

05

Низкочастотный и резонансный магнитоэлектрические эффекты в объемных композиционных структурах феррит никеля–цирконат-титанат свинца

© Д.А. Филиппов¹, В.М. Лалетин², G. Srinivasan³

¹ Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого,
173003 Великий Новгород, Россия

² Институт технической акустики,
210023 Витебск, Белоруссия

³ Physics Department, Oakland University Roshester,
MI 48309, USA

e-mail: Dmitry.Filippov@novsu.ru

(Поступило в Редакцию 5 апреля 2011 г.)

Экспериментально исследованы прямой и инверсный магнитоэлектрические эффекты в объемных композиционных материалах феррит-никелевой шпинели — цирконат-титан свинца в области низких частот и области электромеханического резонанса. Проанализированы частотная и полевая зависимости магнитоэлектрического эффекта. Показано, что резонансное увеличение прямого эффекта происходит на частоте антирезонанса, а инверсного — на частоте резонанса. Представлена зависимость частот резонанса и антирезонанса от состава композита.

Введение

Композиционные магнитоэлектрические (МЭ) материалы привлекают внимание тем, что они могут быть использованы для создания устройств, в которых внешнее магнитное поле используется для управления электрическими параметрами и, наоборот, внешнее электрическое поле — для управления магнитным. В первом случае говорят о прямом МЭ-эффекте, во втором — об инверсном или обратном МЭ-эффекте. Прямой МЭ-эффект проявляется в возникновении поляризации под действием магнитного поля. Инверсный или обратный МЭ-эффекты состоят в изменении намагниченности материала под действием электрического поля. По отдельности этих эффектов нет ни в ферритовой, ни в пьезоэлектрической фазах. МЭ-эффект является новым свойством композиционных МЭ-материалов, которые относятся к классу вторичных эффектов или так называемых „product properties“ [1]. Наличие МЭ-эффекта в композитах обусловлено механическим взаимодействием ферритовой и пьезоэлектрической подсистем. При прямом эффекте наложения магнитного поля в ферритовой компоненте вследствие магнитострикции возникают механические напряжения, которые передаются в пьезоэлектрическую фазу и благодаря пьезоэффекту вызывают поляризацию. И наоборот, при инверсном эффекте при помещении образца в электрическое поле в пьезоэлектрической компоненте возникают механические напряжения, которые передаются в ферритовую фазу и вследствие магнитострикции происходит изменение намагниченности. Поскольку МЭ-эффект в композитах связан с механическим взаимодействием пьезоэлектрической и магнитострикционной систем, то в области электромеханического резонанса величина

МЭ-эффекта резко возрастает [2,3]. Очевидно, что величина эффекта должна зависеть от свойств исходных компонентов и структуры композита. В настоящее время МЭ композиционные материалы можно условно разделить на две группы: слоистые структуры металл-пьезоэлектрик, феррит-пьезоэлектрик [4,5] и объемные феррит-пьезоэлектрические композиты [6,7]. Каждая из них имеет свои преимущества и недостатки.

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 материалы с высокой проводимостью. Однако большим недостатком слоистых структур является плохая механическая прочность, расслоение образцов по границам фаз, низкая добротность. Большинство полученных слоистых структур представляют собой модельные образцы, изготовленные с помощью клея, обеспечивающего механический контакт между пластинами.

Объемные композиционные материалы, полученные спеканием смесей порошков феррита и пьезоэлектрика, хотя, в зависимости от технологии изготовления, имеют меньшие значения МЭ-параметров, но они просты в изготовлении и обладают хорошими механическими свойствами. В ряде случаев удается изготовить объемные МЭ-композиты, характеристики которых превосходят характеристики многослойных МЭ-структур. Эти особенности делают эти материалы наиболее перспективными в практическом применении.

Целью настоящей работы является экспериментальное подтверждение теоретических исследований прямого и инверсного МЭ-эффектов [8–10] в объемных ком-

позиционных материалах на основе феррит-никелевой шпинели — цирконат-титанат-свинца.

Методика эксперимента

Композиционные материалы феррит-пьезоэлектрик были получены путем спекания смесей порошков однофазных компонентов. С этой целью были приготовлены образцы системы феррит-никеля — цирконат-титанат свинца (ЦТС) с массовым содержанием феррита, равным 10, 20, 30, 40, 50, 60%. В качестве пьезоэлектрической фазы использовалась промышленная керамика ЦТС 23-1, имеющая хорошие диэлектрические и пьезоэлектрические характеристики. 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 использовался модифицированный феррит никеля $\text{NiFe}_{1.9}\text{Co}_{0.01}\text{O}_4$ с высоким удельным сопротивлением, равным при комнатной температуре $9 \cdot 10^9 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Образцы спекались в тиглях со свинецсодержащей засыпкой в течение 2 h при температуре 1160°C . Скорость охлаждения не превышала $50^\circ/\text{h}$. Поляризация образцов происходила при температуре $80\text{--}100^\circ\text{C}$ в течение 4 h в электрическом поле 4 kV/mm .

