

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 537.9

МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В МНОГОСЛОЙНОЙ СТРУКТУРЕ НИКЕЛЬ – ОЛОВО – НИКЕЛЬ, ПОЛУЧЕННОЙ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ НА ПОДЛОЖКЕ ИЗ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ

Д.А. Филиппов, А.А. Тихонов, В.М. Лалетин, И.Н. Маничева
Филиппов Дмитрий Александрович,

д.ф.-м. н., профессор

Новгородский государственный университет,

Тихонов Александр Алексеевич,

к.т.н., доцент

Новгородский государственный университет,

Лалетин Владимир Михайлович,

к.ф.-м., с.н.с.

Институт технической акустики, Витебск, Белоруссия

Маничева Ирина Николаевна,

аспирант

Новгородский государственный университет, КТМ

D.A. Filippov, A.A. Tikhonov, V.M. Laletin, T.O. Firsova, I.N. Manicheva

Magnetolectric effect in sandwich structure of gallium arsenide - nickel - tin – nickel

В работе представлены результаты исследования магнитоэлектрического эффекта в сэндвич структуре никель – олово – никель, полученной гальваническим осаждением на подложку из арсенида галлия. Описана технология изготовления структур и представлены экспериментальные результаты частотной зависимости эффекта. Показано, что использование олова в качестве промежуточного слоя уменьшает механические напряжения, возникающие вследствие несоответствия фаз, что позволяет получать качественные структуры с толщиной никелевого слоя порядка 70 микрон. Полученные структуры обладают хорошей адгезией между слоями и имеют высокую добротность.

Работа выполнена при поддержке гранта совместного конкурса РФФИ – БРФФИ: Российский проект № 16-52-00184, Белорусский проект № Ф16Р-130 и гранта РФФИ – Новгородская область проект № 16-42-530470

Ключевые слова: магнитоэлектрический эффект, арсенид галлия, никель, гальваническое осаждение.

1. Введение

Магнитоэлектрический (МЭ) эффект, открытый более полувека назад, в последнее время притягивает к себе все большее внимание исследователей, о чем говорит все возрастающее число публикаций на эту тему [1]. Это объясняется тем, что в последнее время появилось довольно большое число материалов, величина эффекта в которых достаточна для практического применения. Это позволяет создавать на основе МЭ эффекта различные приборы твердотельной электроники, такие как датчики магнитного поля, ячейки памяти и др., которые по своим параметрам не только не уступают, а в целом ряде случаев превосходят традиционные устройства. Широкое распространение для создания таких приборов получили композиционные материалы, состоящие

из магнитоэлектрической и пьезоэлектрической фаз. Эти материалы условно можно разделить на два класса – объемные и слоистые. Объемные композиты изготавливаются по керамической технологии и представляют собой механически связанные смеси порошков магнитоэлектрической и пьезоэлектрической фаз [2,3]. Слоистые композиты состоят из механически связанных между собой магнитоэлектрических и пьезоэлектрических слоев [4-6], причем слои могут располагаться как параллельно, так и последовательно. Структуры могут быть как в виде пластинок, так и в виде дисков или колец с радиальной поляризацией, либо цилиндров. Как объемные, так и слоистые композиты имеют свои преимущества и недостатки. Объемные композиционные мате-

