

05

## **Частотная зависимость магнитоэлектрического эффекта в керамических материалах на основе цирконата—титаната свинца и феррита никеля**

© В.М. Лалетин, В.М. Петров, Д.С. Тусков, G. Srinivasan

Институт технической акустики НАН Беларуси, Витебск  
Новгородский государственный университет, Великий Новгород  
E-mail: deptptr@novsu.ac.ru  
Physics Department, Oakland University, Rochester, Michigan 48309, USA

Поступило в Редакцию 28 мая 2007 г.

Теоретически и экспериментально исследован магнитоэлектрический эффект в керамических композиционных материалах на основе феррита и пьезоэлектрика. Используя метод эффективной среды, получено выражение для магнитоэлектрического коэффициента и проанализирована его частотная зависимость. Показано, что в области электромеханического резонанса величина эффекта для объемного композита превосходит эффект в слоистой структуре и более чем на 2 порядка превышает его низкочастотное значение. Результаты расчета для композита на основе цирконата—титаната свинца и феррита никеля удовлетворительно согласуются с данными эксперимента.

PACS: 75.80.+q, 77.65.Fs.

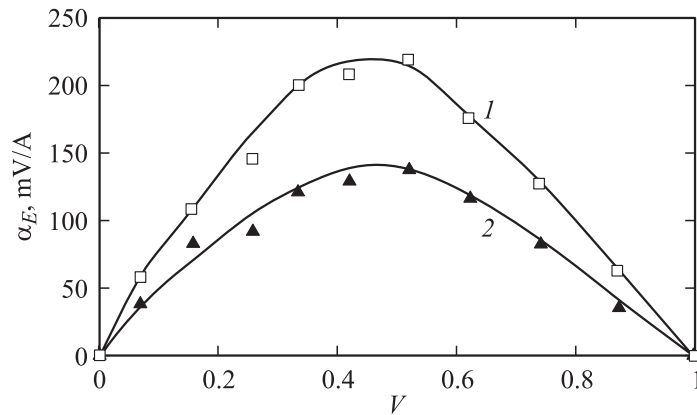
В композиционных феррит-пьезоэлектрических материалах может наблюдаться магнитоэлектрический (МЭ) эффект, обусловленный взаимодействием магнитной и электрической подсистем через упругие деформации [1,2]. Во внешнем магнитном поле магнитострикция магнитной фазы приводит к индуцированной поляризации благодаря пьезоэлектрическому эффекту в пьезоэлектрической фазе и, наоборот, во внешнем электрическом поле появляется намагниченность. Поскольку возникновение поляризации в магнитном поле в композиционных материалах связано с возникновением механических напряжений, то в области электромеханического резонанса (ЭМР) величина этого

эффекта значительно возрастает. В данной работе представлены результаты теоретического и экспериментального исследований частотной зависимости МЭ эффекта в керамических композиционных материалах.

С макроскопической точки зрения композиционные материалы можно характеризовать некоторыми эффективными параметрами, такими как эффективные модули упругости (податливости), эффективные пьезоэлектрические и пьезомагнитные коэффициенты. Очевидно, что эти эффективные параметры будут определяться параметрами ферритовой и пьезоэлектрической компонент, степенью связности, а также будут зависеть от их концентраций в композиционном материале [3]. Эффективные параметры могут быть использованы при анализе частотной зависимости параметров композитов, если характерные масштабы изменения внешних воздействий много больше размеров структурных единиц.

Композиционные феррит-пьезоэлектрические материалы получены путем спекания смесей однофазных компонентов. С этой целью были приготовлены образцы системы  $x$  ЦТС42 –  $(1 - x)$  NiFe<sub>1.9</sub>Co<sub>0.02</sub>O<sub>4-δ</sub>, в которой  $x$  представляет массовые доли и меняется от 0 до 1 с шагом 0.1. Образцы спекались в тиглях со свинецсодержащей засыпкой в течение двух часов при температуре 1220°С. Скорость охлаждения образцов не превышала 40 градусов в час. Электроды наносили вжиганием серебряной пасты при температуре 650°С в течение 20 минут. Образцы имели форму дисков диаметром 8.7–8.8 mm и толщиной 0.95–1.0 mm. Поляризацию материалов осуществляли при температуре 80°С в течение четырех часов в электрическом поле 4 kV/mm, с последующим охлаждением в этом поле до комнатной температуры в течение получаса.

