

## Магнитоэлектрический эффект в многослойных структурах арсенид галлия никель—олово—никель

© Д.А. Филиппов,<sup>1</sup> А.А. Тихонов,<sup>1</sup> В.М. Лалетин,<sup>2</sup> Т.О. Фирсова,<sup>1</sup> И.Н. Маничева<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого, 173003 Великий Новгород, Россия

<sup>2</sup>Институт технической акустики НАН Беларуси, 210023 Витебск, Беларусь  
e-mail: Dmitry.Filippov@novsu.ru

(Поступило в Редакцию 19 июня 2017 г.)

Представлены результаты экспериментального исследования магнитоэлектрического эффекта в многослойных структурах никель—олово—никель, полученных гальваническим осаждением на подложку из арсенида галлия. Описана технология изготовления структур и представлена частотная зависимость эффекта. Показано, что использование олова в качестве промежуточного слоя уменьшает механические напряжения, возникающие вследствие несогласности фаз на границе никель—арсенид галлия, что позволяет получать качественные структуры с толщиной никелевого слоя порядка  $70 \mu\text{m}$ . Полученные структуры обладают хорошей адгезией между слоями и имеют высокую добротность.

DOI: 10.21883/JTF.2018.02.45407.2391

### Введение

Слоистые композиционные магнитоэлектрические материалы привлекают к себе внимание тем, что величина магнитоэлектрического (МЭ) эффекта в них значительно больше, чем в объемных композитах [1]. По сравнению с объемными композитами они обладают малыми токами утечки благодаря тому, что магнитоэлектрическая фаза с более высокой проводимостью изолируется пьезоэлектрической фазой с высоким удельным сопротивлением. При этом в качестве магнитоэлектрической фазы можно использовать материалы с высокой проводимостью, обладающими большим коэффициентом магнитоэлектрики. Большинство слоистых магнитоэлектрических структур получено методом склеивания фаз. Однако использование клея делает процесс крайне нетехнологичным, кроме того, уменьшается величина эффекта и ухудшается добротность структуры [2]. Большим недостатком клеевых слоистых структур является плохая механическая прочность, расслоение образцов по границам фаз. Это существенно ограничивает практическое применение таких структур.

При выборе материалов для изготовления структур в качестве магнитоэлектрической фазы обычно выбирают материал с большим коэффициентом магнитоэлектрики  $\lambda$ , такие как Ni, Co, FeCo, FeGa, аморфные и редкоземельные сплавы, а в качестве пьезоэлектрической фазы стараются использовать материалы с большим пьезоэлектрическим модулем  $d$  (керамика цирконата-титаната свинца, кристаллы магнийниобата—титаната свинца, кристаллы ланганата, ниобата лития, титаната бария и т.д.) [3,4]. Однако, как показывают расчеты [5], величина МЭ эффекта прямо пропорциональна пьезомодулю и обратно пропорциональна диэлектрической про-

ницаемости пьезоэлектрика. Хотя величина пьезомодуля у GaAs почти в 40 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 будет в 3.5 раза больше, чем в структурах на основе ЦТС. Кроме того, использование арсенида галлия в качестве пьезоэлектрика исключает такую операцию, как предварительная поляризация, которая необходима, если в качестве пьезоэлектрика выбирается пьезокерамика ЦТС.

Впервые МЭ эффект в структуре на основе арсенида галлия исследовался в работе [6]. Авторы ушли от клеевых структур и магнитоэлектрическая фаза (Ni) наносилась на подложку из арсенида галлия методом напыления. Это обеспечивало хороший механический контакт между фазами, но не позволяло получить большое значение эффекта. Как показано в работе [7], 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 магнитоэлектрические слои, толщина которых соизмерима с толщиной пьезоэлектрической подложки. Однако при получении толстых слоев возникает проблема адгезии. В работе [8] с целью улучшения адгезии перед электролитическим осаждением на подложку предварительно напылением наносились подслои. Как показали результаты много-

численных опытов, для электролитического осаждения никеля на подложку из арсенида галлия лучше всего использовать подслои состава Au–Ge–Ni. Толщина каждого подслоя составляла порядка  $0.15 \mu\text{m}$ . Полученные структуры имели хорошую адгезию, в них наблюдался МЭ эффект, величина которого была соизмерима с величиной эффекта в лучших клеевых образцах на основе ЦТС, но здесь возникла причина остаточных напряжений на границе раздела. Постоянная решетки GaAs равна  $0.5633 \text{ nm}$ , а у Ni она равна  $0.3524 \text{ nm}$ . Это приводит к тому, что при росте толстых слоев в структуре возникают большие механические напряжения. Это существенно снижает механическую прочность образца и даже при небольших механических воздействиях образец разрушается. В настоящей работе с целью уменьшить механические напряжения предлагается вводить буферный слой олова и создавать многослойную структуру никель–олово–никель.