риалы, полученные спеканием смесей порошков феррита и пьезоэлектрика, просты в изготовлении и обладают хорошими механическими свойствами, хотя имеют меньшие значения МЭ параметров по сравнению со слоистыми композитами. Достоинством слоистых структур является высокая степень поляризации пьезоэлектрической фазы, малые токи утечки, поскольку магнитострикционная фаза с более высокой проводимостью изолируется пьезоэлектрической фазой с высоким удельным сопротивлением. При этом в качестве магнитострикционной фазы можно использовать металлы с большим коэффициентом магнитострикции. Однако большим недостатком слоистых структур является плохая механическая прочность, расслоение образцов по границам фаз, низкая добротность. Большинство слоистых структур получают с использованием промежуточного полимерного слоя (клея), что ухудшает параметры, приводит к нежелательно высокой температурной зависимости, уменьшению добротности структуры. В работе [7] исследован МЭ эффект в структуре, где магнитострикционная фаза наносилась на пьезоэлектрическую подложку методом напыления. Это обеспечивает хороший механический контакт между фазами, но не позволяет получить большое значение эффекта. Как показано в работе [8], максимальное значение эффекта достигается при условии выполнения равенства ${}^p t \sqrt{{}^p Y} = {}^m t \sqrt{{}^m Y}$, где ${}^p Y$, ${}^m Y$ – модули Юнга пьезоэлектрика и магнетика, ${}^p t$, ${}^m t$ соответственно их толщины. Модули Юнга пьезоэлектрика и магнетика, как правило, отличаются не более чем в два раза, поэтому максимальное значение эффекта получается при примерно одинаковых толщинах магнетика и пьезоэлектрика. Использование метода электролитического осаждения позволяет получить магнитострикционные слои, толщина которых соизмерима с толщиной пьезоэлектрической подложки. Однако при этом возникает проблема адгезии. Улучшить адгезию между магнитострикционной и пьезоэлектрической фазами можно с помощью предварительно напыленных подслоев. Как показано в работе [9], использование подслоев Au – Ge – Ni, нанесенных на подложку из GaAs с последующим электролитическим осаждением Ni позволяет получить структуры, имеющую хорошую адгезию между слоями. Однако вследствие несоответствия параметров решеток возникают механические напряжения, которые при больших толщинах слоев приводят к короблению структуры и ее разрушению. В данной работе

предложен метод устранения этих напряжений путем создания сэндвич структуры, в которой электролитически осажденный слой никеля чередуется с электролитически осажденным слоем олова.

2. Технология изготовления структур

Исходные образцы вырезались из пластин с ориентацией поверхности (100) толщиной в форме параллелепипеда с размерами 14×4×0.4 мм, длинная сторона которых совпадала с направлением <110> кристалла. При изготовлении слоистых структур в качестве пьезоэлектрика, как правило, используют материал с наибольшим значением пьезоэлектрического модуля d . Однако, как показывают расчеты [10], величина МЭ эффекта прямо пропорциональна пьезомодулю, и обратно пропорциональна диэлектрической проницаемости пьезоэлектрика. Хотя величина пьезомодуля у GaAs в 37 раз меньше, чем у ЦТС (GaAs $d = -2,69 \text{ pKl/m}$, ЦТС $d = 100 \text{ pKl/m}$), его диэлектрическая проницаемость в 135 раз меньше, чем у ЦТС (GaAs $\varepsilon = 12,9$, ЦТС $\varepsilon = 1750$). Это приводит к тому, что при прочих равных условиях следует ожидать, что величина МЭ эффекта в структурах на основе GaAs почти такой же, как и в структурах на основе ЦТС. Однако, в отличие от ЦТС, арсенид галлия является монокристаллом с более стабильными свойствами, его не надо предварительно поляризовать и, кроме того, при производстве структур можно использовать хорошо отлаженную полупроводниковую технологию.

С целью улучшения адгезии на образцы предварительно напылялись подслои Au-Ge-Ni. Перед нанесением гальванических покрытий все образцы вначале контактировали с помощью никелевой проволоки диаметром 0,2мм или с помощью зажима. Затем образцы обезжировали венской известью или раствором лабомида 203.

Венская известь - это смесь окиси кальция и окиси магния. Обезжиривание венской известью выполняется в мелкосерийном производстве вручную с помощью щётки. Щёткой натирают водную кашу из венской извести на поверхность изделия, а затем промывают изделие водой. Эти операции выполняли три раза до полной смачиваемости поверхности изделия водой. Более производительной, менее трудоёмкой и позволяющей получить высокое качество обезжиривания является операция обезжиривания с помощью лабомида 203. Для этого использовали раствор с концентрацией

лабомида 203 от 30 до 40 г/л, раствор подогревали до 70 – 80°C, а время обезжиривания составляло 10 – 20 мин. После обезжиривания образцы промывали в горячей воде с температурой 60 – 80°C в течение 1 мин.

