

05

Резонансный магнитоэлектрический эффект без поля смещения в монокристаллической структуре пьезоэлектрический лангитат–ферромагнетик с гистерезисом

© Д.А. Бурдин, Л.Ю. Фетисов, Ю.К. Фетисов, Д.В. Чашин, Н.А. Экономов

Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики,
119454 Москва, Россия
e-mail fetisov@mirea.ru

(Поступило в Редакцию 13 декабря 2014 г.)

Исследованы частотные, полевые, температурные и амплитудные характеристики прямого магнитоэлектрического эффекта в планарной монокристаллической структуре, содержащей пьезоэлектрический кристалл лангитата и электролитически осажденный слой никеля. Продемонстрирована связь магнитных и магнитоэлектрических характеристик структуры, объясняющая особенности эффектов в структурах с гистерезисными слоями. На частоте планарного акустического резонанса структуры ~ 70 кГц обнаружен эффект величиной до $23 \text{ V/Oe}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ без поля смещения. В диапазоне температур 150–400 К величина эффекта изменяется в ~ 2 раза, частота резонанса структуры — на $\sim 1\%$, а добротность при охлаждении возрастает до $\sim 8 \cdot 10^3$. Структура имеет чувствительность к полю $\sim 1 \text{ V/Oe}$ и позволяет регистрировать магнитные поля с амплитудой до $\sim 10^{-6}$ Ое.

Введение

Магнитоэлектрические (МЭ) эффекты в композитных структурах, содержащих ферромагнитные (ФМ) и сегнетоэлектрические (СЭ) слои, интенсивно исследуют в связи с перспективами создания высокочувствительных датчиков магнитных полей, электрически управляемых устройств обработки радиосигналов и автономных источников энергии [1]. Эффекты возникают из-за комбинации магнитострикции ФМ-слоя и пьезоэффекта в СЭ-слое вследствие механической связи между слоями и проявляются в изменении поляризации P структуры во внешнем магнитном поле H (прямой эффект) или изменении ее намагниченности M под действием электрического поля E (обратный эффект).

При изучении прямого МЭ-эффекта усилия исследователей были направлены на повышение эффективности и расширение частотного диапазона МЭ-взаимодействия, улучшение температурных характеристик структур, что достигалось, в основном, за счет использования новых материалов для ФМ- и СЭ-слоев и новых технологий изготовления структур. Наибольший МЭ-эффект обнаружен в структурах из ФМ-материалов с высокой магнитострикцией λ (металлы Co и Ni, сплавы FeCo, FeGa, терфенол, аморфные сплавы) и СЭ-материалов с большим пьезомодулем d (керамика цирконата-титаната свинца — PZT, монокристаллы магниониобата–титаната свинца — PMN–PT) [2]. Показано, что величина МЭ-эффекта возрастает на 1–2 порядка из-за увеличения деформаций при совпадении частоты возбуждающего поля с частотой акустических резонансов структуры [3]. Для увеличения МЭ-эффекта к структуре необходимо дополнительно приложить постоянное поле $\sim 4\text{--}10^3$ Ое, в зависимости от материала ФМ-слоя, повышающее его пьезомагнитный коэффициент $q = \partial\lambda/\partial H$.

Недавно обнаружено, что характеристики МЭ-структур можно существенно улучшить, если вместо сегнетоэлектриков использовать пьезоэлектрические (ПЭ) кристаллы: лангитат [4], кварц [5,6] или ниобат лития [7], обладающие рядом преимуществ. У пьезокристаллов выше отношение пьезомодуля к диэлектрической проницаемости d/ϵ , отсутствует электрический гистерезис, на 1–2 порядка меньше акустические потери, что увеличивает МЭ-эффект. У пьезоэлектриков отсутствуют пироэлектрический эффект и фазовые переходы, в результате чего МЭ-эффект наблюдается в широком диапазоне температур.

Показано также, что использование в композитных структурах ФМ–СЭ-слоев из ФМ-материалов с гистерезисом (например, никель [8,9]), обладающих остаточной намагниченностью, приводит к возможности существования МЭ-эффекта без внешнего магнитного поля, что крайне важно для применений, так как упрощает конструкцию МЭ-устройств.

Настоящая работа посвящена исследованию характеристик прямого МЭ-эффекта в новой перспективной структуре, содержащей слой ПЭ-лангитата (LGT) и ФМ-слой с гистерезисом. Монокристаллы LGT обладают значительным пьезоэффектом, малыми акустическими потерями в широком интервале температур и все шире применяются в акустоэлектронике [10,11]. Выбор Ni обусловлен его высокой магнитострикцией, наличием гистерезиса в малых полях и возможностью изготовления слоев заданной толщины методом электролитического осаждения. Выполнены измерения частотных, полевых, температурных и амплитудных характеристик прямого МЭ-эффекта на частотах изгибных и планарных колебаний структуры и приведено их объяснение. Продемонстрирована связь магнитных и МЭ-характеристик структуры, позволяющая наглядно объяснить особенности МЭ-эффектов в структурах с гистерезисными

слоями. Показано, что изготовленная структура перспективна для создания высокочувствительных датчиков переменных полей, работающих без поля смещения.

