффекта, сравнимой с аналогичными образцами, полученным методом склеивания.
3. Усовершенствован метод расчета характеристик МЭ эффекта в многослойных структурах, позволяющий описывать эффекты, возникающие на границе фаз с учетом наличия демпфирующего слоя, что способствует более точному описанию характеристики структуры.
4. Теоретически получено и экспериментально подтверждено зависимость величины эффекта от числа магнитострикционных и буферных слоев сэндвич структуры.
5. Экспериментально установлено, что добротность электролитически осажденных структур значительно превосходит добротность клеевых структур, в результате чего резонансное значение МЭ коэффициента по напряжению для электролитически осажденных структур превышает его значение для клеевых структур.
6. Экспериментально установлено, что электролитически осажденные слои никеля обладают отрицательным дельта-Е эффектом в диапазоне магнитных полей 0-120 кА/м.

Достоверность научных положений, результатов и выводов

В основы теоретических исследований положены основные методы и принципы физики конденсированного состояния. Данные измерений хорошо

согласуются с предсказаниями теории и результатами выполненных расчетов, а также подтверждаются результатами, независимо полученными другими зарубежными и российскими научными группами на аналогичных структурах. Результаты диссертационной работы опубликованы в рецензируемых журналах и прошли апробацию на международных научных конференциях.

Личный вклад автора.

Автором лично были изготовлены опытные образцы структур, полученные методом гальванического осаждения и методом склеивания. Постановка задач и анализ полученных результатов осуществлялся совместно с руководителем. Теоретические расчеты выполнены непосредственно автором работы под руководством научного руководителя. Непосредственное экспериментальное измерение МЭ характеристик на структурах проведено совместно с В.М. Лалетиным, Н.Н. Поддубной в Институте технической акустики Национальной академии наук Беларуси и лично автором в лаборатории «Датчики физических величин» Политехнического института НовГУ. Автор диссертационной работы непосредственно участвовал в подготовке материалов к публикации и лично представлял результаты исследований на конференциях.

Практическая значимость

Практическая значимость работы заключается в том, что разработанная технология позволяет изготовить слоистые структуры, обладающие одновременно хорошей механической прочностью и большим значением МЭ эффекта. Данная технология нашла отражение в патенте на изобретение № 2682504 от 19.03.2019 Способ изготовления магнитоэлектрических структур / Тихонов А.А., Филиппов Д.А., Маничева И.Н.; патентообладатель Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого.

Теоретическая модель, представленная в данной работе, учитывает вклад от эффектов, обусловленный наличием демпфирующего слоя на границе между магнитострикционной пленкой и пьезоэлектрической подложкой, что позволяет значительно уточнить расчеты, проводимые по теоретическим моделям, используемыми ранее. Полученные выражение для величины МЭ эффекта позволяют рассчитать характеристики структур, необходимые для разработки устройств на основе физических и геометрических параметров структур. Предложенная теоретическая модель расчета магнитоэлектрических

характеристик сэндвич структуры и методика расчета реализована в Программе для ЭВМ (Свид. о гос. регистрации № 2019613918 от 11.03.2019).

Научные положения, выносимые на защиту

1. Использование олова в качестве промежуточного слоя уменьшает механические напряжения, возникающие на границе раздела никель-арсенид галлия, что позволяет получать многослойные магнитоэлектрические структуры, обладающие одновременно высокой механической прочностью и большой величиной эффекта.
2. Величина МЭ коэффициента по напряжению в многослойной структуре никель - олово - арсенид галлия немонотонно увеличивается с ростом числа слоев. При малом числе слоев наблюдается линейная зависимость, а по мере увеличения числа слоев рост МЭ коэффициента замедляется и стремится к предельному значению.
3. Добротность электролитически осажденных структур значительно превосходит добротность структур, полученных методом склеивания, в результате чего резонансное значение МЭ коэффициента по напряжению для структур, полученных электролитическим методом, превосходит его значение для аналогичных структур, полученных методом склеивания.
4. Электролитически осажденные слои никеля обладают отрицательным дельта-Е эффектом в диапазоне магнитных полей 0-120 кА/м.

Апробация работы

Основные материалы, изложенные в диссертационной работе, были представлены на Международных и Всероссийских конференциях в виде докладов:

1. Филиппов Д.А., Тихонов А.А., Лалетин В.М., Фирсова Т.О., Маничева И.Н. Магнитоэлектрические сэндвич структуры, полученные гальваническим осаждением олова и никеля на подложку из арсенида галлия // Шестой междисциплинарный, международный симпозиум "Среды со структурным и магнитным упорядочением (Multiferroics-6)", 15-19 сентября 2017г. (п. Южный).
2. Galichyan T.A., Filippov D.A., Tikhonov A.A., Laletin V.M., Firsova T.O., Manicheva I.N. Magnetoelectric Effect in a Sandwich Structure of Gallium Arsenide- Nickel- Tin -Nickel // V International Conference "Topical Problems of Continuum Mechanics, Tsakxkadzor, Armenia, 02-07 October, 2017

3. Лалетин В.М., Мозжаров С.Е., Поддубная Н.Н., Филиппов Д.А., Маничева И.Н. Высокодобротные магнитоэлектрические структуры никель – кварц – никель // VIII Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела» (ФТТ-2018), Беларусь, Минск, 24-28 сентября 2018 г.
4. Результаты диссертационной работы докладывались на научных семинарах, проходящих в рамках «Дней науки» НовГУ в 2017 – 2019 гг. на кафедре промышленных технологий НовГУ.

Внедрение результатов

Результаты, полученные в диссертационной работе, являются частью исследований, выполненных по грантам РФФИ:

№ 16-52-00184 Бел_а «Моделирование и экспериментальное исследование резонансного магнитоэлектрического эффекта в высокодобротных композиционных мультиферроиках»

№ 18-52-00021 Бел_а «Магнитострикционные и магнитоэлектрические свойства слоистых мультиферроиков кварц - ферромагнетик»

Публикации

По теме диссертации опубликовано 12 научных работ, в том числе 7 – в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, и зарегистрированы 2 объекта интеллектуальной собственности (патент на изобретение и программа для ЭВМ).

