

06,05

Прямой магнитоэлектрический эффект в трехслойных композитах $\text{Fe}_{0.45}\text{Co}_{0.45}\text{Zr}_{0.1}-\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3-\text{Fe}_{0.45}\text{Co}_{0.45}\text{Zr}_{0.1}$

© С.А. Гриднев¹, Ю.Е. Калинин¹, А.В. Калгин¹, Е.С. Григорьев²

¹ Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

² Военно-воздушная академия им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина, Воронеж, Россия

E-mail: kalgin_alexandr@mail.ru

(Поступила в Редакцию 9 декабря 2014 г.)

Методом ионно-лучевого распыления литого сплава $\text{Fe}_{0.45}\text{Co}_{0.45}\text{Zr}_{0.1}$ на наибольшие поверхности приготовленных по керамической технологии пластин пьезоэлектрика $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ получены образцы трехслойных композитов аморфный ферромагнетик–пьезоэлектрик–аморфный ферромагнетик с разными толщинами слоев $\text{Fe}_{0.45}\text{Co}_{0.45}\text{Zr}_{0.1}$. В полученных композитах изучено влияние частоты переменного магнитного поля, толщины ферромагнитных слоев, напряженности постоянного магнитного поля и температуры на особенности проявления прямого магнитоэлектрического эффекта.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 14-12-00583).

1. Введение

Современный научно-технический прогресс тесно связан с фундаментальными исследованиями магнитоэлектрического (МЭ) эффекта в МЭ-материалах и созданием многофункциональных устройств нового поколения на его основе. Магнитоэлектрический эффект заключается в изменении электрической поляризации материала во внешнем магнитном поле (прямой МЭ-эффект) или в изменении намагниченности материала во внешнем электрическом поле (обратный МЭ-эффект). Впервые МЭ-эффект был экспериментально обнаружен в 1960 г. в сегнетомагнетике Cr_2O_3 , а со временем — и в других сегнетомагнетиках TbCoO_3 , LiFePO_4 и т.д. [1]. Однако однофазные мультиферроики (сегнетомагнетики) характеризуются малыми величинами МЭ-эффекта, а сам эффект наблюдается при температурах значительно ниже комнатной, что ограничивает их применение в практических целях. Это послужило стимулом для создания гетерофазных мультиферроиков (МЭ-композитов), в которых МЭ-эффект существует при температурах гораздо выше комнатной, а его величины на несколько порядков превышают аналогичные величины, характерные для сегнетомагнетиков. Следовательно, в перспективе возможно широкое практическое применение МЭ-эффекта в различных устройствах электроники.

Выделяют три группы МЭ-композитов: слоистые, смешанные и стержневые. Слоистые композиты, благодаря отсутствию в них взаимного легирования фаз, а также возможности поляризовать пьезоэлектрические слои до изготовления композитов, в основном имеют существенно большие МЭ-коэффициенты по сравнению с МЭ-коэффициентами смешанных композитов. В отличие от стержневых композитов, слоистые композиты проще в изготовлении. Поэтому настоящая

работа направлена на изучение слоистых МЭ-композитов.

Большинство слоистых МЭ-композитов получают простым склеиванием плоскопараллельных пластин магнитострикционного и пьезоэлектрического материалов. При этом склеивающий слой ухудшает передачу деформации между магнитострикционными и пьезоэлектрическими слоями, что приводит к ослаблению МЭ-эффекта в композитах. Для того чтобы исключить использование клеящих соединений в слоистых композитах и соответственно обеспечить более высокие значения МЭ-коэффициентов, в данной работе композиты были получены методом ионно-лучевого напыления [2]. Для снижения магнитной анизотропии и увеличения эффективности МЭ-взаимодействия в слоистых композитах в качестве магнитной составляющей композитов иногда используют аморфный ферромагнетик [3].

В связи с вышесказанным, целью данной работы являлось получение слоистых МЭ-композитов аморфный ферромагнетик $\text{Fe}_{0.45}\text{Co}_{0.45}\text{Zr}_{0.1}$ –пьезоэлектрик $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ –аморфный ферромагнетик $\text{Fe}_{0.45}\text{Co}_{0.45}\text{Zr}_{0.1}$ и выявление в них особенностей прямого МЭ-эффекта при различных условиях проведения эксперимента.