При экспериментальном исследовании прямого МЭ-эффекта использовался метод, основанный на регистрации переменного напряжения, возникающего на электродах образца, при помещении образца в постоянное магнитное поле и наложении на него переменного магнитного поля. С этой целью образец помещался между полюсами электромагнита в однородное магнитное поле напряженностью $H = 0\text{--}3 \text{ kOe}$. С помощью катушек Гельмгольца на образец накладывалось переменное магнитное поле напряженностью $h = 0.01\text{--}1 \text{ Oe}$, частота которого изменялась в диапазоне $f = 1\text{--}500 \text{ kHz}$. В эксперименте исследовался поперечный МЭ-эффект, при котором переменное и постоянное магнитные поля располагались перпендикулярно вектору поляризации. Выбор поперечного эффекта был обусловлен тем, что величина МЭ-эффекта при поперечной ориентации полей на порядок превосходит его величину при продольной ориентации полей.

МЭ-коэффициент по напряжению, являющийся главной характеристикой прямого МЭ-эффекта, рассчитывается по формуле

$$\alpha_E = u/(ht), \quad (1)$$

где u — напряжение, возникающее между обкладками образца, h — напряженность переменного магнитного поля, t — толщина образца.

В случае обратного МЭ-эффекта регистрировалось переменное напряжение, возникающее в измерительной катушке, внутри которой помещался образец. Ось катушки совпадала с направлением подмагничивающего магнитного поля напряженностью $H = 0\text{--}3 \text{ kOe}$ и,

в свою очередь, была перпендикулярна вектору электрической поляризации образца. К образцу прикладывалось переменное электрическое поле, напряженность которого $E = u/t$, где u — напряжение, подаваемое на обкладки образца. Амплитуду изменения магнитной индукции в образце, обусловленную МЭ-взаимодействием, определяли по формуле

$$b = -U_{\text{ind}}/(NS2\pi f), \quad (2)$$

где U_{ind} — амплитуда индуцируемого в измерительной катушке напряжения, N — число витков в катушке, S — площадь поперечного сечения образца, f — частота переменного электрического поля.

Коэффициент инверсного магнитоэлектрического преобразования α_B , характеризующий изменение магнитной индукции образца под действием электрического поля E , определяли по формуле

$$\alpha_B = b/E = U_{\text{ind}}/(ENS2\pi f). \quad (3)$$

Для характеристики МЭ-эффекта используются, как правило, внесистемные единицы, в которых МЭ-коэффициент по напряжению α_E принято измерять в $\text{V}/(\text{см} \cdot \text{Oe})$, а коэффициент инверсного МЭ-преобразования α_B выражается в $(\text{Г} \cdot \text{см}/\text{V})$, поскольку в таких единицах более наглядно отражается физический смысл МЭ-характеристик.

Результаты и их обсуждение

Зависимости МЭ-коэффициентов α_E и α_B от величины подмагничивающего поля H для образца состава ЦТС(23-1) — 70 wt%, $\text{NiFe}_{1.9}\text{Co}_{0.01}\text{O}_4$ — 30 wt% приведены на рис. 1 и 2.

Как видно из рисунков, кривая для коэффициента инверсного МЭ-преобразования α_B , характеризующего инверсный МЭ-эффект, качественно повторяет

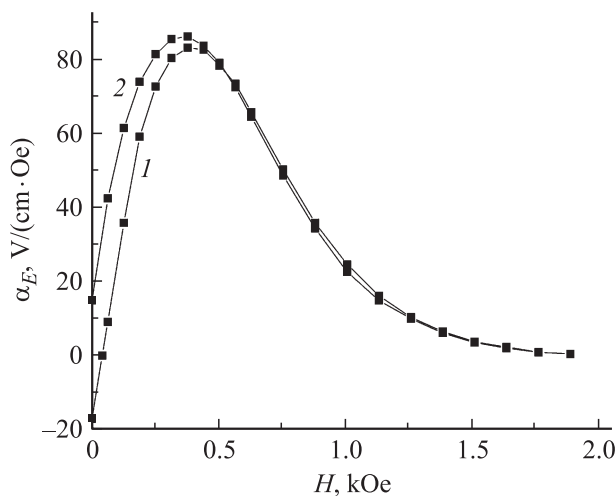


Рис. 1. Зависимость МЭ-коэффициента по напряжению от величины подмагничивающего поля: 1 — поле увеличивается, 2 — уменьшается.

