

**НОВГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени ЯРОСЛАВА МУДРОГО**

На правах рукописи



МАНИЧЕВА ИРИНА НИКОЛАЕВНА

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

Специальность: 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук,
профессор Филиппов
Дмитрий Александрович

Великий Новгород – 2019

Содержание

Введение	4
Глава 1 Магнитоэлектрический эффект и магнитострикционно – пьезоэлектрические композиты.....	17
1.1 Магнитоэлектрический эффект в монокристаллах.....	17
1.2 Магнитоэлектрический эффект в композиционных материалах.....	21
1.3 Применение магнитоэлектрического эффекта.....	30
1.4 Выводы.....	36
Глава 2 Технология изготовления слоистых МЭ структур методом электролитического осаждения.....	39
2.1 Технология изготовления сэндвич структур на основе арсенида галлия.....	39
2.2 Технология изготовления сэндвич структур на основе кварца.....	49
2.3 Выводы.....	52
Глава 3 Теория магнитоэлектрического эффекта в сэндвич структурах.....	54
3.1 Теоретическое описание МЭ эффекта в слоистых композитах.....	54
3.2 Теория магнитоэлектрического эффекта в многослойной	

структуре арсенид галлия - никель – олово–никель.....	57
3.3 Теория магнитоэлектрического эффекта в слоистой	
структуре никель – кварц - никель.....	67
3.4 Выводы.....	71
Глава 4 Экспериментальные исследования магнитоэлектрического	
эффекта в сэндвич структурах.....	73
4.1 Магнитоэлектрический эффект в сэндвич структуре	
никель – олово – арсенид галлия.....	73
4.2 Магнитоэлектрический эффект в сэндвич структуре	
никель – кварц– никель.....	77
4.3 Выводы.....	83
Заключение.....	85
Список использованных источников.....	87

Введение

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 [2], 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 создавать 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 принципиально новых устройств твердотельной электроники, таких как высокочувствительные датчики магнитных полей, элементы магнитной памяти, переключаемые электрическим полем, электрически перестраиваемые катушки индуктивности, СВЧ аттенюаторы и фазовращатели. 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. Это связано с тем, что величина МЭ эффекта в магнитострикционно-пьезоэлектрических структурах на несколько порядков

превышает величину в монокристаллах, и он наблюдается при комнатных температурах.

По технологии изготовления композиционные материалы можно разделить на объемные (bulk) композиты и слоистые (layered) структуры. Объемные композиционные материалы, созданные по керамической технологии, представляют собой спеченную смесь порошков магнитострикционной и пьезоэлектрической фаз. Они просты в изготовлении, обладают хорошими механическими свойствами, но имеют большие токи утечки, что приводит к тому, что они плохо поляризуются и имеют большие потери. Слоистые МЭ структуры, состоящие из чередующихся слоев магнетика и пьезоэлектрика, обладают рядом преимуществ по сравнению с объемными композитами: легко поляризуются, обладают меньшими потерями, связанными стоками утечки. В качестве магнитострикционной фазы можно использовать металлы и их сплавы, имеющие большой коэффициент магнитострикции. В качестве пьезоэлектрической подсистемы применяют материалы с большим значением пьезомодуля. Однако существенным недостатком слоистых композитов является плохая механическая прочность структур, что приводит к расслоению по границам фаз и низкой добротности. В связи с этим, актуальным становится вопрос получения структур с хорошей механической связью между магнитострикционной и пьезоэлектрической фазами.

С развитием технологии изготовления композиционных мультиферроиков и миниатюризацией устройств, происходит постепенный переход от объемных композитов к пленочным структурам и, в перспективе, к наноструктурам [3]. Для изготовления слоистых композитов часто используют следующие методы: склеивания, напыления и электролиза. Большинство слоистых структур получено клеевым способом, с помощью которого можно создавать композиты с толщиной слоев от нескольких десятков микрон до нескольких миллиметров. Однако использование клея ухудшает параметры структуры, приводит к нежелательно высокой температурной зависимости, ослаблению эффекта, ухудшению добротности структуры. Слоистые композиты, изготовленные методом

напыления, имеют небольшое значение величины эффекта. Это существенно ограничивает практическое использование таких структур. Максимум МЭ эффекта наблюдается при толщине магнетика, соизмеримой с толщиной пьезоэлектрика. Методом напыления изготовить такие структуры, в которых толщина напыленного слоя была соизмерима с толщиной подложки, в принципе невозможно. Это существенно ограничивает возможности применения метода напыления для изготовления МЭ структур. Использование технологии электролитического осаждения магнитострикционного металла на пьезоэлектрическую подложку позволяет получить слои магнетика, толщина которых соизмерима с толщиной пьезоэлектрика и может составлять от нескольких единиц до нескольких десятков микрон. Кроме того, использование арсенида галлия и кварца, которые являются пьезоэлектрическими монокристаллами, исключает операцию предварительной поляризации, необходимую при использовании пьезоэлектрической керамики, что позволяет значительно упростить процесс изготовления слоистых МЭ структур. 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.

При получении толстых слоев никеля методом электролиза наблюдается ухудшение адгезии между слоями. Для ее улучшения при изготовлении следует использовать предварительное напыление подслоев на подложку из арсенида галлия с последующим электролитическим осаждением никеля. Однако вследствие несоответствия параметров решеток никеля и арсенида галлия при больших толщинах слоев возникают механические напряжения, приводящие к короблению структуры и ее разрушению. Использование трехслойной структуры никель – арсенид галлия – никель позволяет избежать коробления структуры, однако не снимает механические напряжения на границе раздела, в результате чего структура получается предварительно напряженной, что изменяет свойства

как магнитострикционного, так и пьезоэлектрического слоев. Кроме того, в области электромеханического резонанса амплитуда колебаний резко возрастает, что приводит к дополнительному росту механических напряжений, в результате чего происходит механическое разрушение образца. Вследствие этого актуальной является разработка технологии изготовления структур, обладающих одновременно как хорошими механическими свойствами, так и большой величиной МЭ взаимодействия.

Наряду с арсенидом галлия, кварц является также перспективным материалом для создания МЭ структур. В отличие от пьезокерамики на основе ЦТС и арсенида галлия, он является экологически чистым материалом, что значительно расширяет области применения приборов на его основе. Кроме того, использование кварца, обладающего высокой акустической добротностью, в качестве пьезоэлектрика в композиционных МЭ структурах позволяет получить достаточную высокую эффективность МЭ взаимодействия. Добротность структур, полученных на основе кварца, на несколько порядков превышает добротность структур на основе пьезокерамики. Все это позволяет считать слоистые композиционные структуры, полученные методом электролитического осаждения никеля на подложки из арсенида галлия и кварца, перспективными материалами для создания устройств на основе МЭ эффекта. Несмотря на большое количество исследований МЭ эффекта в структурах на основе пьезокерамики ЦТС, исследование МЭ эффекта в композиционных мультиферроиках на основе арсенида галлия и кварца весьма незначительно. 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 диссертационной работы являлось теоретическое и экспериментальное исследование магнитоэлектрических свойств многослойных магнитострикционно-пьезоэлектрических структур, полученных методом

электролитического осаждения никеля на подложки из арсенида галлия и кварца в низкочастотной области спектра и в области электромеханического резонанса

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

- Разработать технологию изготовления МЭ структур, обладающих одновременно хорошей механической прочностью и большой величиной МЭ эффекта.
- Провести экспериментальные исследования структур, измерив, частотные и полевые характеристики МЭ эффекта в зависимости от соотношения между толщиной демпфирующего и магнитострикционного слоев и материала подложки.
- Разработать методику расчета характеристик МЭ эффекта в слоистых магнитострикционно-пьезоэлектрических структурах, учитывая эффекты, возникающие вследствие наличия пассивного слоя.
- Провести теоретические расчеты величины эффекта в зависимости от соотношения толщин магнетика и буферного слоев и сравнить их с данными, полученными в результате эксперимента.
- Выявить соотношение между толщинами магнитострикционного и буферного слоев, при котором сэндвич структуры обладают одновременно хорошей механической прочностью и величиной эффекта, сравнимой с клеевыми структурами.
- Провести измерения полевой зависимости МЭ эффекта для выявления особенностей дельта-Е эффекта в электролитически осажденных слоях никеля.

Объекты исследования

В качестве объектов исследования использовались слоистые структуры, полученные методом электролитического осаждения никеля на подложку из арсенида галлия и кварца.

Методологическая и теоретическая основа исследования

При проведении исследований были использованы методы физики конденсированного состояния и механики деформируемого тела. При теоретическом исследовании использовался метод, основанный на совместном решении уравнений эластодинамики и электростатики для магнитострикционного, демпфирующего и пьезоэлектрического слоев. При экспериментальном исследовании использовался метод, основанный на регистрации электрического сигнала, возникающего на образце, при помещении его в переменное магнитное поле и подмагничивающее поле. Проводились исследования зависимости низкочастотного МЭ сигнала от поля подмагничивания или, так называемая полевая зависимость МЭ коэффициента по напряжению. В низкочастотной области спектра на фиксированной частоте

$f = 1$ кГц и при постоянном значении напряженности переменного магнитного поля $H = 1$ Э измерялась зависимость МЭ коэффициента по напряжению от величины поля подмагничивания. Частотная зависимость МЭ коэффициента по напряжению в области электромеханического резонанса исследовалась при напряженности поля подмагничивания соответствующего максимальному значению эффекта.

Информационная база исследования

В числе информационных источников диссертации использованы:
а) научные источники в виде данных и сведений из книг, статей, научных докладов и отчетов, материалов научных конференций, семинаров;

б) результаты собственных расчетов и проведенных экспериментов.

Технологическая база исследования

При изготовлении многослойных структур применялась технология электролитического нанесения слоев – совокупность технологических операций, используемых для осаждения покрытия из электролита, содержащего ионы необходимого вещества. Основными видами технологических операций являлись: обезжиривание, химическая обработка, электролитическое осаждение, механическая обработка.

Научная новизна работы заключается в следующем:

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.

Экспериментально установлено соотношение между толщиной магнитострикционного и буферного слоев, при котором структуры обладают одновременно хорошей механической прочностью и величиной эффекта, сравнимой с аналогичными образцами, полученным методом склеивания.

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.

Теоретически получено и экспериментально подтверждено зависимость величины эффекта от числа магнитострикционных и буферных слоев сэндвич структуры.

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.

Экспериментально установлено, что электролитически осажденные слои никеля обладают отрицательным дельта-Е эффектом в диапазоне магнитных полей 0-120 кА/м.

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).

Личный вклад автора

Автором лично были изготовлены исследуемые образцы многослойных магнитострикционно-пьезоэлектрических структур, полученные методом электролитического осаждения. Постановка задач и анализ полученных теоретических и экспериментальных результатов осуществлялись совместно с научным руководителем. Экспериментальное измерение характеристик МЭ эффекта проведено совместно с В.М. Лалетиным в Институте технической акустики Национальной академии наук Беларуси, а также лично автором в лаборатории «Датчики физических величин» Политехнического института НовГУ. Автор диссертационной работы непосредственно участвовал в обсуждении полученных данных, подготовке графических материалов, написании статей по результатам исследования и представлял полученные результаты на конференциях.

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 хорошей механической прочностью и большой величиной МЭ 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:

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 // Материалы Шестого междисциплинарного, международного симпозиума "Среды со структурным и магнитным упорядочением (Multiferroics-6)", 15-19 сентября 2017г. (п. Южный).

Galichyan T.A., Filippov D.A., Tikhonov A.A., Laletin V.M., Firsova T.O., Manicheva I.N. Magnetoelectric Effect in a Sandvich Structure of Gallium Arsenide- Nickel- Tin -Nickel // V International Conference "Topical Problems of Continuum Mecanics, Tsakxkadzor, Armenia, 02-07 October, 2017, pp.168-169.

Лалетин В.М., Мозжаров С.Е., Поддубная Н.Н., Филиппов Д.А., Маничева И.Н. Высокодобротные магнитоэлектрические структуры никель

– кварц – никель // Сборник докладов VIII Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела» (ФТТ-2018), Беларусь, Минск, 24-28 сентября 2018г., Том 1, С. 112-114.

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 частями НИР грантов РФФИ

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

№ 18-52-00021 Бел_а «Магнитострикционные и магнитоэлектрические свойства слоистых мультиферроиков кварц - ферромагнетик», 2017 г.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 12 научных работ, в том числе 7 – 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. Филиппов Д.А., Маничева И.Н., Лалетин В.М. 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).

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.

Диссертационная работа выполнена в Новгородском государственном университете имени Ярослава Мудрого.

Глава 1 Магнитоэлектрический эффект и магнитострикционно – пьезоэлектрические композиты

1.1 Магнитоэлектрический эффект в монокристаллах

Магнитоэлектрический эффект (МЭ) заключается в изменении поляризации вещества при помещении его в магнитное поле или изменении намагниченности вещества при помещении его в электрическое поле. Впервые возможность одновременного присутствия в одном кристалле, и магнитного, и пьезоэлектрического упорядочения была предсказана Пьером Кюри [4].

В 1957 году Л.Д. Ландау и Е.М.Лифшиц предсказали возможность существования МЭ эффекта в монокристаллах и сформулировали необходимые условия для его возникновения [2]. Они показали, что если монокристаллы обладают сочетанием определенных элементов симметрии, то в них возможны такие эффекты, как пьезомагнетизм и магнитоэлектрический эффект. В частности, они показали, что если кристаллы обладают одновременно операцией пространственной I и временной R инверсией, то в них возможно существование линейного МЭ эффекта.

Годом позже И.Е. Дзялошинский, показал возможность существования линейного МЭ эффекта в кристалле антиферромагнитного оксида хрома Cr_2O_3 [5]. Впоследствии Д.Н. Астров, проведя многочисленные эксперименты, показал, что в кристалле оксида хрома Cr_2O_3 , помещенного в электрическое поле действительно возникает намагниченность [6]. Таким образом, авторами научного открытия №123 «Магнитоэлектрический эффект», занесенного в Государственный реестр открытий СССР [7] стали Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, И.Е. Дзялошинский и Д.Н. Астров. Согласно современной терминологии, Астров изучал обратный МЭ эффект, т.е. изменение намагниченности образца при помещении его в электрическое поле. Одновременно с ним, Folen V.J., Rado G.T. и Stalder E.W. [8] обнаружили изменение поляризации образца под действием

магнитного поля или, согласно принятой сейчас терминологии, прямой МЭ эффект.

Для прямого и обратного МЭ эффекта имеют место следующие соотношения:

$$P_i = \chi_{ij}^E E_j + \chi_{ij}^{EM} H_j, \quad (1.1)$$

$$M_i = \chi_{ij}^{ME} E_j + \chi_{ij}^M H_j, \quad (1.2)$$

где P_i – электрическая поляризация, M_i – намагниченность, E_j и H_j – напряженности электрического и магнитного полей, χ_{ij}^E , χ_{ij}^M , χ_{ij}^{EM} и χ_{ij}^{ME} – электрическая, магнитная и МЭ восприимчивости соответственно. Для тензоров МЭ восприимчивостей имеют место соотношения симметрии [9]

$$\chi_{ij}^{ME} = \chi_{ji}^{EM}. \quad (1.3)$$

Кроме МЭ восприимчивости χ_{ij}^{EM} для характеристики прямого МЭ эффекта используют МЭ коэффициент по напряжению α_E . Его определяют таким образом: на практике измеряют напряжение, возникающее на МЭ структуре при наложении на нее переменного магнитного поля, и определяют среднюю напряженность электрического поля

$$\langle E \rangle = U / d, \quad (1.4)$$

где U – электрическое напряжение, возникающее между обкладками, d – расстояние между обкладками, которое, как правило, равно толщине образца.

Магнитоэлектрический коэффициент по напряжению определяют как отношение средней напряженности электрического поля $\langle E \rangle$ к среднему значению напряженности переменного магнитного поля $\langle H \rangle$, т.е.

$$\alpha_E = \langle E \rangle / \langle H \rangle, \quad (1.5)$$

Единицей измерения МЭ коэффициента по напряжению в СИ является $[\alpha_E] = B/A$, но на практике более удобной единицей измерения является внесистемная единица $[\alpha_E] = B/\text{см} \cdot \text{Э}$. Эти единицы измерения связывает соотношение $1B/A = 0,8B/\text{см} \cdot \text{Э}$.

МЭ коэффициент по напряжению связан с МЭ восприимчивостью соотношением:

$$\alpha_E = -\chi^{ME} / \varepsilon, \quad (1.6)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость.

Для характеристики инверсного или обратного МЭ эффекта используют коэффициент инверсного МЭ преобразования α_B , который определяют как отношение средней индукции магнитного поля, возникающей в образце при подачи на его обкладки напряжения, создающего электрическое поле, средняя напряженность которого равна $\langle E \rangle$, т.е.

$$\alpha_B = \langle B \rangle / \langle E \rangle, \quad (1.7)$$

Единицей измерения коэффициента инверсного МЭ преобразования является величина $[\alpha_B] = \text{Тл}/(\text{В/м})$.

В результате экспериментальных исследований было обнаружено большое число магнитоупорядоченных материалов [9-14], в которых наблюдается МЭ эффект. Наличие МЭ эффекта в монокристаллах тесно связано с их симметрией [15]. На основе теоретико-группового подхода показано, что кристалл должен обладать необходимыми элементами симметрии, чтобы в нем наблюдался МЭ эффект, в то же время как одновременно с этим существование МЭ эффекта в монокристаллах запрещает существование в них других эффектов, например, таких как пьезомагнетизм.

Впервые микроскопический механизм возникновения МЭ эффекта в антиферромагнетиках описал Rado [16], показав, что электронные оболочки ионов деформируются при воздействии электрического поля, что вызывает изменение магнитного момента магнитоактивного иона, в результате спин – орбитального взаимодействия. На основе, полученных исследований механизма МЭ эффекта Rado выдвинул микроскопическую теорию МЭ эффекта в антиферромагнетиках. Теоретическая оценка величины МЭ восприимчивости и ее температурной зависимости показывала совпадение со значениями, полученными экспериментально. Дальнейшее развитие микроскопической теории МЭ эффекта в магнитоупорядоченных кристаллах продолжилось в работах [17-23].

В настоящее время изучено достаточно большое количество монокристаллических МЭ материалов. Однако, несмотря на большой объем исследований, сколько-нибудь значительного применения для создания устройств на основе МЭ эффекта они не нашли. Это объясняется с одной стороны, как малой величиной эффекта в монокристаллах, так и тем, что для большинства материалов этот эффект наблюдается при температурах, значительно ниже комнатной. В последнее время был открыт монокристаллический материал – феррит висмута, который проявляет МЭ свойства при комнатной температуре. Он является весьма перспективным материалом для применения в оптическом и ИК – диапазонах для создания суперлинз в плазмонике [24].

Причиной малой величины МЭ эффекта в монокристаллах является микроскопический механизм возникновения МЭ эффекта, который заключается в совместном действии спин-орбитального взаимодействия и взаимодействия электрона с нечетной частью потенциала внутрикристаллического поля и внешнего электрического поля. Поскольку спин-орбитальное взаимодействие является релятивистским, это и приводит к малости МЭ эффекта в монокристаллах.

Получить большую величину МЭ эффекта при комнатных температурах позволяют композиционные структуры, состоящие из механически связанных друг с другом магнитострикционной и пьезоэлектрической фаз.

1.2 Магнитоэлектрический эффект в композиционных материалах

Композиционные МЭ материалы состоят из механически связанных между собой магнитострикционной и пьезоэлектрической фаз. Механизмом возникновения МЭ эффекта в них служит механическое взаимодействие магнитострикционной и пьезоэлектрической подсистем. Величина МЭ эффекта в таких структурах значительно превышает величину, получаемую в монокристаллах. МЭ эффект в композиционных материалах относится к классу, так называемых, «product properties», или вторичных эффектов. Автором концепции МЭ свойств композиционных материалов, состоящих из магнитострикционной и пьезоэлектрической фаз, был Van Suchtelen [25,26], которая была основана на упругом взаимодействии двух фаз, обладающих различными свойствами. Под действием магнитного поля в магнитострикционной фазе возникают механические деформации. Эти деформации, передаваясь через границу раздела в пьезоэлектрическую фазу, приводят к изменению поляризации пьезоэлектрика и, как следствие, возникновению электрического напряжения между обкладками. Существует и обратный эффект, когда внешнее электрическое поле вызывает деформацию в пьезоэлектрике, приводящую к возникновению механических напряжений в магнетике, и вследствие магнитострикции, происходит изменение намагниченности образца. Вследствие того, что МЭ эффект в композиционных магнитострикционно - пьезоэлектрических структурах непосредственно связан с распространением механических колебаний, то на его частотной зависимости наблюдается пиковое увеличение МЭ коэффициента, обусловленное электромеханическим резонансом [27]. Первые образцы МЭ композиционных материалов методом направленной кристаллизации

эвтектической композиции Fe-Co-Ti-Ba-O были созданы в 1974 году [28,29]. Результаты показали возможность получения чередующихся слоев пьезоэлектрического перовскита и магнитной шпинели, используя направленную кристаллизацию. Значение МЭ коэффициента по напряжению для лучших образцов превысили его значение в монокристалле оксида хрома Cr₂O₃. Эти исследования дали толчок к разработке новых композиционных материалов. В настоящее время известно довольно большое число композиционных материалов, обладающих большим значением величины МЭ эффекта, который наблюдается при комнатной температуре [1,3,12-14,30-33].