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка используемых источников. Общий объем диссертации составляет 101 страницу машинописного текста, включающего 20 рисунков, 3 таблицы, 47 формул. Список цитированной литературы содержит 145 наименований.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность работы. Сформулированы цели и задачи исследования, описаны объекты исследования, отмечена новизна и практическая значимость, описаны основные положения, выносимые на защиту, приводятся сведения о публикациях и апробации результатов работы.

В первой главе приведены сведения об истории развития исследований в области МЭ эффекта, представлено их состояние на сегодняшний день и нерешенные проблемы. Дано определение МЭ коэффициента по напряжению и способ его измерения. Описан механизм возникновения МЭ эффекта в монокристаллах.

Второй параграф посвящен обзору развития исследований МЭ эффекта в композиционных материалах. Показаны проблемы, встречавшиеся на разных этапах создания композитов и пути их решения. Дано обоснование выбора материалов для создания многослойных МЭ структур. Показано, что поскольку МЭ эффект обусловлен механическим взаимодействием между магнитострикционной и пьезоэлектрической фазами, то для создания МЭ структур используют материалы с большой магнитострикцией (ферриты, металлы Ni, Co, сплавы FeCo, GaFe и т.д.) и большим значением пьезоэффекта (пьезокерамика ЦТС, монокристаллы титанат бария, PMN-PT, арсенид галлия, кварц). Выбор никеля в качестве материала для магнитострикционной фазы, с одной стороны, обусловлен большой величиной коэффициента магнитострикции при малых значениях напряженности поля подмагничивания. С другой стороны, использование никеля обусловлено его хорошей технологичностью при использовании метода электролитического осаждения. Выбор арсенида галлия и кварца в качестве пьезоэлектрических подложек обусловлен тем, что величина МЭ эффекта прямо пропорциональна величине пьезомодуля и обратно пропорциональна значению диэлектрической проницаемости пьезоэлектрика. Несмотря на то, что величина пьезомодуля у арсенида галлия (GaAs) и кварца меньше, чем у цирконата-титаната свинца (ЦТС) ($\text{GaAs } d = -2,69 \text{ нКл/В}$, кварц $d = 2,3 \text{ нКл/В}$, ЦТС $d = 100 \text{ нКл/В}$), значение диэлектрической проницаемости GaAs и кварца также меньше, чем у ЦТС ($\text{GaAs } \epsilon = 12,9$; кварц $\epsilon = 4,5$, ЦТС $\epsilon = 1750$). Это приводит к тому, что отношение d/ϵ для арсенида галлия в 3,6, а для кварца в 9 раз больше, чем для ЦТС. Таким образом, использование арсенида галлия и кварца в качестве подложек для изготовления МЭ структур может показывать большие значения МЭ коэффициента, чем для структур на основе ЦТС. Кроме того, использование арсенида галлия и кварца является монокристаллами с более стабильными свойствами, чем пьезокерамика ЦТС, и их использование исключает операцию предварительной поляризации, что значительно упрощает процесс изготовления слоистых МЭ структур.

Третий параграф посвящен области применения МЭ эффекта в устройствах, работающих на его основе. Показано, что на основе МЭ эффекта возможно создание приборов, в которых управление магнитными свойствами вещества осуществляется посредством электрического поля.

Во второй главе описана технология изготовления сэндвич структур на основе арсенида галлия. Исходные образцы в форме параллелепипеда с размерами 11×5×0.4 мм вырезались из пластин арсенида галлия с ориентацией поверхности (100), длинная сторона которых совпадала с направлением <011> кристалла. В качестве анода использовался никель марки НПА1. Для получения многослойной структуры поочерёдно использовали электролитическое осаждение никеля в электролите №1 при катодной плотности тока 1А /дм² и температуре электролита 55 - 65°С, а затем электроосаждение олова в электролите №2 при комнатной температуре и катодной плотности тока 2 А/дм². Время осаждения составляло от 0,5 часа до 4 часов. В таблице 1 приведены составы электролитов, используемых для нанесения гальванических покрытий.

Таблица 1 Составы электролитов для создания структур

Компоненты электролита, г/л	Электролит №1 Никелирование (GaAs)	Электролит №2 Лужение (GaAs)	Электролит №3 Никелирование (кварц)
Никель сернокислый семиводный	250	-	300
Никель хлористый шестиводный	50	-	45
Борная кислота	25	-	30
Олово сернокислосое	-	60	-
Серная кислота	-	105	-
Препарат ОС – 20	-	4,5	-
Сахарин	-	-	0,3

При электролитическом осаждении, несмотря на использование буферного слоя, в структуре возникали напряжения, приводящие к разрушению структуры. Это было связано с тем, что для того, чтобы была максимальна

величина МЭ эффекта, толщина слоя олова должна быть минимальна. Но при недостаточной толщине слоя олова не происходило компенсации напряжений, в результате чего образец разрушался.

В результате проведения многочисленных опытов было установлено, что структуры, имеющие толщину слоя никеля ${}^m t_1 = 6 \text{ мкм}$ и толщину слоя олова ${}^l t_1 = 12 \text{ мкм}$, обладают одновременно хорошей механической прочностью и большой величиной МЭ эффекта. Для проведения исследований были изготовлены многослойные структуры, состоящие из 4, 6, 8, 10, 12, 14 и 16 слоев никеля. Образцы обладали гладкой, ровной поверхностью и после проведения измерений не имели механических повреждений структуры.