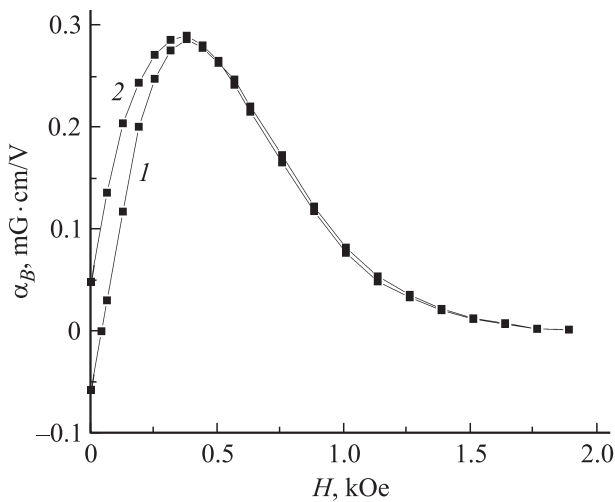


Рис. 2. Зависимость коэффициента инверсного магнитоэлектрического преобразования от величины подмагничивающего поля: 1 — поле увеличивается, 2 — уменьшается.

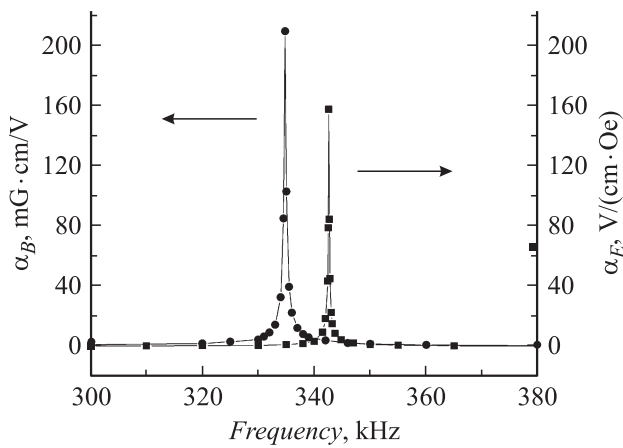


Рис. 3. Частотные зависимости МЭ-коэффициентов.

кривую магнитоэлектрического коэффициента по напряжению α_E , характеризующего величину прямого МЭ-эффекта. В обоих случаях максимальная величина сигнала имеет место при напряженности постоянного магнитного поля, равной 380 Ое. Для образцов других составов полевые зависимости имеют аналогичный вид. Наличие максимума на кривых обусловлено зависимостью магнитострикции от величины магнитного поля. На рис. 3 приведены частотные зависимости МЭ-коэффициентов α_E и α_B для образца состава ЦТС(23-1) — 70 wt%, $\text{NiFe}_{1,9}\text{Co}_{0,01}\text{O}_4$ — 30 wt%. Измерения проводились при величине подмагничивающего поля $H_m = 380$ Ое, соответствующей максимальной величине МЭ-взаимодействия.

В полном соответствии с теорией [3,10] наблюдается резонансное увеличение МЭ-эффекта, причем пиковое увеличение прямого МЭ-эффекта наблюдается на частоте антирезонанса f_{anres} [3], а при инверсном МЭ-эффекте

усиление происходит на частоте резонанса f_{res} [10]. В нашем случае усиление прямого МЭ-сигнала происходит на частоте $f_{\text{anres}} = 342.59$ kHz, а инверсного — на частоте $f_{\text{res}} = 334.79$ kHz, причем резонансные значения МЭ-коэффициентов на три порядка превосходят их низкочастотные значения. Такая хорошая добротность по сравнению с многослойными композитами [2,3] объясняется применением пьезоэлектрического материала с высокой добротностью ($Q \approx 3000$) и подбором технологических режимов, приводящих к улучшению механического контакта между зернами. На образцах других составов наблюдается аналогичное явление, однако резонансные частоты изменяются с изменением процентного состава композита. На рис. 4 приведена зависимость резонансных частот от содержания феррита в композиционном материале.