МЭ композиционные материалы можно разделить на следующие группы: объемные композиты и слоистые структуры. Как объемные, так и слоистые композиты обладают своими преимуществами и недостатками. Объемные композиты, полученные спеканием смесей порошков магнитострикционной и пьезоэлектрической фаз, просты в изготовлении и обладают хорошими механическими свойствами [34-38]. Однако в объемных композиционных материалах возможен контакт между зернами феррита, которые обладают, как правило, меньшим сопротивлением в отличие от пьезоэлектрика. Вследствие этого происходит увеличение электропроводности композита, ухудшение поляризации, становится возможным наличие больших по сравнению со слоистыми структурами токов утечки. Контролировать химический состав и точную структуру объемных композитов не представляется возможным, что приводит к различным значениям величины МЭ эффекта от образца к образцу. Создание слоистых композитов позволило получать слоистые структуры в независимых друг от друга технологических процессах, а также использовать дополнительные изолирующие слои.

Слоистые МЭ структуры, состоящие из чередующихся слоев магнетика и пьезоэлектрика, обладают рядом преимуществ по сравнению с объемными композитами: легко поляризуются, обладают меньшими потерями, связанными с токами утечки. Метод создания магнитоэлектрических многослойных

керамических структур [39, 40] позволил получить структуры с хорошими показателями МЭ отклика и техническими параметрами, необходимыми для их эффективного использования. Причем слои в композитах могут иметь как параллельное [39-43], так и последовательное [44] расположение. Слоистые МЭ композиты могут быть изготовлены в виде пластинок [40-44], дисков и колец с радиальной поляризацией или цилиндров [45-47]. При выборе материалов для изготовления структур в качестве магнитоотрицательной фазы можно использовать металлы со значительным коэффициентом магнитоотрицательности [48,49], такие как: никель, кобальт, сплавы пермендюр, галфенол, метглас, терфенол, аморфные и редкоземельные сплавы. В качестве пьезоэлектрической фазы применяются материалы с большим пьезоэлектрическим модулем и одновременно большой диэлектрической проницаемостью: керамика цирконата-титаната свинца, либо кристаллы (титанат бария, кварц, арсенид галлия, ланганат, ниобат лития, нитрид алюминия и т.д.) Важным преимуществом этих материалов по сравнению с однофазными является вариативность свойств и состава композита [50-57]. Поиск новых магнитоотрицательных и пьезоэлектрических материалов, применяемых при изготовлении композитов, обладающих лучшими свойствами и характеристиками, например большей акустической добротностью, температурными и частотными диапазонами, позволяют получать повышение эффективности магнитоэлектрического взаимодействия в композитных структурах.

Существенным недостатком слоистых структур является плохая механическая прочность, расслоение образцов по границам фаз, низкая добротность, поэтому актуальной задачей является изготовление структур с хорошим механическим сцеплением между фазами. Большинство слоистых МЭ структур получены методом склеивания. Применение клея для соединения фаз делает процесс нетехнологичным, приводит к нежелательно высокой температурной зависимости, ослаблению эффекта, ухудшению добротности. Это существенно ограничивает практическое применение таких структур. Слоистые

композитные структуры, изготовленные методом напыления [58], имеют хорошую адгезию, но показывают небольшое значение эффекта. Как было показано теоретически и подтверждено экспериментально в ряде работ [59-61], максимальное значение МЭ эффекта достигается при условии выполнения равенства $^pt\sqrt{^pY} = ^mt\sqrt{^mY}$, где $^pY, ^mY$ – модули Юнга пьезоэлектрической и магнитострикционной фаз, $^pt, ^mt$ – их толщины. Модули Юнга магнитострикционной и пьезоэлектрической фаз обычно отличаются не более чем в два раза, поэтому максимальное значение эффекта наблюдается при толщине магнетика, соизмеримой с толщиной пьезоэлектрика. Метод напыления не позволяет выполнять такие структуры. В процессе напыления толщина наносимого слоя магнетика составляет порядка несколько микрон, при этом толщина пьезоэлектрика сотни микрон. Такое соотношение толщин магнитострикционной и пьезоэлектрической подсистем далеко от оптимального, поэтому величина эффекта в таких структурах значительно ниже, чем в структурах, полученных методом склеивания фаз. Технология электролитического осаждения магнетика на пьезоэлектрическую подложку позволяет получить слои толщиной 10–50 мкм, что соизмеримо с толщиной пьезоэлектрической фазы. Метод электролитического осаждения металлов получил развитие во второй половине 20-го века, как один из лучших способов повышения качества поверхности изделия [62]. В качестве технологического процесса для изготовления МЭ композитов он был применен Pan D. в 2007 году [63,64]. Максимальное резонансное значение МЭ коэффициента по напряжению было достигнуто в трехслойных структурах Ni–PZT–Ni равное 30 В/смЭ при значении поля подмагничивания 8кЭ. Использование никеля в качестве магнитострикционной фазы МЭ структур Ni – PZT с толщиной слоя магнетика от 5 мкм до 57 мкм детально описано Чашиным [65]. В условиях резонанса для изгибных колебаниях максимальная величина эффекта составила порядка 1В/смЭ, что позволило авторам сделать вывод о возможности создания на таких структурах датчиков магнитных полей с чувствительностью порядка

10μОе. Максимальная толщина слоя никеля, полученная в данных работах, при малых плотностях тока составляла ~ 100 мкм. Однако при осаждении слоев толщиной более 100 мкм ухудшается адгезия на границе фаз магнетика и пьезоэлектрика. Никель начинает отслаиваться от поверхности PZT(ЦТС) и вспучиваться из-за возникновения внутренних напряжений и несоответствия термических коэффициентов расширения материалов.

Метод изготовления МЭ структур был усовершенствован путем нанесения подслоя перед осаждением никеля. Как показали результаты исследований, использование подложек из арсенида галлия, с предварительно напыленными на них подслоями из золота и германия, а затем никеля, позволило получить структуры с хорошей адгезией [66]. Максимальное значение МЭ коэффициента по напряжению при резонансе составило величину порядка 5 В/смЭ. Однако данные структуры имели плохую механическую прочность и небольшие внешние воздействия приводили к тому, что происходило механическое разрушение структуры. Это связано с тем, что вследствие рассогласования параметров решеток наблюдается возникновение механических напряжений на границе раздела никель – арсенид галлия. Арсенид галлия имеет постоянную решетки равную 0,565 нм с расстоянием между ближайшими соседними атомами 0.245 нм. Никель обладает кубической гранецентрированной решеткой с параметром 0,3524нм, которая рассогласована по кристаллическим параметрам с арсенидом галлия. Пленка никеля обладает свойствами, близкими к своим объемным аналогам и имеет клиновидно-столбчатую структуру, неоднородную в продольном и поперечных направлениях. Для таких структур свойственна неоднородная релаксация упругих напряжений. Сложный характер кристаллической текстуры приводит к тому, что на границе раздела возникают механические напряжения, которые приводят к механическому разрушению структур.

Механизмом возникновения МЭ эффекта в магнитострикционно-пьезоэлектрических композитах является механическое взаимодействие между

магнитострикционной и пьезоэлектрической фазами, поэтому величина МЭ коэффициента по напряжению прямо пропорциональна «произведению магнитострикции на пьезоэлектричество», поэтому для создания МЭ композитов используют материалы с большим коэффициентом магнитострикции и большим пьезомодулем. Наибольшее распространение в качестве пьезоэлектрика для создания МЭ структур получила пьезокерамика на основе цирконата-титаната свинца $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ (ЦТС или PZT), модифицированная различными добавками. Она обладает гигантским значением пьезомодулей $d_{31} = -175$ пКл/Н и $d_{33} = 300$ пКл/Н. Использование пьезокерамики позволило создать структуры, обладающие гигантским значением МЭ коэффициента в области электромеханического резонанса. Так в работах [67-68] сообщалось о достижении величины МЭ коэффициента по напряжению в области электромеханического резонанса порядка 10^2 В/смЭ. Однако пьезокерамика ЦТС, несмотря на ее широкое применение для создания композиционных мультиферроиков, является только одним из целого ряда материалов, в которых возможно получение величины МЭ связи, достаточной для практического применения. Как показывают теоретические расчеты [59-61] величина МЭ коэффициента пропорциональна не просто пьезомодулю, а отношению пьезомодуля к диэлектрической проницаемости, т.е.

$$\alpha_E = q \cdot d / \varepsilon, \quad (1.8)$$

где $q = \frac{\partial \lambda}{\partial H} \Big|_{H=H_{bias}}$ - пьезомагнитострикционный коэффициент, d - пьезомодуль,

ε - диэлектрическая проницаемость. Обладая большим значением пьезомодуля, пьезокерамика одновременно обладает и большим значением диэлектрической проницаемости, в результате чего отношение d/ε для пьезокерамики может быть не лучше, чем для других пьезоэлектриков, в частности, например, для арсенида галлия и кварца. В таблице 1 представлены основные пьезоэлектрические характеристики данных материалов.

Таблица 1 Основные свойства пьезоэлектрических материалов

Материал	ЦТС 850	ЦТС 19	Арсенид галлия	Кварц
Плотность 10^3 кг/м³	7,5	7,5	5,32	2,65
Модуль Юнга ГПа	63	62	85	97.2/76.5
Коэффициент Пуассона	0,37	0,37	0,31	0,26
Диэлектрическая проницаемость ϵ	1750	1750	12,9	4.5
Пьезомодуль d, пКл/Н	-175	-175	-2.69	2.3
Отношение d/ ϵ, пКл/Н	0.1	0.1	0.2	0.5

Как следует из таб. 1, структуры на основе арсенида галлия и кварца в качестве пьезоэлектрика, должны показывать величину МЭ взаимодействия не хуже, чем структуры на основе ЦТС. МЭ эффект в структурах на основе ЦТС исследован довольно подробно, в то же время в структурах на основе арсенида галлия он исследован крайне недостаточно. Помимо уже упомянутых выше работ [58,66] МЭ эффект в структурах на основе арсенида галлия до проведения исследований, изложенных в данной работе, изучался в работах [69-72]. В работе [69] изучался МЭ отклик структуре метгласс – арсенид галлия – метгласс, полученной методом склеивания. В качестве пьезоэлектрика использовались пластины арсенид галлия плоскости (100) толщиной 0.34 мм, которые с помощью

клея соединялись с пластинками метгласа (AMAG 492, Мстатор, Россия) толщиной 30 мкм. Максимальное значение МЭ эффекта наблюдалось при ориентации магнитного поля вдоль направления $\langle 011 \rangle$ при величине поля подмагничивания 3.8 кА/м. Максимальное значение МЭ коэффициента по напряжению составило 120 В/смЭ при добротности $Q=10^3$, что сопоставимо со значениями, полученными на лучших образцах на основе ЦТС. Столь большое значение МЭ коэффициента, полученное в данной работе, можно объяснить большим значением магнитострикционного коэффициента метгласа, используемого в данной работе.

В работах [70-72] исследовались трехслойные структуры, полученные методом электролитического осаждения никеля на подложку из арсенида галлия, при этом толщина слоя никеля не превышала 20 мкм. Максимальное значение линейного МЭ коэффициента по напряжению, полученное в данных работах, составило величину 5 В/смЭ при величине поля подмагничивания $H_{bias}=40Э$. Основное внимание в данных работах уделялось области малых полей подмагничивания, где величина нелинейного (квадратичного) эффекта соизмерима, а порой и больше, чем линейного. Нелинейный эффект интересен тем, что резонансное увеличение МЭ коэффициента по напряжению происходит на частоте в два раза меньшей частоты основного резонанса. Нелинейный МЭ эффект и приборы на его основе интенсивно изучаются научной группой под руководством Фетисова Ю.К. (МИРЭА – Российский технологический университет). Основные результаты исследований, полученные этой группой, представлены в работах [73-79].

Структуры, полученные на основе цирконата-титаната свинца и арсенида галлия, обладают существенным недостатком, связанным с тем, что они содержат экологически небезопасные элементы – свинец и мышьяк. Это ограничивает как области применения приборов на основе этих структур, так и предъявляет особые требования к технологии их изготовления. В отличие от них, кварц является экологически чистым материалом. Кроме того, как следует из таб. 1, отношение

d/ε для кварца превышает отношение для ЦТС и арсенида галлия, вследствие чего следует ожидать хорошей МЭ связи для структур на его основе. Кварц обладает высокой термической, механической и химической стойкостью, широкой спектральной областью прозрачности, низкой удельной электрической проводимостью и т.д. [80]. Свойства монокристаллического кварца стабильны во времени, при температурных и климатических изменениях, а так же высокой повторяемостью свойств от образца к образцу. Акустические потери кварца очень малы. В зависимости от формы и ориентации кристаллической заготовки, можно получить различные режимы механических вибраций, что позволяет точно контролировать частотно-температурные характеристики в узких пределах. Применение кварца в качестве пьезоэлектрического слоя позволяет получать достаточно высокую величину МЭ эффекта в планарных композиционных структурах. Тем не менее, исследование МЭ характеристик к началу проведения данной работы было проведено крайне недостаточно. В работе [81] исследовалась трехслойная структура, в которой в качестве пьезоэлектрика использовался кварц. Структуры были изготовлены при помощи эпоксидного клея. В качестве магнитострикционного слоя использовался пермендюр. Максимальное значение МЭ коэффициента по напряжению в области электромеханического резонанса было равно $\alpha_{E,\max} = 200$ В/смЭ, что превышает типичное значение МЭ коэффициента для структур на основе ЦТС. Добротность структуры, согласно экспериментальным данным, была равна $Q = 60$. Столь низкое значение добротности для структуры объясняется тем, что при ее изготовлении использовался промежуточный слой – эпоксидный клей, который значительно ухудшает механические характеристики структуры. В работе [82] исследовался МЭ эффект в двухслойной структуре метглас – кварц. Кварцевая пластинка имела размеры $15 \times 10 \times 0.2$ мм, толщина ленты аморфного ферромагнетика фирмы «Metglas» была равна 40 мкм. Слои были механически соединены с помощью клея "Loktite 499". На частотной зависимости МЭ коэффициента по напряжению были видны два резонансных максимума на частоте $f_1 = 6.3$ кГц с амплитудой

$u_1=0.28$ В и на частоте $f_2=15.2$ кГц с амплитудой $u_1=0.15$ В. Резонансное значение МЭ коэффициента по напряжению составило $\alpha_1=2$ В/смЭ и $\alpha_2=0.85$ В/смЭ соответственно. Столь низкое значение МЭ коэффициента по напряжению по сравнению со значениями, полученными в работе [81], объясняется малой толщиной магнитострикционного слоя и, по всей видимости, низким качеством клеевого соединения.

1.3 Применение МЭ эффекта

МЭ эффект представляет не только научный, но и практический интерес, поскольку позволяет создавать на его основе принципиально новые приборы твердотельной электроники, в которых управление магнитными параметрами вещества осуществляется не только магнитным, но также и электрическим полем. Переход от магнитного на электрическое управление значительно упрощает конструкцию прибора, заменяя громоздкие катушки индуктивности на обкладки конденсатора. Это позволяет миниатюризировать устройства и, в перспективе, перейти к интеграции с полупроводниковыми микросхемами. Среди устройств, в основе работы которых лежит явление МЭ эффекта можно выделить следующие основные виды:

- датчики магнитных полей с чувствительностью, превосходящей чувствительность датчиков Холла, имеющие менее выраженную температурную чувствительность, что позволяет применять их в широком диапазоне температур без дополнительной градуировки [83-90];
- датчики тока [91,92];
- трансформаторы, имеющие, в отличие от классических трансформаторов, только одну обмотку [93-96];
- индуктивности, перестройка которых осуществляется как электрическим, так и магнитным полем [97,98];

- гираторы – новый элемент электроники, позволяющий напрямую осуществлять преобразование ток – напряжение и наоборот [99-102];
- устройства сбора энергии [103-105];
- магнитоэлектрические ячейки памяти, обладающие низким энергопотреблением [106-108];
- устройства обработки СВЧ сигналов – аттенюаторы, фазовращатели, фильтры и т.д. [109-116].

Наиболее перспективным направлением применения структур никель – арсенид галлия и никель – кварц является, по всей видимости, создание датчиков магнитного поля, управляемых катушек индуктивности, гираторов и устройств сбора энергии.

Датчики магнитного поля на основе МЭ эффекта можно разделить на две категории – это датчики переменного магнитного поля и датчики постоянного магнитного поля.

В основу работу датчиков переменного магнитного поля на основе прямого МЭ эффекта положен прямой МЭ эффект, а именно, в области магнитных полей, вдали от насыщения амплитуда переменного электрического напряжения, индуцированного на обкладках образца магнитострикционно-пьезоэлектрической структуры пропорциональна величине переменного магнитного поля. Достоинством МЭ датчиков по сравнению с датчиками Холла является то, что МЭ датчики не требуют дополнительного питания и напрямую осуществляют преобразование магнитного поля в электрический сигнал. К недостаткам датчиков переменного магнитного поля на основе МЭ эффекта следует отнести тот факт, что для их работы необходимо создавать поле подмагничивания. Однако этот недостаток можно обойти, если для их создания использовать эффект «самосмещения» (self-bias) [117].

В основу работы датчиков постоянного магнитного поля положен тот факт, что в области слабых магнитных полей полевая зависимость МЭ эффекта, т.е.

зависимость величины электрического напряжения от поля подмагничивания при фиксированном значении переменного магнитного поля, является линейной функцией от поля подмагничивания.

Весьма интересным является использовать для создания датчиков магнитного поля нелинейную зависимость МЭ эффекта. Эта зависимость приводит к тому, что при подаче на МЭ структуру переменного магнитного поля с частотой ω происходит генерация электрического напряжения не только на данной частоте ω , но также и на кратных частотах 2ω , 3ω и т.д. Это приводит к тому, что в результате наложения сигналов на временной зависимости возникает разность амплитуд между соседними максимумами. Величина разности этих амплитуд пропорциональна величине приложенного магнитного поля. Этот принцип работы положен в основу работы дифференциального датчика магнитного поля [118].

Если на структуру поместить в переменные магнитные поля с разными частотами ω_1 и ω_2 , то наряду с сигналами на основных частотах произойдет генерация электрического напряжения на суммарных и разностных частотах, т.е. на частоте $\omega_1 + \omega_2$, $\omega_1 - \omega_2$, т.е. произойдет смешение частот. При определенных условиях сигнал на частотах от новых гармоник будет превышать величину сигнала от основных гармоник. Созданные на этом эффекте датчики магнитного поля обладают повышенной чувствительностью по отношению к датчикам, работающими на основных гармониках. Так для датчика с магнитострикционными слоями из аморфного сплава при амплитуде поля накачки $h = 5$ Э верхняя граница рабочего диапазона измеряемых полей составляет $H^* \sim 4$ Э, и чувствительность датчика, определённая по наклону кривой, равняется $S \approx 0.25 - 0.28$ В/Э [90]. Нижняя граница чувствительности таких датчиков определяется шумами. В работе [119] сообщалось о создании сверхвысокочувствительного датчика магнитного поля способного регистрировать величину порядка пикоТесла.

В основе работы МЭ трансформаторов лежит явление обратного или инверсного (конверсного) МЭ эффекта. Схематичное изображение структуры

такого трансформатора и его выходная характеристика представлены на рис. 1 [96].

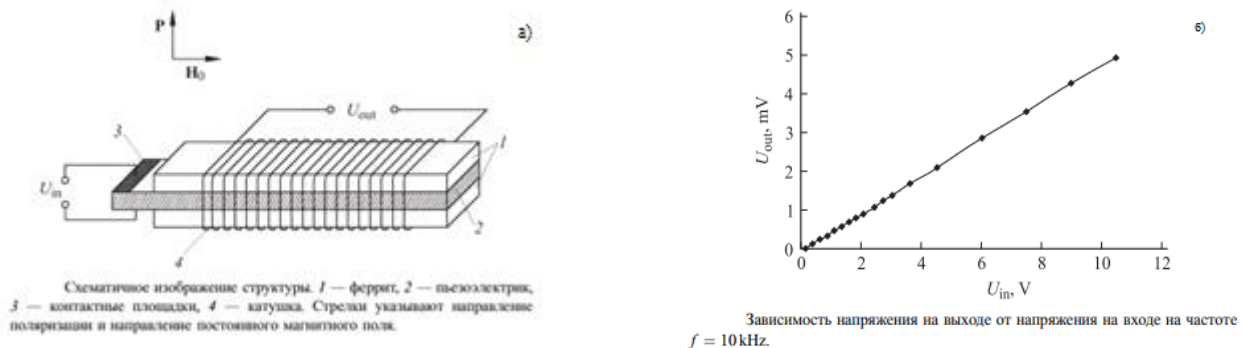


Рис. 1 Схематичное изображение структуры и выходная характеристика МЭ трансформатора [96]

Она представляет собой трехслойную структуру никель – цирконат-титанат свинца – никель, изготовленную в форме прямоугольной пластины длиной $L=20$ мм, шириной $W=3$ мм, толщина одной пластины никеля $t_1=0.25$ мм, толщина пьезокерамики $t_2=0.2$ мм. Устройство работает следующим образом: к электродам прикладывается переменное напряжение частотой f , создающее в пьезоэлектрической фазе вынужденные механические деформации. Эти деформации, посредством механического взаимодействия, передаются в ферритовую подсистему, где, вследствие магнитострикции, возникает переменная намагниченность, приводящая к изменению магнитного потока, пронизывающего намотанную на образец катушку, что приводит к возникновению ЭДС индукции.