МЭ эффект исследовали путем измерения напряжения, возникающего на образце при воздействии на него переменного и постоянного магнитных полей. При этом подмагничивающее поле создавалось с помощью электромагнита, а переменное магнитное поле — с помощью катушек Гельмгольца. МЭ коэффициент по напряжению  $\alpha_E$  определялся исходя из величины переменного индуцированного напряжения  $dU$  и напряженности переменного магнитного поля  $dH$  в условиях разомкнутой электрической цепи,  $\alpha_E = dE/dH = dU/(h \cdot dH)$ , где  $h$  — толщина образца. Исследования были проведены при двух различных ориентациях образца. В одном случае вектор электрической поляризации, перпендикулярный плоскости образца, был перпендикулярен постоянному и переменному магнитным полям (поперечный эффект), в другом

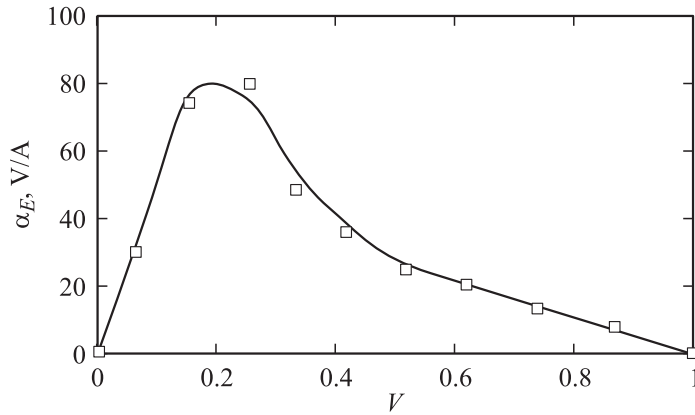


**Рис. 1.** Зависимость низкочастотного МЭ коэффициента по напряжению от объемной доли ЦТС: 1 — продольная ориентация, 2 — поперечная ориентация. Сплошная линия — теория, точки — эксперимент.

случае — параллелен (продольный эффект). Присутствие магнитной фазы снижает удельное сопротивление композита по сравнению с чистым пьезоэлектриком, что ухудшает условия поляризации и снижает величину МЭ эффекта. Поэтому в качестве магнитоэлектрической фазы мы использовали модифицированный феррит никеля ( $\text{NiFe}_{1.9}\text{Co}_{0.02}\text{O}_4$ ). Его удельное сопротивление при комнатной температуре составило не менее  $9 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{m}$ . Следует также отметить, что в процессе спекания композиционных материалов происходит взаимное легирование исходных компонентов и образование межфазной прослойки, оказывающей существенное влияние на МЭ свойства композита.

Для измерения низкочастотного МЭ эффекта на частоте 1 kHz использовались образцы, в которых объемная доля ЦТС  $V$  изменялась от 0 до 1. Величина подмагничивающего поля подбиралась так, чтобы обеспечить максимум МЭ эффекта. Максимальное значение низкочастотного МЭ эффекта наблюдается для материала с объемным содержанием ЦТС около 50% (рис. 1).

Результаты измерений МЭ эффекта в области ЭМР приведены на рис. 2 для поперечной ориентации полей. Как следует из рисунка, максимальное значение резонансного МЭ эффекта в отличие от низкочастотного эффекта наблюдается для образца с объемным содержанием ЦТС около 25%. Наблюдаемое различие в концентрационных



**Рис. 2.** Зависимость МЭ коэффициента по напряжению на частоте ЭМР от объемной доли ЦТС. Сплошная линия — теория, точки — эксперимент.

зависимостях низкочастотного и резонансного эффектов объясняется влиянием объемной доли ЦТС на добротность МЭ резонатора. Добротность феррита по отношению к радиальной акустической моде превышает добротность ЦТС, поэтому с увеличением содержания феррита добротность образца растет. При этом максимальное значение МЭ коэффициента по напряжению составляет около 80 V/A, что в 4 раза превышает его значение для слоистой структуры аналогичного состава [2].