Из рисунка следует, что с увеличением процентного содержания феррита наблюдается увеличение резонансных частот и уменьшение разности частот резонанса и антирезонанса. Это объясняется тем, что с увеличением процентного содержания феррита происходит уменьшение эффективной плотности и эффективной податливости композита, что приводит к увеличению частоты

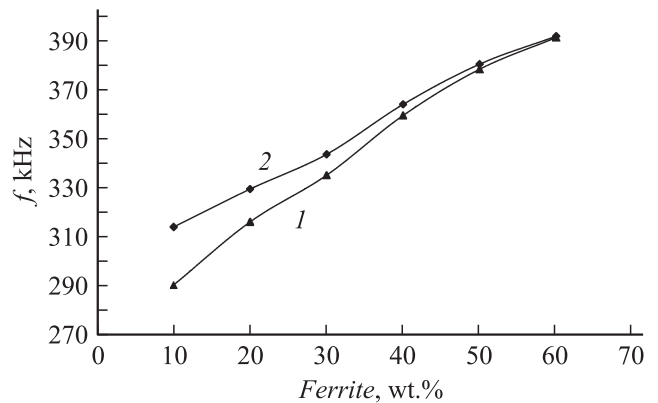


Рис. 4. Зависимость резонансных частот от процентного содержания феррита.

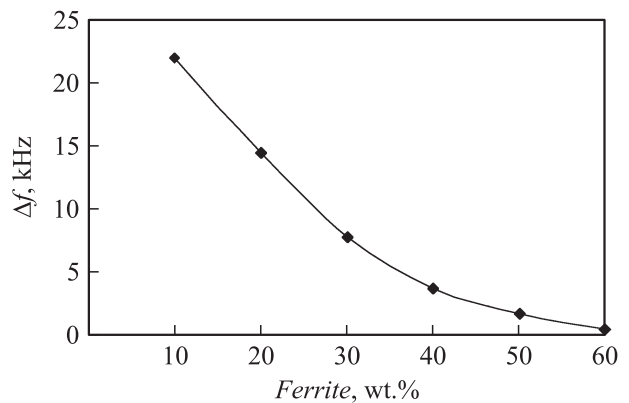


Рис. 5. Зависимость разности частот резонанса и антирезонанса от процентного содержания феррита.

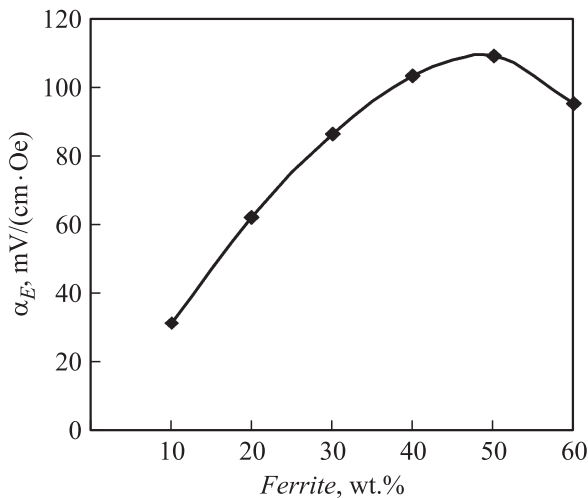


Рис. 6. Зависимость МЭ-коэффициента по напряжению от процентного содержания феррита.

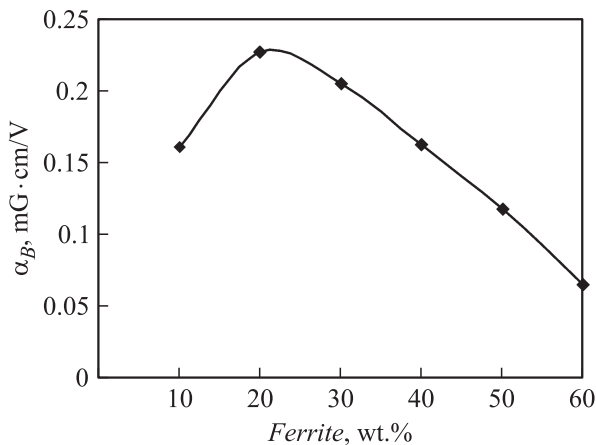


Рис. 7. Зависимость коэффициента инверсного магнитоэлектрического преобразования от процентного содержания феррита.

резонанса и антирезонанса. Разность частот резонанса и антирезонанса представлена на рис. 5.

Эта разность частот в первую очередь определяется коэффициентом электромеханической связи. В первом приближении разность частот Δf для образцов в форме диска можно представить в виде [10]

$$\frac{\Delta f}{f_{\text{res}}} \approx 1.75 \cdot K_p^2, \quad (4)$$

где K_p^2 — квадрат коэффициента электромеханической связи.

