

Гетерогенные мультиферроики: магнитоэлектричество и пьезоэффект

© А.В. Турик, А.И. Чернобабов*, М.Ю. Родинин

Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, Россия

* Пятигорский государственный технологический университет,
Пятигорск, Россия

E-mail: turik@sfedu.ru

(Поступила в Редакцию 26 ноября 2008 г.)

Исследованы концентрационные и частотные зависимости эффективных магнитоэлектрических, диэлектрических, пьезоэлектрических и пьезомагнитных констант двумерных проводящих феррит-пьезокерамических композитов различной связности, представляющих собой матричные системы или статистические смеси. Обнаружены очень большие величины и немонотонные концентрационные зависимости магнитоэлектрической проницаемости, тогда как соответствующие зависимости пьезомагнитных и пьезоэлектрических модулей имели монотонный характер. Показано качественное различие частотных зависимостей эффективных магнитоэлектрических констант матричных систем и статистических смесей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Южного федерального университета (грант № К-08-Т-11).

PACS:75.80.+q, 77.65.-j, 77.84.Lf

1. Введение

Мультиферроики — одни из наиболее перспективных материалов современной твердотельной электроники. В них сочетаются диэлектрические, упругие, пьезоэлектрические, пьезомагнитные и магнитные свойства, которыми можно эффективно управлять с помощью внешних воздействий. Однако магнитоэлектрические (МЭ) константы гомогенных мультиферроиков очень малы, что делает гомогенные материалы малоприменимыми для технического использования. Настоящая работа посвящена гетерогенным мультиферроикам, МЭ-константы которых на несколько порядков превосходят соответствующие константы гомогенных материалов.

В рассматриваемых композитах МЭ-эффект отсутствует как в ферритовом, так и в пьезоэлектрическом компоненте; его возникновение в композитах связано с пьезомагнитоэлектрическим взаимодействием ферритовой и пьезоэлектрической подсистем. Во внешнем магнитном поле в ферритовом компоненте вследствие пьезомагнитного эффекта возникают механические напряжения и деформации, которые передаются в пьезоэлектрический компонент, что (вследствие пьезоэлектрического эффекта) приводит к возникновению электрических индукции и поля. Нами определялись эффективные (усредненные по структуре) параметры композитов, зависящие от структуры композита, параметров и концентрации компонентов.

2. Основные положения и формулы

Рассмотрены проводящие двумерные двухкомпонентные ($n = 1, 2$ с объемными концентрациями θ_1 и θ_2) феррит-пьезокерамические мультиферроики в виде мат-

ричных систем с регулярно расположенными вытянутыми ($L \gg D$) цилиндрическими включениями длиной L и диаметром D и статистические смеси с хаотически расположенными частицами цилиндрической формы. Предполагалось, что оси частиц цилиндрической формы и кругового сечения были параллельны и ориентированы в z -направлении, вдоль которого направлены остаточные поляризация и намагниченность. Внешнее магнитное поле H_1^* частоты ω считалось приложенным в x -направлении (символами со звездочкой обозначаются усредненные поля и константы композита).

Под влиянием поля H_1^* в обоих компонентах композита в отсутствие внешних электрических полей ($E^* = 0$) и механических напряжений ($\sigma^* = 0$) индуцируются внутренние магнитные $H_1^{(n)}$, электрические $E_1^{(n)}$ и механические $\sigma_5^{(n)}$ поля ($H_1^* = \theta_1 H_1^{(1)} + \theta_2 H_1^{(2)} \neq 0$, $E_1^* = \theta_1 E_1^{(1)} + \theta_2 E_1^{(2)} = 0$, $\sigma_5^* = \theta_1 \sigma_5^{(1)} + \theta_2 \sigma_5^{(2)} = 0$). Следуя [1–3], запишем пьезоэлектромагнитные уравнения, связывающие компоненты механических деформаций $\xi_5^{(n)}$, электрической и магнитной индукций $D_1^{(n)}$ и $B_1^{(n)}$ внутри каждого из компонентов с напряженностями электрического $E_1^{(n)}$ и магнитного $H_1^{(n)}$ полей и механическими напряжениями $\sigma_5^{(n)}$, в следующем виде:

$$\begin{aligned}\xi_5^{(n)} &= s_{44}^{(n)} \sigma_5^{(n)} + d_{15}^{(n)} E_1^{(n)} + q_{15}^{(n)} H_1^{(n)}, \\ D_1^{(n)} &= d_{15}^{(n)} \sigma_5^{(n)} + \varepsilon_{11}^{(n)} E_1^{(n)} + \alpha_{11}^{(n)} H_1^{(n)}, \\ B_1^{(n)} &= q_{15}^{(n)} \sigma_5^{(n)} + \alpha_{11}^{(n)} E_1^{(n)} + \mu_{11}^{(n)} H_1^{(n)}.\end{aligned}\quad (1)$$

