

01;05

Максвелл-вагнеровская релаксация в магнитоэлектрических композиционных материалах

© В.М. Петров, М.И. Бичурин, G. Srinivasan

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

Поступило в Редакцию 27 октября 2003 г.

Обнаружена гигантская максвелл-вагнеровская релаксация магнитоэлектрической восприимчивости и магнитоэлектрического коэффициента по напряжению композиционного феррит-пьезоэлектрического материала. Показано, что релаксационную частоту магнитоэлектрической восприимчивости можно в широких пределах изменять варьированием объемной доли компонент композита, а также путем изменения свойств компонент композита. Максимальное значение магнитоэлектрической восприимчивости композита превосходит значение этого параметра для известных материалов.

Композиционные феррит-пьезоэлектрические материалы могут проявлять свойства, отсутствующие в исходных компонентах. В этих материалах, в частности, наблюдается магнитоэлектрический 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. Накопление свободных зарядов на поверхностях раздела компонентов приводит к диэлектрической дисперсии и потерям в переменных электрических полях, известных под названием максвелл-вагнеровская релаксация. В работе [3] рассмотрены диэлектрическая и пьезоэлектрическая релаксации в слоистых композитах сегнетоэлектрик–полимер. Анализ релаксации упругих констант в слоистых полярных диэлектриках посвящена работа [4]. Настоящая статья посвящена изучению максвелл-вагнеровской релаксации магнитоэлектрических параметров композиционных феррит-пьезоэлектрических материалов.

Рассмотрим процесс релаксации на примере многослойного композита со связностью типа 2–2 [5], состоящего из магнитострикционной и пьезоэлектрической компонент. Для пьезоэлектрической и магнитострикционной фаз могут быть записаны следующие уравнения для деформации, электрического смещения и магнитной индукции:

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

где ${}^p S_i$, ${}^p T_j$, ${}^p E_k$, ${}^p D_k$, ${}^p H_k$, ${}^p B_k$ и ${}^m S_i$, ${}^m T_j$, ${}^m E_k$, ${}^m D_k$, ${}^p H_k$, ${}^m B_k$ — компоненты деформаций, напряжений, электрического поля, электрической индукции, магнитного поля, магнитной индукции для пьезоэлектрической и магнитострикционной фаз соответственно; ${}^p s_{ij}$, ${}^p d_{ki}$, ${}^p \varepsilon_{kn}$, ${}^p \mu_{kn}$ — коэффициенты податливости, пьезоэлектрические модули, компоненты тензоров диэлектрической и магнитной проницаемости пьезоэлектрической компоненты; ${}^m s_{ij}$, ${}^m q_{ki}$, ${}^m \varepsilon_{kn}$, ${}^m \mu_{kn}$ — коэффициенты податливости, пьезомагнитные модули, компоненты тензоров диэлектрической и магнитной проницаемости магнитострикционной компоненты. С учетом конечной электрической проводимости компонент ${}^p \varepsilon_{33} = {}^p \varepsilon - i {}^p \gamma / \omega$, ${}^m \varepsilon_{33} = {}^m \varepsilon - i {}^m \gamma / \omega$, где ${}^p \gamma$ и ${}^m \gamma$ — проводимости фаз, ω — круговая частота, величина которой много меньше частоты электромеханического резонанса.

Общие формулы для определения эффективных параметров композита могут быть получены путем усреднения выражений для компонентов деформаций, электрической и магнитной индукций. Полагая, что внешние механические напряжения отсутствуют, получим:

$$\begin{aligned}
 S_i &= d_{ki} E_k + q_{ki} H_k, \\
 D_k &= \varepsilon_{kn} E_n + \alpha_{kn} H_n, \\
 B_k &= \mu_{kn} H_n + \alpha_{kn} E_n,
 \end{aligned} \tag{2}$$

где $E_n = v {}^p E_n + (1 - v) {}^m E_n$, $H_n = v {}^p H_n + (1 - v) {}^m H_n$, $S_i = v {}^p S_i + (1 - v) {}^m S_i$, $D_k = v {}^p D_k + (1 - v) {}^m D_k$, $B_k = v {}^p B_k + (1 - v) {}^m B_k$, v —

объемная доля пьезоэлектрической компоненты, d_{ki} и q_{ki} — эффективные пьезоэлектрические и пьезомагнитные модули, ε_{kn} и μ_{kn} — эффективные диэлектрическая и магнитная проницаемости, α_{kn} — магнитоэлектрическая восприимчивость композита.