В основе электрической перестройки величины индуктивности также лежит обратный МЭ эффект [120]. Схематичное изображение электрически перестраиваемой катушки индуктивности и ее перестройка под действием электрического поля представлены на рис. 2.

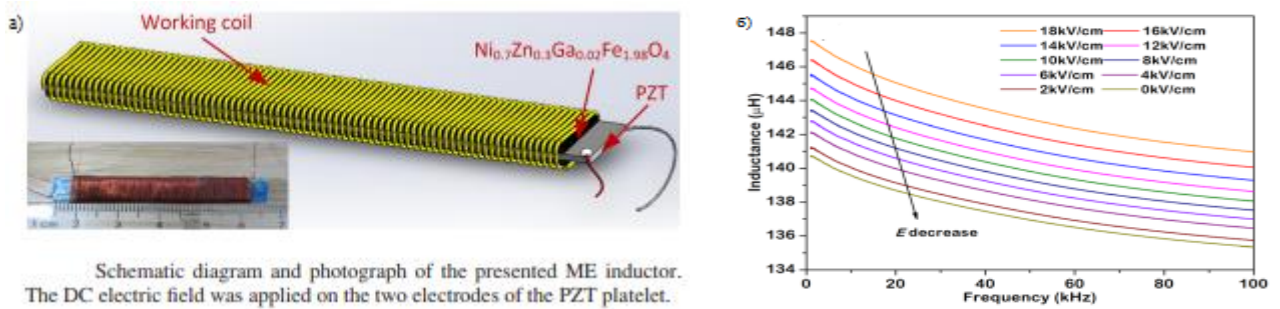


Рис. 2 Схематичное изображение структуры электрически перестраиваемой катушки индуктивности и ее характеристики[98]

При приложении к обкладкам магнитострикционно-пьезоэлектрической структуры электрического напряжения происходит изменение намагниченности ферромагнетика, что ведет к изменению магнитной индукции. Это изменение индукции ведет к изменению магнитного потока, пронизывающего катушку индуктивности, что эквивалентно изменению индуктивности катушки.

Магнитоэлектрический гиратор был предложен Бернардом Теллегеном в работе, посвященной классическим элементам электрической цепи, в которой наряду с известными четырьмя элементами, он предложил пятый элемент, основанный на МЭ взаимодействии, обладающий свойством обращать импеданс [99]. Он обладает свойством преобразования тока в напряжение и наоборот, преобразование электрического напряжения в ток, что эквивалентно преобразованию емкости в индуктивность или, наоборот, для преобразования индуктивности в емкость. Схематичное изображение типичной конструкции гиратора представлено на рис. 3.

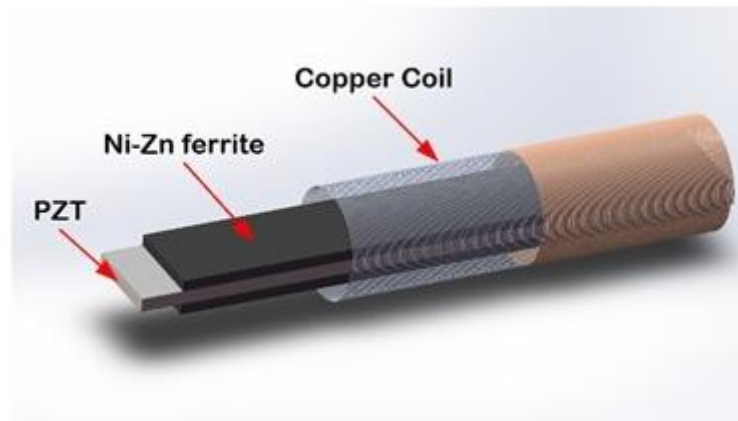


Рис. 3 Схематичное изображение МЭ гиратора [102]

Работа гиратора осуществляется следующим образом: на катушку индуктивности, подается переменное напряжение, в результате чего возникает переменное магнитное поле, где находится МЭ структура. В слоях феррита вследствие магнитострикции возникают колебания, которые посредством механической связи передаются в пьезоэлектрик, где в результате пьезоэффекта, происходит изменение поляризации. Это приводит к возникновению электрического напряжения, которое снимается с обкладок конденсатора. В результате происходит преобразование индуктивного импеданса в емкостной. Результаты исследований высокочастотного МЭ гиратора на основе трехслойной структуры из феррита-никеля и ЦТС с намотанной на него катушкой показали, что максимальная эффективность такого устройства достигает 88,5% при входной плотности $3,31 \text{ мкВт/см}^3$ с оптимальным сопротивлением нагрузки 9,6 кОм и магнитным смещением 66 Э [102].

Таким образом, на основе МЭ эффекта можно создавать принципиально новые приборы твердотельной электроники, обладающие рабочими характеристиками, превосходящими аналоги и новыми механизмами управления, которые позволяют упростить конструкцию устройства, уменьшить его геометрические размеры и улучшить характеристики.

1.4 Выводы по главе 1

Композиционные мультиферроики на основе магнитострикционно-пьезоэлектрических структур имеют величину МЭ эффекта, достаточную для их практического применения в устройствах твердотельной электроники. В отличие от монокристаллов, в композиционных материалах механизмом возникновения МЭ эффекта является механическое взаимодействие магнитострикционной и пьезоэлектрической систем, в результате чего МЭ характеристики структур определяются магнитострикционными характеристиками магнитной фазы и величиной пьезомодуля и диэлектрической проницаемостью пьезоэлектрической фазы. По технологии изготовления МЭ композиты разделяют на объемные композиты и слоистые структуры. Объемные композиты, полученные по керамической технологии, представляют собой спеченную смесь порошков магнитострикционной и пьезоэлектрической фаз. Они просты в изготовлении, обладают хорошими механическими свойствами, но имеют большие токи утечки. Слоистые МЭ структуры, состоящие из чередующихся слоев магнетика и пьезоэлектрика, имеют определенные преимущества по сравнению с объемными композитами. Они лучше поляризуются, имеют малые потери токами утечки, в качестве магнитной фазы можно использовать металлы с большим коэффициентом магнитострикции.

Недостатком слоистых структур является плохая механическая прочность, расслоение образцов по границам фаз, низкая добротность, поэтому актуальной задачей является изготовление структур с хорошим механическим сцеплением между фазами. Для изготовления слоистых МЭ структур используют методы: склеивания, напыления и электролиза. Применение клея при изготовлении слоистых структур приводит к сильной температурной зависимости эффекта, ухудшению качества механического соединения, уменьшает добротность структуры. Слоистые структуры, изготовленные методом напыления, обладают

хорошей адгезией, но имеют небольшое значение эффекта. Максимум МЭ эффекта наблюдается тогда, когда толщина магнетика соизмерима с толщиной пьезоэлектрика. Методом напыления возможно получить толщину наносимого слоя порядка нескольких микрон при толщине пьезоэлектрической подложки порядка сотни микрон. Таким образом, соотношение толщин магнетика и пьезоэлектрика далеко от оптимального, вследствие чего величина МЭ эффекта имеет значение ниже, чем в структурах, полученных методом склеивания. Применение технологии электролитического осаждения магнитострикционного металла на пьезоэлектрическую подложку позволяет получить слои магнетика, соизмеримые с толщиной пьезоэлектрика. Однако при осаждении толстых слоев ухудшается адгезия. Вследствие несоответствия параметров решеток никеля и арсенида галлия при больших толщинах слоев возникают механические напряжения, приводящие к короблению структуры и ее разрушению. Таким образом, актуальной является задача создания слоистых МЭ структур, обладающих одновременно, хорошей механической прочностью и большой величиной МЭ эффекта.

При изготовлении слоистых композиционных структур в качестве магнетика используют материалы с большим коэффициентом магнитострикции. Это могут быть ферромагнетики (никель, пермендюр и т.д.) или ферриты, представляющие, как правило, окислы переходных металлов, аморфные и редкоземельные сплавы. Использование окислов переходных металлов при создании структур методом электролиза невозможно, а использование сплавов также весьма затруднительно, поэтому наиболее целесообразным при изготовлении структур методом электролиза использовать никель.

В качестве пьезоэлектрической фазы при изготовлении МЭ структур обычно используют материалы с большим пьезоэлектрическим модулем: пьезокерамику на основе ЦТС, монокристаллы (титанат бария, кварц, арсенид галлия и т.д.). Использование пьезокерамики на основе ЦТС включает операцию предварительной поляризации, что значительно усложняет процесс изготовления

слоистых МЭ структур. Кроме того, использование устройств на основе пьезокерамики ЦТС является экологически небезопасным, что ограничивает области применения. Монокристаллические арсенид галлия и кварц, по проведенным оценкам, должны давать величину МЭ связи не хуже, чем структуры на основе ЦТС. При этом исключается операция предварительной поляризации. Кроме того, использование арсенида галлия позволяет использовать для создания структур хорошо отработанную полупроводниковую технологию и, в перспективе, интегрировать в один технологический процесс изготовление МЭ структур и полупроводниковых микросхем. Использование кварца при изготовлении МЭ структур позволяет использовать его уникальные характеристики (температурная стабильность, высокая акустическая добротность) для создания высококачественных структур. Несмотря на то, что структуры на основе ЦТС изучены весьма подробно, исследований структур на основе арсенида галлия и кварца крайне незначительно. Вместе с тем они представляют определенный интерес для создания различных устройств на основе МЭ эффекта. На основании вышеизложенного можно заключить, что создание слоистых композиционных мультиферроиков никель – арсенид галлия, никель - кварц и исследование их физических свойств является актуальной задачей, направленной на создание устройств электроники на основе МЭ эффекта.

Глава 2 Технология изготовления сэндвич структур

2.1 Технология изготовления сэндвич структур на основе арсенида галлия

В качестве материала пьезоэлектрика для изготовления МЭ структур был использован арсенид галлия типа 360 АГЧП-8-а производства ЗАО «Элма-Малахит» (г. Зеленоград). Из пластин арсенида галлия с ориентацией поверхности (100) были вырезаны образцы в форме параллелепипеда с размерами $11 \times 5 \times 0.4$ мм, вырезанные, длинная сторона которых совпадала с направлением $\langle 011 \rangle$ кристалла. Значения пьезомодуля и диэлектрической проницаемости арсенида галлия невелики ($d = -2,69 \text{ нКл/В}$, $\varepsilon = 12,9$), однако отношение этих показателей превышает аналогичное значение для ЦТС в 2 раза. Поскольку величина МЭ коэффициента пропорциональна отношению пьезомодуля и диэлектрической проницаемости использование арсенида галлия в качестве пьезоэлектрической фазы является приоритетом по сравнению с пьезокерамикой. Кроме того арсенид галлия является монокристаллом с более стабильными свойствами, в отличие от ЦТС, и не требует предварительной поляризации, что позволяет значительно упростить процесс изготовления структур.

Выбор никеля в качестве магнитострикционной фазы был в первую очередь продиктован тем, что технология электролитического осаждения никеля в виде защитных покрытий хорошо отработана, поэтому она могла быть хорошо модифицирована для осаждения на подложки из арсенида галлия. Никель, при этом, обладает большой величиной магнитострикции при достаточно малых значениях напряженности поля подмагничивания. На рис. 4 изображены, для сравнения, магнитострикционные кривые никеля и пермендюра, представленные в работе [121]. В области малых полей (< 50 Э) зависимость магнитострикции никеля представляет собой явно выраженную квадратичную зависимость, что

позволяет использовать его для создания высокочувствительных датчиков магнитного поля на основе нелинейного эффекта.

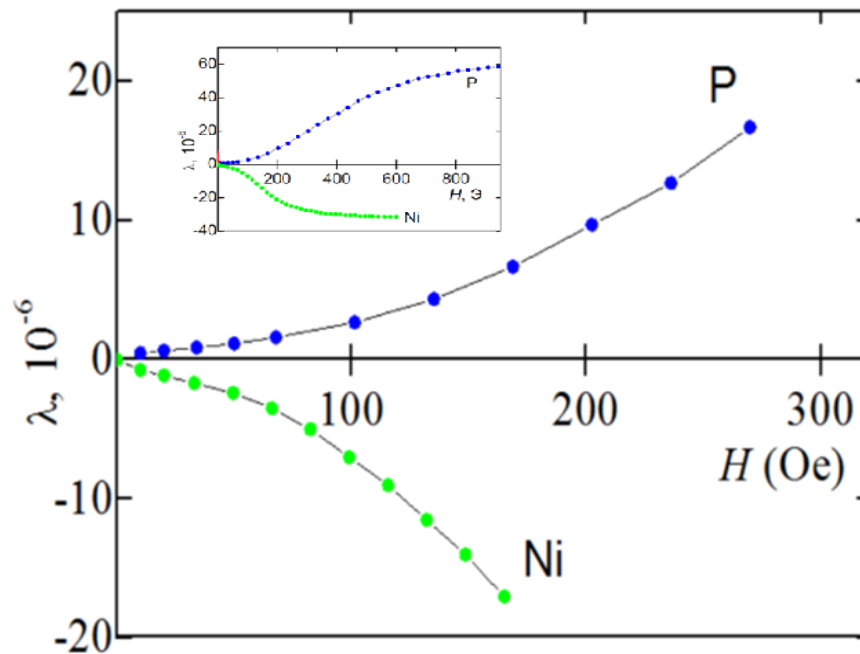


Рис. 4 Зависимость магнитострикции $\lambda(H)$ для никеля (Ni) и пермендюр (P), согласно данным работы [121]

Никель является экологически чистым и достаточно технологичным материалом. Он представляет собой материал, состоящий из одного элемента, в то время как другие магнитострикционные материалы, такие как пермендюр, галфенол, D-терфенол, аморфный «метгласс» представляют собой сплавы из нескольких элементов. Использование сплавов их при электролитическом осаждении представляет собой, по сравнению с никелем, чрезвычайно трудную задачу, поскольку в ходе технологического процесса тяжело выдерживать процентное соотношение между элементами.

В основе метода электрохимического осаждения никеля лежит процесс выделения металла на катоде при прохождении через раствор (электролит) постоянного тока. Обычно электролитами служат растворы, в которых металл присутствует в виде солей, находящихся в диссоциированном состоянии.

Находящиеся в растворе ионы под действием электрического тока движутся к электродам: положительно заряженные ионы (катионы) направляются к электроду, соединенному с отрицательным полюсом источника тока – к катоду, а отрицательно заряженные ионы (анионы) – к положительному электроду, аноду. На электродах ионы теряют заряд, выделяясь в виде атомов (молекул), или образуют химические соединения.

Химические процессы, происходящие при протекании электрического тока через электролит описываются законами, сформулированными Фарадеем: масса выделившегося вещества прямо пропорциональна количеству электричества, прошедшего через электролит; массы различных веществ, осажденных на электроде или удаленных вследствие их растворения при прохождении через электролит такого же количества электричества, прямо пропорциональны химическим эквивалентам этих веществ. Объединенный закон электролиза можно представить в виде:

$$m = \frac{M}{nF} It \quad (2.1)$$

где m – масса выделившегося вещества, n – валентность иона, F – постоянная Фарадея, I – сила тока, t – время, M – молярная масса выделяющегося вещества.

Большое влияние на условия роста и свойства осаждаемых пленок оказывают следующие факторы: плотность тока, состав электролитической ванны, форма и материал электрода. Плотность тока это величина равная отношению силы тока к площади электрода, является одним из наиболее важных параметров, от которого зависят общие характеристики пленки, микроструктура, эффективность осаждения и скорость роста. В СИ единицей плотности тока является $[A/m^2]$, поскольку площадь осаждаемой поверхности мала, на практике более удобной единицей измерения является $[A/dm^2]$. Для каждого процесса осаждения существует оптимальный диапазон плотностей тока, обеспечивающих получение осадка с определенными свойствами.

Основным параметром, определяющим процесс осаждения пленок, является состав электролита, который служит источником ионов. В зависимости от характера процесса осаждения (он может протекать на катоде или на аноде) значительное влияние на структуру образующейся пленки оказывают свойства либо анионов, либо катионов. Для улучшения смачивания поверхности катода электролитом в ванну добавляют поверхностно-активные вещества, благодаря чему с поверхности удаляются пузырьки водорода и предотвращается коррозия, которая происходит при выделении водорода в процессе катодного осаждения. Если электролит не обладает достаточно высокой электропроводностью, в него вводят кислоты, щелочи или соответствующие соли, которые имеют высокую ионизирующую способность и позволяют изменять электропроводность электролита, а также регулировать кислотность электролита. Измерение pH ванны производят с помощью индикаторной бумаги, которая при смачивании электролитом показывает значение pH, изменяя цвет или электронными приборами: pH-метрами у которых, pH электролита указывается на шкале или дисплее. Значением pH определяется общая электропроводность электролита с введенными в него добавками. Необходимо выбрать оптимальное значение pH, поскольку при очень низких pH будет происходить лишь выделение водорода, а при чрезмерно высоких pH осажденное вещество может содержать включения гидроксида. Корректировку pH электролита проводили с помощью растворов NaOH для повышения и H_2SO_4 для понижения. Взвешивание исходных компонентов проводили на аналитических весах ВЛР-200. Соли, входящие в состав электролита растворяли отдельно в теплой дистиллированной воде, борную кислоту – при температуре 60°C.

Температура раствора электролита оказывает влияние на диффузию ионов, конвекционные токи, состав и устойчивость комплексных соединений, а также на процесс разложения добавок. Для получения многослойной структуры электролитическое осаждение никеля температура электролита составляет

55 - 65°C, электроосаждение олова проводили в электролите при комнатной температуре.

Распределение тока по поверхности электрода и степень однородности осаждаемой пленки зависят от формы и материала электродов. Аноды должны быть обязательно из чистого никеля, допускаются только незначительные следы железа и меди. Аноды применяют литые или катаные. Более экономичными являются катаные аноды. Чаще всего применяют пластины толщиной 10—12 мм (катаные 5—8 мм, литые 10—12 мм). При толщине покрытия 0,01 мм никелирование в обычных растворах длится 1—3 ч, в зависимости от состава электролита и размеров образцов; в растворах быстрого никелирования, например в борфтористоводородном растворе, слой такой же толщины получается за 0,75—1,5 ч. Перед процессом никелированием на образцы из арсенида галлия напыляют предварительные подслои золото – германий – никель – золото методом электронно–лучевого напыления [122]. Процесс напыления происходил при комнатной температуре, что позволяет сохранить структуру образца без воздействия температурного фактора и получить стабильную адгезию. После напыления структуры подготавливали к электролитическому осаждению многослойных покрытий.

Несмотря на то, что указанные выше подслои позволяют получить хорошую адгезию никеля к арсениду галлия, тем не менее, процесс получения слоев, соответствующих условию достижения максимального МЭ эффекта оставался нерешенным. В работе [122] в ходе экспериментов при двустороннем осаждении было установлено, что максимальная толщина никеля, при которой структуры сохраняют механическую прочность, составляет 20-30 мкм.

Как уже отмечалось выше, максимальный эффект наблюдается тогда, когда толщина активного магнитострикционного слоя соизмерима с толщиной пьезоэлектрического слоя, в качестве которого в данных структурах выступает подложка из арсенида галлия. Толщина пьезоэлектрической подложки составляет

400 мкм. Получить такую толщину качественного слоя никеля методом электролиза не представляется возможным, поэтому толщина никелевого слоя должна быть несколько сотен микрон, чтобы приближаться к толщине, соответствующей максимальному значению МЭ эффекта. Для получения данных толщин магнитострикционного слоя было предложено изготавливать сэндвич-структуру, в которой активные магнитострикционные слои чередовались с пассивными буферными слоями [123].

Назначение буферных слоев заключается в снятии механических напряжений, возникающих в результате осаждения слоя никеля. Схематичное изображение модели такой сэндвич структуры представлено на рис. 5.

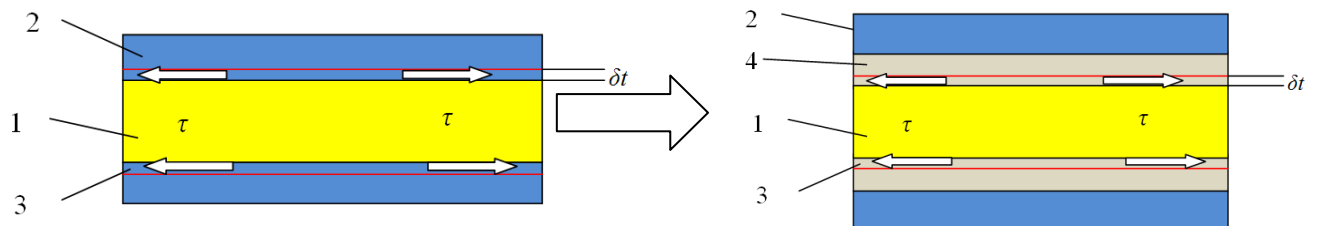


Рис. 5 Схематичное изображение структуры.

1 – пьезоэлектрическая подложка из арсенида галлия, 2 – активный магнитострикционный слой никеля, 3 – переходной слой толщиной δt , 4 – пассивный буферный слой

На границе раздела металл – пьезоэлектрик вследствие несоизмерности параметров решеток возникают тангенциальные напряжения

$$\tau = G \frac{\delta a}{\delta t}, \quad (2.2)$$

где G - модуль сдвига, δa - величина несоответствия параметров решеток, δt - толщина переходного слоя, значение которой составляет несколько межатомных расстояний. Как следует из (2.2), величина этих напряжений пропорциональна модулю сдвига G . Модуль сдвига олова $G_{Sn} = 20.4 \text{ ГПа}$, что почти в четыре раза меньше модуля сдвига никеля $G_{Ni} = 79 \text{ ГПа}$. Таким образом, использование олова в качестве буферного слоя позволяет, при прочих равных условиях, почти в четыре раза снизить величину напряжений, возникающих вследствие несоответствия параметров решеток никеля и арсенида галлия.