Здесь s_{44} — упругие податливости компонентов, измеренные при условиях $E = 0$, $H = 0$, d_{15} и q_{15} — пьезоэлектрический и пьезомагнитный модули, $\alpha_{11}^{(n)}$ и $\varepsilon_{11}^{(n)} = \varepsilon^{(n)} - i\gamma^{(n)}/\omega$ — МЭ- и комплексные

диэлектрические проницаемости компонентов с удельными проводимостями $\gamma^{(n)}$, измеренные при условиях $\sigma = 0$, $H = 0$, $\mu_{11}^{(n)}$ — магнитные проницаемости. МЭ-проницаемости $\alpha_{11}^{(n)} = 0$ в обоих компонентах и добавлены в уравнения (1) только для удобства последующего усреднения при расчете эффективной МЭ-проницаемости $\alpha_{11}^* \neq 0$ композита.

Методика расчета эффективных параметров композиционного материала, в основу которой положено усреднение входящих в (1) компонентов $\xi_5^{(n)}$, $D_1^{(n)}$ и $B_1^{(n)}$ при учете граничных условий

$$\xi_5^{(1)} = \xi_5^{(2)}, \quad D_1^{(1)} = D_1^{(2)}, \quad B_1^{(1)} = B_1^{(2)}, \quad (2)$$

представлена в работах [1–3]. Условия (2) записаны для матричной системы; для статистической смеси должны сравниваться компоненты механических и электрических тензоров на границах эффективной среды с цилиндрическими частицами первого и второго компонентов. Учет проводимостей компонентов приводит к возникновению максвелл-вегнеровской поляризации и релаксации, обусловленных накоплением свободного объемного заряда на поверхностях раздела компонентов. Ослабление максвелл-вагнеровской поляризации на высоких частотах обуславливает релаксацию эффективных физических констант композита.

3. Матричные системы: результаты и обсуждение

В качестве матрицы и включений попеременно использовались пьезомагнитный (никелевая феррошпинель [3]) и пьезоэлектрический (поляризованная сегнетопьезокерамика ПКР-1 [4]) компоненты с удельными проводимостями $\gamma^{(1)} = 10^{-13} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ [1] и $\gamma^{(2)} = 10^{-5} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ [3] соответственно. Для расчета эффективных констант матричных композитов использовался несамосогласованный метод, при котором в качестве опорной среды выбирается матрица [5]. В отсутствие пьезоэффекта этот метод приводит к широко применяемой формуле Максвелла–Гарнета [6]. Результаты расчетов показаны на рис. 1 и 2.

Как и следовало ожидать, в матричном композите возникает очень большая МЭ-проницаемость $\alpha_{11}^* \sim (10^{-9} - 10^{-8} \text{ s/m})$ при отсутствии $\alpha^{(i)}$ в обоих компонентах. Величина α_{11}^* особенно велика для системы с ферритовой матрицей и на два порядка превышает соответствующие величины для гомогенных мультиферроиков [7]. Причиной является пьезоэлектрическое и пьезомагнитное взаимодействие проводящих слоев: $\alpha_{11}^* \sim d_{15}^* q_{15}^*$, т. е. $\alpha_{11}^* \neq 0$ только в материалах, одновременно обладающих как эффективными пьезоэлектрическими ($d^* \neq 0$), так и эффективными пьезомагнитными ($q^* \neq 0$) свойствами.