Будем считать, что слои являются тонкими и расположены в плоскости OX_1X_2 . Пьезоэлектрическая компонента поляризована вдоль оси OX_3 , вдоль этой же оси направлено электрическое поле с круговой частотой ω , подмагничивающее и переменное магнитные поля направлены вдоль оси OX_1 . В этом случае граничные условия имеют вид [2]:

$$\begin{aligned} {}^pD_3 &= {}^mD_3, & {}^pB_3 &= {}^mB_3, & {}^pS_1 &= {}^mS_1, & {}^pS_2 &= {}^mS_2, \\ v^pT_1 &= (1-v)^mT_1, & v^pT_2 &= (1-v)^mT_2. \end{aligned} \quad (3)$$

Общий характер частотной зависимости магнитоэлектрической восприимчивости определяется формулами Дебая

$$\alpha_{13} = \alpha'_{13} - i\alpha''_{13},$$

$$\alpha'_{13} = \alpha_{13\infty} + \Delta\alpha_{13}/(1 + \omega^2\tau_\alpha^2); \quad \alpha''_{13} = \Delta\alpha_{13}\omega\tau_\alpha/(1 + \omega^2\tau_\alpha^2), \quad (4)$$

где $\Delta\alpha_{13} = \alpha_{130} - \alpha_{13\infty}$ — сила релаксации, α_{130} и $\alpha_{13\infty}$ — статическая (при $\omega\tau_\alpha \ll 1$) и высокочастотная (при $\omega\tau_\alpha \gg 1$) магнитоэлектрические восприимчивости, τ_α — время релаксации.

Статическую и высокочастотную магнитоэлектрические восприимчивости, а также время релаксации можно найти из решений уравнений (1) и (2) с учетом (3). В предположении, что симметрия пьезоэлектрической фазы есть ∞m , а магнитная фаза обладает кубической симметрией, получаем следующие выражения:

$$\begin{aligned} \alpha_{130} &= -\frac{{}^m\gamma v(1-v)({}^mq_{12} + {}^mq_{11})^p d_{31}}{\{[{}^p\gamma(1-v) + {}^m\gamma v][({}^ms_{12} + {}^ms_{11})v + ({}^ps_{12} + {}^ps_{11})(1-v)]\}}, \\ \alpha_{13\infty} &= -\frac{{}^m\varepsilon v^p d_{31}(1-v)({}^mq_{12} + {}^mq_{11})}{[v^m\varepsilon + {}^p\varepsilon(1-v)][({}^ms_{12} + {}^ms_{11})v + ({}^ps_{12} + {}^ps_{11})(1-v)] - 2^p d_{31}^2(1-v)^2}, \\ \tau_\alpha &= \frac{{}^m\varepsilon v + {}^p\varepsilon(1-v)}{{}^m\gamma v + {}^p\gamma(1-v)} \\ &\quad - \frac{2(1-v)^2 {}^p d_{31}^2}{[v({}^ms_{11} + {}^ms_{12}) + ({}^ps_{11} + {}^ps_{12})(1-v)][{}^m\gamma v + {}^p\gamma(1-v)]}. \end{aligned} \quad (5)$$

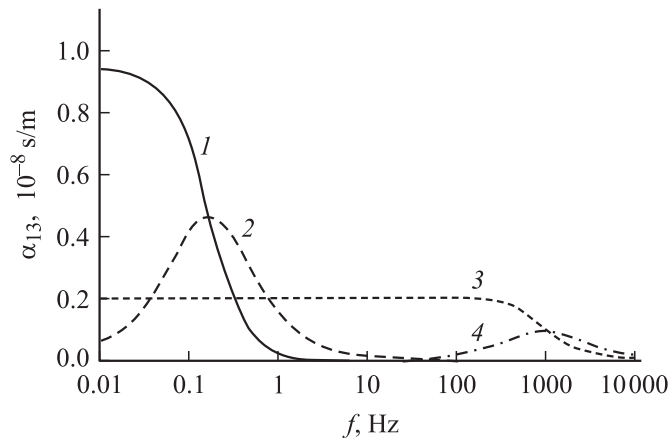


Рис. 1. Частотная зависимость действительной (1,3) и мнимой (2,4) частей магнитоэлектрической восприимчивости: 1, 2 — $v = 0.001$; 3, 4 — $v = 0.9$.