Использование пьезоэлектрика $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ обусловлено его высокими пьезоэлектрическими коэффициентами (например, $d_{31} \sim 150 \text{ pC/N}$), а применение аморфного ферромагнетика $\text{Fe}_{0.45}\text{Co}_{0.45}\text{Zr}_{0.1}$ связано с его умеренной магнитострикцией насыщения $\lambda_s \sim 37 \cdot 10^{-6}$ в малом магнитном поле $H_s \sim 100 \text{ Oe}$ [4], т.е. с его высоким пьезомагнитным коэффициентом q_{11} . Это позволяло надеяться, что в композитах $\text{Fe}_{0.45}\text{Co}_{0.45}\text{Zr}_{0.1}-\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3-\text{Fe}_{0.45}\text{Co}_{0.45}\text{Zr}_{0.1}$ (FCZ–PZT–FCZ) будут достигнуты высокие МЭ-коэф-

фициенты в малых магнитных полях, что важно для практических применений.

2. Методика измерений и образцы

Образцы композитов FCZ–PZT–FCZ были получены в атмосфере аргона при давлении $6.2 \cdot 10^{-4}$ Па путем ионно-лучевого распыления литой мишени FCZ на наибольшие поверхности предварительно поляризованных по толщине в промышленных условиях пластины PZT, изготовленные по керамической технологии. Для улучшения механической связи между напыляемыми пленками FCZ и пьезопластиной PZT с поверхностями пьезопластины ионной очисткой снимались слои серебра, служившие в качестве электродов при ее поляризации. Особенности работы установки, на которой получались образцы композитов, подробно описаны в работе [2].

Во избежание короткого замыкания между ферромагнитными слоями, которые вследствие малого электрического сопротивления ($\sim 0.8 \Omega$) являются одновременно и электродами для образцов, торцевые и боковые грани образцов шлифовались с помощью тонкой мелкозернистой наждачной бумаги.

Рентгеновская дифрактограмма ферромагнетика FCZ, полученная на дифрактометре Bruker D2 Phaser с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения, и дифрактограмма пьезоэлектрика PZT, полученная на дифрактометре ДРОН-3 с использованием $\text{FeK}\alpha$ -излучения, показали, что ферромагнетик FCZ находится в аморфном состоянии (рис. 1), а пьезоэлектрик PZT — в кристаллическом состоянии (рис. 2).

Геометрические размеры пьезопластин и ферромагнитных пленок составляли соответственно $8 \times 6 \times 0.3 \text{ mm}$ и $8 \text{ mm} \times 6 \text{ mm} \times d \mu\text{m}$, где толщина d увеличивалась от 0.010 до 0.045 mm со временем напыления. Толщина пленок определялась на интерферометре Линника МИИ-4.

Изучение прямого МЭ-эффекта осуществлялось методом квазистатического перемагничивания [5] и состояло в регистрации электрического напряжения U , генерируемого пьезоэлектрическим слоем образца композита при его внесении в переменное измерительное и постоянное смещающее магнитные поля. При прямом МЭ-эффекте магнитное поле вызывает деформацию ферромагнитных слоев, которая в силу механической связи между ферромагнитными слоями и пьезоэлектрическим слоем передается пьезоэлектрическому слою и приводит вследствие прямого пьезоэффекта к генерации связанных зарядов и соответственно напряжения на металлизированных поверхностях образца композита. Переменное магнитное поле с амплитудой напряженности $H_{\sim} = 5 \text{ Oe}$ и частотой $f = 25\text{--}350 \text{ kHz}$ создавалось с помощью катушек Гельмгольца, а постоянное магнитное поле напряженностью до $H_{=} = 600 \text{ Oe}$ — с использованием электромагнита.

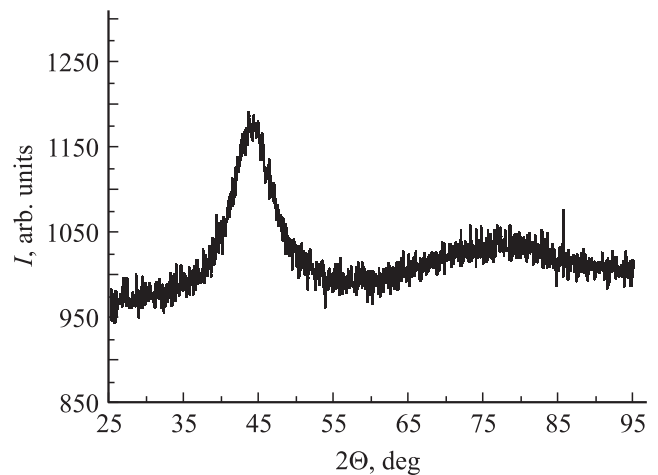


Рис. 1. Дифрактограмма ферромагнетика FCZ.