При электролитическом осаждении никеля возникают высокие внутренние напряжения, вследствие чего не удается получить толстые (более 50 мкм) слои. С целью повышения

пластичности покрытий на основе никеля было решено ввести в такие покрытия прослойки из тонких оловянных слоёв. Для нанесения гальванических покрытий использовались электролиты, представленные в таблице 1.

Таблица 1 Составы электролитов, использованные для создания структур

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

Для всех электролитов применялся толчок тока, т. е. в начале электролиза катодную плотность тока (кратковременно до 1 мин) повы-

шали в 2 раза по сравнению с основной рабочей катодной плотностью тока.

Для нанесения покрытий использовалась установка, представленная на рис 1.

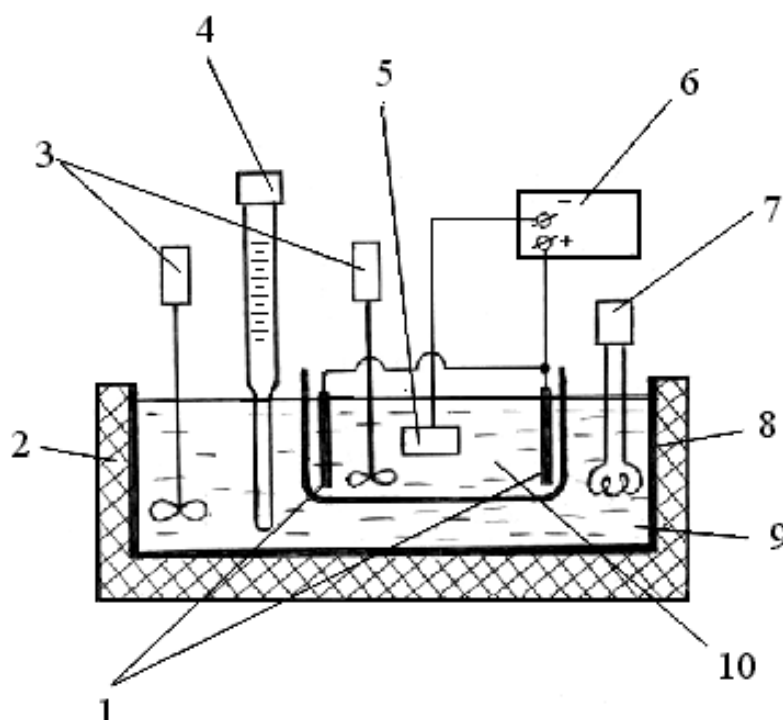


Рис.1 Установка для нанесения покрытий. 1-аноды, 2- теплоизоляция, 3-устройство для перемешивания, 4-контактный термометр, 5- катод, 6-источник постоянного тока, 7- трубчатый электронагреватель, 8- ёмкость термостата, 9-вода, 10-электролит.

При получении многослойной структуры поочередно использовали электролитическое осаждение в сернокислом электролите никелирования №1, при катодной плотности тока 1 А/дм² и температуре электролита 55 - 65°C, а затем электроосаждение в электролите лужения №2 при комнатной температуре и катодной плотности тока 2 А/дм². В результате получили многослойную структуру, состоящую

из следующих слоёв: оловянный – 8 мкм, никелевый – 12 мкм, оловянный – 9,6 мкм, никелевый – 12 мкм, оловянный – 38,4 мкм, никелевый – 6 мкм, оловянный – 8 мкм, никелевый – 12 мкм, оловянный – 7,2 мкм, никелевый – 12 мкм, оловянный – 9,6 мкм, никелевый – 12,6 мкм, оловянный – 9,6 мкм. Таким образом, получили сэндвич структуру, состоящую из шести слоёв никеля, общей толщиной 66,6 мкм и

семи слоёв олова, общей толщиной 90,4 мкм. Общая толщина многослойной структуры составила 157 мкм. Покрытие на арсениде галлия получилось ровное, матовое и без видимых дефектов.