Перед нанесением гальванических покрытий образцы вначале контактировали с помощью никелевой проволоки диаметром 0,2 мм. Затем образцы обезжиривали венской известью (смесь окиси кальция и окиси магния): с помощью щётки, поверхности образца натирают водной кашицей из венской извести, а затем промывают изделие водой. Эту операцию выполняли трижды до полной смачиваемости поверхности изделия водой. Следующая операция декапирование верхнего слоя, защищающего поверхность образца от окисления, в растворе серной кислоты или соляной кислоты концентрацией 100 – 200 г/л в течение 0,5 – 1 мин. Затем осуществлялась промывка в холодной водопроводной воде, а после - в дистиллированной воде. Образец помещают в ванну с электролитом, устанавливая величину силы тока по миллиамперметру источника питания. Установка для электролитического осаждения представлена на рис.6.



Рис. 6. Экспериментальная установка для электролитического осаждения никеля

Составы электролитов, которые использовались при электролитическом осаждении, представлены в таблицу 2.

Таблица 2

Составы электролитов, использованные для создания структур

Компоненты электролита, г/л	Электролит №1	Электролит №2
Никель сернокислый семиводный	250	-
Никель хлористый шестиводный	50	-
Борная кислота	25	-
Олово сернокислое	-	60
Серная кислота	-	105
Препарат ОС - 20	-	4,5

Для получения многослойной структуры поочерёдно использовали электролитическое осаждение никеля в электролите №1 при катодной плотности тока 1 А /дм^2 и температуре электролита $55 - 65^\circ\text{C}$, а затем электроосаждение олова в электролите №2 при комнатной температуре и катодной плотности тока 2 А/дм^2 . В начале электролиза катодную плотность тока кратковременно (до 1 мин) повышали в 2 раза по сравнению с основной рабочей катодной плотностью тока. Толчок тока использовали с целью повышения адгезии. Электроосаждение многослойного покрытия необходимо начинать с нанесения первого слоя олова. Оптимальная толщина оловянных слоёв в многослойном покрытии $6 - 12 \text{ мкм}$, при меньшей толщине оловянный слой недостаточно нивелирует, уменьшает внутренние напряжения, возникающие в никелевых слоях многослойного покрытия. Второй слой – это слой никеля. Его наносят из электролита никелирования, при толщине никелевого слоя должна быть максимальной, чтобы обеспечить максимум МЭ эффекта и сократить число циклов электролиза. Экспериментально было установлено, что наилучшими характеристиками обладают структуры, содержащие слои толщиной $6 - 12 \text{ мкм}$. При меньшей толщине никелевого слоя увеличивается трудоёмкость получения многослойного покрытия, соответственно снижается производительность. При толщине никелевого покрытия более 12 мкм существенно повышаются внутренние напряжения в покрытии, которые могут привести к образованию трещин или отслаиванию покрытия.

В состав электролита никелирования входит серноокислый никель, который является основным источником ионов никеля в электролите №1. Для устранения пассивации анода и повышения проводимости электролита в раствор добавляли хлористый никель. Никель хлористый способствует улучшению процесса растворимости никелевых анодов. Борная кислота, являясь буферной добавкой, стабилизирует рН электролита.

Источником ионов олова в электролите лужения (№2) служит олово серноокисное. Серная кислота, входящая в состав электролита №2 повышает

электропроводность, препятствует гидролизу олова и образованию четырехвалентных ионов олова. Препарат ОС-20 улучшает качество гальванически осажденного слоя, способствует получению мелкозернистого характера покрытия.

Олово, являясь пассивным слоем, приводит к уменьшению величины эффекта, поэтому для получения максимального МЭ эффекта желательно изготавливать структуры, где толщина оловянного слоя была меньше, чем толщина слоя никеля.

Однако, как показали результаты многочисленных экспериментов, при недостаточной толщине слоя олова не происходило компенсации напряжений, возникающих в структуре. Во время проведения измерений в области электромеханического резонанса амплитуда колебаний резко возрастает, что приводит к росту механических напряжений, в результате чего происходит механическое разрушение образца. На рис. 7 приведена типичная фотография образца, получившего механическое разрушение.

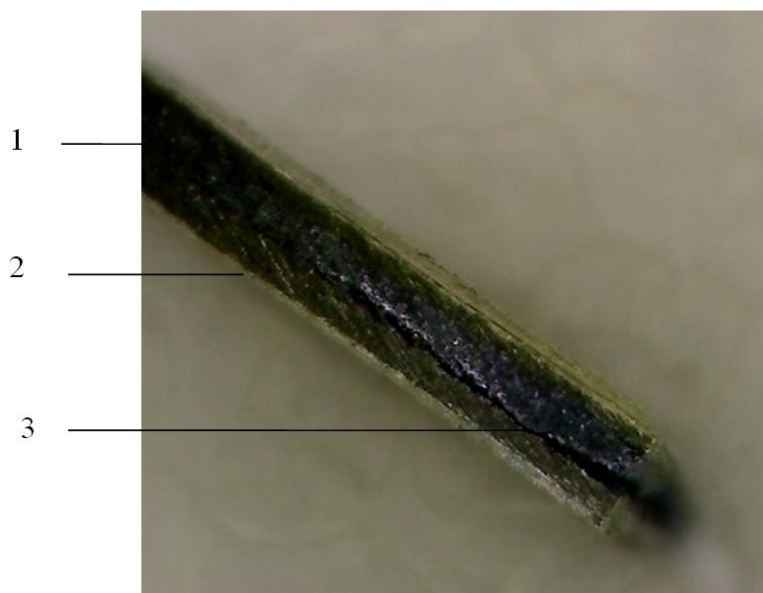


Рис. 7 Разрушенный образец. 1 – подложка из арсенида галлия. 2 – многослойная структура олово – никель - олово, состоящая из 8 - слоев никеля, 9 - слоев олова с толщинами ${}^m t_1 = {}^l t_1 = 6 \text{ мкм}$, 3 – трещина

Во избежание замыкания между слоями торцевые и боковые грани образцов подвергались опиливанию надфилем по кромкам и шлифованию с помощью тонкой мелкозернистой наждачной бумаги, что позволяет судить об адгезии полученных структур методом опиливания. Другим методом определения адгезии является метод царапания: если слой гальванически осажденного никеля удаляется только при приложении достаточно большого усилия, то значит, что адгезия хорошая. Экспериментально 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 и хорошей механической прочностью и показывают большую величину МЭ эффекта. В результате экспериментов были изготовлены многослойные структуры, состоящие из 4, 6, 8, 10, 12, 14 и 16 слоев никеля и 5, 7, 9, 11, 12, 13, 15 и 17 слоев олова соответственно. Образцы обладали гладкой, ровной поверхностью и после проведения измерений не имели механических повреждений структуры.

2.2 Технология изготовления сэндвич структур на основе кварца

В качестве пьезоэлектрика возможно использовать подложку из кварца. Кварц нашел широкое применение радиоэлектронике, благодаря прочности, химической стойкости и устойчивости параметров. Величина пьезомодуля и диэлектрической проницаемости у кварца, как и у арсенида галлия невелика и составляет $d = 2,3 \text{ нКл/Н}$, $\varepsilon = 4,5$. Однако отношение пьезомодуля к диэлектрической проницаемости превышает значение для ЦТС в 5 раз. Таким образом, использование арсенида галлия и кварца в качестве подложек для изготовления магнитоэлектрических структур может показывать большие значения МЭ эффекта, чем для структур на основе ЦТС, что экспериментально установлено [54,124,125]. Структуры, полученные методом электролитического осаждения, где в качестве магнетика использовался никель, нанесенный на

кварцевую подложку, обладают высокой добротностью, в отличие от структур, полученных методом склеивания, и имеют достаточно высокое резонансное значение коэффициента. Кроме того важной особенностью монокристаллического кварца является стабильность к температурным изменениям, высокая повторяемость свойств от образца к образцу.

Структуры никель – кварц – никель изготавливались методом гальванического осаждения и склеивания. В качестве пьезоэлектрика использовались образцы в форме параллелепипеда с размерами $20 \times 4.5 \times 0.5$ мм, вырезанные из пластин кварца (X-срез). В качестве подслоя наносилась пленка золото – титан толщиной не более 0,5 мкм, полученная плазменным распылением. Перед нанесением магнитострикционного слоя никеля образцы промывали в ацетоне и выдерживали в течение 5 минут в дихлорэтано. Образец, помещенный в ванну с электролитом, с помощью зажима подсоединяли к отрицательному электроду. В качестве анода использовался никель марки НПА1. Процесс электрохимического осаждения никеля проводили при катодной плотности тока 2 А/дм^2 и температуре 45°C . Время осаждения составляло от 0,5 часа до 4 часов. В таблице 3 приведен состав электролита, используемый для нанесения гальванического никеля.

Таблица 3

Состав электролита для создания структур

Компоненты электролита	г/л
Никель сернокислый семиводный	300
Никель хлористый шестиводный	45
Борная кислота	30
Сахарин	0,3

Основным компонентом электролита является сернокислый никель. В качестве буферной добавки использована борная кислота. Для повышения проводимости электролита и устранения пассивации анода был использован хлористый никель. Сахарин служит для снижения степени наводороживания никелевого покрытия и уменьшения внутренних напряжений [126]. Для приготовления электролита использовались реактивы марки химически чистые (хч). Взвешивание исходных компонентов проводили на аналитических весах марки ВЛР-200. Соли, входящие в состав электролита растворяли отдельно в теплой дистиллированной воде, борную кислоту – при температуре 60°C. Непосредственно перед электролизом смешивали и определяли pH. Корректировку по pH делали с помощью растворов NaOH (повышение) и H₂SO₄ (понижение). В качестве подслоя использовалась пленка золото – титан, полученная плазменным распылением. Ее толщина не превышала 0,5 мкм. Перед электролизом образцы промывались в ацетоне и выдерживались в течение 5 минут в дихлорэтаноле. Образец 1 с помощью зажима 2 подсоединялся к отрицательному электроду. В качестве анода 3 использовался никель марки НПА1. Процесс осаждения проводили при температуре 45-55°C при плотности тока 2 А/дм². Величина pH составила 4,5-5. Время осаждения менялась от 0,5 часа до 4 часов.

Методом электролитического осаждения никеля на подложку из кварца были получены трехслойные структуры с толщиной слоя никелевого слоя 1, 3, 10 мкм с каждой стороны образца для трех структур соответственно.

Для сравнения в качестве модели была изготовлена трехслойная структура никель – кварц – никель методом склеивания. Образец в форме параллелепипеда с размерами 20 × 4.5 × 0.5 мм был изготовлен из пластины кварца и двух пластинок никеля толщиной 250мкм каждая. В качестве материала для образования прочной механической связи между слоями магнетика и пьезоэлектрика использовался эпоксидный клей, который обеспечивает не только прочный контакт между

слоями структуры, но и показывает более высокие значения МЭ эффекта по сравнению с клеем БФ. Процесс склеивания включает следующие операции: обезжиривание поверхностей пластин ацетоном; нанесение слоя клея толщиной (~5 - 10 мкм) на соединяемые поверхности; соединение и выравнивание пластин; помещение полученной структуры в зажим, обеспечивающий плотное соединение слоёв и выдавливание лишнего количества клея; выдержка структуры в течение времени схватывания клея. Удаление излишек клея на полученной структуре при помощи соответствующего растворителя или с использованием мелкозернистой бумаги.

2.3 Выводы по главе 2

Предложенный способ получения многослойных МЭ структур арсенид галлия – никель – олово – никель с введением демпфирующих слоев олова позволяет получать качественные структуры с общей толщиной никелевого слоя порядка 100 мкм [127]. Введение промежуточных слоев олова в никелевые покрытия позволяет уменьшить механические напряжения, возникающие на границах раздела, существенно повысить адгезию между магнитострикционной и пьезоэлектрической фазами, что приводит к увеличению механической прочности структур.

Использование электролитического осаждения позволяет получить структуры, обладающие хорошей механической прочностью и большой добротностью, по сравнению с клеевыми структурами. Метод электролитического осаждения позволяет получать магнитострикционные слои, толщина которых соизмерима с толщиной пьезоэлектрической подложки, что позволяет получить многослойные структуры, показывающие значение МЭ эффекта, соизмеримое с клеевыми структурами.

Разработанная технология изготовления образцов методом электролитического осаждения никеля на подложку из арсенида галлия и кварца является альтернативой клеевому методу изготовления структур, что позволяет повысить акустическую добротность полученных МЭ структур.

Глава 3 Теория магнитоэлектрического эффекта в сэндвич структурах

3.1 Теоретическое описание МЭ эффекта в слоистых композитах

Для описания МЭ взаимодействия в феррит-пьезоэлектрических композиционных материалах наибольшее распространение в настоящее время получили метод эффективных параметров, разработанный Harshe с соавторами [128, 129], и метод, основанный на совместном решении системы уравнений эластодинамики и электростатики отдельно для магнитострикционной и пьезоэлектрической фаз с учетом условий на границе раздела [130-132]. Метод эффективных параметров хорошо применим тогда, когда характерные размеры структурных единиц композита меньше длины акустических колебаний, тогда композит можно рассматривать как однородную среду с эффективными параметрами, которые можно определить из совместного решения уравнений электро- и эластодинамики для магнитострикционной и пьезоэлектрической фаз с их последующим усреднением. Эти эффективные параметры, такие как эффективные модули упругости, пьезоэлектрический и пьезомагнитные модули и т.д. будут зависеть от физических параметров ферритовой и пьезоэлектрической фаз, их процентного соотношения, условий на границе раздела и т.д., при этом имеются соотношения между фазами, соответствующие максимальной величине МЭ эффекта [133- 136].

Недостаток метода эффективных параметров заключается в том, что этот метод сам по себе является уже приближенным. Кроме того, сложность заключается в определении эффективных параметров. Существующие модели позволяют хорошо описывать композиты для связности 2-2, а для другой связности, типа 0-3 или 3-0 приходится использовать модельное представление о

форме зерна. Существующие модели, как правило, представляют форму зерна в виде квадратиков или сфер, что позволяет упростить описание задачи, являясь вместе с тем довольно грубым приближением к реальной форме зерна. В связи с этим, значения эффективных параметров, полученных теоретически, значительно расходятся с их экспериментальными значениями [137].

Метод, основанный на совместном решении системы уравнения отдельно для магнитострикционной и пьезоэлектрической фаз, с учетом условий на границе раздела, является более точным методом. В исходные выражения входят хорошо известные физические параметры магнетика и пьезоэлектрика. В работах [130-132] при решении уравнения движения пренебрегалось изменением амплитуды колебаний по толщине образца. Этот метод довольно хорошо подходит для тонких слоев, однако в случае толстых слоев является довольно грубым приближением. В этих работах считалось, что смещения магнетика и пьезоэлектрика равны и не изменяются по толщине. Эти смещения находились путем решения уравнения среды с усредненными параметрами, такими как средняя плотность, среднее значение механических напряжений, средний модуль Юнга. Затем полученное выражение для смещения подставлялось в уравнения для магнитострикционной и пьезоэлектрической фаз, где оно считалось точным. В отличие от этого, в работах [138 - 139] в явном виде учтено наличие границы раздела, в результате чего получены выражения для смещений и деформаций, из которых следует, что их амплитуда изменяется по толщине образца. Учет этой зависимости приводит к тому, что теоретически предсказанная величина МЭ эффекта, в частности, зависимость величины МЭ эффекта от толщины слоя магнетика и пьезоэлектрика, лучше согласуется с экспериментальными данными. Однако эта зависимость проявляется при довольно толстых слоях и для обычно используемых характерных значений толщины слоев поправка не превышает 10%, поэтому с достаточной степенью точности можно при расчетах использовать приближение, в котором смещения слоев предполагаются одинаковыми по толщине.

МЭ взаимодействие в слоистых структурах обусловлено упругой связью магнитострикционных и пьезоэлектрических слоев, при этом эффективность взаимодействия определяется характером деформирования структуры. В общем случае, при рассмотрении МЭ эффекта, необходимо учитывать продольные колебания, возникающие вследствие деформации растяжения – сжатия в плоскости образца (планарные колебания) и по толщине образца (толщинные колебания), колебания изгиба, изгибные колебания, возникающие в результате неоднородной деформации растяжения – сжатие и поперечные колебания, возникающие в результате деформации типа сдвига, как в плоскости, так и по толщине образца. Принципиальным отличием структур на основе подложек из арсенида галлия и кварца от структур на основе пьезокерамики цирконат-титанат свинца является то, что в них отличным от нуля компонентой пьезоэлектрического тензора есть компонента $d_{14} = d_{25} = d_{36}$, а не компоненты d_{33} и d_{31} , как в ЦТС. В результате чего в таких структурах электрическое напряжение, возникающее на обкладках вследствие пьезоэффекта, возникает в результате деформаций сдвига, а не растяжения сжатия, как в ЦТС. Кроме того, пьезокерамика ЦТС является изотропным материалом, и анизотропия в ней проявляется только в результате поляризации, которая, как правило, всегда перпендикулярна плоскости образца. Арсенид галлия и кварц являются монокристаллами, поэтому их свойства зависят от направления, относительно которого изготовлена подложка.

3.2 Теория магнитоэлектрического эффекта в многослойной структуре арсенид галлия - никель – олово – никель

В качестве модели рассмотрим структуру, схематичное изображение которой представлено на рис. 8. Она состоит из пьезоэлектрической подложки 1 в форме параллелепипеда длиной L шириной W и толщиной pt , длинная сторона

которого совпадает с направлением $\langle 011 \rangle$. На подложку с обеих сторон предварительно напылены подслои из золота и германия, на которые электролитическим способом осаждены N слоев никеля, толщиной ${}^m t_1$ каждый и $N+1$ слой олова, толщиной ${}^l t_1$ каждый. Как уже отмечалось, в структуре возникают планарные и толщинные колебания. Характерные резонансные частоты для планарных колебаний определяются длиной и шириной образца, а для толщинных колебаний они определяются толщиной образца. Будем считать образец длинным и узким, т.е. длина образца много больше его ширины и толщины, $L \gg W, t$. В этом случае частота резонанса для колебаний, распространяющихся по длине образца, будет много меньше частоты колебаний, распространяющихся по ширине и толщине образца и в первом приближении, их можно рассматривать как независимые.

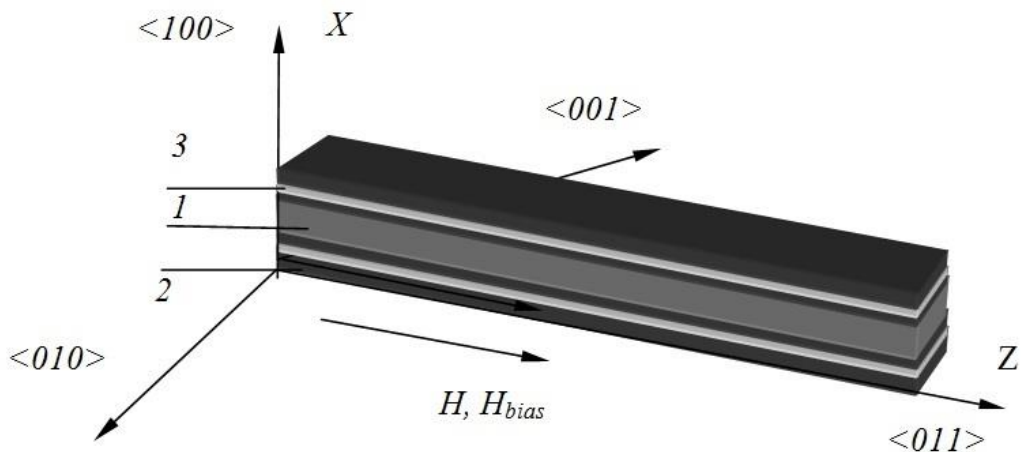


Рис. 8 Схематичное изображение структуры. 1 – подложка из арсенида галлия, 2 – слой олова, 3 – слой никеля

Как уже отмечалось, при распространении колебаний по длине имеют место планарные колебания, связанные с однородной деформацией типа растяжение – сжатие, и изгибные колебания, связанные с деформациями типа изгиба. Возбуждение колебаний в структуре происходит путем их возбуждения в магнитострикционном слое и передачи посредством тангенциальных напряжений в пьезоэлектрический слой. Поскольку структура симметрична относительно середины пьезоэлектрика, то возбуждение колебаний в пьезоэлектрике будет осуществляться одновременно с обеих сторон со стороны магнетика. Как следствие, в такой структуре, в отличие от асимметричной, изгибные колебания возбуждаться не будут и необходимо рассмотреть только планарные колебания. Для упрощения задачи воспользуемся тем фактом, что толщина пьезоэлектрика, магнетика и буферного слоя много меньше длины образца, поэтому в первом приближении можно считать, что смещения слоев одинаковы и не изменяются по толщине образца. Таким образом, многослойную структуру можно рассматривать как «трехслойную» структуру «никель – олово» - подложка – «никель – олово». Данная структура также симметрична относительно центра пьезоэлектрика, поэтому, как показано в работах [140, 141], такую 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. 9.