При исследовании МЭ эффекта в структурах на основе кварца использовались образцы в форме параллелепипеда с размерами $20 \times 4.5 \times 0.5$ мм, вырезанные из пластин кварца (Х-срез), длинная сторона которого совпадала с осью Y. Время осаждения составляло от 0,5 часа до 4 часов. В таблице 1 приведен состав электролита (электролит №3), используемого для нанесения гальванического никеля на подложку из кварца.

Методом электролитического осаждения были получены трехслойные структуры с толщиной слоя никелевого слоя 1, 3, 10 мкм с каждой стороны образца.

Для сравнения в качестве модели была изготовлена трехслойная структура никель – кварц – никель методом склеивания пластинок никеля толщиной 250 мкм каждая.

Третья глава посвящена теоретическому описанию МЭ эффекта в слоистых композитах. В качестве модели рассмотрена структура, представленная на рис. 1.

Поскольку структура симметричная относительно нейтральной оси пьезоэлектрика, то в такой структуре, в отличие от асимметричной, изгибные колебания возбуждаться не будут, поэтому можно ограничиться рассмотрением только планарных колебаний. Толщина образца много меньше его длины, поэтому в первом приближении можно считать, что смещения слоев одинаковы по толщине образца, а изменение происходит только вдоль длины. Таким образом, многослойную сэндвич структуру можно рассматривать как трехслойную структуру «никель – олово» - подложка – «никель – олово». Данная структура также симметрична относительно центра пьезоэлектрика, поэтому, данную структуру можно рассматривать как двухслойную структуру

магнетик – пьезоэлектрик с удвоенной толщиной магнетика. Таким образом, задача о многослойной структуре, представляющей собой сэндвич структуру, состоящую из чередующихся слоев олово – никель – олово ... , расположенных симметрично с обеих сторон на пьезоэлектрической подложке, сводится к задаче о структуре пьезоэлектрик – пассивный слой – магнетик с учетом только планарных колебаний. Схематичное изображение такой структуры представлено на рис. 2.

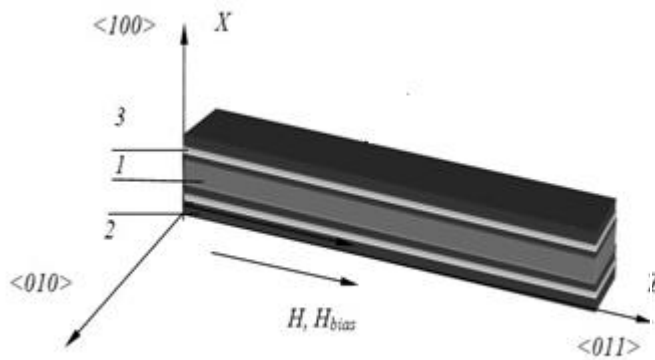


Рис.1. Схематичное изображение структуры. 1 – подложка из арсенида галлия, 2– слой никеля, 3 – слой олова

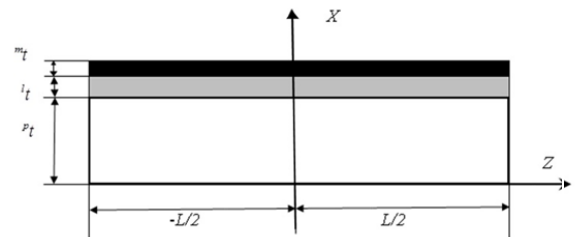


Рис. 2. Схематичное изображение модели многослойной структуры. Толщина магнетика ${}^mt = 2N{}^mt_1$, толщина буферного слоя ${}^lt_1 = 2(N + 1){}^lt_1$, N - число магнитострикционных слоев

Метод расчета МЭ коэффициента по напряжению основан на совместном решении системы уравнений эластодинамики и электростатики для магнетика, пьезоэлектрика и пассивного слоя. Уравнение движения для z- проекции вектора смещения среды в приближении равенства смещений слоев $u_z = {}^mu_z = {}^lu_z = {}^pu_z$ имеет вид:

$$\bar{\rho} \frac{\partial^2 u_z}{\partial t^2} = \frac{\partial \bar{T}_{zz}}{\partial z}, \quad (1)$$

где $\bar{\rho} = ({}^m\rho{}^mt + {}^p\rho{}^pt + {}^l\rho{}^lt) / ({}^mt + {}^pt + {}^lt)$ – среднее значение плотности образца, и $\bar{T}_{zz} = ({}^mT_{zz}{}^mt + {}^pT_{zz}{}^pt + {}^lT_{zz}{}^lt) / ({}^mt + {}^pt + {}^lt)$ – среднее значение тензора напряжений.

Уравнения для компоненты тензора деформаций пьезоэлектрика ${}^pS_{zz}$ буферного слоя lS_z и магнетика ${}^mS_{zz}$ (обобщенный закон Гука) а также x- проекции вектора электрической индукции pD_x в этом приближении имеют вид:

$${}^pS_{zz} = \frac{1}{{}^pY} {}^pT_{zz} + d_{x,zz} E_x, \quad (2)$$

$${}^lS_{zz} = \frac{1}{{}^lY} {}^lT_{zz}, \quad (3)$$

$${}^mS_{zz} = \frac{1}{{}^mY} {}^mT_{zz} + q_{z,zz} H_z \quad (4)$$

$${}^pD_x = \varepsilon_{xx} E_x + d_{x,zz} {}^pT_{zz}, \quad (5)$$

где ${}^pT_{zz}$, ${}^mT_{zz}$ и ${}^lT_{zz}$ – компоненты тензора напряжений пьезоэлектрика, магнетика и буферного слоя; pY , mY и lY их модули Юнга в системе координат с осью Z вдоль направления $\langle 011 \rangle$, $d_{x,zz}$ – пьезоэлектрический тензор в системе координат XYZ (рис.1), ε_{xx} – тензор диэлектрической проницаемости E_x – x компонента вектора напряженности электрического поля, $q_{z,zz}$ – пьезомагнитный коэффициент, H_z – напряженность магнитного поля.