Зависимости $\alpha_{11}^*(\theta)$ немонотонны и характеризуются минимумами, становящимися более глубокими по мере

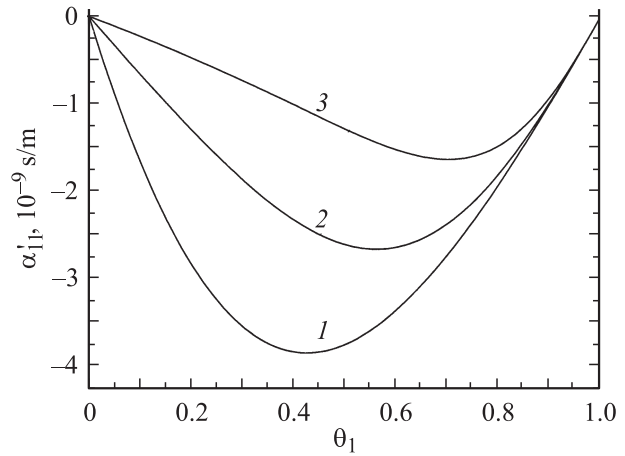


Рис. 1. Зависимость действительных частей МЭ-проницаемости α_{11}' матричной системы никелевая феррошпинель (матрица)–ПКР-1 (включения) от концентрации включений при частотах $\omega = 1000$ (1), 2500 (2) и 5000 rad/s (3).

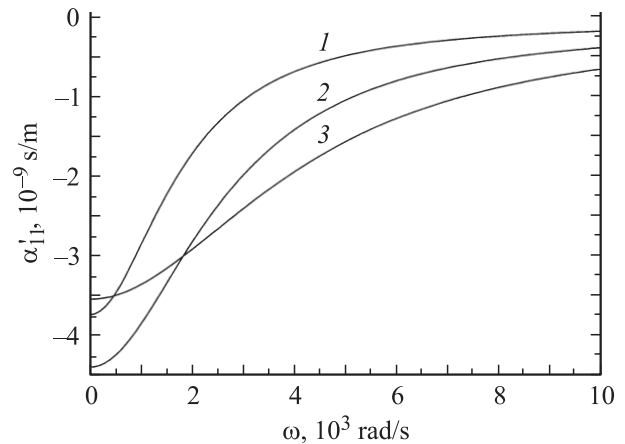


Рис. 2. Зависимость действительных частей МЭ-проницаемости α_{11}' матричной системы никелевая феррошпинель (матрица)–ПКР-1 (включения) от частоты при концентрации включений $\theta_1 = 0.2$ (1), 0.4 (2) и 0.6 (3).

уменьшения частоты ω приложенного поля. При изменении ω происходит как сдвиг, так и изменение формы кривой $\alpha_{11}^*(\theta)$. Как и в гетерогенных немагнитных системах [1,8] и ранее исследованных слоистых мультиферроиках [9], во взаимных ($\epsilon^{(1)}/\epsilon^{(2)} \gg 1$, $\gamma^{(1)}/\gamma^{(2)} \ll 1$ [10]) матричных МЭ-композитах наблюдается гигантское диэлектрическое усиление, т. е. возникновение очень большой статической (при $\omega \rightarrow 0$) диэлектрической проницаемости ϵ_{11}^* при определенной концентрации компонентов. Причиной является большая напряженность внутреннего электрического поля $E_1^{(1)}$ в частицах компонента с большой диэлектрической проницаемостью $\epsilon^{(1)}$ и малой проводимостью $\gamma^{(1)}$, что приводит к максвелл-вагнеровской поляризации. Экстремумы $\alpha_{11}^*(\theta)$ и $\epsilon_{11}^*(\theta)$ наблюдаются при разных концентрациях компонентов. Зависимости $d_{15}^*(\theta)$ и $q_{15}^*(\theta)$ матричных систем моно-

тонны. Для концентрационных зависимостей мнимых частей $\alpha''_{11}(\theta)$, $d''_{15}(\theta)$ и $q''_{15}(\theta)$ характерны размытые экстремумы, более четко выраженные в квазистатическом режиме. Мнимые части эффективных констант порождаются проводимостями компонентов и исчезают при $\gamma^{(1,2)} \rightarrow 0$.

4. Статистические смеси: результаты и обсуждение

Наряду с матричными системами нами рассмотрены гетерогенные МЭ феррит-пьезокерамические композиты в виде двумерных двухкомпонентных статистических смесей с теми же компонентами, что и в случае матричных систем. Эффективные константы статистических смесей рассчитывались самосогласованным методом эффективной среды [11–13]. Результаты расчетов представлены на рис. 3 и 4. Обнаружены очень большие величины и немонотонные концентрационные зависимости действительных частей МЭ- и диэлектрической проницаемостей, в то время как ход пьезоэлектрических $d'_{15}(\theta)$ и пьезомагнитных $q'_{15}(\theta)$ модулей имел монотонный характер. При увеличении ω происходит как сдвиг в сторону меньшей концентрации пьезомагнитной фазы, так и изменение формы кривой $\alpha'_{11}(\theta)$, что в свою очередь приводит к сложной зависимости $\alpha'_{11}(\omega)$.