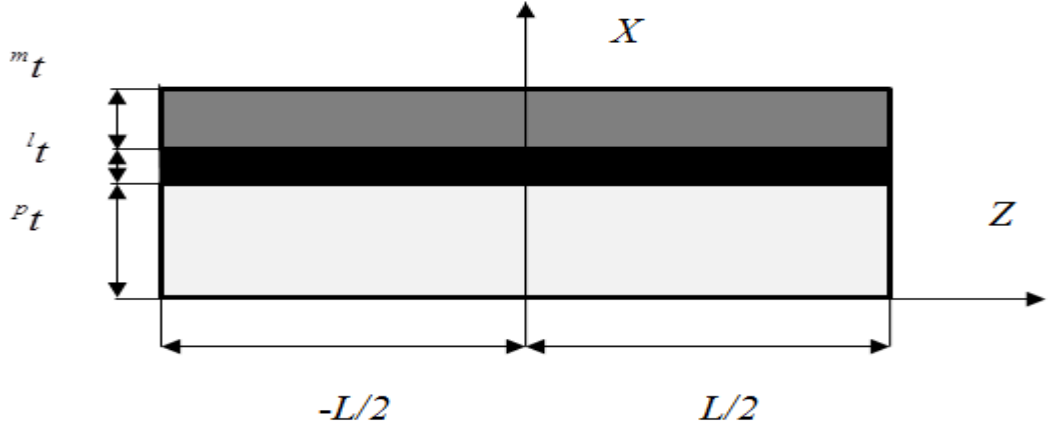


Рис. 9 Схематичное изображение модели многослойной структуры.

Толщина магнетика ${}^m t = 2N {}^m t_1$, толщина буферного слоя ${}^l t = 2(N + 1) {}^l t_1$,

N - число магнитострикционных слоев

Уравнение движения для z - проекции вектора смещения среды, в предположении, что смещения слоев одинаковы, т.е. $u_z = {}^m u_z = {}^l u_z = {}^p u_z$, запишем в виде:

$$\bar{\rho} \frac{\partial^2 u_z}{\partial t^2} = \frac{\partial \bar{T}_{zz}}{\partial z}, \quad (3.1)$$

где $\bar{\rho} = ({}^m \rho {}^m t + {}^p \rho {}^p t + {}^l \rho {}^l t) / ({}^m t + {}^p t + {}^l t)$ – среднее значение плотности образца, и

$\bar{T}_{zz} = ({}^m T_{zz} {}^m t + {}^p T_{zz} {}^p t + {}^l T_{zz} {}^l t) / ({}^m t + {}^p t + {}^l t)$ – среднее значение тензора напряжений.

Уравнения для компоненты тензора деформаций пьезоэлектрика ${}^p S_{zz}$ буферного слоя ${}^l S_z$ и магнетика ${}^m S_{zz}$ (обобщенный закон Гука) а также x -проекции вектора электрической индукции ${}^p D_x$ в этом приближении имеют вид:

$${}^p S_{zz} = \frac{1}{{}^p Y} {}^p T_{zz} + d_{x,zz} E_x, \quad (3.2)$$

$${}^l S_{zz} = \frac{1}{{}^l Y} {}^l T_{zz}, \quad (3.3)$$

$${}^mS_{zz} = \frac{1}{mY} {}^mT_{zz} + q_{z,zz} H_z \quad (3.4)$$

$${}^pD_x = \varepsilon_{xx} E_x + d_{x,zz} {}^pT_{zz}. \quad (3.5)$$

Здесь ${}^pT_{zz}$, ${}^mT_{zz}$ 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.10), 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 стандартным соотношением [142]:

$$d_{x,zz} = d_{14} \beta_{x1} \beta_{z2} \beta_{z3}, \quad (3.6)$$

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

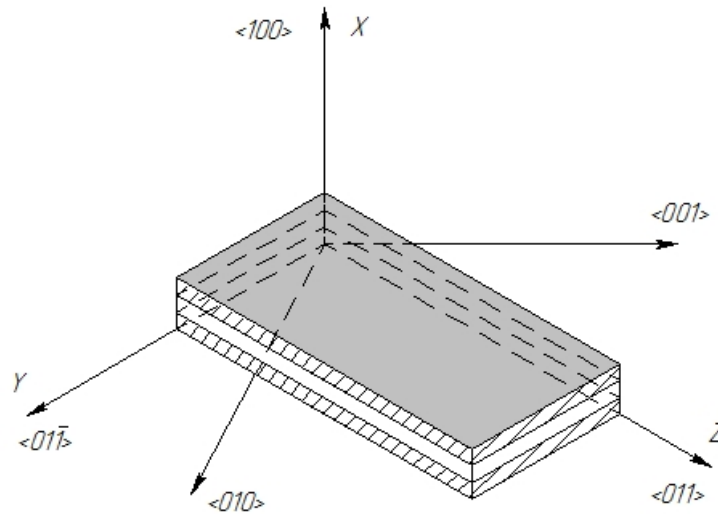


Рис. 10 Взаимосвязь координатной системы, связанной с образцом XYZ, с кристаллографической системой координат

Решение уравнения (3.1) для вектора смещения среды представим в виде плоских волн, распространяющихся вдоль длины образца:

$$u_z(z) = A \cos(kz) + B \sin(kz), \quad (3.7)$$

где A и B - постоянные интегрирования. Подставляя выражение (3.6) в уравнение (3.1), получим дисперсионное соотношение в виде:

$$\omega = \sqrt{\frac{{}^m Y^m t + {}^l Y^l t + {}^p Y^p t}{{}^m \rho^m t + {}^l \rho^l t + {}^p \rho^p t}} k. \quad (3.8)$$

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.

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:

$${}^p t {}^p T_{zz}(\pm L/2) + {}^m t {}^m T_{zz}(\pm L/2) + {}^l t {}^l T_{zz}(\pm L/2) = 0 \quad (3.9)$$

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

$$A = 0, \quad B = \frac{{}^m Y {}^m t q_{x,zz} {}^m H_x + {}^p Y {}^p t d_{x,zz} E_x}{k \cos(\kappa)} \frac{1}{({}^m Y {}^m t + {}^l Y {}^l t + {}^p Y {}^p t)}, \quad (3.10)$$

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

Подставляя полученное выражение в уравнение (3.2) для компоненты тензора напряжений в пьезоэлектрике получим уравнение:

$${}^p T_{zz} = {}^p Y B \frac{\cos(kz)}{k} - {}^p Y d_{x,zz} E_x \quad (3.11)$$

Для нахождения электрического поля подставим выражение (3.11) в уравнение для нормальной компоненты вектора электрической индукции, в результате чего получим выражение в виде:

$${}^p D_x = \varepsilon_{xx} E_x + {}^p Y d_{x,zz} B \frac{\cos(kz)}{k} - {}^p Y (d_{x,zz})^2 {}^p E_x. \quad (3.12)$$

Для определения напряженности электрического поля ${}^p E_x$ индуцированного в пьезоэлектрике, воспользуемся условием разомкнутой цепи, а именно:

$$I = \iint \frac{\partial D_x}{\partial t} dz dy = 0. \quad (3.13)$$

Подставляя выражение (3.12) в уравнение (3.13) с учетом того, $D_x(z, t) = D_x(z) \exp(i\omega t)$ и проводя интегрирование, получим:

$${}^pE_x = \frac{{}^pY d_{x,zz} q_{z,zz}}{\varepsilon_{xx}} \frac{{}^mH_x}{\Delta} \frac{{}^mY {}^mt}{({}^mY {}^mt + {}^lY {}^lt + {}^pY {}^pt)} \cdot \frac{\tan(\kappa)}{\kappa}, \quad (3.14)$$

где введено обозначение

$$\Delta = 1 - k_p^2 \frac{{}^pY {}^pt}{({}^mY {}^mt + {}^lY {}^lt + {}^pY {}^pt)} \frac{\tan(\kappa)}{\kappa}. \quad (3.15)$$

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

Магнитоэлектрический коэффициент по напряжению определяется как отношение средней напряженности электрического поля $\langle E \rangle$ к среднему значению напряженности переменного магнитного поля $\langle H \rangle$, т.е.

$$\alpha_E = \langle E \rangle / \langle H \rangle, \quad (3.16)$$

где $\langle E \rangle = U / ({}^mt + {}^lt + {}^pt)$ – среднее значение напряженности электрического поля в структуре, U – возникающая разность потенциалов между электродами.

Окончательно, используя определение МЭ коэффициента (3.16) с учетом того, что возникающая разность потенциалов между электродами равна $U = E_x {}^pt$, получим выражение в виде [141]:

$$\alpha_E = \frac{{}^pY d_{x,zz} q_{z,zz}}{\varepsilon_{xx} \Delta} \frac{{}^mY {}^mt}{({}^mY {}^mt + {}^lY {}^lt + {}^pY {}^pt)} \frac{\tan(\kappa)}{\kappa}. \quad (3.17)$$

Выражение (3.17) определяет частотную зависимость МЭ коэффициента по напряжению. Это частотная зависимость определяется в неявном виде через параметр $\kappa = kL/2$, где волновое число $k = 2\pi/\lambda$ связано с частотой ω посредством дисперсионного соотношения (3.8). Как следует из (3.17), когда параметр $\Delta = 0$, имеет место резонансное увеличение МЭ коэффициента по напряжению. 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 (3.8) получим выражение для резонансной частоты:

$$f_{res} = \frac{1}{2L} \sqrt{\frac{{}^m Y {}^m t + {}^l Y {}^l t + {}^p Y {}^p t}{{}^m \rho {}^m t + {}^l \rho {}^l t + {}^p \rho {}^p t}}, \quad (3.18)$$

Как следует из выражения (3.18), резонансная частота определяется длиной образца и зависит от модуля Юнга и толщины каждого из слоев. На рис. 3.3 приведена зависимость резонансной частоты для многослойной структуры олово – никель – ... – олово – арсенид галлия – олово – ... никель – олово, состоящей из N слоев магнетика общей толщиной ${}^m t = 2N {}^m t_1$, и $2(N+1)$ слоев олова, общей толщиной ${}^l t = 2(N+1) {}^l t_1$. Толщина одного слоя никеля была равна ${}^m t_1 = 6$ мкм, толщина одного слоя олова ${}^l t_1 = 12$ мкм.

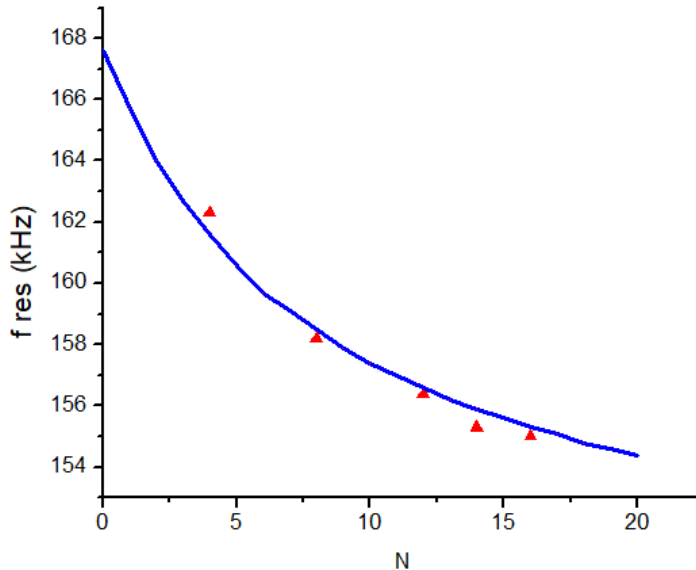


Рис. 11 Зависимость резонансной частоты от числа слоев никеля. Толщина одного слоя никеля ${}^m t_1 = 6$ мкм, толщина одного слоя олова ${}^l t_1 = 12$ мкм, толщина пьезоэлектрической подложки из арсенида галлия ${}^p t = 400$ мкм. Сплошная линия

– теория, символ  – 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 (3.18) для МЭ коэффициента можно представить в виде:

$$\alpha_E^{Low} = \frac{{}^p Y {}^p d_{x,zz} {}^m q_{z,zz}}{{}^p \varepsilon_{xx}} \frac{{}^m Y 2N {}^m t_1}{{}^m Y 2N {}^m t_1 + {}^l Y 2(N+1) {}^l t_1 + {}^p Y {}^p t}. \quad (3.19)$$

Из выражения (3.19) 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[141], определяемому выражением:

$$\left(\alpha_E^{Low}\right)_{N \rightarrow \infty} = \frac{{}^p Y {}^p d_{x,zz} {}^m q_{z,zz}}{{}^p \varepsilon_{xx}} \frac{1}{(1 + {}^l Y {}^l t_1 / {}^m Y {}^m t_1)} \quad (3.20)$$

На рис. 12 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.

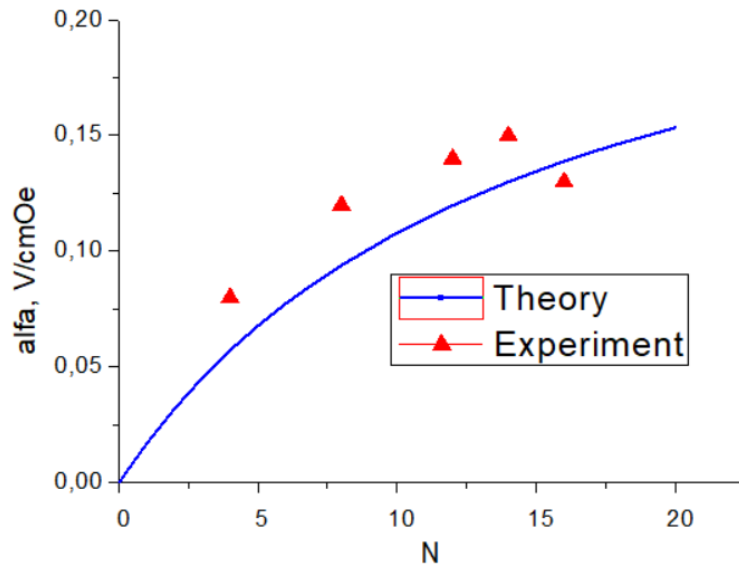


Рис. 12 Зависимость низкочастотного МЭ коэффициента по напряжению для многослойной структуры в зависимости от числа слоев. Сплошная линия – теория, символ ▲ – эксперимент

При расчетах использовались следующие значения параметров [141]:

- пьезоэлектрическая подложка из арсенида галлия: $\rho_p = 5320 \text{ кг/м}^3$, $Y_p = 85 \text{ ГПа}$, $\nu = 0.3$, $\varepsilon = 12.9$, $d = 2.69 \text{ нКл/Н}$;
- магнитострикционный слой из никеля: $\rho_m = 8900 \text{ кг/м}^3$, $Y_m = 205 \text{ ГПа}$, $q = 125 \cdot 10^{-12} \text{ м/А}$;
- буферный слой из олова: $\rho_l = 7320 \text{ кг/м}^3$, $Y_l = 35 \text{ ГПа}$, $\nu = 0.3$.

Как видно из рис. 12, наблюдается хорошее согласование теории с экспериментом. При малом числе слоев, когда толщина суммарного слоя никеля и олова много меньше толщины пьезоэлектрической подложки, наблюдается линейное увеличение МЭ коэффициента по напряжению. Затем рост замедляется, зависимость становится нелинейной, и значение МЭ коэффициента стремится к максимальному значению, которое, как уже отмечалось, наблюдается при условии, когда выполняется равенство $^p t \sqrt{^p Y} = ^m t \sqrt{^m Y}$. Получить такую

толщину слоя электролитическим методом довольно сложно, и при этом нет особой необходимости, поскольку с ростом числа слоев увеличение величины МЭ эффекта замедляется. 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.

3.3 Особенности теоретического описания магнитоэлектрического эффекта в структуре никель – кварц – никель

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 $d_{14} = d_{25} = d_{36} = 2,69 \text{ нКл/В}$, в то время как для кристалла кварца отличными от нуля компонентами являются $d_{11} = -d_{12} = 2,31 \text{ нКл/В}$ и $d_{14} = 0,9 \text{ нКл/В}$. 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. 13. Модель структуры, полученная методом электролитического осаждения, представлена на рис. 13а, а на рис. 13б представлена модель структуры, полученная методом склеивания. Данная структура использовалась для сравнения характеристик электролитически осажденной и клеевой структуры.

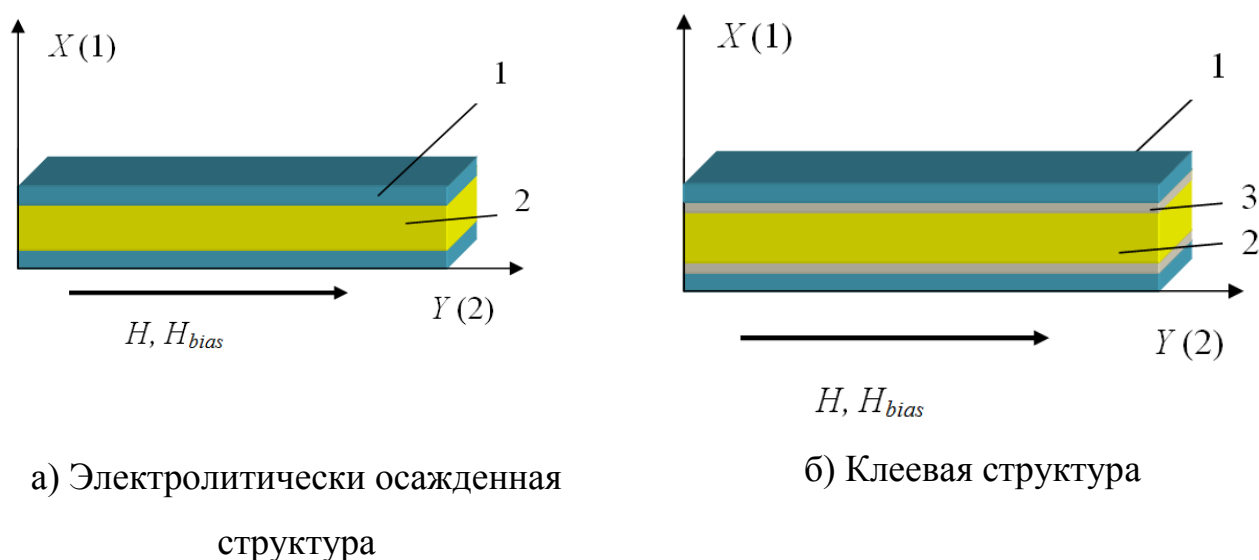


Рис. 13 Схематичное изображение структуры никель – кварц – никель. 1 – никель, 2 – кварц, 3 – клей.

Переменное магнитное поле, направленное вдоль оси 2 (Y) возбуждает в магнитострикционном слое планарные колебания. Наиболее низкочастотными колебаниями будут колебания, распространяющиеся вдоль длины образца. Посредством механической связи эти колебания передаются в пьезоэлектрический слой, где вследствие пьезоэффекта, происходит индуцирование электрического поля, направленного перпендикулярно плоскости образца. Возникающее электрическое напряжение снимается с помощи электродов, расположенных на верхней и нижней гранях образца (на рис. 13 электроды не показаны). Основными уравнениями, в данном случае являются

$${}^pS_2 = \frac{1}{{}^pY} {}^pT_2 + d_{1,2} E_1, \quad (3.21)$$

$${}^lS_2 = \frac{1}{{}^lY} {}^lT_2, \quad (3.22)$$

$${}^mS_2 = \frac{1}{{}^mY} {}^mT_2 + q_{2,2} H_2 \quad (3.23)$$

$${}^pD_1 = \varepsilon_{11} E_1 + d_{1,22} {}^pT_2. \quad (3.24)$$

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:

$$\alpha_E = \frac{{}^pY d_{1,2} q_{2,2}}{\varepsilon_{11} \Delta} \frac{{}^mY {}^m t}{{}^mY {}^m t + {}^lY {}^l t + {}^pY {}^p t} \frac{\tan(\kappa)}{\kappa}. \quad (3.25)$$

Для структуры, полученной методом электролитического осаждения, надо положить толщину клеевого слоя равной нулю, т.е. считать ${}^l t = 0$. Как следует из выражения (3.25) 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 [143]

$$\omega = \omega' + i\xi, \quad (3.26)$$

где ω' - действительная часть, а ξ - мнимая часть, определяющая потери. В этом случае коэффициент затухания связан с добротностью соотношением

$$\xi = \frac{\pi f_{res}}{Q}. \quad (3.27)$$

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. На рис. 14 приведена частотная зависимость структуры никель – кварц – никель, полученной методом склеивания. В качестве пьезоэлектрика был использован образец, вырезанный из пластины кварца (X-срез) в форме параллелепипеда с размерами $20 \times 4.5 \times 0.5$ мм, длинная сторона которого совпадает с осью Y. На верхнюю и нижнюю поверхность образца были приклеены две пластины никеля толщиной по 0,25 мм каждая.