Компоненты пьезоэлектрического тензора ${}^pd_{x,zz}$ в системе координат XYZ связаны с компонентами тензора ${}^pd_{\alpha,\beta}$ в кристаллографической системе координат соотношением:

$$d_{x,zz} = d_{14} \beta_{x1} \beta_{z2} \beta_{z3}, \quad (6)$$

где $\hat{\beta}$ – матрица косинусов.

Выражая из уравнений (2)-(4) компоненты тензора напряжений через компоненты тензора деформаций и подставляя полученные выражения в уравнения движения (1), получим дифференциальное уравнение для компоненты смещения среды u_z , решение которого представим в виде плоских волн, распространяющихся вдоль оси Z

$$u_z(z,t) = A \cos(\omega t - kz) + B \sin(\omega t - kz), \quad (7)$$

где A и B – постоянные интегрирования. Подстановка решения (7) в дифференциальное уравнение дает дисперсионное соотношение в виде

$$\omega = \sqrt{\frac{{}^mY {}^mt_1 2N + {}^lY {}^lt_1 2(N+1) + {}^pY {}^pt}{{}^m\rho {}^mt_1 2N + {}^l\rho {}^lt_1 2(N+1) + {}^p\rho {}^pt}} k. \quad (8)$$

Как и следовало ожидать, скорость распространения упругих волн в сэндвич структуре $V = \frac{d\omega}{dk}$ зависит как от параметров пьезоэлектрического и магнитострикционного слоев, так и от параметров буферного слоя. При малом числе слоев она стремится к скорости распространения упругих волн в пластинке из арсенида галлия, а при большом числе слоев она стремится к скорости распространения упругих волн в пластинке, состоящей из никеля и олова.

Для определения постоянных интегрирования A и B воспользуемся граничными условиями. Из условия механического равновесия на торцах образца, т.е. в точках $z = \pm L/2$ имеем место следующее равенство:

$${}^p t {}^p T_{zz}(\pm L/2) + {}^m t {}^m T_{zz}(\pm L/2) + {}^l t {}^l T_{zz}(\pm L/2) = 0 \quad (9)$$

Используя эти граничные условия, для постоянных интегрирования A и B получим следующие выражения:

$$A = 0, \quad B = \frac{{}^m Y {}^m t q_{x,zz} {}^m H_x + {}^p Y {}^p t d_{x,zz} E_x}{k \cos(\kappa)} \frac{1}{({}^m Y {}^m t + {}^l Y {}^l t + {}^p Y {}^p t)}, \quad (10)$$

где введен безразмерный параметр $\kappa = kL/2$.

Основной характеристикой МЭ эффекта является МЭ коэффициент по напряжению, который согласно определению, равен

$$\langle \alpha_E \rangle = \langle E \rangle / H, \quad (11)$$

где $\langle E \rangle = U / ({}^m t + {}^p t)$ – среднее значение напряженности электрического поля в образце, U – возникающая разность потенциалов между контактами.

Для его нахождения используем условие разомкнутой цепи, реализуемой на эксперименте, а именно:

$$I = \iint \frac{\partial D_x}{\partial t} dy dz = 0. \quad (12)$$

Подставляя выражение (5) в уравнение (12) с учетом решения (7) и проводя интегрирование, для МЭ коэффициента по напряжению получим следующее выражение:

$$\alpha_E = \frac{{}^p Y d_{x,zz} q_{x,zz}}{\varepsilon_{xx} \Delta} \frac{{}^m Y {}^m t_1 2N}{({}^m Y {}^m t_1 2N + {}^l Y {}^l t_1 2(N+1) + {}^p Y {}^p t)} \frac{\tan(\kappa)}{\kappa}, \quad (13)$$

где введено обозначение

$$\Delta = 1 - k_p^2 \frac{{}^pY {}^p t}{({}^mY {}^m t + {}^lY {}^l t + {}^pY {}^p t)} \frac{\tan(\kappa)}{\kappa}. \quad (14)$$

Здесь $k_p^2 = \frac{d_{x,zz}^2 {}^pY}{\varepsilon_{xx}}$ – квадрат коэффициента электромеханической связи.

Как следует из (13), когда параметр $\Delta = 0$, имеет место резонансное увеличение МЭ коэффициента по напряжению. Как следует из выражения (13) при резонансе, когда параметр $\Delta = 0$, значение МЭ коэффициента стремится к бесконечности. Реально значение МЭ коэффициента всегда ограничено вследствие потерь, связанных с диссипацией энергии в структуре. Эти потери можно учесть с помощью коэффициента затухания ξ . Наиболее просто коэффициент затухания ввести, если представить частоту в виде комплексного выражения $\omega = \omega' + i\xi$, где ω' – действительная часть, а ξ – мнимая часть, определяющая потери. В этом случае коэффициент затухания связан с добротностью соотношением

$$\xi = \frac{\pi f_{res}}{Q}. \quad (15)$$

Теоретически рассчитать коэффициент затухания довольно сложно, поскольку надо учитывать потери энергии не только в самой структуре, но также и в контактах. Однако его можно определить из экспериментальных данных с помощью добротности, которая определяется из ширины резонансной линии. Поскольку квадрат коэффициента электромеханической связи $k_p^2 \ll 1$, то резонансное увеличение эффекта происходит при значении параметра $\kappa \approx \pi/2$. Это соответствует условию, когда на длине образца укладывается половина длины волны. Используя дисперсионное соотношение (8) для резонансной частоты получим выражение:

$$f_{res} = \frac{1}{2L} \sqrt{\frac{{}^mY {}^m t + {}^lY {}^l t + {}^pY {}^p t}{{}^m\rho {}^m t + {}^l\rho {}^l t + {}^p\rho {}^p t}}. \quad (16)$$

Как следует из выражения (16), резонансная частота определяется длиной образца и зависит от модуля Юнга и толщины каждого из слоев. Для многослойной структуры олово – никель – ... – олово – арсенид галлия – олово – ... никель – олово, состоящей из N слоев магнетика толщина магнитострикционного слоя ${}^m t = 2N {}^m t_1$, толщина слоя олова ${}^l t = 2(N+1) {}^l t_1$. На рис. 3 представлена зависимость резонансной частоты от числа слоев

магнитострикционного слоя для структуры длиной $L = 11$ мм, рассчитанная по формуле (16) и измеренная экспериментально.