Как и в матричных системах, во взаимных МЭ-статистических смесях наблюдается гигантское диэлектрическое усиление, т. е. возникновение огромной статической диэлектрической проницаемости ϵ''_{11} при критической концентрации компонентов смеси $\theta_c = 0.5$, соответствующей порогу перколяции. Экстремумы $\alpha'_{11}(\theta)$ и $\epsilon''_{11}(\theta)$ наблюдаются при разных концентрациях. Область, в которой наблюдаются большие величины α'_{11} , сужается по мере уменьшения частоты ω . Как и в матричных системах, для статистических смесей характерно монотонное изменение $d'_{15}(\theta)$ и $q'_{15}(\theta)$.

Концентрационные зависимости мнимых частей $\alpha''_{11}(\theta)$ и $d''_{15}(\theta)$ характеризуются острыми экстремумами, особенно четко выраженными в квазистатическом режиме (при малых ω). Необходимо отметить более сложный характер (изменение знака и наличие двух экстремумов) зависимости $\alpha''_{11}(\theta)$ статистических смесей по сравнению с матричными системами. Наиболее резкие изменения ϵ''_{11} происходят вблизи порога перколяции $\theta_c = 0.5$, что типично для фазового перехода диэлектрик–проводник. Мнимые части всех эффективных констант композита порождаются проводимостями компонентов и исчезают при $\gamma^{(1,2)} \rightarrow 0$.

Для частотных зависимостей $d'_{15}(\omega)$ и $\epsilon''_{11}(\omega)$ характерна глубокая нормальная релаксация, при которой действительные части ϵ''_{11} и d'_{15} монотонно уменьшаются с ростом частоты, тогда как для мнимых частей характерны четко выраженные релаксационные экстремумы. Релаксация обусловлена прекращением на высоких частотах накопления объемного заряда на границах

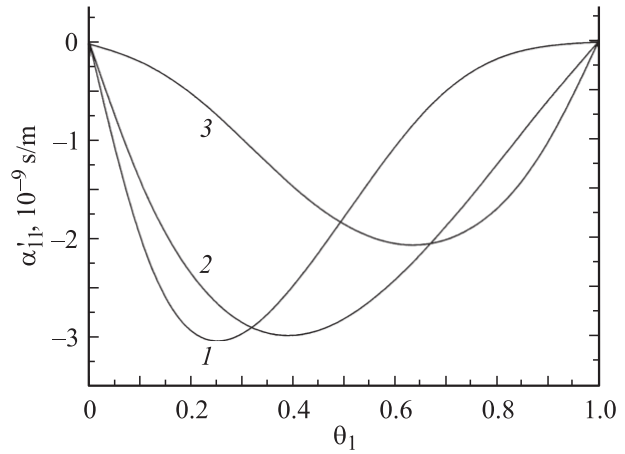


Рис. 3. Зависимость действительных частей МЭ-проницаемости α'_{11} статистической смеси ПКР-1–никелевая феррошпинель от концентрации ПКР-1 при частотах $\omega = 100$ (1), 1000 (2) и 10000 rad/s (3).

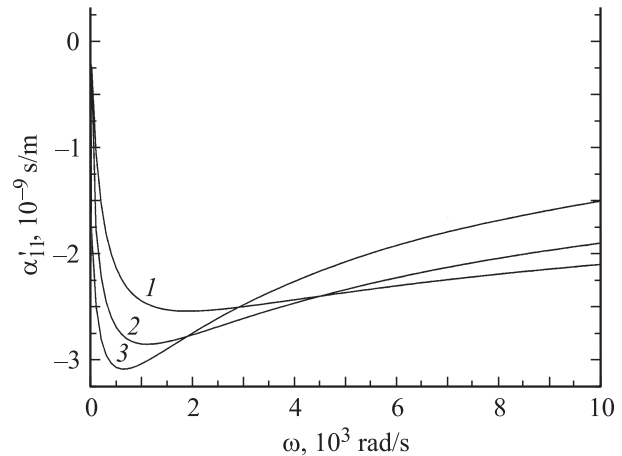


Рис. 4. Зависимость действительных частей МЭ-проницаемости α'_{11} статистической смеси ПКР-1–никелевая феррошпинель от частоты при концентрации ПКР-1 $\theta_1 = 0.4$ (1), 0.5 (2) и 0.6 (3).