В качестве примера рассмотрим композит, состоящий из поляризованной сегнетокерамики на основе цирконата-титаната свинца и никелевой феррошпинели. При этом использовались следующие значения параметров для компонентов композита: $p_{s11} = 15.3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$, $p_{s12} = -5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$, $p_{s13} = -7.22 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$, $p_{s33} = 17.3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$, $m_{s11} = 15.3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$, $m_{s12} = -5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$, $m_{q33} = -1880 \cdot 10^{-12} \text{ m/A}$, $m_{q31} = 556 \cdot 10^{-12} \text{ m/A}$, $p_{d31} = -175 \cdot 10^{-12} \text{ m/V}$, $p_{d33} = -400 \cdot 10^{-12} \text{ m/V}$, $m\mu_{33}/\mu_0 = 3$, $p\varepsilon/\varepsilon_0 = 1750$, $m\varepsilon/\varepsilon_0 = 10$, $m\gamma = 10^{-5} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$, $p\gamma = 10^{-13} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$.

Рис. 1 иллюстрирует гигантскую релаксацию магнитоэлектрической восприимчивости. Большая величина глубины релаксации характерна для композита, пьезоэлектрическая компонента которого имеет большую величину диэлектрической проницаемости, а ферритовая компонента — большую проводимость. В случае $m\varepsilon/p\varepsilon \ll 1$ и $p\gamma/m\gamma \ll 1$ максимальное значение глубины релаксации наблюдается при объемной доле пьезоэлектрической фазы $v_1 \approx [(p_{s11} + p_{s12})/(m_{s11} + m_{s12})]^{1/2} (p\gamma/m\gamma)^{1.2}$. Если принять равными податливости обеих компонент композита, то $v_1 \approx (p\gamma/m\gamma)^{1/2}$. При $p\gamma/m\gamma \ll v \ll 1$ статическая магнитоэлектрическая восприимчивость приближается к предельно достижимому значению, равному

$({}^m q_{12} + {}^m q_{11})^p d_{31} / ({}^p s_{11} + {}^p s_{12})$. Для композита рассматриваемого состава $v_1 = ({}^p h / {}^m h)^{1/2} \approx 10^{-4}$ (${}^p h$ и ${}^m h$ — толщины пьезоэлектрической и ферритовой компонент), а предельно достижимое значение магнитоэлектрической восприимчивости равно $0.94 \cdot 10^{-8}$ s/m. Большая величина статической магнитоэлектрической восприимчивости обусловлена большой величиной электрического поля в пьезоэлектрической компоненте при ее малой толщине и значительной проводимости ферритового слоя, а также больших внутренних механических напряжений ${}^p T_j$ и ${}^m T_j$ ($j = 1, 2$). Эти напряжения индуцируются электрическим полем в пьезоэлектрической компоненте. Максимальное значение магнитоэлектрической восприимчивости рассматриваемого композита превосходит значение этого параметра для известных материалов (например, для окиси хрома магнитоэлектрическая восприимчивость составляет $1.1 \cdot 10^{-11}$ s/m).

В случае слабого пьезоэлектрического эффекта (${}^p d_{31}^2 / [({}^p s_{11} + {}^p s_{12})^p \varepsilon] \ll 1$) время релаксации, как следует из (5), при ${}^p \gamma / {}^m \gamma \ll v / (1 - v)$ определяется главным образом временем зарядки емкости пьезоэлектрического слоя через сопротивление ферритового слоя: $\tau_\alpha \approx ({}^p \varepsilon / {}^m \gamma)(1 - v) / v$. При этом с ростом объемной доли пьезоэлектрической фазы время релаксации быстро уменьшается. С усилением пьезоэлектрического эффекта растет второе слагаемое в (5), учитывающее пьезоэлектрические свойства одной из компонент композита. Механические напряжения ${}^p T_1$ и ${}^p T_2$ вследствие поперечного пьезоэлектрического эффекта приводят к появлению дополнительного заряда на обкладках емкости пьезоэлектрического слоя, и время зарядки емкости, а вместе с ним и время релаксации магнитоэлектрической восприимчивости уменьшаются. Как следует из формул (5), время релаксации и релаксационную частоту $\omega_r = 1 / \tau_\alpha$, соответствующую максимуму мнимой части магнитоэлектрической восприимчивости, можно в широких пределах изменять варьированием объемной доли компонент композита, а также изменением свойств компонент композита.