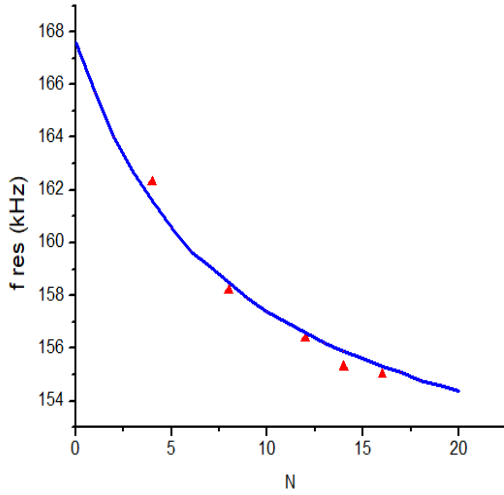


Рис. 3 Зависимость резонансной частоты от числа слоев магнитострикционного слоя для структуры длиной $L = 11$ мм, толщина слоя никеля ${}^m t = 6$ мкм, толщина слоя олова ${}^l t = 12$ мкм. Сплошная линия – теория, символ – эксперимент

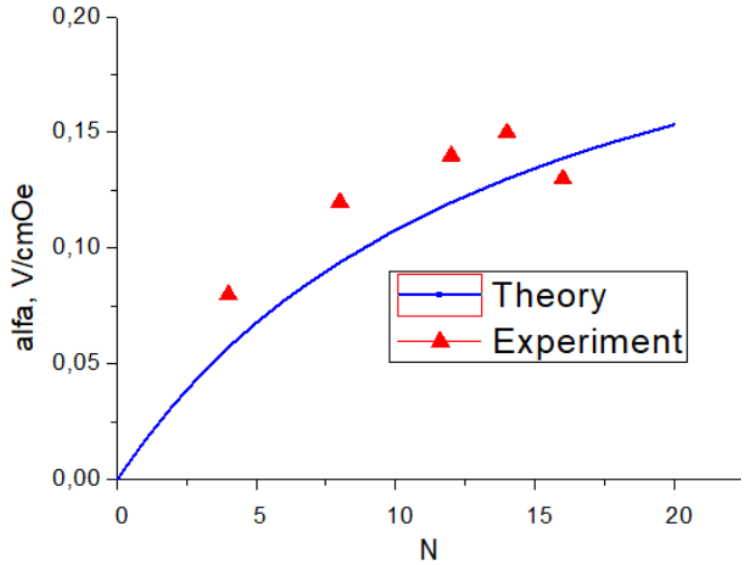


Рис. 4 Зависимость низкочастотного МЭ коэффициента по напряжению для многослойной структуры в зависимости от числа слоев. Сплошная линия – теория, символ $\blacktriangle$ – эксперимент

В области низких частот, когда безразмерный параметр $\kappa \ll 1$, разлагая тригонометрическую функцию в ряд и используя тот факт, что параметр $k_p^2 \ll 1$ выражение (13) для МЭ коэффициента можно представить в виде:

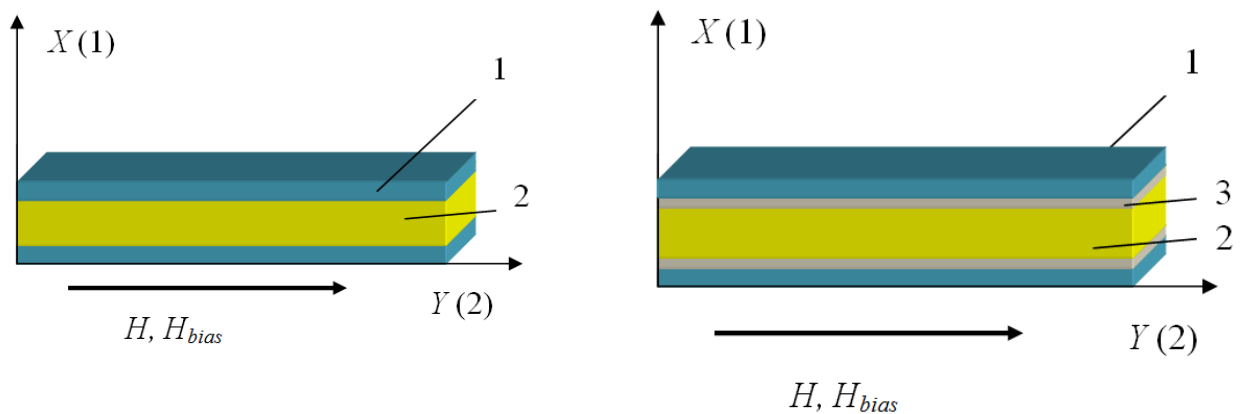
$$\alpha_E^{Low} = \frac{{}^p Y {}^p d_{x,ZZ} {}^m q_{z,ZZ}}{{}^p \varepsilon_{xx}} \frac{{}^m Y 2N {}^m t_1}{({}^m Y 2N {}^m t_1 + {}^l Y 2(N+1) {}^l t_1 + {}^p Y {}^p t)}. \quad (17)$$