## Технология изготовления структур

Исходные образцы вырезались из пластин арсенида галлия с ориентацией поверхности (100) толщиной в форме параллелепипеда с размерами  $14 \times 4 \times 0.4 \text{ mm}$ , длинная сторона которых совпадала с направлением  $\langle 110 \rangle$  кристалла. 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  $0.2 \text{ mm}$ . Затем образцы обезжиривали раствором лабонида 203. Для этого использовали раствор с концентрацией лабонида 203 от 30 до  $40 \text{ g/l}$ , раствор подогревали до  $70\text{--}80^\circ\text{C}$ , а время обезжиривания составляло 10–20 min. После обезжиривания образцы промывали в горячей воде с температурой  $60\text{--}80^\circ\text{C}$  в течение 1 min.

При электролитическом осаждении никеля возникают высокие внутренние напряжения, вследствие чего не удается получить толстые (более  $50 \mu\text{m}$ ) слои. С целью повышения пластичности покрытий на основе никеля было решено ввести в такие покрытия прослойки из тонких оловянных слоев. Для нанесения гальванических покрытий использовались электролиты, представленные в таблице.

Для всех электролитов применялся толчок тока, т.е. в начале электролиза катодную плотность тока (кратковременно до 1 min) повышали в 2 раза по сравнению с основной рабочей катодной плотностью тока.

При получении многослойной структуры поочередно использовали электролитическое осаждение в сернокислом электролите никелирования № 1, при катодной плотности тока  $1 \text{ A/dm}^2$  и температуре электролита  $55\text{--}65^\circ\text{C}$ , а затем электроосаждение в электролите лужения № 2 при комнатной температуре и катодной плотности тока  $2 \text{ A/dm}^2$ . В результате получили многослойную структуру, состоящую из следующих слоев: оловянный —  $8 \mu\text{m}$ , никелевый —  $12 \mu\text{m}$ , оловянный —  $9.6 \mu\text{m}$ , никелевый —  $12 \mu\text{m}$ , оловянный —  $38.4 \mu\text{m}$ , никелевый —  $6 \mu\text{m}$ , оловянный —  $8 \mu\text{m}$ , никелевый —  $12 \mu\text{m}$ , оловянный —  $7.2 \mu\text{m}$ , никелевый —  $12 \mu\text{m}$ , оловянный —  $9.6 \mu\text{m}$ , никелевый —  $12.6 \mu\text{m}$ , оловянный —  $9.6 \mu\text{m}$ . Таким образом, получили сэндвич структуру, состоящую из шести слоев никеля, общей толщиной  $66.6 \mu\text{m}$  и семи слоев олова, общей толщиной  $90.4 \mu\text{m}$ . Общая толщина многослойной структуры составила  $157 \mu\text{m}$ . Покрытие на арсениде галлия получилось ровное, матовое и без видимых дефектов.

Составы электролитов, использованные для создания структур

Компоненты электролита, g/l	Электролит № 1	Электролит № 2
Никель сернокислый семиводный	250	–
Никель хлористый шестиводный	50	–
Олово сернокислосое	–	60
Борная кислота	25	–
Серная кислота	–	105
Препарат ОС-20	–	4.5

ный —  $8 \mu\text{m}$ , никелевый —  $12 \mu\text{m}$ , оловянный —  $9.6 \mu\text{m}$ , никелевый —  $12 \mu\text{m}$ , оловянный —  $38.4 \mu\text{m}$ , никелевый —  $6 \mu\text{m}$ , оловянный —  $8 \mu\text{m}$ , никелевый —  $12 \mu\text{m}$ , оловянный —  $7.2 \mu\text{m}$ , никелевый —  $12 \mu\text{m}$ , оловянный —  $9.6 \mu\text{m}$ , никелевый —  $12.6 \mu\text{m}$ , оловянный —  $9.6 \mu\text{m}$ . Таким образом, получили сэндвич структуру, состоящую из шести слоев никеля, общей толщиной  $66.6 \mu\text{m}$  и семи слоев олова, общей толщиной  $90.4 \mu\text{m}$ . Общая толщина многослойной структуры составила  $157 \mu\text{m}$ . Покрытие на арсениде галлия получилось ровное, матовое и без видимых дефектов.