3. Магнитоэлектрический эффект

Магнитоэлектрический эффект в структуре изучался путем измерения напряжения на образце при помещении его в постоянное (подмагничивающее) и переменное магнитное поля. Вначале исследовалась полевая зависимость низкочастотного МЭ сигнала. При постоянном значении напряженности переменного магнитного поля 1 Oe измерялась зависимость МЭ коэффициента от напряженности подмагничивающего поля. Затем при напряженности поля подмагничивания, соответствующего максимуму эффекта, исследовалась частотная зависимость магнитоэлектрического коэффициента в области электромеханического резонанса. Измерения проводились когда постоянное и переменное магнитные поля были направлены вдоль длинной стороны образца. Особенности МЭ эффекта, когда в качестве пьезоэлектрика используется арсенид галлия, заключаются в том, что отличными от

нуля компонентами пьезоэлектрического тензора являются $d_{14} = d_{25} = d_{36}$, и поэтому, электрическое напряжение, индуцируемое на обкладках образца, возникает в результате деформаций сдвига, а не деформаций растяжения – сжатия как в ЦТС. В нашем случае, переменное магнитное поле, направленное вдоль длинной стороны образца (ось X) индуцирует в магнитной компоненте деформации растяжения – сжатия, тензор которых, в системе координат, связанных с образцом, обозначим через S_{xx} . Эти деформации передаются в пьезоэлектрик, длинная сторона которого вырезана в направлении $\langle 110 \rangle$, и поэтому, в системе координат, связанной с кристаллом (x_1, x_2, x_3), тензор деформаций будет иметь уже другие компоненты. Используя стандартные преобразования тензоров

$$S_{ij'} = \beta_{ik} \beta_{j'l} S_{kl}, \quad (1)$$

несложно показать, что в данном случае отличной от нуля будет компонента тензора деформаций $S_6 = \beta_{x_1x_2} \beta_{x_2x_1} S_{xx}$, которая и приведет к индуцированию электрического поля. Здесь β_{ik} - матрица косинусов между кристаллографической системой координат и системой координат, связанной с кристаллом.

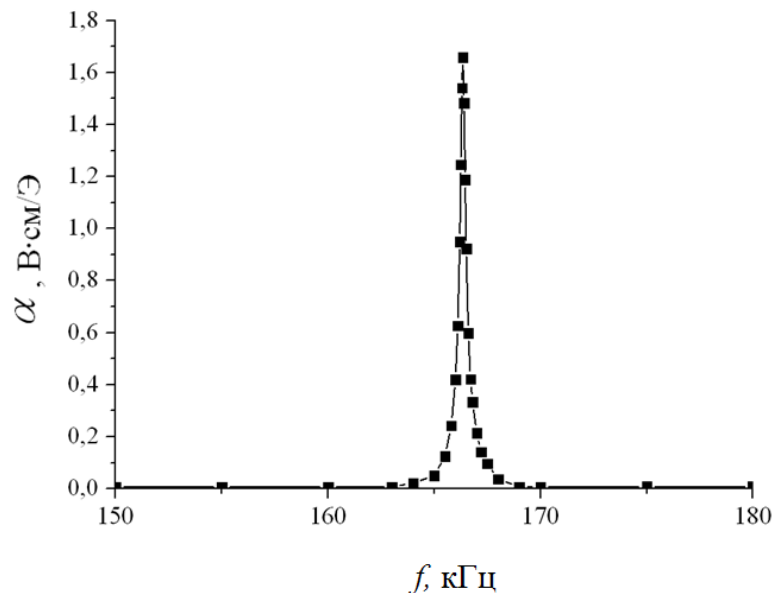


Рис. 2 Частотная зависимость сэндвич структуры арсенид галлия – никель – олово – никель. Поле подмагничивания $H_{bias} = 360 \text{ Oe}$

Результаты экспериментальных измерений частотной зависимости структуры приведены на рис. 2.

Как видно из рисунка, частотная зависимость имеет резкий резонансный характер. Значение МЭ коэффициента по напряжению

значительно ниже, чем в чистой структуре никель – арсенид галлия [9], что объясняется наличием пассивного буферного слоя олова. Однако данная структура имеет очень высокую добротность. На рис. 3 представлена частотная зависимость эффекта в области резонанса.