Из выражения (17) следует, что при малом числе слоев, когда выполняется условие ${}^m Y 2N {}^m t_1 + {}^l Y 2(N+1) {}^l t_1 \ll {}^p Y {}^p t$, значение МЭ коэффициента линейно возрастает с увеличением числа слоев. По мере увеличения числа слоев рост МЭ коэффициента замедляется и стремится к предельному значению, определяемому выражением:

$$\left(\alpha_E^{Low} \right)_{N \rightarrow \infty} = \frac{{}^p Y {}^p d_{x,ZZ} {}^m q_{z,ZZ}}{{}^p \varepsilon_{xx}} \frac{1}{(1 + {}^l Y {}^l t_1 / {}^m Y {}^m t_1)} \quad (18)$$

На рис. 4 представлена зависимость величины МЭ коэффициента по напряжению для многослойной структуры олово – никель – ... – олово – арсенид галлия – олово – ... никель – олово в зависимости от толщины пьезоэлектрической подложки при различном количестве слоев магнетика. Несмотря на то, что олово, несмотря на то, что является пассивным слоем, большого влияния на величину эффекта не оказывает. Это связано с тем, что в выражение для МЭ коэффициента оно входит в виде слагаемого в сумме для эффективной жесткости структуры, а именно ${}^mY2N^m t_1 + {}^lY2(N+1)^l t_1 + {}^pY^p t$. Поскольку модуль Юнга олова $Y_l = 35 \text{ ГПа}$, а модуль Юнга никеля $Y_{Ni} = 205 \text{ ГПа}$, т.е. почти в шесть раз больше, то слой олова вносит весьма незначительный вклад в суммарную жесткость системы. В связи с этим, несмотря на то, что он является пассивным слоем, при толщине слоя соизмеримым со слоем никеля, он не вносит значительного ослабления величины эффекта, повышая при этом механическую прочность структуры.

При теоретическом описании МЭ эффекта в трехслойных структурах никель – кварц – никель использовался тот же подход, что и при описании МЭ эффекта в структуре никель – арсенид – галлия – никель. В основу описания МЭ эффекта был положен метод, основанный на совместном решении системы уравнений эластодинамики и электростатики отдельно для магнитострикционной и пьезоэлектрической фаз с учетом условий на границе раздела. Принципиальным отличием являлось различная симметрия структуры монокристаллов арсенида галлия и кварца, в результате чего отличными от нуля являются разные компоненты пьезоэлектрического тензора. Так для арсенида галлия отличными от нуля компонентами пьезоэлектрического тензора являются $d_{14} = d_{25} = d_{36} = 2,69 \text{ нКл/Н}$, в то время как для кристалла кварца отличными от нуля компонентами являются $d_{11} = -d_{12} = 2,31 \text{ нКл/Н}$ и $d_{14} = 0,9 \text{ нКл/Н}$. При исследовании МЭ эффекта наиболее предпочтительнее использовать пластины X – среза, длинная сторона которых направлена вдоль оси Y . Схематичное изображение структуры, используемой в качестве модели для расчетов представлено на рис. 5. Модель структуры, полученная методом электролитического осаждения, представлена на рис. 5а, а на рис. 5б представлена модель структуры, полученная методом склеивания. Данная структура использовалась для сравнения характеристик электролитически осажденной и клеевой структуры.



а) Электролитически осажденная структура

б) Клеевая структура

Рис. 5 Схематическое изображение структуры никель – кварц – никель. 1 – никель, 2 – кварц, 3 – клей

Основными уравнениями являются

$${}^pS_2 = \frac{1}{{}^pY} {}^pT_2 + d_{1,2} E_1, \quad (19)$$

$${}^lS_2 = \frac{1}{{}^lY} {}^lT_2, \quad (20)$$

$${}^mS_2 = \frac{1}{{}^mY} {}^mT_2 + q_{2,2} H_2 \quad (21)$$

$${}^pD_1 = \varepsilon_{11} E_1 + d_{1,2} {}^pT_2. \quad (22)$$

Здесь pT_2 , mT_2 и lT_2 – компоненты тензора напряжений пьезоэлектрика, магнетика и буферного слоя; pY , mY и lY их модули Юнга, $d_{1,2}$ – пьезоэлектрический тензор, ε_{11} – тензор диэлектрической проницаемости, E_1 – компонента вектора напряженности электрического поля, $q_{2,2}$ – пьезомагнитный коэффициент, H_2 – напряженность переменного магнитного поля. Используя процедуру вычислений, приведенную выше, для МЭ коэффициента по напряжению получим следующее выражение:

$$\alpha_E = \frac{{}^pY d_{1,2} q_{2,2}}{\varepsilon_{11} \Delta} \frac{{}^mY {}^m t}{{}^mY {}^m t + {}^lY {}^l t + {}^pY {}^p t} \frac{\tan(\kappa)}{\kappa}. \quad (23)$$

Для структуры, полученной методом электролитического осаждения, надо положить толщину клеевого слоя равной нулю, т.е. считать ${}^l t = 0$.

Четвертая глава посвящена экспериментальному исследованию МЭ эффекта в многослойных структурах. МЭ эффект исследовался путем измерения напряжения на образце при помещении его в постоянное

(подмагничивающее) и переменное магнитное поля. Вначале исследовалась зависимость низкочастотного МЭ сигнала. При напряженности переменного магнитного поля $H=1$ Ое измерялась зависимость МЭ коэффициента от напряженности подмагничивающего поля. Затем при напряженности поля подмагничивания, соответствующего максимуму эффекта, исследовалась частотная зависимость МЭ коэффициента в области электромеханического резонанса. Рассматривался поперечный МЭ эффект, когда постоянное и переменное магнитные поля направлены вдоль длинной стороны образца, перпендикулярно индуцированному электрическому полю.

На рис. 6 представлена рассчитанная теоретически и экспериментально измеренная типичная частотная зависимость МЭ коэффициента по напряжению для структуры, состоящей из $N=4$ слоев никеля толщиной ${}^m t_1 = 6$ мкм каждый и 5 слоев олова толщиной ${}^l t_1 = 12$ мкм на подложке из арсенида галлия толщиной ${}^p t = 400$ мкм и длиной $L = 11$ мм.