Частотная зависимость магнитоэлектрического коэффициента по напряжению $\alpha_{E,T} = E_3 / H_1$ определяется дебаевскими формулами аналогично (4):

$$\alpha_{E,T} = \alpha'_{E,T} - i \alpha''_{E,T},$$

$$\alpha'_{E,T} = \alpha_{E,T\infty} + \Delta \alpha_{E,T} / (1 + \omega^2 \tau_{\alpha T}^2); \quad \alpha''_{E,T} = \Delta \alpha_{E,T} \omega \tau_{\alpha T} / (1 + \omega^2 \tau_{\alpha T}^2),$$
(6)

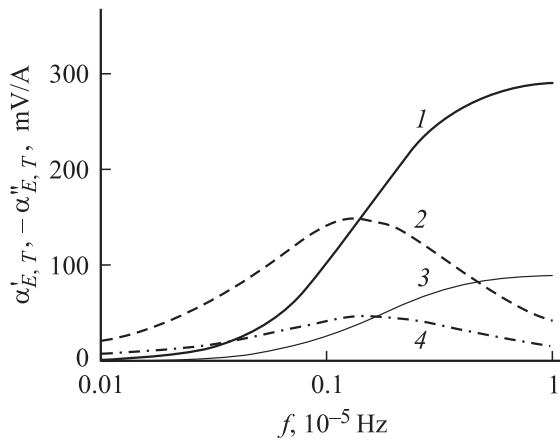


Рис. 2. Частотная зависимость действительной (1,3) и мнимой (2,4) частей магнитоэлектрического коэффициента: 1, 2 — $v = 0.1$; 3, 4 — $v = 0.5$.

где

$$\Delta\alpha_{E,T} = -\alpha_{E,T\infty}$$

$$= \frac{v^p d_{31}(1-v)({}^m q_{12} + {}^m q_{11})}{[({}^m s_{12} + {}^m s_{11})v + ({}^p s_{12} + {}^p s_{11})(1-v)] - 2^p d_{31}^2(1-v)},$$

$$\tau_{\alpha T} = \frac{p\varepsilon}{p\gamma} - \frac{2(1-v)^p d_{31}^2}{p\gamma[v({}^m s_{11} + {}^m s_{12}) + ({}^p s_{11} + {}^p s_{12})(1-v)]}.$$

В отличие от магнитоэлектрической восприимчивости действительная часть магнитоэлектрического коэффициента растет с частотой, т.е. имеет место обратная релаксация (рис. 2). Глубина релаксации максимальна при $v \approx 0.5$. В случае слабого пьезоэлектрического эффекта ($d_{31}^2 / [({}^p s_{11} + {}^p s_{11} + {}^p s_{12})^p \varepsilon] \ll 1$) время релаксации определяется главным образом временем разрядки емкости пьезоэлектрического слоя через собственное сопротивление $\tau_{\alpha T} \approx p\varepsilon / p\gamma$ и не зависит от объемной доли компонент композита, причем $\tau_{\alpha T} \gg \tau_{\alpha}$. По мере возрастания пьезоэлектрического эффекта, как следует из (6), время релаксации уменьшается. Этому способствует уменьшение заряда на обкладках емкости пьезоэлектрического слоя под влиянием механических напряжений ${}^p T_1$ и ${}^p T_2$, возникающих при воздействии на композит магнитного

поля. Релаксационная частота возрастает до 100 Hz при увеличении проводимости пьезоэлектрического слоя до величины $10^{-5} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$.

Таким образом, в композиционном слоистом феррит-пьезоэлектрическом материале наблюдается гигантская релаксация магнитоэлектрической восприимчивости и магнитоэлектрического коэффициента по напряжению, которая для восприимчивости является нормальной, а для коэффициента по напряжению — обратной. Время релаксации и релаксационную частоту магнитоэлектрической восприимчивости можно в широких пределах изменять варьированием объемной доли компонент композита, а также путем изменения свойств компонент композита. Максимальное значение магнитоэлектрической восприимчивости рассмотренного композита превосходит значение этого параметра для известных материалов. Полученные результаты могут быть использованы при выборе частотного диапазона, в котором магнитоэлектрическая восприимчивость и магнитоэлектрический коэффициент по напряжению имеют максимальные значения.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта Министерства образования РФ (Е02-3.4-278), программы Университеты России (проект УР 01.01.007) и National Science Foundation (DMR-0322254).

Список литературы

- [1] *Bichurin M.I., Petrov V.M., Srinivasan G.* // J. Appl. Phys. 2002. V. 92. P. 7681–7683.
- [2] *Bichurin M.I., Petrov V.M., Srinivasan G.* // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 054402 (1–13).
- [3] *Радченко Г.С., Турик А.В.* // ФТТ. 2003. Т. 45. В. 9. С. 1676–1679.
- [4] *Радченко Г.С., Турик А.В.* // ФТТ. 2003. Т. 45. В. 6. С. 1013–1016.
- [5] *Newnham R.E., Skinner D.P., Cross L.E.* // Mat. Res. Bull. 1978. V. 13. P. 525–536.