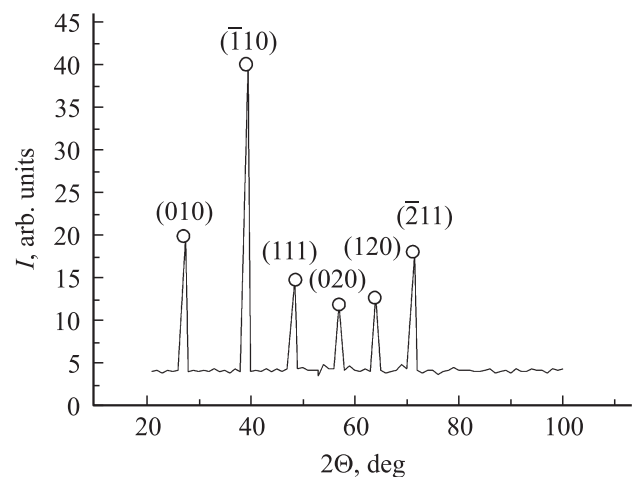


Рис. 2. Дифрактограмма пьезоэлектрика PZT.

В работе изучался поперечный МЭ-эффект, при котором переменное и постоянное магнитные поля были направлены перпендикулярно вектору поляризации в пьезоэлектрической компоненте образца композита, так как величина МЭ-эффекта при поперечной ориентации полей превышает аналогичную величину при продольной ориентации полей [6]. Для оценки величины поперечного МЭ-эффекта использовался поперечный МЭ-коэффициент по напряжению, который рассчитывался по формуле

$$\alpha_{31} = \frac{U}{h_{\text{PZT}} \cdot H_{\sim}}, \quad (1)$$

где h_{PZT} — толщина пьезоэлектрического слоя образца композита; H_{\sim} — напряженность переменного магнитного поля.

3. Результаты и обсуждение

Результаты измерения коэффициента α_{31} в зависимости от частоты f при $H_{=} = 75 \text{ Oe}$ и различных

температурах для образца композита FCZ–PZT–FCZ с толщинами ферромагнитных слоев 0.030 mm и толщиной пьезоэлектрического слоя 0.300 mm (далее 0.030 FCZ–0.300 PZT–0.030 FCZ) представлены на рис. 3.

Видно, что на зависимости $\alpha_{31}(f)$ наблюдается четыре резонансных максимума, обусловленных различными модами механических колебаний образца. Такие же зависимости обнаружены для образцов композитов FCZ–PZT–FCZ с толщинами ферромагнитных пленок 0.010, 0.020 и 0.045 mm.

С целью выявления природы колебаний, соответствующих резонансным частотам образцов композитов f_{r1} , f_{r2} , f_{r3} и f_{r4} , была выполнена оценка резонансных частот образцов для изгибных и продольных колебаний в плоскости соответственно по формулам [7]

$$f_{pn}^{BL} = \frac{\pi h}{2\sqrt{12}L^2} \frac{1}{\sqrt{\langle\rho\rangle\langle s\rangle}} \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (2)$$

и

$$f_{pn}^{LL(W)} = \frac{n}{2L(W)} \frac{1}{\sqrt{\langle\rho\rangle\langle s\rangle}}, \quad (3)$$

где h — толщина образца композита 0.030 FCZ–0.300 PZT–0.030 FCZ; $n = 1, 2$ и 3 — число узлов по длине образца для 1-й, 2-й и 3-й гармоник колебаний; L и W — длина и ширина образца соответственно; $\langle\rho\rangle = \rho_m V_m + \rho_p V_p$ — эффективная плотность композита; ρ_m и ρ_p — плотности FCZ и PZT соответственно; V_m и V_p — объемное содержание FCZ и PZT в композите соответственно.

В формулах (2) и (3) параметр $\langle s \rangle$ — эффективная упругая податливость композита, рассчитываемая по формуле

$$\langle s \rangle = \frac{s_{ij}^m s_{ij}^p}{V_m s_{ij}^p + V_p s_{ij}^m}, \quad (4)$$

где s_{ij}^m — упругая податливость FCZ и s_{ij}^p — упругая податливость PZT.