раздела компонентов. Пьезомагнитный модуль q'_{15} слабо зависит от частоты. Однако $\alpha'_{11}(\omega)$ может испытывать как нормальную, так и обратную релаксацию, что связано с механическими напряжениями [1], которые индуцируются при приложении к композиту низкочастотного ($\omega \rightarrow 0$) электрического поля.

Диаграммы Коула–Коула $\epsilon''_{11}(\epsilon'_{11})$, $d''_{15}(d'_{15})$ и $\alpha''_{11}(\alpha'_{11})$ имеют характерный для статистических смесей несимметричный вид. Однако вблизи критической концентрации θ_c , когда в спектрах $\alpha'_{11}(\omega)$ сочетаются обратная и нормальная релаксация, диаграммы $\alpha''_{11}(\alpha'_{11})$ приобретают необычный вид. Они представляют собой скручивающиеся или раскручивающиеся против часовой стрелки спирали, начинающиеся (при $\omega \rightarrow 0$) под разными зависимостями от θ углами и заканчивающиеся (при $\omega \rightarrow \infty$) под прямым углом к оси α'_{11} .

Магнитоэлектрические, пьезоэлектрические и диэлектрические спектры статистических смесей имеют недебаевский характер и в этом отношении отличаются от дебаевских спектров матричных систем. Большая глубина релаксации характерна для взаимных композитов [10], пьезоэлектрический компонент которых имеет большую величину диэлектрической проницаемости, а ферритовый компонент — большую проводимость. При $\gamma^{(1)} = \gamma^{(2)} = 0$ частотная зависимость всех эффективных констант композита прекращается.

5. Заключение

Таким образом, максвелл-вагнеровская поляризация в проводящих феррит-пьезоэлектрических матричных системах и статистических смесях приводит к гигантскому МЭ- и диэлектрическому усилению на низких частотах. Это проявляется в немонотонных концентрационных зависимостях эффективных констант α'_{11}^* и ϵ'_{11}^* композитов, причем в точках экстремумов α'_{11}^* и ϵ'_{11}^* достигают огромных значений. Максвелл-вагнеровская поляризация сопровождается глубокой релаксацией эффективных физических констант композитов.

Список литературы

- [1] A.V. Turik, G.S. Radchenko. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35**, 1188 (2002).
- [2] M.I. Bichurin, V.M. Petrov, G. Srinivasan. *Phys. Rev. B* **68**, 054 402 (2003).
- [3] В.М. Петров, М.И. Бичурин, G. Srinivasan. *Письма в ЖТФ* **30**, 81 (2004).
- [4] А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, С.И. Дудкина. *Высокоэффективные пьезокерамические материалы. Оптимизация поиска. Пайк, Ростов н/Д* (1995). 94 с.
- [5] C.-W. Nan, M.I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, G. Srinivasan. *J. Appl. Phys.* **103**, 031 101 (2008).
- [6] А.В. Турик, Г.С. Радченко, А.И. Чернобабов, С.А. Турик. *Письма в ЖЭТФ* **79**, 512 (2004).
- [7] J.P. Rivera. *Ferroelectrics* **161**, 147 (1993).
- [8] А.В. Турик, А.И. Чернобабов, Г.С. Радченко, С.А. Турик. *ФТТ* **46**, 2139 (2004).
- [9] А.В. Турик, А.И. Чернобабов, М.Ю. Родинин, Е.А. Толокольников. *Физика диэлектриков (Диэлектрики-2008). Материалы XI Междунар. конф. Изд-во РГПУ, СПб* (2008). Т. 1. С. 388.
- [10] E. Tuncer, B. Nettelblad, S.M. Gubanski. *J. Appl. Phys.* **92**, 4612 (2002).
- [11] D.A.G. Bruggeman. *Ann. Phys.* **24**, 636 (1935).
- [12] В.И. Оделевский. *ЖТФ* **21**, 678 (1951).
- [13] M.Marutake. *J. Phys. Soc. Jpn.* **11**, 807 (1956).