## Магнитоэлектрический эффект

Магнитоэлектрический эффект в структуре изучался путем измерения напряжения на образце при помещении его в постоянное (подмагничивающее) и переменное магнитные поля. Вначале исследовалась полевая зависимость низкочастотного МЭ сигнала. При постоянном значении напряженности переменного магнитного поля  $1 \text{ Oe}$  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. Исследовался продольный эффект, т.е. 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

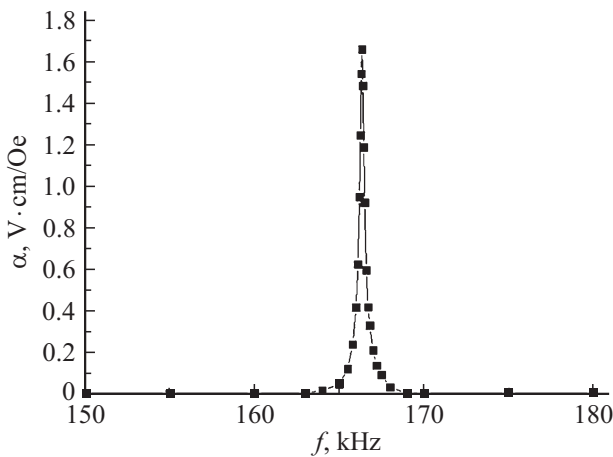


Рис. 1. Частотная зависимость МЭ коэффициента по напряжению в области электромеханического резонанса.

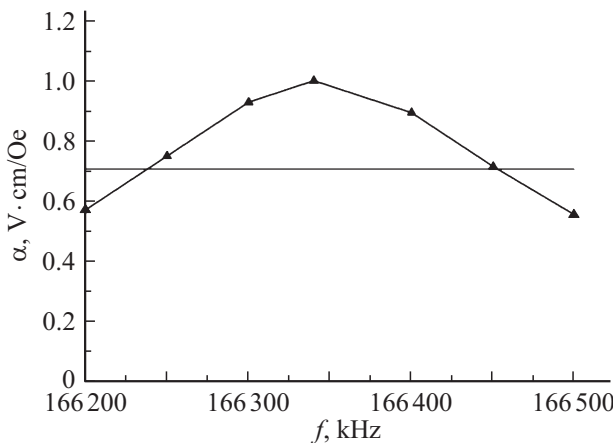


Рис. 2. Частотная зависимость МЭ коэффициента по напряжению вблизи пика резонанса.

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

$$S_{i'j'} = \beta_{i'k} \beta_{j'i} S_{kl}, \quad (1)$$

несложно показать, что в данном случае отличной от нуля будет компонента тензора деформаций  $S_6 = \beta_{x_1x} \beta_{x_2x} S_{xx}$ , которая и приведет к индуцированию электрического поля. Здесь  $\beta_{i'k}$  — матрица косинусов между кристаллографической системой координат и системой координат, связанной с кристаллом.

На рис. 1 приведены результаты экспериментальных измерений частотной зависимости МЭ коэффициента по напряжению. Как видно из рисунка, частотная зависимость имеет резкий резонансный характер. Значение МЭ коэффициента по напряжению значительно ниже, чем в чистой структуре никель–арсенид галлия [8],

что объясняется наличием пассивного буферного слоя олова. Однако данная структура имеет очень высокую добротность. На рис. 2 представлена 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 [9].

## 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.

Работа выполнена при поддержке гранта совместного конкурса РФФИ–БРФФИ: Российский проект № 16-52-00184 и Белорусский проект № Ф16Р-130.

## Список литературы

- [1] Srinivasan G. // Annu. Rev. Mater. Res. 2010. Vol. 40. P. 153–178.
- [2] Filippov D.A., Galichyan T.A., Laletin V.M. // Appl. Phys. A. 2014. Vol. 116. P. 2167–2171.
- [3] Vopson M. // Critical Reviews in Solid State and Materials Science. 2014. P. 1–28.
- [4] Nan C.-W., Bichurin M.I., Dong S., Viehland D., Srinivasan G. // J. Appl. Phys. 2008. Vol. 103. P. 031101.
- [5] Filippov D.A., Laletin V.M., Galichyan T.A. // Appl. Phys. A. 2014. Vol. 115. P. 1087–1091.
- [6] Лалетин В.М., Стогний А.И., Новицкий Н.Н., Поддубная Н.Н. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. Вып. 21. С. 71–77.
- [7] Филиппов Д.А., Лалетин В.М., Galichyan T.A. // ФТТ. 2013. Т. 55. Вып. 9. С. 1728–1733.
- [8] Филиппов Д.А., Фирсова Т.О., Лалетин В.М., Поддубная Н.Н. // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. Вып. 6. С. 72–77.
- [9] Филиппов Д.А., Лалетин В.М., Srinivasan G. // ЖТФ. 2012. Т. 82. Вып. 1. С. 47–51.