При расчетах использовались следующие значения параметров:

- пьезоэлектрическая подложка из кварца: $\rho_p = 2650 \text{ кг/м}^3$,
 $Y_p = 78 \text{ ГПа}$, $\nu = 0.27$, $\varepsilon = 4,5$, $d_{1,2} = 2,31 \text{ нКл/Н}$;
- магнитострикционный слой из никеля: $\rho_m = 8900 \text{ кг/м}^3$, $Y_m = 205 \text{ ГПа}$,
 $q = 125 \cdot 10^{-12} \text{ м/А}$;

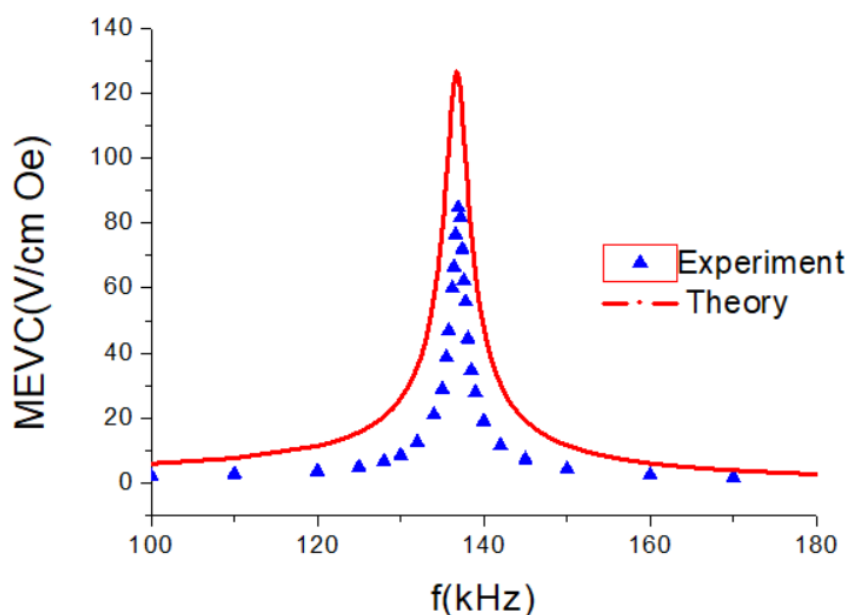


Рис. 14 Частотная зависимость клеевой структуры никель – кварц – никель в области электромеханического резонанса

Как видно из графика, в области электромеханического резонанса наблюдается значительное увеличение МЭ коэффициента по напряжению. Несмотря на большое значение МЭ коэффициента по напряжению, добротность структуры невелика и составляет величину $Q \approx 90$. Несмотря на то, что кварц является высокодобротным материалом, столь низкое значение добротности связано с наличием промежуточного слоя – клея.

3.4 Выводы по главе 3

Метод теоретического описания МЭ эффекта, основанный на решении системы уравнений отдельно для магнитострикционного, пьезоэлектрического и пассивного слоев с учетом условий на границе раздела, дает хорошее совпадение теоретических расчетов с экспериментальными данными. Он предсказывает пиковое увеличение МЭ коэффициента в области электромеханического резонанса и практически не зависящую от частоты величину МЭ коэффициента в низкочастотной области спектра.

Для сэндвич структуры, состоящей из $2N$ слоев никеля и $2(N+1)$ слоя олова, полученный электролитическим осаждением на подложку из арсенида галлия, величина МЭ коэффициента по напряжению в низкочастотной области спектра нелинейным образом зависит от числа слоев N . При малом числе слоев ($N < 10$) величина эффекта линейно увеличивается с числом слоев. При дальнейшем росте числа слоев возрастание МЭ коэффициента замедляется, и он выходит на насыщение. В связи с этим, при изготовлении сэндвич структур целесообразно изготавливать структуры с числом слоев не больше 10. Наличие буферного слоя несколько уменьшает величину эффекта, однако его наличие не приводит к его резкому уменьшению. Это объясняется тем, что модуль Юнга олова почти в шесть раз меньше, чем модуль Юнга никеля, поэтому наличие олова в качестве буферного слоя не приводит к значительному увеличению жесткости структуры.

Структуры никель – кварц – никель показывают сильную МЭ связь. Величина МЭ коэффициента в области электромеханического резонанса достигает значения 80 В/смЭ, что соответствует значениям, которые демонстрировали лучшие структуры на основе цирконата – титаната свинца. Тем не менее, значение добротности для клеевых структур составляет величину $Q \approx 90$. Столь низкое значение добротности связано с наличием промежуточного слоя – клея, который значительно ухудшает механическое взаимодействие между слоями.

Глава 4 Экспериментальные исследования магнитоэлектрического эффекта в слоистых структурах

4.1 Магнитоэлектрический эффект в сэндвич структуре никель – олово – арсенид галлия

Экспериментально МЭ эффект исследовался путем измерения напряжения на образце, полученном электролитическим осаждением слоев никеля и олова на подложку из арсенида галлия, при помещении его в постоянное (подмагничивающее) и переменное магнитное поля. Вначале исследовалась зависимость низкочастотного МЭ сигнала от поля подмагничивания. При напряженности переменного магнитного поля $H=1$ Э измерялась зависимость МЭ коэффициента от напряженности подмагничивающего поля. Как показали результаты опытов, эта зависимость имела ярко выраженный максимум. 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 напряженности электрического поля, возникающего между обкладками, нанесенными на верхнюю и нижнюю поверхности образца. Исследования были проведены на образцах, содержащих различное число слоев никеля и олова. Все образцы показывали ярко выраженную резонансную зависимость частотной характеристики. Частоты резонанса, полученные экспериментально, хорошо согласовывались с расчетными величинами, полученными по выражению (3.18). График зависимости резонансных частот от числа слоев приведен выше на рис. 11.

Величина МЭ эффекта в области электромеханического резонанса для структур, полученных электролитическим осаждением никеля на подложку из арсенида галлия с использованием буферного слоя олова составляла несколько В/смЭ. Эта величина превосходит значения для объемных структур на основе феррит-никелевой шпинели - ЦТС, но несколько уступает клеевым структурам на основе пермендюр - ЦТС, пермендюр - метглас. Типичная частотная зависимость МЭ коэффициента по напряжению для сэндвич структуры никель – олово – арсенид галлия представлена на рис. 15 [141].

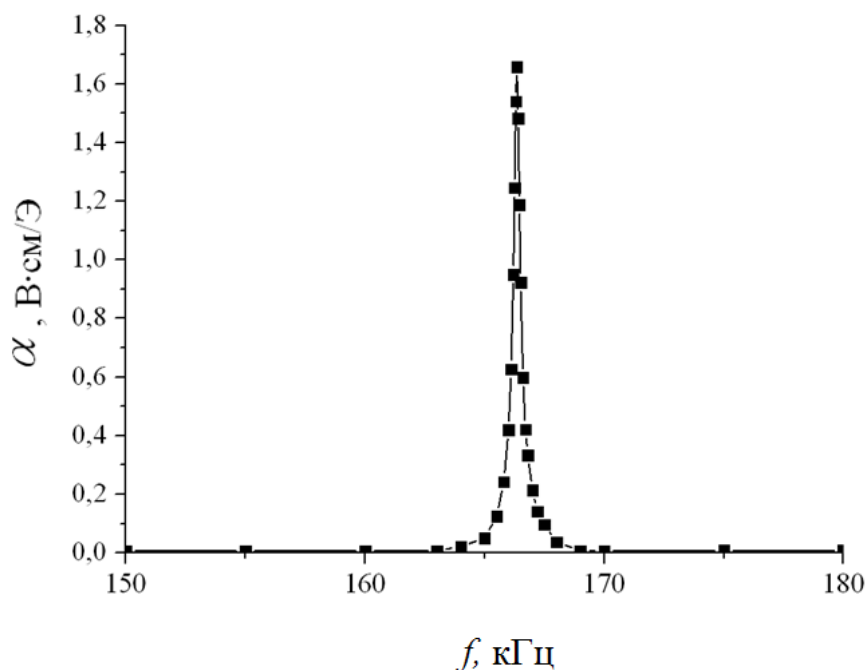


Рис. 15 Типичная частотная зависимость сэндвич структуры никель – олово – арсенид галлия

Данная структура состояла из следующих слоёв: оловянный – 8 μm , никелевый – 12 μm , оловянный – 9,6 μm , никелевый – 12 μm , оловянный – 38,4 μm , никелевый – 6 μm , оловянный – 8 μm , никелевый – 12 μm , оловянный – 7,2 μm , никелевый – 12 μm , оловянный – 9,6 μm , никелевый – 12,6 μm , оловянный –

9,6 μm . Таким образом, данная структура состояла из шести слоёв никеля, общей толщиной 66,6 μm и семи слоёв олова, общей толщиной 90,4 μm . Общая толщина многослойной структуры составила 157 μm . Покрытие на арсениде галлия получилось ровное, матовое и без видимых дефектов.

Как видно из рисунка, значение МЭ коэффициента по напряжению ниже, чем в чистой структуре никель – арсенид галлия [70], что объясняется наличием пассивного буферного слоя олова. Однако данная структура имеет хорошую механическую прочность и очень высокую добротность. На рис. 16 представлена частотная зависимость эффекта в области резонанса для определения добротности структуры.

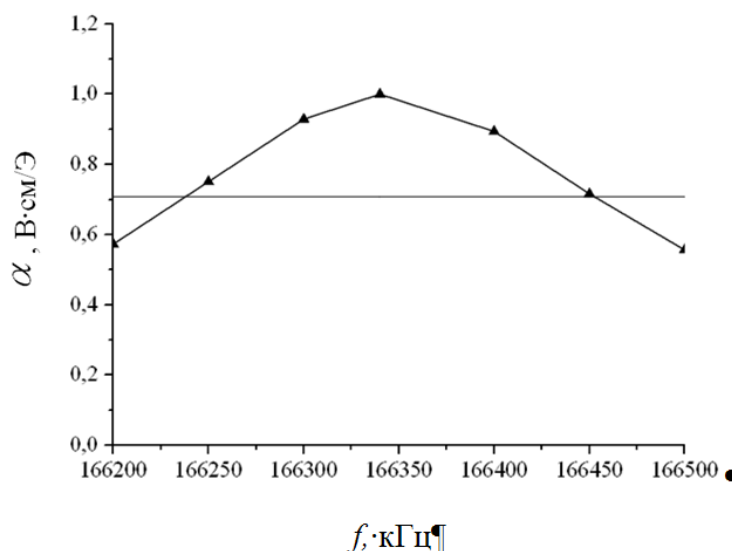


Рис. 16 Частотная зависимость сэндвич структуры никель – олово – арсенид галлия в области электромеханического резонанса

Как следует из рисунка, добротность системы $Q=800$, что гораздо лучше добротности образцов, полученных методом склеивания и сопоставима с добротностью объемных композитов.

В результате проведения многочисленных опытов было установлено, что структуры с толщиной никелевого слоя ${}^m t_1 = 6 \text{ мкм}$ каждый и толщиной

буферного слоя олова толщиной ${}^l t_1 = 12$ мкм обладают одновременно хорошей механической прочностью и высокой добротностью.

На рис. 17 представлена рассчитанная по выражению (3.17) и экспериментально измеренная 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.

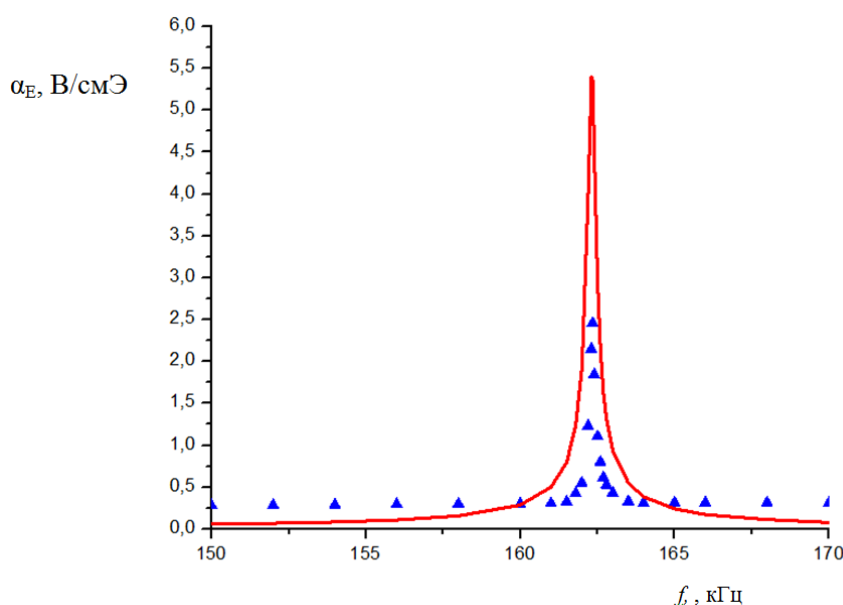


Рис.17 Частотная зависимость МЭ коэффициента по напряжению для структуры, состоящей из $N=4$ слоев никеля толщиной ${}^m t_1 = 6$ мкм каждый и 5 слоев олова толщиной ${}^l t_1 = 12$ мкм на подложке из арсенида галлия толщиной ${}^p t = 400$ мкм.

Длина образца $L = 11$ мм.

Как видно из рисунка, наблюдается хорошее согласование теории с экспериментом. В полном соответствии с теорией, на частоте, соответствующей условию электромеханического резонанса, наблюдается пиковое увеличение МЭ коэффициента по напряжению. Данная структура, в отличие от структур на основе цирконата-титаната свинца [144] имеет высокую добротность $Q \cong 1080$. Это объясняется тем, что, во-первых, в качестве пьезоэлектрика использовался

монокристаллический арсенид галлия, имеющий более совершенную структуру, чем пьезокерамика. Во-вторых, при изготовлении структур использовался метод электролитического осаждения, а не склеивания. Использование электролитического осаждения позволяет исключить промежуточный слой клея, имеющий малый модуль Юнга и который значительно ухудшает механические характеристики структуры [145]. Кроме того, механические свойства клея имеют очень высокую температурную зависимость, поэтому его исключение позволяет значительно стабилизировать температурные свойства структур.

4.2 Магнитоэлектрический эффект в трехслойной структуре никель – кварц - никель

Кварц привлекает к себе внимание тем, что он обладает высокой добротностью и высокой температурной стабильностью. Для исследования были выбраны пластинки кварца X среза в форме параллелепипеда с размерами $20 \times 4.5 \times 0.5$ мм, длинная сторона которого была вырезана вдоль оси Y . Для изготовления структур использовался метод электролитического осаждения. Магнитострикционный слой из никеля был получен методом электролитического осаждения. Толщина слоя никеля m_t с каждой стороны образца была равна 1, 3 и 10 мкм для 1 –го, 2 – го и 3 – го образцов соответственно. Для сравнения в качестве модели была изготовлена трехслойная структура методом склеивания с толщиной никелевой пластинки $m_t = 250$ мкм. Исследовались частотные и полевые зависимости МЭ эффекта методом регистрации переменного электрического напряжения на образце при помещении его в постоянное подмагничивающее поле напряженностью H_{bias} и переменное магнитное поле H , направленные вдоль длинной стороны образца. Исследования показали, что частотная зависимость МЭ эффекта имеет ярко выраженный резонанс, частота которого определяется выражением:

$$f_{res} = \frac{1}{2L} \sqrt{\frac{{}^mY \cdot 2 \cdot {}^mt + {}^pY \cdot {}^pt}{{}^m\rho \cdot 2 \cdot {}^mt + {}^p\rho \cdot {}^pt}}}, \quad (4.1)$$

где L - длина образца, mt , pt , ${}^m\rho$, ${}^p\rho$, mY и pY - толщина, плотность и модуль Юнга магнитострикционного и пьезоэлектрического слоя соответственно. Резонансные значения МЭ коэффициента по напряжению для 1-го, 2-го и 3-го образцов были 55, 150 и 475 В/А соответственно при добротности $Q \approx 10\,000$. Для модельного образца, полученного методом склеивания резонансное значение МЭ коэффициента по напряжению было равно 105 В/А при добротности структуры $Q \approx 90$. На рис. 18 приведены частотные характеристики МЭ коэффициента по напряжению для образца, полученного электрохимическим осаждением никеля и для образца, полученного методом склеивания.

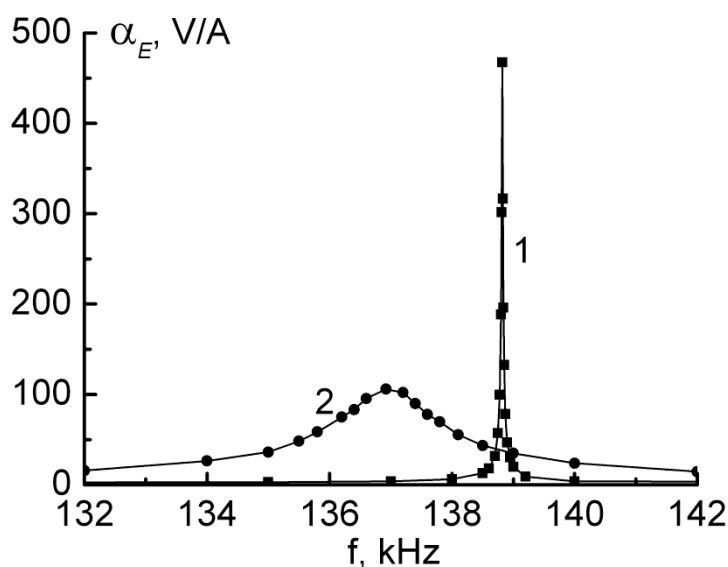


Рис. 18 Частотная зависимость МЭ коэффициента по напряжению.

1 – электролитическое осаждение никеля, толщина слоя никеля ${}^mt_1 = 10 \text{ } \mu\text{m}$,

2 – метод склеивания, толщина пластинки никеля ${}^mt_2 = 250 \text{ } \mu\text{m}$

Полученные результаты находятся в хорошем согласии с представленной ранее теорией. Согласно ей, в низкочастотной области спектра значение МЭ

коэффициента по напряжению прямо пропорционально отношению $\frac{{}^mY \cdot 2^m t}{{}^mY \cdot 2^m t + {}^pY \cdot {}^p t}$

. При малых толщинах магнитострикционного слоя, что имеет место в случае электрохимического осаждения, значение МЭ коэффициента по напряжению пропорционально толщине магнитострикционного слоя, что и подтверждается экспериментально. При толщинах магнетика, сопоставимых с толщиной пьезоэлектрической подложки, наблюдается отклонение от линейной зависимости. Подставляя значения модуля Юнга для никеля и кварца, получаем числовое соотношение, хорошо совпадающее с экспериментом. С увеличением толщины слоя никеля значение резонансной частоты уменьшается, что также согласуется с экспериментальными данными.

Большое значение добротности полученных структур можно объяснить 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 значительно меньше толщины кварца, в результате чего он вносит незначительные изменения в высокودобротные характеристики кварцевой подложки.

МЭ эффект, как способ, можно использовать при исследовании механических характеристик магнитострикционной структуры, в частности модуля Юнга. Как следует из выражения (4.1) 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. Как следует из выражения (4.1), изменение резонансной частоты, Δf_{res} , обусловленное изменением модуля Юнга магнетика $\Delta {}^mY$, определяется выражением:

$$\Delta f_{res} = 0.5 f_{res} \frac{\Delta^m Y \cdot 2^m t}{^m Y \cdot 2^m t + ^p Y \cdot ^p t}. \quad (4.2)$$

Используя (4.2) для относительного изменения модуля Юнга получим следующее выражение:

$$\frac{\Delta^m Y}{^m Y} = 2 \frac{\Delta f_{res}}{f_{res}} (1 + \gamma), \quad (4.3)$$

где введено обозначение $\gamma = ^p Y \cdot ^p t / (^m Y \cdot 2^m t)$.

На рис. 19 представлено относительное изменение модуля Юнга никеля при помещении структуры в магнитное поле для образцов, полученных электролитическим методом и методом склеивания.

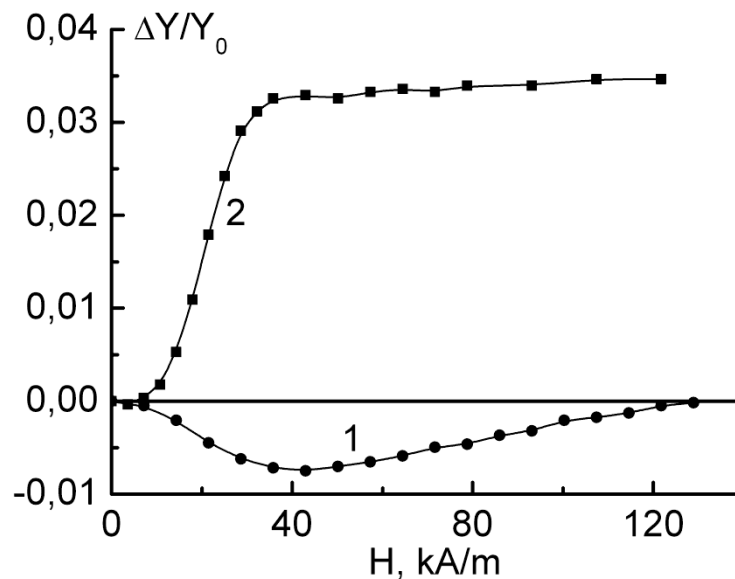


Рис. 19 Относительное изменение модуля Юнга никеля в магнитном поле.
1 – образец, полученный методом электролитического осаждения, толщина слоя никеля 10 мкм, 2 – образец, полученный методом склеивания, толщина слоя никеля 250 мкм.

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. В образцах полученных методом склеивания применялся изотропный поликристаллический никель. Пленки, полученные методом электролитического осаждения никеля, имели анизотропную столбчатую структуру. Косвенным подтверждением этого являются значения коэрцитивной силы на полевых зависимостях МЭ коэффициента по напряжению, полученные на исследуемых образцах, представленных на рис. 19.