В результате сопоставления рассчитанных и экспериментальных зависимостей резонансных частот колебаний образцов от толщины ферромагнитных слоев был сделан вывод о принадлежности частот f_{r1} , f_{r2} , f_{r3} и f_{r4} к определенным типам колебаний: 1-й гармоники изгибных колебаний по длине образца, 3-й гармоники изгибных колебаний по длине образца, 1-й гармоники продольных колебаний по длине образца и 1-й гармоники продольных колебаний по ширине образца соответственно. При этом при комнатной температуре величина α_{31} на частоте f_{r3} превышает величины α_{31} на частотах f_{r1} , f_{r2} и f_{r4} , поскольку при f_{r3} величина добротности образца, имеющая положительную корреляцию с эффективностью МЭ-преобразования на резонансной частоте [8], больше величин добротности образца при f_{r1} , f_{r2} и f_{r4} .

С толщиной ферромагнитных слоев h_{FCZ} на частотах f_{r2} , f_{r3} и f_{r4} коэффициент α_{31} возрастает, в то время как на частоте f_{r1} никакой закономерности $\alpha_{31}(h_{FCZ})$ установлено не было (рис. 4).

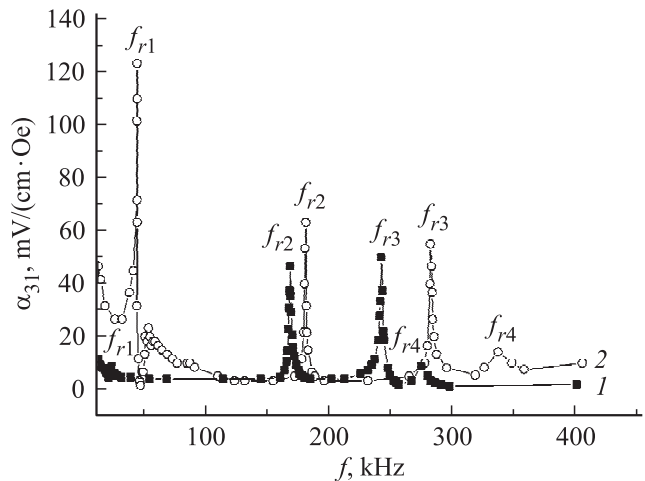


Рис. 3. Частотные зависимости α_{31} при 300 (1) и 77 К (2) для образца композита 0.030 FCZ–0.300 PZT–0.030 FCZ.

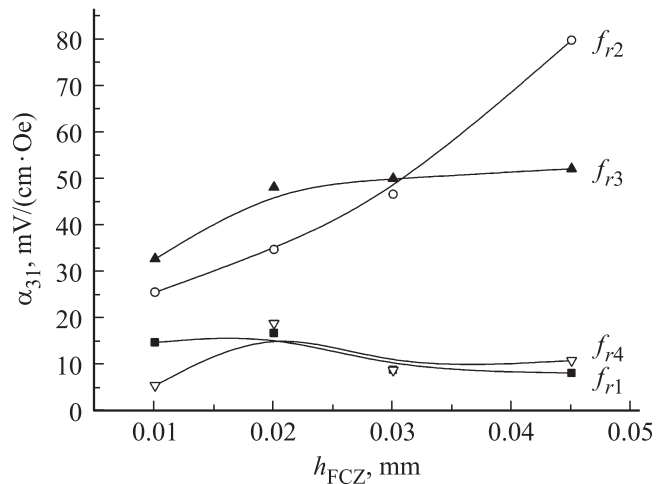


Рис. 4. Зависимости α_{31} от h_{FCZ} при различных резонансных частотах и комнатной температуре для образцов композитов FCZ–PZT–FCZ.

Наблюдаемый рост α_{31} в зависимости от h_{FCZ} следует из модели [9], в рамках которой выражение для поперечного МЭ-коэффициента по напряжению получено на основе совместного решения уравнений электростатики, магнитостатики и эластодинамики. Согласно модели, коэффициент α_{31} пропорционален произведению эффективного пьезоэлектрического коэффициента и обратной пропорционален произведению эффективной диэлектрической проницаемости и эффективной упругой податливости композита. С увеличением h_{FCZ} произведение эффективного пьезомагнитного коэффициента и эффективного пьезоэлектрического коэффициента практически не изменяется, а произведение эффективной диэлектрической проницаемости и эффективной упругой податливости уменьшается, так как в интервале толщин ферромагнитных слоев 0.010–0.045 mm эффективная диэлектрическая проницаемость композита уменьшается гораздо