Для теоретического моделирования МЭ эффекта использовалась кубическая модель объемного композита [3]. Для определения его эффективных параметров использовались следующие уравнения для деформации, а также электрической и магнитной индукции исходных компонент.

$$\begin{aligned}
 {}^p S_i &= {}^p s_{ij} {}^p T_j + {}^p d_{ki} {}^p E_k, \\
 {}^p D_k &= {}^p d_{ki} {}^p T_i + {}^p \epsilon_{kn} {}^p E_n, \\
 {}^m S_i &= {}^m s_{ij} {}^m T_j + {}^m q_{ki} {}^m H_k, \\
 {}^m B_k &= {}^m q_{ki} {}^m T_i + {}^m \mu_{kn} {}^m H_n,
 \end{aligned} \tag{1}$$

где  ${}^p S_i$ ,  ${}^p T_j$ ,  ${}^m S_i$  и  ${}^m T_j$  — компоненты тензора напряжения и деформации пьезоэлектрической и магнитострикционных фаз,  ${}^p E_k$ ,

${}^p D_k$  — компоненты вектора электрического поля и электрического смещения,  ${}^m H_n$ ,  ${}^m B_k$  — компоненты вектора магнитного поля и магнитной индукции,  ${}^p s_{ij}$ ,  ${}^m s_{ij}$ ,  ${}^p d_{ki}$  и  ${}^m q_{ki}$  — коэффициенты податливости пьезоэлектрической и магнитострикционной фаз, пьезоэлектрический и пьезомагнитный коэффициенты,  ${}^p \varepsilon_{kn}$  — матрица диэлектрической проницаемости, а  ${}^m \mu_{kn}$  — матрица магнитной проницаемости.

Для средних по объему образца значений деформации  $S_i$ , электрической  $D_k$  и магнитной индукций  $B_k$  можно записать следующие соотношения:

$$\begin{aligned} S_i &= s_{ij} T_j + d_{ki} E_k + q_{ki} H_k, \\ D_k &= d_{ki} T_i + \varepsilon_{kn} E_n + \alpha_{kn} H_n, \\ B_k &= q_{ki} T_i + \alpha_{kn} E_n + \mu_{kn} H_n, \end{aligned} \quad (2)$$

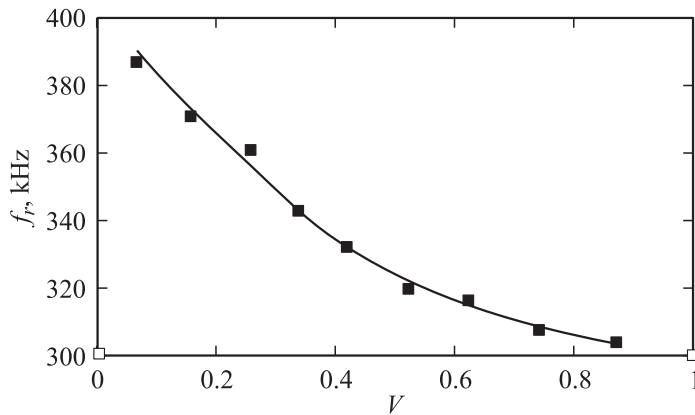
где  $T_j$  — средние значения компонентов тензора деформации и напряжения,  $E_k$ ,  $H_k$  — средние значения компонентов векторов электрического и магнитного полей,  $s_{ij}$ ,  $d_{ki}$  и  $q_{ki}$  — эффективные значения податливости, пьезоэлектрического и пьезомагнитного коэффициентов,  $\varepsilon_{kn}$ ,  $\mu_{kn}$  и  $\alpha_{kn}$  — эффективные значения диэлектрической проницаемости, магнитной проницаемости и МЭ восприимчивости.

Эффективные параметры композита, входящие в уравнение (2), находятся путем совместного решения уравнений (1) и (2) с учетом граничных условий для кубической модели композита [3]. Полученные аналитические выражения являются громоздкими, поэтому указанные уравнения были решены численно. Результаты расчета низкочастотного МЭ коэффициента по напряжению для продольной и поперечной ориентаций магнитного и электрических полей приведены на рис. 1.