При увеличении процентного содержания феррита вследствие уменьшения эффективного значения пьезомодуля коэффициент электромеханической связи уменьшается, в результате чего, в полном соответствии с формулой (4), уменьшается разность частот резонанса и антирезонанса.

Влияние состава композита на величину низкочастотного ($f = 1 \text{ kHz}$) прямого и инверсного МЭ-эффектов представлено на рис. 6 и рис. 7 соответственно.

Как видно из графиков, на зависимостях МЭ-коэффициентов от процентного содержания феррита в составе композита имеются максимумы. Однако максимум МЭ-коэффициента по напряжению α_E не совпадает с максимумом коэффициента инверсного МЭ-преобразования α_B . Это связано с тем, что коэффициент инверсного МЭ-преобразования α_B пропорционален произведению эффективных значений пьезоэлектрического и пьезомагнитного модулей и обратно пропорционален модулю податливости композита [10]. С увеличением процентного содержания феррита, с одной стороны, наблюдается увеличение эффективного значения пьезомагнитного модуля и уменьшение модуля податливости, что ведет к увеличению значения α_B , с другой стороны, с увеличением процентного содержания феррита происходит уменьшение пьезомодуля, что приводит к уменьшению α_B . В результате чего значение коэффициента вначале возрастает с увеличением процентного содержания феррита, достигает максимума при 20 wt%, а затем уменьшается. Значение МЭ-коэффициента по напряжению α_E также пропорционально произведению эффективных значений пьезоэлектрического и пьезомагнитного модулей, однако обратно пропорционально не просто модулю податливости композита, а обратно пропорционально произведению модуля податливости на коэффициент диэлектрической проницаемости композита [4], значение которой уменьшается с увеличением концентрации феррита. Это приводит к тому, что максимум МЭ-коэффициента по напряжению приходится на большее процентное содержание феррита (50 wt%), чем максимум коэффициента инверсного преобразования.

Заключение

В результате проведенных исследований показано хорошее соответствие экспериментальных результатов с проведенными ранее теоретическими исследованиями. Полевые зависимости МЭ-коэффициентов имеют максимум, величина которого приходится на напряженность магнитного поля, равную 380 Oe. Частотные зависимости коэффициентов имеют резонансный характер. Пиковое увеличение коэффициента инверсного МЭ-преобразования α_B соответствует частоте пьезоэлектрического резонанса, а пиковое увеличение МЭ-коэффициента по напряжению α_E соответствует частоте антирезонанса. Разность резонансных частот уменьшается с увеличением феррита в составе композиционного материала. Максимум прямого МЭ-эффекта приходится на состав композита с 50%-ным содержанием феррита, а максимум инверсного феррита наблюдается у композита с 20%-ным содержанием феррита.

Работа выполнена при поддержке РФФИ грант № 11-02-98901-р_сервер_а и программы „Развитие научного потенциала высшей школы“ проект № 2.1.1/10009.

Список литературы

- [1] *Van Suchtelen J.* // Philips Res. Rep. 1972. Vol. 27. P. 28–37.
- [2] *Филиппов Д.А., Бичурин М.И., Петров В.М., Лалетин В.М., Поддубная Н.Н., Srinivasan G.* // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 1. С. 15–20.
- [3] *Филиппов Д.А., Бичурин М.И., Петров В.М., Лалетин В.М., Srinivasan G.* // ФТТ. 2004. Т. 46. С. 1621–1627.
- [4] *Srinivasan G., Rasmussen E.T., Gallegos J., Srinivasan G., Bokhan Y.I., Laletin V.M.* // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 64. P. 214408 (1–6).
- [5] *Ryu J., Carazo A.V., Uchino K., Kim H.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2001. Vol. 40, № 8. P. 4948–4951.
- [6] *Boongaard van den J., Born R.A.J.* // J. Mater. Sci. 1978. Vol. 13. P. 1538–1548.
- [7] *Ryu J., Vazquez A., Uchino K., Kim H.* // J. of Electroceramics. 2001. Vol. 7. P. 17–24.
- [8] *Bichurin M.I., Petrov V.M., Srinivasan G.* // Phys. Rev. B. Vol. 68. P. 054402 (1–13).
- [9] *Филиппов Д.А., Галкина Т.А., Srinivasan G.* // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. Вып. 21. С. 23–28.
- [10] *Филиппов Д.А., Галкина Т.А., Лалетин В.М., Srinivasan G.* // ФТТ. 2011. Т. 53. Вып. 9. С. 1737–1742.