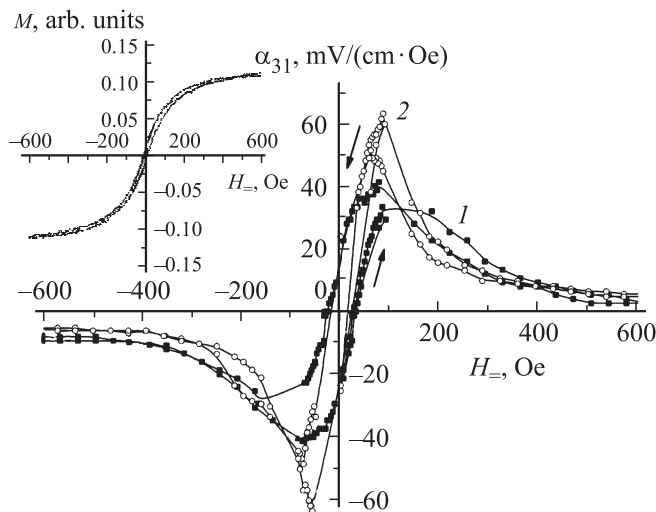


Рис. 5. Полевые зависимости α_{31} для образца композита 0.030 FCZ–0.300 PZT–0.030 FCZ при частоте $f_{r2} = 168.7$ kHz и различных температурах: 1 — 300 и 2 — 77 К. Вставка: магнитная петля гистерезиса для ферромагнетика FCZ при 300 К.

быстрее, чем увеличивается эффективная упругая податливость. В результате этого α_{31} растет, причем этот рост будет происходить до тех пор, пока, согласно оценке в работе [6], h_{FCZ} не достигнет величины 0.112 mm.

Поскольку прямой МЭ-эффект в образцах композитов FCZ–PZT–FCZ увеличивается с ростом упругих деформаций между слоями FCZ и PZT, а величина деформаций слоев FCZ и PZT увеличивается с напряженностью магнитного поля, то можно ожидать усиление МЭ-взаимодействия в композите при повышении напряженности магнитного поля. Однако это не совсем так (рис. 5).

Как видно на рисунке, с ростом H_{\pm} коэффициент α_{31} проходит через явно выраженный пик, достигая своего максимального значения 40.4 mV/(cm·Oe) при комнатной температуре (кривая 1) и 63.5 mV/(cm·Oe) при температуре 77 К (кривая 2). Наличие пика объясняется тем, что величина α_{31} пропорциональна коэффициенту пьезомагнитной связи $q_{11} = d\lambda_{11}/dH_{\pm}$. При увеличении H_{\pm} магнитоотрицательный коэффициент λ_{11} возрастает, а затем выходит на насыщение при определенной величине подмагничивающего поля. В связи с этим коэффициент q_{11} (а, следовательно, и α_{31}) с ростом поля H_{\pm} проходит через пик, соответствующий точке перегиба кривой $\lambda_{11}(H_{\pm})$. Когда магнитоотрицательность достигает насыщения, пьезомагнитная связь резко уменьшается, и МЭ-отклик постепенно уменьшается с ростом поля H_{\pm} .

Отметим, что кривые $\alpha_{31}(H_{\pm})$, снятые при увеличении H_{\pm} от нуля до максимального значения и при последующем уменьшении поля, не совпадают, т.е. имеет место гистерезис. Магнитоэлектрический гистерезис в композите 0.030 FCZ–0.300 PZT–0.030 FCZ связывается с магнитным гистерезисом в ферромагнетике FCZ (вставка на рис. 5), который, в свою очередь, возникает из-за наличия дефектов в ферромагнитных слоях FCZ,

приводящих к необратимым смещениям магнитных доменных границ под действием магнитного поля [10].

Зависимости $\alpha_{31}(H_{\pm})$, подобные зависимостям на рис. 5, наблюдались и для других образцов композитов при возбуждении в них изгибной моды колебаний с частотой f_{r2} . Максимумы всех петель МЭ-гистерезиса соответствовали $H_{\pm} = 75$ Oe, а величины α_{31} в максимумах при комнатной температуре составляли 19.0, 29.1, 38.0 и 77.2 mV/(cm·Oe) для образцов композитов FCZ–PZT–FCZ с толщинами ферромагнитных слоев 0.010, 0.020, 0.030 и 0.045 mm соответственно. Величина коэрцитивной силы для изученных образцов композитов принимала значение 26 Oe.

Экспериментально также установлен рост величины α_{31} при уменьшении температуры для образцов композитов FCZ–PZT–FCZ (например, для образца композита 0.030 FCZ–0.300 PZT–0.030 FCZ — см. рис. 3 и 5), который обусловлен ростом величины коэффициента магнитоотрицательности ферромагнетика λ_{11} обратно пропорционально температуре [4].