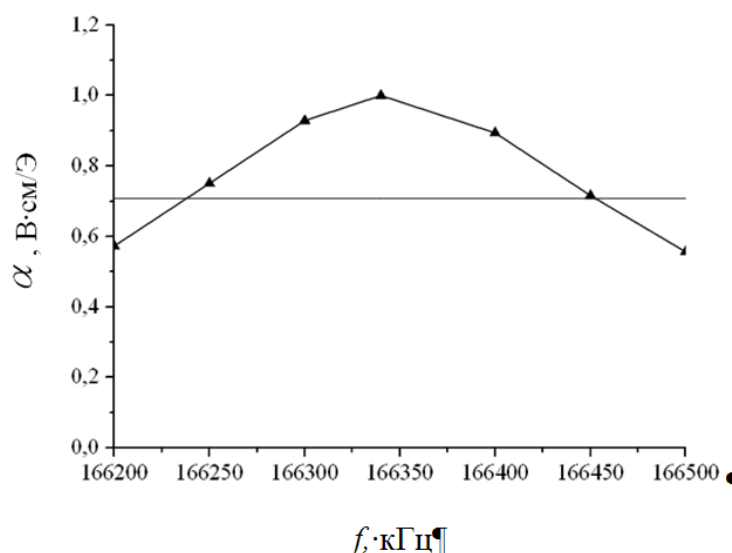


Рис. 3 Частотная зависимость эффекта в области резонанса

Как следует из рисунка, добротность системы $Q=800$, что гораздо лучше добротности образцов, полученных методом склеивания и сопоставима с добротностью объемных композитов [3].

Заключение

Таким образом, использование промежуточного слоя олова при электролитическом осаждении никеля на арсенид-галлиевую подложку позволяет получить структуры с толщиной никелевого слоя до 70 мкм. Данные структуры имеют хорошую адгезию между слоями, обладают хорошей механической прочностью, имеют высокую добротность и являются перспективными для создания приборов на основе магнитоэлектрического эффекта.

Список литературы

1. Звездин А.К. Пятаков А.П., Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // Успехи физических наук, 2012, т. 182, № 6, с. 593-620.
2. V.M. Laletin, G. Srinivasan. Magnetolectric Effects in Composites of Nickel Ferrite and Barium Lead Zirconate Titanate // Ferroelectrics, 2002, V. 280, p.177-185.
3. Д.А. Филиппов В.М. Лалетин, G. Srinivasan Низкочастотный и резонансный магнитоэлектрические эффекты в объемных композиционных структурах феррит никеля – цирконат-титанат свинца // Журнал технической физики, 2012, т. 82, №1, с. 47-51
4. Ryu J., Carazo A.V., Uchino K., Kim H. Magnetolectric Properties in Piezoelectric and Magnetostrictive Laminate Composites // Jpn. J.

Appl. Phys. – 2001 – V.40. – №8. – P.4948 – 4951.

5. Srinivasan G., Rasmussen E. T., Gallegos J., Srinivasan R., Bokhan Yu. I., Laletin V.M. Novel magnetolectric bilayer and multilayer structures of magnetostrictive and piezoelectric oxides. // Physical Review B. – 2001. – V.64. – P. 214408 (1-6).

6. Калгин А.В., Гриднев С.А., Gribe Z.H. Прямой магнитоэлектрический эффект в двухслойных композитных структурах $Tb_{0.12}Dy_{0.2}Fe_{0.68}-PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O_3$ при изгибных и продольных колебаниях // ФТТ. – 2014. – Т.56. – Вып.11. – С. 2111-2114.

7. В.М. Лалетин, А.И. Стогний, Н.Н. Новицкий, Н.Н. Поддубная Магнитоэлектрический эффект в структурах на основе металлизированных подложек арсенида галлия // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. В. 21. С. 71 – 77.

8. Д.А. Филиппов, В.М. Лалетин, Т.А. Galichyan Магнитоэлектрический эффект в двухслойной магнитоэлектрично-пьезоэлектрической структуре //ФТТ. 2013. Т. 55. В.9. С. 1728 – 1733.

9. Д.А. Филиппов, Т.О. Фирсова, В.М. Лалетин, Н.Н. Поддубная Магнитоэлектрический эффект в структуре никель – арсенид галлия – никель // Письма в ЖТФ, 2017, т. 43, вып. 6, с. 72-77.

10. 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