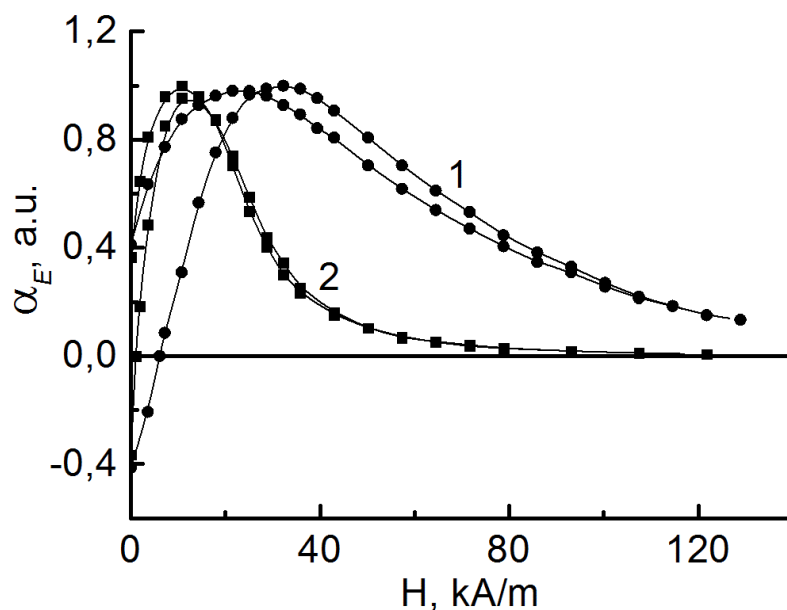


Рис. 20 Полевая зависимость относительного изменения МЭ коэффициента по напряжению. 1 – образец, полученный методом электролитического осаждения, толщина слоя никеля 10 μm, 2 – образец, полученный методом склеивания, толщина слоя никеля 250 μm

Как следует из рис. 20, для тонкопленочной структуры с толщиной никелевого слоя 10 мкм величина коэрцитивной силы составила 6 кА/м, в то

время как для образцов, полученных методом склеивания, с толщиной никелевой пластинки 250 мкм, величина коэрцитивной силы была равна порядка 1 кА/м.

Полевая зависимость МЭ коэффициента по напряжению косвенно позволяет судить о характере магнитострикции магнетика. Величина МЭ коэффициента по напряжению в низкочастотной области спектра пропорциональна, как было показано выше, определяется выражением

$$\alpha_E = \frac{{}^pY d_{1,2} q_{2,2}}{\varepsilon_{11}} \frac{{}^mY {}^m t}{({}^mY {}^m t + {}^lY {}^l t + {}^pY {}^p t)} \quad (4.4)$$

В выражении (4.4) все величины, кроме пьезомагнитного коэффициента $q_{2,2}$, практически не зависят от поля подмагничивания. Полевая зависимость модуля Юнга магнетика составляет несколько процентов и не может дать заметный вклад в величину МЭ коэффициента. Наибольшую зависимость от магнитного поля демонстрирует пьезомагнитный коэффициент $q_{2,2}$, который представляет производную по магнитному полю от продольной магнитострикции магнетика, т.е.

$$q_{2,2} = \frac{\partial \lambda_{||}}{\partial H}. \quad (4.5)$$

При стремлении магнитострикции к насыщению, величина МЭ коэффициента стремится к нулю, поэтому по полевой зависимости МЭ коэффициента по напряжению можно судить о величине магнитного поля, при котором магнитострикция достигает насыщения. Как видно из рис. 19, МЭ коэффициент для структур, полученных методом склеивания, стремится к нулю при значениях магнитного поля порядка 60 кА/м, в то время как для структур, полученных методом электролитического осаждения, он начинает стремиться к нулю при полях, больших чем 120 кА/м. Отсюда следует вывод, что характер поведения магнитострикции тонких пленок отличается от объемных образцов, а

именно, величина поля насыщения для тонких пленок значительно выше, чем для объемных (массивных) образцов.

Таким образом, трехслойные структуры, полученные методом электролитического осаждения никеля на кварцевую подложку, обладают высокой добротностью, имеют резонансное значение МЭ коэффициента по напряжению, превышающее значение для аналогичных структур, полученных методом склеивания и в области магнитных полей от 0 до 120 кА/м у них наблюдается отрицательный ΔE -эффект.

4.3 Выводы по главе 4

Экспериментально установлено, что величина МЭ эффекта в области электромеханического резонанса для структур, полученных электролитическим осаждением никеля на подложку из арсенида галлия с использованием буферного слоя олова составляет несколько В/смЭ. Эта величина превосходит значения для объемных структур на основе феррит-никелевой шпинели - ЦТС, но несколько уступает клеевым структурам на основе пермендюр – ЦТС, пермендюр – метглас. Однако данные структуры, в отличие от структур на основе цирконата-титаната свинца, имеют высокую добротность $Q \approx 1000$. Это объясняется тем, что, во-первых, в качестве пьезоэлектрика использовался монокристаллический арсенид галлия, имеющий более совершенную структуру, чем пьезокерамика. Во-вторых, при изготовлении структур использовался метод электролитического осаждения, а не склеивания. Использование электролитического осаждения позволяет исключить промежуточный слой клея, имеющий малый модуль Юнга и который значительно ухудшает механические характеристики структуры. Кроме того, механические свойства клея имеют очень высокую температурную зависимость, поэтому его исключение позволяет значительно стабилизировать температурные свойства структур.

Трехслойные структуры, полученные электролитическим осаждением никеля на кварцевую подложку, обладают высокой добротностью, имеют резонансное значение МЭ коэффициента по напряжению, превышающее величину для аналогичных структур, полученных методом склеивания. Для этих структур получено значение добротности $Q \approx 10\,000$, намного превосходящее значение, полученное для аналогичных клеевых структур.

Наличие взаимосвязи между изменением модуля Юнга магнитной компоненты и резонансной частотой МЭ коэффициента позволяет использовать МЭ эффект при исследовании упругих характеристик магнитострикционной компоненты. Показано, что относительное изменение модуля Юнга никеля имеет отрицательные значения во всем диапазоне исследованных магнитных полей для структур, полученных электрохимическим осаждением, что объясняется анизотропией структуры металла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведены теоретические и экспериментальные исследования магнитоэлектрических характеристик слоистых структур, полученных методом электролитического осаждения никеля на подложки из арсенида галлия и кварца. Разработана технология получения многослойных структур методом электролитического осаждения никеля на подложку из арсенида галлия с использованием олова в качестве буферного слоя. Использование олова в качестве промежуточного слоя уменьшает механические напряжения, возникающие вследствие несогласности фаз на границе никель-арсенид галлия, что позволяет получать качественные многослойные структуры с толщиной никелевого слоя порядка 100 микрон, которые обладают высокой добротностью и имеют хорошую адгезию между слоями. Экспериментально установлено, что наличие буферного слоя приводит к значительному улучшению механических свойств и незначительному влиянию на величину МЭ эффекта. Это объясняется тем, что модуль Юнга олова почти в шесть раз меньше модуля Юнга никеля и его введение не оказывает значительного изменения жесткости структуры. Достоинством полученных структур является отсутствие клеевого слоя, ухудшающего МЭ взаимодействие.

Усовершенствована физико-математическая модель, на основе которой получены численные значения величины МЭ эффекта и определен диапазон значений физико-механических параметров магнитострикционных и пьезоэлектрических материалов при комбинации, которых МЭ коэффициент по напряжению имеет максимальное значение, что подтверждено результатами проведенного эксперимента.

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.

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.

Трехслойные структуры, полученные электролитическим осаждением никеля на кварцевую подложку, обладают высокой добротностью, имеют резонансное значение МЭ коэффициента по напряжению, превышающее величину для аналогичных структур, полученных методом склеивания. Для этих структур получено значение добротности $Q \approx 10\,000$, намного превосходящее значение, полученное для аналогичных клеевых структур.

На основе измерения зависимости резонансной частоты МЭ эффекта от поля подмагничивания установлено, что трехслойные структуры, полученные методом электролитического осаждения никеля на кварцевую подложку, в области магнитных полей от 0 до 120 кА/м обладают отрицательным ΔE -эффектом.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Бухараев А.А., Звездин А.К., Пятаков А.П., Фетисов Ю.К. Стрейнтроника – новое направление микро- и нанoeлектроники и науки о материалах // УФН. – 2018. – Т. 188. - №12. – С. 1288 -1330.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: ГИФМЛ. – 1959. – 532 с.
3. J. Ma, Jiamian Hu, Zheng Li and Ce-Wen Nan Recent progress in multiferroic magnetoelectric composites: from bulk to thin films // Adv. Mater. - 2011. - V. 23.- P. 1062 .
4. Curie P. Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique // J. Phys. 3 (Ser. III), 1894 – P. 393– 415.
5. Дзялошинский И.Б. К вопросу о магнитоэлектрическом эффекте в антиферромагнетиках // ЖЭТФ. – 1959. – Т. 37. – С. 881–882.
6. Астров Д.Н. Магнитоэлектрический эффект в окиси хрома // ЖЭТФ. – 1961. – Т. 40. – С. 1035–1041.
7. Государственный реестр открытий СССР [Электронный ресурс] // URL: <http://ross-nauka.narod.ru>.
8. Folen V.J., Rado G.T., Stalder E.W. Anisotropy of the magnetoelectric effect in Cr_2O_3 // Phys. Rev. Lett. - 1961. - Vol. 6. - № 11. - P. 607-608.
9. Freeman A.J., Schmid H. (Eds.) Magnetoelectric interaction phenomena in crystals / London, Gordon and Breach. – 1975. – 228 p.
10. Веневцев Ю.Н., Гагулин В.В., Любимов В.Н. Сегнетомагнетики. – М.: Наука. – 1982. – 224 с.
11. C. Vaz, Jason Hoffman, Charles H. Ahn and Ramamoorthy Ramesh Magnetoelectric coupling effects in multiferroic complex oxide composite structures // Adv. Mater. 2010, v. 22, p. 2900.

12. А.П. Пятаков, А.К. Звездин. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // Успехи физических наук. - 2012. - т. 182. - № 6. - С. 593 - 620.
13. N. A. Spaldin, Multiferroics: Past, present, and future // MRS Bull. – 2017. - V. 42. - P. 385.
14. Мультиферроики: получение, свойства, применение. Материалы Международной научно-практической конференции. Витебск, Беларусь, 24-27 сентября 2019 г. Минск, Колоград, 2019. - 116 с.
15. Туров Е.А., Колчанов А.В., Меньшенин В.В., Мирсаев И.Ф., Николаев В.В. Симметрия и физические свойства антиферромагнетиков. М.: Физмат лит. - 2001. – 560 с.
16. Rado G.T. Mechanism of the magnetoelectric effect in antiferromagnetic // Phys. Rev. Lett. – 1961. – V. 6. – N.11. – P. 609–610.
17. Rado G.T. Statistical Theory of Magnetoelectric Effect in Antiferromagnetics // Phys. Rev. – 1962. – V. 128. – P. 2546–2529.
18. Гуревич Л.Э., Филиппов Д.А. К теории линейного магнитоэлектрического эффекта в антиферромагнетиках // ФТТ. – 1986. – Т. 28. – №9. – С. 2696-2699.
19. Alexander S., Shtrikman S. On the Origin of Axial Magnetoelectric Effect on Cr_2O_3 // Sol. State. Comm. – 1966. – V. 4. – P. 115–125.
20. Asher E. The interaction between magnetization and polarization: Phenomenological symmetry consideration. // J. Phys. Soc. Jap. – 1969. – V. 28. – P. 7–16.
21. White R.L. Microscopic Origins of Piezomagnetism and Magnetoelectricity // Magnetoelectric interaction phenomena in crystals / Eds. Freeman A.I., Schmid H. - London, N.-Y., Paris: Gordon and Breach. – 1975. – P. 4–43.
22. Rado G.T. Present status of the theory of magnetoelectric effect // Magnetoelectric interaction phenomena in crystals / Eds. Freeman A.I., Schmid H. – London, N.-Y., Paris: Gordon and Breach. – 1975. – P. 3–16.
23. Bichurin M.I., Filippov D.A. The microscopic mechanism of the magnetoelectric effect in the microwave range // Ferroelectrics. - 1997. - V. 204. - № 1-4. - P. 225-232.

24. S.C. Kehr, Y.M. Liu, L.W. martin, P. Yu, M. Gajek, S.-Y. Yang, C.-H. Yang, M.T. Wenzel, R. Jacob, H.-G. von Ribbeck, M. Helm, X. Zhang, L.M. Eng, R. Ramesh near-field examination of perovskite-based superlenses and superlens-enhanced probe-object coupling // . Nature Commun. 2011 V. 2 P. 249 (1-9)
25. Van Suchtelen J. Product properties: A New Application of Composite Materials // Philips Res. Rep. – 1972. – V. 27. – P. 28-37.
26. Van Suchtelen J. Non structural Application of Composite Materials // Ann. Chem. Fr. – 1980. – V. 5. – P. 139–145.
27. Bichurin M.I., Filippov D.A., Petrov V.M., Laletsin V.M., Paddubnaya N.N., Srinivasan G. Resonance magnetoelectric effects in layered magnetostrictive-piezoelectric composites // Phys. Rev. B., 2003. – V. 68. – P. 132408 (1-4).
28. Van den Boomgaard J. et al. An In Situ Grown Eutectic Magnetoelectric Composite Materials: Part I // J. Mater. Sci. – 1974. – V. 9. – P. 1705–1710.
29. Van Run A.M.J.G et al. An In Situ Grown Eutectic Magnetoelectric Composite Materials: Part II // J. Mater. Sci. – 1974. – V. 9. – P. 1710–1715.
30. W. Eerenstein, N. D. Mathur James F. Scott Multiferroic and magnetoelectric materials // Nature 2006, v. 442, p. 759.
31. 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. – P. 031101:1 – 031101:35.
32. Srinivasan G. Magnetoelectric composites // Annual Review of Material Research. – 2010. – V. 40. – P. 163-178.
33. H. Palneedi, Venkateswarlu Annapureddy, Shashank Priya and Jungho Ryu Status and perspectives of multiferroic magnetoelectric composite materials and applications // Actuators 2016, V. 5, p. 9
34. Bunget I., Raetchi V. Magnetoelectric Effect in the Heterogeneous System NiZn Ferrite – PZT Ceramic // Phys. Stat. Sol. – 1981. – V. 63. – P. 55.
35. Лалетин В.М. Физические свойства композиционной керамики в системе ЦТБС - феррит кобальта. // Письма в ЖТФ. – 1991. – Т.17. - Вып.19. – С.71-75.

36. Лалетин В.М. Физические свойства композиционной керамики в системе ЦТБС - феррит никеля. // Письма в ЖТФ. – 1992. – Т.18. – Вып.15. – С.27-30.
37. Laletin V.M., Srinivasan G. Magnetoelectric Effects in Composites of Nickel Ferrite and Barium Lead Zirconate Titanate // Ferroelectrics. – 2002. – V. 280. – P.177-185.
38. Бичурин М.И., Петров В.М., Филиппов Д.А., Сринивасан Г., Лалетин В. М. Магнитоэлектрические композиционные материалы на основе феррит-пьезоэлектриков // Перспективные материалы. – 2004. – № 6. – С. 5-12.
39. Ryu J., Carazo A.V., Uchino K., Kim H. Magnetoelectric Properties in Piezoelectric and Magnetostrictive Laminate Composites // Jpn. J. Appl. Phys. – 2001 – V.40. –N. 8. – P.4948 – 4951.
40. Srinivasan G., Rasmussen E. T., Gallegos J., Srinivasan R., Bokhan Yu. I., Laletin V.M. Novel magnetoelectric bilayer and multilayer structures of magnetostrictive and piezoelectric oxides. // Physical Review B. – 2001. – V.64. – P. 214408 (1-6).
41. Ryu J., Priya S., Uchino K., Kim H.E. Magnetoelectric Effect in Composites of Magnetostrictive and Piezoelectric Materials // J. of Electroceramics. – 2002. – V. 8 – P. 107-119.
42. Guo Y.-Y., Zhou J.-P., Liu P. Magnetoelectric characteristics around resonance frequency under magnetic field in $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3/\text{Terfenol-D}$ laminate composite // Curr. Appl. Phys. – 2010. – V. 10. – P. 1092-1095.
43. Карпенков Д.Ю., Богомоллов А.А., Солнышкин А.В., Головин В.А., Карпенков А.Ю., Пастушенков Ю.Г. Магнитоэлектрический эффект в толстопленочных композиционных структурах из ЦТС и Ni-Zn ферритов // [Неорганические материалы. - 2011. - Т. 47. - № 11. - С. 1396-1401](#)
44. Wan J. G., Liu J.-M., Chand H.L.W, Choy C.L., Wang G.H., Nan C.W. Giant magnetoelectric effect of a hybrid of magnetostrictive and piezoelectric composites // J. Appl. Phys. – 2003. – V. 93. – N.12. – P. 9916-9919
45. Li L., Lin Y. Q., Chen X. M. $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ disk-ring magnetoelectric composite structures // J Appl. Phys. – 2007. – N.102. – P.064103.

46. Li L., Chen X. M., Zhu H.Y. Enhanced magnetoelectric properties of Terfenol-D disk/Pb(Zr,Ti)O₃ ring multiferroic heterostructures with Pb(Zr,Ti)O₃ piezoelectric ring poled radially // J Alloys Compd. – 2012. – N. 526. – P.116-118.
47. Pan D.A., Bai Y., Chu W. Y., Qiao L. J. Magnetoelectric effect in a Ni–PZT–Ni cylindrical layered composite synthesized by electro-deposition // J Phys D: Appl. Phys. – 2008. – V.41. – P.022002.
48. Fetisov Y.K., Petrov V.M., Srinivasan G. Inverse magnetoelectric effects in a ferromagnetic-piezoelectric layered structure // J. Mater. Res. - 2007. - V.22. - P.2074-2080.
49. Saveliev D.V., Fetisov Y.K., Chashin D.V., Fetisov L.Y., Burdin D.A., N.A. Ekonomov N.A. Magnetoelectric effect in a layered structure ferromagnet-electrostrictor heterostructure // Journal of Magnetism and Magnetic Materials.- 2018. – V.466. – P.219-224.
50. Калгин А.В., Гриднев С.А., Гриве З.Н. Прямой магнитоэлектрический эффект в двухслойных композиционных структурах Tb_{0.12}Dy_{0.2}Fe_{0.68}–PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O₃ при изгибных и продольных колебаниях // ФТТ. – 2014. – Т.56. – Вып.11. – С. 2111-2114.
51. Guo Y.-Y., Zhou J.-P., Liu P. Magnetoelectric characteristics around resonance frequency under magnetic field in Pb(Zr, Ti)O₃/Terfenol-D laminate composite // Curr. Appl. Phys. – 2010. – V. 10. – P. 1092-1095.
52. Fetisov Y.K., Kamentsev K.E., Chashin D.V., Fetisov L.Y., Srinivasan G. Inverse magnetoelectric effects in a ferro-magnetic piezoelectric layered structure, // J. Appl. Phys. - 2009. - V.105. - P.123918.
53. Sreenivasulu G., Fetisov L.Y., Fetisov Y.K., Srinivasan G. Piezoelectric single crystal langatate and ferromagnetic composites: studies on low-frequency and resonance magnetoelectric effects // Appl. Phys. Lett. - 2012. - V.100. - P. 052901.
54. Sreenivasulu V.M., Petrov L.Y., Fetisov Y.K., Srinivasan G. Magnetoelectric interaction in layered composites of piezoelectric quartz and magnetostrictive alloys // Phys. Rev. B. - 2012. - V.86. - P. 214405.

55. Timopheev A.A., Vidal J.V., Kholkin A.L., Sobolev N.A. Direct and convers magnetolectric effects in Metglas/LiNbO₃/Metglas trilayers // J. Appl. Phys. - 2013. - V.114. - P. 044102.
56. Гриднев С. А., Горшков А.Г., Григорьев Е.С., Калинин Ю.Е. Магнитоэлектрический эффект в слоистых композитах никель – цинковый феррит – цирконат - титанат свинца // Известия РАН. Серия физическая. – 2010. – Т.74. - № 9. – С.1328-1332.
57. Гриднев С.А., Калинин Ю.Е., Гриднев А.В., Калгин А.В., Григорьев Е.С. Прямой магнитоэлектрический эффект в трехслойных композитах Fe_{0,45}Co_{0,45}Zr_{0,1} – PbZr_{0,53}Ti_{0,47}O₃ – Fe_{0,45}Co_{0,45}Zr_{0,1} // Физика твердого тела. - 2015. - Т. 57. - Вып.7. - С. 1349 -1353.
58. Лалетин В.М., Стогний А.И., Новицкий Н.Н., Поддубная Н.Н. Магнитоэлектрический эффект в структурах на основе металлизированных подложек арсенида галлия // Письма в ЖТФ. – 2014. – Т.40. – № 21. – С. 71-77.
59. Filippov D.A., Laletin V.M., Galichyan T.A. Magnetolectric effect in bilayer magnetostrictive-piezoelectric structure. Theory and experiment // Applied Physics A. - 2014. - V. 115. - P. 1087- 1091.
60. Филиппов Д.А. Лалетин В.М., Galichyan T.A. Магнитоэлектрический эффект в двухслойной магнитострикционно-пъезоэлектрической структуре// ФТТ. – 2013. – Т.55. – С. 1728-1733.
61. Филиппов Д.А., Галичян Т.А. Магнитоэлектрический эффект в трехслойной магнитострикционно-пъезоэлектрической структуре // Перспективные материалы, 2013, №12, с. 1-6
62. Федотьев Н.П., Алабышев А.П., Ротинян А.Л., Вячеславов П.М., Жаботинский П.Б., Гальнбек А.А. Прикладная электрохимия. Издательство «Химия», Ленинградское отделение. - 1967. - 600 с.
63. Pan D.A., Bai Y., Chu W.Y., Qiao L.J. Ni-PZT-Ni trilayered magnetolectric composites synthesized by electro-deposition // J. of Physics. Condenced matter. - 2008. - V. 20. - No 2. - P. 025203.