Смещение пиков $\alpha_{31}(f)$ при f_{r1} , f_{r2} , f_{r3} и f_{r4} вверх по частотной шкале с уменьшением температуры для образца композита 0.030 FCZ–0.300 PZT–0.030 FCZ (рис. 3) можно объяснить, используя формулу (2) для расчета резонансных частот изгибных колебаний по длине образца композита и формулу (3) для расчета резонансных частот продольных колебаний по длине/ширине образца композита. Когда температура образца понижается, его длина уменьшается незначительно, плотность увеличивается незначительно, а упругая податливость сильно уменьшается, что приводит к росту f_{r1} и f_{r2} согласно формуле (2) и росту f_{r3} и f_{r4} согласно формуле (3).

Обращаясь к оценке целесообразности практического применения композитов FCZ–PZT–FCZ, на основании приведенных выше экспериментальных данных можно заключить, что композиты FCZ–PZT–FCZ, благодаря их умеренным МЭ-характеристикам в слабых магнитных полях (75 Oe), являются весьма перспективными материалами для использования в устройствах, работающих на прямом МЭ-эффекте в слабых магнитных полях.

4. Заключение

Изучен прямой МЭ-эффект в трехслойных композитных структурах $\text{Fe}_{0.45}\text{Co}_{0.45}\text{Zr}_{0.1}\text{–PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3\text{–Fe}_{0.45}\text{Co}_{0.45}\text{Zr}_{0.1}$, полученных методом ионно-лучевого распыления литого сплава $\text{Fe}_{0.45}\text{Co}_{0.45}\text{Zr}_{0.1}$ на наибольшие поверхности приготовленных по керамической технологии пластин пьезоэлектрика $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$. При комнатной температуре и слабых магнитных полях 75 Oe для образцов композитов, у которых толщина слоев $\text{Fe}_{0.45}\text{Co}_{0.45}\text{Zr}_{0.1}$ изменялась от 0.010 до 0.045 mm, получены максимальные величины α_{31} , которые изменялись в пределах 8.1–14.7, 25.5–79.8, 32.7–52.1 и 5.4–18.8 mV/(cm·Oe) при возбуждении в образцах 1-й гармоники изгибных колебаний по длине образца

с резонансной частотой f_{r1} , 3-й гармоники изгибных колебаний по длине образца с резонансной частотой f_{r2} , 1-й гармоники продольных колебаний по длине образца с резонансной частотой f_{r3} и 1-й гармоники продольных колебаний по ширине образца с резонансной частотой f_{r4} соответственно. Обнаружен рост α_{31} с толщиной слоев $\text{Fe}_{0.45}\text{Co}_{0.45}\text{Zr}_{0.1}$ на частотах f_{r2} , f_{r3} и f_{r4} , в то время как на частоте f_{r1} подобной закономерности α_{31} с толщиной слоев $\text{Fe}_{0.45}\text{Co}_{0.45}\text{Zr}_{0.1}$ не было выявлено. Показана возможность увеличения α_{31} при уменьшении температуры образца композита.

Список литературы

- [1] M. Fiebig. J. Phys. D **38**, 123 (2005).
- [2] С.А. Гриднев, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, О.В. Стогней. Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах. БИНОМ, М. (2012). 352 с.
- [3] Л.Ю. Фетисов, Ю.К. Фетисов, Н.С. Перов, Д.В. Чашин. ЖТФ **81**, 56 (2011).
- [4] A. Wegrzyn, T. Jagielinski, S. Ohnuma, T. Masumoto. Phys. Status Solidi A **95**, 599 (1986).
- [5] Д.В. Чашин, К.Е. Каменцев, Ю.К. Фетисов. Радиотехника и электроника **53**, 1521 (2008).
- [6] Е.С. Григорьев, Ю.Е. Калинин. Альтернативная энергетика и экология **128**, 10 (2013).
- [7] J.G. Wan, Z.Y. Li, Y. Wang, M. Zeng, G.H. Wang, J.-M. Liu. Appl. Phys. Lett. **86**, 202 504 (2005).
- [8] M.I. Bichurin, D.A. Filippov, V.M. Petrov, V.M. Laletin, N. Paddubnaya, G. Srinivasan. Phys. Rev. B **68**, 132 408 (2003).
- [9] Д.А. Филиппов. ФТТ **47**, 1082 (2005).
- [10] С. Тикадзуми. Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения. Мир, М. (1987). 424 с.