Как видно из рисунка, наблюдается хорошее согласование теории с экспериментом. В полном соответствии с теорией, на частоте 162 кГц, соответствующей условию электромеханического резонанса, наблюдается пиковое увеличение МЭ коэффициента по напряжению. Данная структура имеет величину МЭ эффекта в области электромеханического резонанса $\alpha_E = 6$ В/(см·Э), соизмеримую с величиной эффекта со структурами на основе цирконата-титаната свинца, изготовленными методом склеивания $\alpha_E = 5,8$ В/(см·Э), и обладает добротностью $Q \cong 1\ 000$, почти в 20 раз превосходящую добротность аналогичных клеевых структур, имеющих величину $Q = 54$.

На рис. 7 представлены частотные зависимости МЭ эффекта для структур на основе кварца. Как видно из рисунка, частотная зависимость МЭ эффекта имеет ярко выраженный резонанс. Структуры, изготовленные методом электролитического осаждения никеля на подложку из кварца, имеют высокую добротность $Q \approx 10\ 000$, которая значительно превосходит добротность структуры изготовленной методом склеивания $Q \approx 90$. Несмотря на то, что низкочастотное значение МЭ коэффициента по напряжению для электролитических структур меньше, чем для клеевых структур, благодаря высокой добротности их резонансные значения значительно превышают значения для структур, полученных методом склеивания. Это делает их перспективными для создания резонансных устройств на основе МЭ эффекта.

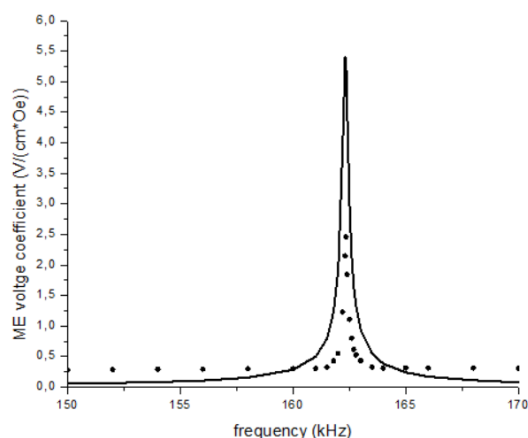


Рис.6 Частотная зависимость МЭ коэффициента по напряжению для структуры на подложке из арсенида галлия

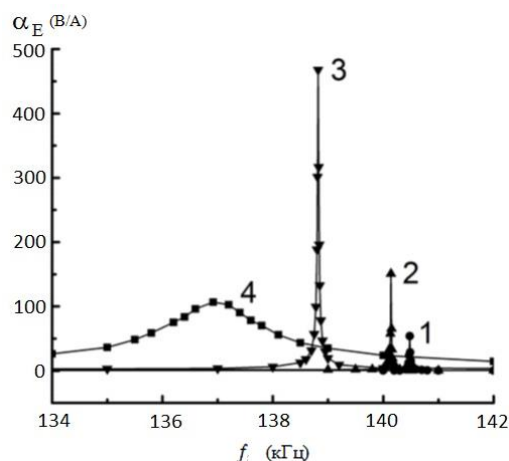


Рис.7 Частотные зависимости МЭ коэффициента для структур на основе кварца электролитическое осаждение никеля 1 - 1 мкм, 2 - 3 мкм, 3 - 10 мкм, 4 – метод склеивания, $^mt = 250$ мкм

Согласно теории, при малых толщинах магнитострикционного слоя значение МЭ коэффициента по напряжению пропорционально толщине магнетика, что и подтверждается экспериментально. При толщинах магнитострикционной фазы, сопоставимой с толщиной пьезоэлектрической подложки, наблюдается отклонение от линейной зависимости. С увеличением толщины слоя никеля значение резонансной частоты уменьшается, что также согласуется с экспериментальными данными. Большая величина добротности исследуемых структур объясняется тем, что магнитострикционный слой, полученный методом электролитического осаждения, имеет, с одной стороны, хорошую адгезию и, как следствие, хорошую механическую связь с кварцем. С другой стороны, толщина магнитострикционного слоя существенно меньше толщины кварца, в результате чего он вносит незначительные изменения в высокочастотные характеристики кварцевой подложки.

МЭ эффект, как способ, можно использовать при исследовании механических характеристик магнитострикционной структуры, в частности модуля Юнга. Значение резонансной частоты структуры пропорционально модулю Юнга магнетика. При помещении структуры в магнитное поле происходит изменение модуля Юнга магнетика, так называемый ΔE – эффект, в результате чего резонансная частота изменяется. Поскольку структуры имеют

высокую добротность, то изменение резонансной частоты определяется очень точно, вследствие чего этот метод обладает высокой чувствительностью относительно изменения модуля Юнга. Изменением модуля Юнга $\Delta^m Y$ может быть выражено через изменение резонансной частоты, Δf_{res} выражением

$$\frac{\Delta^m Y}{^m Y} = 2 \frac{\Delta f_{res}}{f_{res}} (1 + \gamma), \text{ где введено обозначение } \gamma = ^p Y \cdot ^p t / (^m Y \cdot 2^m t).$$

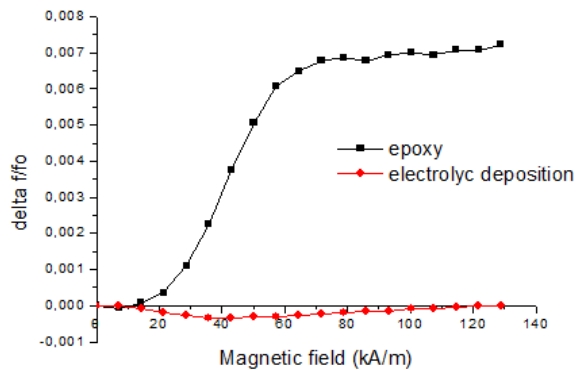


Рис. 9 – Относительное изменение резонансной частоты в магнитном поле

—■— методом склеивания, толщина слоя никеля 250 мкм,
—♦— электролитическое осаждение, толщина слоя никеля 10 мкм