Для расчета МЭ эффекта в области ЭМР использовалась формула, полученная на основе уравнений эластодинамики и электростатики [2]:

$$\alpha_{E,T} = \frac{1}{\Delta_a} \left[ \frac{d_{31}(q_{11} + q_{12})}{\varepsilon_{33}s_{11}(1-\nu)} \left( 1 - \frac{(1+\nu)J_1(\kappa)}{\Delta_r} \right) - \frac{m_{31}}{\varepsilon_{33}} \right], \quad (3)$$

где  $\Delta_r = \kappa J_0(\kappa) - (1-\nu)J_1(\kappa)$ ,  $\Delta_a = 1 - K_p^2 + K_p^2(1+\nu)J_1(\kappa)/\Delta_r$ ,  $K_p^2 = \frac{2d_{31}^2}{\varepsilon_{33}s_{11}(1-\nu)}$ ,  $J_0(\kappa)$  и  $J_1(\kappa)$  — функции Бесселя первого рода,  $\kappa = kR$ ,  $k = \sqrt{\rho s_{11}(1-\nu^2)\omega}$ ,  $\nu = -s_{12}/s_{11}$  — коэффициент Пуассона,  $\rho$  — плотность,  $\omega$  — угловая частота,  $R$  — радиус образца. Входящие в эту формулу эффективные параметры композита определены путем совместного решения уравнений (1) и (2). Значения добротности получены



**Рис. 3.** Зависимость частоты ЭМР от объемной доли ЦТС. Сплошная линия — теория, точки — эксперимент.

из экспериментальных данных. Результаты расчета МЭ коэффициента по напряжению в области электромеханического резонанса приведены на рис. 2. Объемная доля ЦТС (0.25), соответствующая максимуму резонансного МЭ коэффициента по напряжению, меньше объемной доли ЦТС (0.5) для максимума низкочастотного эффекта. Это связано с тем, что на величину резонансного эффекта, кроме состава композита, оказывает влияние добротность ЭМР. С увеличением содержания феррита добротность резонатора растет.

Рассмотрим влияние состава композита на резонансную частоту. Условием резонанса является равенство  $\Delta_u = 0$ . С увеличением объемной доли магнитной фазы частота ЭМР увеличивается, что обусловлено увеличением произведения плотности на эффективную податливость. При этом эффективная податливость композита, определяемая из уравнения (2), увеличивается с ростом содержания магнитной фазы, а плотность уменьшается. На рис. 3 приведены результаты численного расчета и данные измерений. Как следует из рисунка, наблюдается хорошее соответствие между экспериментальными и расчетными данными.

При расчетах использовались следующие значения параметров: для никелевой шпинели —  ${}^m s_{11} = 6.5 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{Н}$ ,  ${}^m s_{12} = -2.4 \times 10^{-12} \text{ м}^2/\text{Н}$ ,  ${}^m q_{31} = 70 \cdot 10^{-12} \text{ м/А}$ ,  ${}^m q_{11} = -430 \cdot 10^{-12} \text{ м/А}$ ,  ${}^m q_{12} = 125 \cdot 10^{-12} \text{ м/А}$ ,  ${}^m \epsilon_{33}/\epsilon_0 = 10$ ; для ЦТС —  $s_{11} = 11.5 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{Н}$ ,

$$s_{33} = 15.4 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}, \quad d_{31} = -130 \cdot 10^{-12} \text{ m/V}, \quad d_{33} = 280 \cdot 10^{-12} \text{ m/V}, \\ \rho \varepsilon_{33} / \varepsilon_0 = 1300, \quad \nu = 0.34.$$

Таким образом, в данной статье теоретически и экспериментально исследован магнитоэлектрический эффект в керамических композиционных материалах на основе феррита и пьезоэлектрика. Получено выражение для магнитоэлектрического коэффициента по напряжению, используя метод эффективной среды. Показано, что в области электро-механического резонанса величина эффекта для объемного композита превосходит эффект в слоистой структуре в 4 раза и более чем на 2 порядка превышает его низкочастотное значение. Результаты расчета для композита на основе титаната–цирконата свинца и феррита никеля удовлетворительно согласуются с данными эксперимента. Полученные результаты могут быть использованы при создании керамических композитов с заданными свойствами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 06-08-00896-а) и NSF (NIRT-0609377, ECS-0621907).

## Список литературы

- [1] *Laletin U., Paddubnaya N., Srinivasan G., Devreugd C.P.* // Appl. Phys. A. 2004. V. 78. P.33–36.
- [2] *Филиппов Д.А., Бичурин М.И., Петров В.М., Лалетин В.М., Srinivasan G.* // ФТТ. 2004. Т. 46. В. 9. С. 1621–1627.
- [3] *Petrov V.M., Bichurin M.I., Laletin V.M., Paddubnaya N., Srinivasan G.* // Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals. NATO Science, Series II. V. 164. Eds *M. Fiebig, V.V. Eremenko, I.E. Chupis.* Kluwer Academic Publishers, London, 2004. P. 65–70.