64. Pan D.A., Bai Y., Volinski A.A., Chu W.Y., Qiao L.J. Giant magnetoelectric effect in Ni-Lead zirconium titanate cylindrical structure // *Appl. Phys. Lett.* - 2008. - V. 92. - P. 059904.
65. Chashin D.V., Fetisov Y.K., Kamentsev K.E., Srinivasan G. Resonance magnetoelectric interactions due to bending modes in a nickel-lead zirconate titanate bilayer // *Appl. Phys. Lett.* - 2008. - V. 92. - P. 102511.
66. Филиппов Д.А., Фирсова Т.О., Лалетин В.М., Поддубная Н.Н. Магнитоэлектрический эффект в структуре никель – арсенид галлия – никель // *Письма в ЖТФ.* - 2017. - Т. 43. – Вып. 6. - С. 72-77.
67. Zhang N., Fan J., Rong X., Cao H., Wei J. Magnetoelectric effect in laminate composites of $Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}$ and Fe-doped // *J. Appl. Phys.* - 2007. - Vol. 101. - P. 063907.
68. Wang Y., Gray D., Berry D., Gao J., Li M., Li J., Viehland D. An extremely low equivalent magnetic noise magnetoelectric sensor. // *Adv. Mater.* - 2011. - Vol. 23. - № 35. - P. 4111–4114.
69. Bichurin M.I., Petrov V.M., Leontiev V.S., Ivanov S.N., Sokolov O.V. Magnetoelectric effect in layered structures of amorphous ferromagnetic alloy and gallium arsenide // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* - 2017. - V. 424. - P. 115–117.
70. Филиппов Д.А., Фирсова Т.О., Лалетин В.М., Поддубная Н.Н. Магнитоэлектрический эффект в структуре никель – арсенид галлия – никель // *Письма в ЖТФ.* - 2017. - Т. 43. - Вып. 6. - С. 72–77.
71. Лалетин В.М., Филиппов Д.А., Фирсова Т.О. Нелинейный резонансный магнитоэлектрический эффект в магнотриксционно-пьезоэлектрических структурах // *Письма в ЖТФ.* – 2014. – Т. 40. – № 6. – С. 11-18.
72. Филиппов, Д.А., Лалетин В.М., Фирсова Т.О. Нелинейный магнитоэлектрический эффект в композиционных мультиферроиках // *ФТТ.* – 2014. – Т. 56. - № 5. – С. 944-948.
73. Бурдин Д. А., Фетисов Л. Ю., Фетисов Ю. К., Чашин Д. В. и Экономов Н. А. Резонансный магнитоэлектрический эффект без поля смещения в монолитной

структуре пьезоэлектрический лангитат-ферромагнетик с гистерезисом // ЖТФ. – 2014. – Т.84. – Вып. 9. – С.90-95

74. Burdin D.A., Chashin D. V, Ekonomov N.A., Fetisov Y.K., Fetisov L.Y. Resonance mixing of alternating current magnetic fields in a multiferroic composite // Appl. Phys. Lett. - 2013. - Vol. 113. - P. 033902.

75. Fetisov L.Y., Fetisov Y.K., Sreenivasulu G., Srinivasan G. Nonlinear resonant magnetoelectric interactions and efficient frequency doubling in a ferromagneticferroelectric layered structure // Appl. Phys. Lett. - 2013. - Vol. 113. - P. 116101.

76. Fetisov L.Y., Baraban I.A., Fetisov Y.K., Burdin D.A., Vopson M.M. Nonlinear magnetoelectric effects in flexible composite ferromagnetic-piezopolymer structures // J. Magn. Magn. Mater. - 2017. - Vol. 441. - P. 628–634

77. Fetisov L.Y., Chashin D. V, Burdin D.A., Saveliev D. V, Ekonomov N.A., Srinivasan G., Fetisov Y.K. Nonlinear converse magnetoelectric effects in a ferromagnetic-piezoelectric bilayer // Appl. Phys. Lett. - 2018. - Vol. 113. - P. 212903.

78. Fetisov L.Y., Burdin D.A., Ekonomov N.A., Chashin D. V, Zhang J., Srinivasan G., Fetisov Y.K. Nonlinear magnetoelectric effects at high magnetic field amplitudes in composite multiferroics // J. Phys. D: Appl. Phys. - 2018. - Vol. 51. - № 154003. - P. 9.

79. D.A. Burdin , N.A. Ekonomov , D.V. Chashin , Y.K. Fetisov, S.N. Gordeev Magnetoelectric doubling and mixing of electric and magnetic field frequencies in a layered multiferroic heterostructure // Journal of Magnetism and Magnetic Materials 2019, V. 485, p. 36–42

80. Медведев А., Грузиненко В., Миленин П. Пьезоэлектрические монокристаллы, используемые в резонаторах, генераторах, фильтрах и датчиках, на объемных акустических волнах // Компоненты и технологии. - 2009. - № 1. - С. 114-115.

81. Sreenivasulu G., Petrov V.M., Fetisov L.Y., Fetisov Y.K., Srinivasan G. Magnetoelectric interactions in layered composites of piezoelectric quartz and magnetostrictive alloy // Phys. Rev. B. - 2012. - Vol. 84. - P. 214405.

82. Фетисов Л.Ю. Резонансный магнитоэлектрический эффект в композитной структуре кварц – ферромагнетик // Нано- и микросистемная техника. - 2012. - №6. - С.14-16.
83. Dong S., Li J-F, and Viehland D. Vortex magnetic field sensor based on ring-type magnetoelectric laminate // Appl. Phys. Lett., 2004 – V. 85 – P. 2307.
84. Huong Giang D.T., Duc N.H. Physical Magnetoelectric sensor for microtesla magnetic-fields based on (Fe₈₀Co₂₀)₇₈Si₁₂B₁₀/PZT laminates // Sensors Actuators A Phys. - 2009. - Vol. 149. - P. 229–232.
85. Jahns R., Greve H., Woltermann E., Quandt E., Knöchel R.H. Noise Performance of 259 Magnetometers With Resonant Thin-Film Magnetoelectric Sensors // IEEE Trans. Instrum. Meas. - 2011. - Vol. 60. - № 8. - P. 2995–3001.
86. Bichurin M.I., Petrov V.M., Petrov R.V., Tatarenko A.S. Magnetoelectric magnetometer // Smart Sensors, Measurement and Instrumentations. 2017. - V.19. - P. 127-166.
87. Shen Y., Ma D., Gao J. A Man - portable Magnetoelectric DC Magnetic Sensor with Extremely High Sensitivity // IEEE Electron Device Lett. - 2018. - Vol. 39. - № 9. - P. 1417–1420.
88. Федулов Ф.А., Фетисов Л.Ю., Фетисов Ю.К., Маковкин С.А. Датчик магнитных полей на основе магнитоэлектрического эффекта удвоения частоты в структуре ферромагнетик-пьезоэлектрик // Нано- и микросистемная техника. - 2015. - Т. 6. - С. 59–64
89. . Fetisov L.Y., Serov V.N., Chashin D. V, Makovkin S.A., Srinivasan G., Viehland D., Fetisov Y.K., A magnetoelectric sensor of threshold DC magnetic fields // J. Appl. Phys. - 2017. - Vol. 121. - P. 154503.
90. Burdin D.A., Chashin D.V., Ekonomov N.A., Fetisov L.Y. DC magnetic field sensing based on the nonlinear magnetoelectric effect in magnetic heterostructures // J. Phys. D. Appl. Phys. - 2016. - V. 49. - P. 375002.
91. Leung C.M., Or S.W., Zhang S., Ho S.L. Ring-tipe electric current sensor based on ring-shaped magnetoelectric laminate of epoxy-bonded TbDiFe short-fiber/NiFeB

- magnet magnetostrictive composite and $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ piezoelectric ceramic // J. Appl. Phys. - 2010. - V. 107. - P. 09D918.
92. Bichurin M., Petrov R., Leontiev V., Semenov G., Sokolov O. Magnetolectric current sensors // Sensors. 2017. - V. 17. - N6. - P. 1271.
 93. Wang Y., Wang F., Wing Or S., Chan H.L.W., Zhao X., Luo H. Giant sharp converse magnetolectric effect from the combination of a piezoelectric transformer with a piezoelectric/magnetostrictive laminated composite // Appl. Phys. Lett., 2008 – V.93 – P. 113503(1-3).
 94. Lu L., Gao Y.Y., Zhou J.P., Wang P., Liu P., Chen X.M. Adjusting the voltage step-up ratio of a magnetolectric composite transformer // Chinese Sci. Bull., 2011 – V. 56 – N 7 – P. 700 – 703.
 95. Dong S., Zhai J., Priya S., Li J.-F., Viehland D. Tunable Features of Magnetolectric Transformers // IEEE Trans. on Ultrason., and Freq. Contr., 2009 – V. 56 – N 6 – P. 1124 – 1127.
 96. Филиппов Д.А., Галкина Т.А., Лалетин В.М., Srinivasan G. Преобразователь напряжения на основе инверсного магнитоэлектрического эффекта // Письма в ЖТФ, 2012. – Т.38. – Вып.2. – С.82 - 86.
 97. Lou J., Reed D., Liu M., Sun N.X., Lou J., Reed D., Liu M., Sun N.X. Electrostatically tunable magnetolectric inductors with large inductance tunability // Appl. Phys. Lett. - 2009. - Vol. 94. - P. 112508.
 98. J. Zhang, D. Chen, D. A. Filippov, K. Li, Q. Zhang, L. Jiang, W. Zhu, L. Cao, G. Srinivasan Bidirectional tunable ferrite-piezoelectric trilayer magnetolectric inductors // Appl. Phys. Lett. - 2018. - V. 113 - P. 113502.
 99. Tellegen B. D . The gyrator, a new electric network element // Philips Res Rep. 1948. - V. 3. - P. 81- 101.
 100. Zhai J., Gao J., America N., Bichurin M. Magnetolectric gyrator // Eur. Phys. J. B. - 2009. - V. 71. - P. 383–385.
 101. Leung C.M., Zhuang X., Viehland D., Friedrichs D., Erickson R.W., Laletin V., Popov M., Srinivasan G. Highly efficient solid state magnetolectric gyrators // Appl. Phys. Lett. – 2017. – V.111(12). – P.122904.

102. Jitao Zhang, Weiwei Zhu, D.A. Filippov, Wei He, Dongyu Chen, Kang Li, Shengtao Geng, Qingfang Zhang, Liying Jiang, Lingzhi Cao, Roshan Timilsina and Gopalan Srinivasan Highly efficient power conversion in magnetoelectric gyrators with high quality factor // *Rev. Sci. Instrum.* - 2019. - V. 90. - P. 015004.
103. Chung Ming Leung, Jiefang Li, D Viehland and X Zhuang A review on applications of magnetoelectric composites: from Heterostructural uncooled magnetic sensors, Energy harvesters to Highly efficient power converters // *Journal of Physics D: Applied Physics.* – 2018 - V.51 - p.26.
104. Dai X, Wen Y, Li P, Yang J and Zhang G Modeling, characterization and fabrication of vibration energy harvester using Terfenol-D/PZT/Terfenol-D composite transducer // *Sens. Actuators Phys.* – 2009. - 156 350 –8.
105. Zhou Y, Apo D J and Priya S Dual-phase self-biased magnetoelectric energy harvester // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. - V. 103. - P. 192909.
106. Shi Z., Wang C., Liu X., Nan C. A four-state memory cell based on magnetoelectric composite // *Chinese Sci. Bull.* - 2008. - Vol. 53. - № 14. - P. 2135–2138.
107. Tiercelin N., Dusch Y., Klimov A., Giordano S., Preobrazhensky V., Pernod P. Room temperature magnetoelectric memory cell using stress-mediated magnetoelastic switching in nanostructured multilayers // *Appl. Phys. Lett.* - 2011. - V. 99. - № 19. - P. 192507.
108. Lu P., Shang D., Shen J., Chai Y., Yang C., Zhai K. Nonvolatile transtance change random access memory based on magnetoelectric P(VDF-TrFE)/Metglas heterostructures // *Appl. Phys. Lett.* - 2016. - V. 109. - P. 252902.
109. Fetisov Y.K., Srinivasan G. Electrically tunable ferrite-ferroelectric microwave delay lines // *Appl. Phys. Lett.* - 2005. - V. 87. - № 10. - P. 103502.
110. Tatarenko A.S., Gheeverughese V., Srinivasan G. Magnetoelectric microwave bandpass filter // *Electron. Lett.* - 2006. - V. 42. - № 9. - P. 540.
111. Tatarenko A.S., Srinivasan G., Bichurin M.I. Magnetoelectric microwave phase shifter // *Appl. Phys. Lett.* - 2006. - V. 88. - P. 183507.

112. Tatarenko A.S., Srinivasan G., D.A. Filippov Magnetolectric microwave attenuator // Electronics Letters - 2007. - V. 43. -№. 12 – P.674-675.
113. Sadovnikov, A. V., A. A. Grachev, E. N. Beginin, S. E. Sheshukova, Yu P. Sharaevskii, and S. A. Nikitov Voltage-controlled spin-wave coupling in adjacent ferromagnetic-ferroelectric heterostructures // Physical Review Applied. - 2017. - V. 7. - N. 1. - P. 014013.
114. Xue, X., Z. Zhou, W. Hou, M. Guan, Z. Hu, and M. Liu Voltage Control of Magnetism Through Two – Magnon Scattering Effect for Magnetolectric Microwave Devices // IEEE Transactions on Magnetics 2018.
115. Sun, Nian X., and Gopalan Srinivasan Voltage control of magnetism in multiferroic heterostructures and devices // Spin, 2012. vol. 2, no. 03, p. 1240004.
116. Leach, J. H., H. Liu, V. Avrutin, E. Rowe, Ü. Özgür, H. Morkoc, Y-Y. Song, and M. Wu. Electrically and magnetically tunable phase shifters based on a barium strontium titanate-yttrium iron garnet layered structure // Journal of Applied Physics - 2010. - V.108. - N. 6. - P. 064106.
117. M. Li, Z. Wang, Y. Wang, J. Li, and D. Viehland, “ Giant magnetolectric effect in self-biased laminates under zero magnetic field,”Appl. Phys. Lett. - 2013. -V. 102. -P. 082404.
118. Д.А. Филиппов, В.М. Лалетин, Т.О. Фирсова Дифференциальный датчик постоянного магнитного поля // Патент на изобретение № 2526593 от 26 июля 2014.
119. [Menghui Li](#), [Alexei Matyushov](#), [Cunzheng Dong](#), [Huaihao Chen](#), [Hwaider Lin](#), [Tianxiang Nan](#), [Zhenyun Qian](#), [Matteo Rinaldi](#), [Yuanhua Lin](#), [Nian X. Sun](#) Ultra-sensitive NEMS magnetolectric sensor for picotesla DC magnetic field detection // Appl. Phys. Lett. - 2017. - V. 110. - P. 143510
120. Jitao Zhang, Dongyu Chen, D.A. Filippov, Shengtao Geng, Kang Li, Qingfang Zhang, Liying Jiang, Xiaolei Wang, Weiwei Zhu, Lingzhi Cao and Gopalan Srinivasan Theory of tunable magnetolectric inductors in ferrite-piezoelectric layered composite // J. Phys. D-Appl. Phys. - 2019. - V. 52. - N.16. - P. 165001.

121. Burdin D.A., Chashin D. V., Ekonomov N. A., Fetisov L. Y., Fetisov Y. K., Srinivasan G. Sreenivasulu G. Nonlinear magnetoelectric effects in planar ferromagnetic-piezoelectric structures // JMMM. – 2014. – V. 358 – 59. – P. 98-104.
122. Фирсова Т. О. Линейный и нелинейный магнитоэлектрический эффект в магнитострикционно-пьезоэлектрических структурах металл – пьезоэлектрик, металл – полимер – пьезоэлектрик: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07/ Фирсова Татьяна Олеговна. – Великий Новгород, 2016. – 112с.
123. Патент на изобретение № 2682504 Российская Федерация. Способ изготовления магнитоэлектрических структур / Тихонов А.А., Филиппов Д.А., Маничева И.Н.; патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого».- №2017142470, заявл. 05.12.2017; опубл. от 19.03.2019.
124. Лалетин В.М., Филиппов Д.А., Мозжаров С.Е., Маничева И.Н. Высокодобротные магнитоэлектрические структуры никель – кварц – никель // Письма в ЖТФ. - 2018 - Т. 44. - Вып. 7. - С. 16-22.
125. Маничева И.Н., Филиппов Д.А., Лалетин В.М. МЭ эффект в трехслойной структуре никель – кварц – никель // Международный научно – исследовательский журнал. - 2019. - №4-1(82). - С. 27-32.
126. Звягинцева, А.В., Кравцова, Ю.Г. Наводораживание Ni-пленок, полученных из сульфаматных и сернокислых электролитов никелирования // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». – 2006. - №5. – С.87-88.
127. Филиппов Д.А., Маничева И.Н., Лалетин В.М. Магнитоэлектрические многослойные структуры арсенид галлия - никель – олово – никель // Перспективные материалы. - 2019. - №8. - С. 22-31.
128. Harshe G., Dougherty J.O., Newnham R. E. Theoretical modelling of multilayer magnetoelectric composites // Int. J. Appl. Electromagn. Mater. – 1993. – V. 4. – P. 145-159.

129. Harshe G., Dougherty J. P., Newnham R. E. Theoretical modelling of 3-0 0-3 magnetoelectric composites // *Int. J. Appl. Electromagn. Mater.* – 1993. – V. 4. – P. 161-171.
130. Филиппов Д.А. Теория магнитоэлектрического эффекта в двухслойных ферромагнет–пьезоэлектрических структурах // *Письма в ЖТФ.* – 2004. – Т. 30. – №23. – С. 24–31.
131. Филиппов Д.А. Теория магнитоэлектрического эффекта в гетерогенных структурах на основе ферромагнетик-пьезоэлектрик // *ФТТ.* – 2005. – Т. 47. – №6. – С. 1082–1084.
132. Бичурин М.И., Петров В.М., Аверкин С.В., Филиппов А.В. Электромеханический резонанс в магнитоэлектрических слоистых структурах // *ФТТ.* – 2010. – Т. 52. – №10. – С. 1975–1980.
133. Bichurin M. I., Petrov V.M. Srinivasan G. Theory of Magnetoelectric Effects in Ferromagnetic Ferroelectric layer Composites // *J. Appl. Phys.* - 2002. - V. 92. - №.12. - P. 7681-7683.
134. Bichurin M.I., Petrov V.M., Srinivasan G. Theory of low-frequency magnetoelectric coupling in magnetostrictive-piezoelectric bilayers // *Phys. Rev. B.* – 2003. - V. 68. - P. 054402 (1-13).
135. Петров В.М.; Бичурин М.И.; Татаренко А.С., Сринивасан Г. Эффективные параметры двухслойного феррит-пьезоэлектрического композита // *Вестник НовГУ: сер. Технические науки.* – 2003. - № 23. - С. 20-23.
136. Бичурин М.И., Петров В.М., Филиппов Д.А. и др. Магнитоэлектрические композиционные материалы на основе феррит-пьезоэлектриков // *Перспективные материалы.* - 2004. - № 6. - С.5-12.
137. Idahosa A. Osaretin, Roberto G. Rojas Theoretical model for the magnetoelectric effect in magnetostrictive/piezoelectric composites // *Phys. Rev. B.,* - 2010. – V. 82. – P. 174415(1-8).
138. Филиппов Д.А., Лалетин В.М., Galichyan T.A. Теория магнитоэлектрического эффекта в двухслойной магнитострикционно-пьезоэлектрической структуре // *ФТТ.* – 2013. – Т. 55. – №9. – С. 1728–1733.

139. Filippov D.A., Galichyan T.A., Laletin V.M. Magnetoelectric effect in bilayer magnetostrictive-piezoelectric structure. Theory and experiment // *Applied Physics A.* – 2013. – V. 115. – N. 3. – P. 1087–1091.
140. 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.
141. 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. - Вып.2. - С. 198-200.
142. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. М.: Наука. - 1979. - 640 с.
143. Труэлл Р., Эльбаум Ч., Чик Б. Ультразвуковые методы в физике твердого тела. Перевод с англ. под ред. И.Г. Михайлова и В.В. Леманова. - М.: Мир, 1972. - 307 с.
144. Филиппов Д.А., Лалетин В.М., Фирсова Т.О., Антоненков О.В. Технология изготовления и магнитоэлектрические свойства структур цирконат – титанат свинца – никель // *Вестник Новгородского университета им. Ярослава Мудрого.* – 2015. - № 6(89). - С. 100-104.
145. Filippov D.A., Galichyan T.A., Laletin V.M. Influence of an interlayer bonding on the magnetoelectric effect in the layered magnetostrictive-piezoelectric structure // *Appl. Phys. A.* - 2014. - V. 116. - P. 2167-2171.