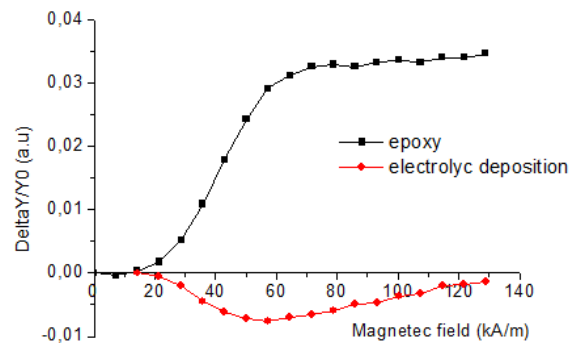


Рис. 10 – Относительное изменение модуля Юнга никеля в магнитном поле

—■— методом склеивания, толщина слоя никеля 250 мкм,
—♦— электролитическое осаждение, толщина слоя никеля 10 мкм

Как видно из рисунка, в тонких магнитострикционных слоях, полученных методом электролитического осаждения, в области магнитных полей от 0 до 120 кА/м наблюдается отрицательный ΔE -эффект. В тоже время для толстых пластин отрицательный ΔE -эффект наблюдается лишь в малой области магнитных полей от 0 до 7 кА/м, затем модуль Юнга возрастает и выходит на насыщение в магнитных полях свыше 40 кА/м. Можно предположить, что полученный результат объясняется структурой магнитной фазы.

Основные результаты работы

1. Получены многослойные МЭ композиты методом электролитического осаждения никеля на подложку из арсенида галлия и кварца. Достоинством образцов, полученных описанным методом, является отсутствие клеевого слоя, ухудшающего МЭ взаимодействие.
2. Использование олова в качестве промежуточного слоя уменьшает механические напряжения, возникающие вследствие несоответствия

фаз на границе никель-арсенид галлия, что позволяет получать качественные многослойные структуры с толщиной никелевого слоя порядка 100 микрон с высокими показателями добротности и адгезии.

3. Результаты теоретического и экспериментального исследований многослойной МЭ структуры никель - олово - арсенид галлия показали, что при малом числе слоев значение МЭ коэффициента по напряжению линейно возрастает. По мере увеличения числа слоев рост МЭ коэффициента замедляется и стремится к предельному значению.
4. Полученные многослойные МЭ композиты методом электролитического осаждения никеля на подложку из арсенида галлия и кварца обладают высокой добротностью, вследствие чего резонансное значение МЭ коэффициента по напряжению превосходит значение для аналогичных структур, полученных методом склеивания.
5. В трехслойных структурах, полученных методом электролитического осаждения никеля на кварцевую подложку, в области магнитных полей от 0 до 120 кА/м у них наблюдается отрицательный ΔE -эффект.

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ

1. Лалетин В.М., Филиппов Д.А., Мозжаров С.Е., Маничева И.Н. Высокодобротные магнитоэлектрические структуры никель – кварц – никель // Письма в ЖТФ. – 2018. – Т. 44. - №7. - С. 16-22.
2. Филиппов Д.А., Тихонов А.А., Лалетин В.М., Фирсова Т.О., Маничева И.Н. Магнитоэлектрический эффект в многослойных структурах арсенид галлия никель – олово – никель // Журнал технической физики. - 2018. - Т. 88. - № 2. - С. 198-200.
3. Филиппов Д.А., Маничева И.Н., Лалетин В.М., Фирсова Т.О., Галичян Т.А. Магнитоэлектрические характеристики структур, полученных методом гальванического осаждения никеля и олова на подложку из арсенида галлия // Прикладная физика. – 2018. - №3. - С. 58-63.
4. Galichyan T.A., Filippov D.A., Tikhonov A.A., Laletin V.M., Firsova T.O., Manicheva I.N. Magnetoelectric Effect in a Sandwich Structure of Gallium Arsenide – Nickel - Tin –Nickel // Journal of Physics: Conf. Series. – 2018. – V.991. – P.012023.
5. Filippov D.A., Manicheva I.N., Bordashev K.A., Laletin V.M., and Galichyan T.A. Technology of production and magnetoelectric characteristics of multilayer

structures nickel-tin on the gallium arsenide substrate // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, - 2018. – V.441. – P. 012017.

6. Лалетин В.М., Филиппов Д.А., Маничева И.Н., Srinivasan G. Особенности магнитоэлектрического эффекта в структурах пермендюр – кварц – пермендюр в области электромеханического резонанса // Письма в ЖТФ. – 2019. – Т.45. – Вып.9. – С.16-18.

7. Д.А. Филиппов, И.Н. Маничева, В.М. Лалетин Магнитоэлектрические многослойные структуры арсенид галлия - никель – олово – никель // Перспективные материалы .- 2019. - №8. - С.22-31.

Объекты интеллектуальной собственности

8. Патент на изобретение № 2682504 от 19.03.2019 Способ изготовления магнитоэлектрических структур / Тихонов А.А., Филиппов Д.А., Маничева И.Н.; патентообладатель Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого.

9. Расчет магнитоэлектрических характеристик сэндвич структуры олово – никель – олово – арсенид галлия – олово – никель – олово. Программа для ЭВМ (Свид. о гос. регистрации № 2019613918 от 11.03.2019).

Список цитируемой литературы

1. Бухараев А.А., Звездин А.К., Пятаков А.П., Фетисов Ю.К. Стрейнтроника – новое направление микро- и наноэлектроники и науки о материалах // УФН. – 2018. – Т. 188. - №12. – С. 1288 -1330.

2. Nan C.-W., Bichurin M.I., Dong S., Viehland D., Srinivasan G. Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions // J. Appl. Phys. 2008. - V. 103. - № 3. - P. 031101.