1. Образец и методики измерений

Основой структуры являлся монокристалл лангата состава $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ (LGT) [10,11], выращенный компанией „Фомос-материалс“ (Москва) методом Чохральского. Образец имел размеры в плоскости $30 \times 7 \text{ mm}$, толщину $b = 0.47 \text{ mm}$ и ориентацию пьезоэлектрической оси x перпендикулярно плоскости. На полированные плоскости образца методом магнетронного напыления были нанесены подслой Ti (30 nm) и Pt электроды толщиной $\sim 0.5 \mu\text{m}$. Относительная диэлектрическая проницаемость $\epsilon_{11} \approx 20.5$ была практически постоянной в диапазоне частот от 20 Hz до 2 MHz, пьезомодуль образца равнялся $d_{11} \approx 5.2 \text{ pm/V}$ [4]. На один из электродов LGT-образца при комнатной температуре был электролитически осажден слой Ni толщиной $12.5 \mu\text{m}$. Магнитострикция Ni, измеренная с помощью тензодатчика, наклеенного на пленку Ni той же толщины, достигала насыщения $\lambda_S \approx -22 \cdot 10^{-6}$ в магнитных полях $H > 500 \text{ Oe}$. Использование электролитического осаждения, позволило изготовить монокристаллическую структуру, у которой механическая связь между слоями не зависит от температуры.

При измерениях структуру подвешивали на двух проводниках между полюсами электромагнита в постоянном магнитном поле $H = 0 - 3 \text{ kOe}$, направленном вдоль длинной стороны образца (см. вставку на рис. 1). С помощью электромагнитной катушки к структуре прикладывали возбуждающее магнитное поле того же направления $h \cos(2\pi ft)$ с частотой f от 20 Hz до 200 kHz и амплитудой h от $\sim 10^{-6}$ до 5 Oe. Для изменения температуры структуру помещали в тефлоновую ячейку, через которую продували азот с температурой от 150 до 400 K. Температуру азота поддерживали с точностью 0.5 K. Генерируемое между электродами структуры переменное напряжение u измеряли вольтметром с входным сопротивлением более $10 \text{ M}\Omega$. С помощью автоматизированной установки регистрировали частотные зависимости МЭ напряжения $u(f)$ при различных фиксированных H , T и h . Полученные файлы данных обрабатывали в среде MathLab. Кривые намагничивания образца были сняты с помощью вибрационного магнетометра Lake Shore 7407 при комнатной температуре в интервале полей до 10 kOe .

2. Экспериментальные результаты

2.1. Частотные характеристики МЭ-эффекта

На рис. 1 показана измеренная зависимость МЭ-напряжения u от частоты возбуждающего магнитного поля f с амплитудой $h = 1 \text{ Oe}$ при $H = 0$

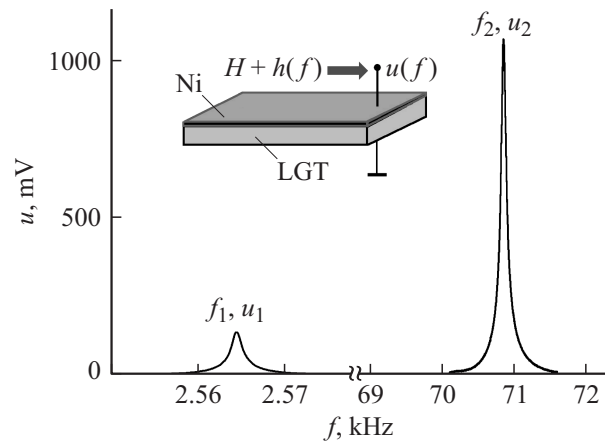


Рис. 1. Зависимость амплитуды МЭ-напряжения u от частоты переменного магнитного поля f для LGT–Ni-структуры при $h = 1 \text{ Oe}$ без постоянного поля $H = 0$. На вставке показана геометрия структуры.

и комнатной температуре $T = 295 \text{ K}$. Перед измерениями образец намагнитили до насыщения в поле $H = 3 \text{ kOe}$, а затем поле убрали. На кривой видны два пика с амплитудами в максимумах $u_1 \approx 0.136 \text{ V}$ и $u_2 \approx 1.07 \text{ V}$, соответствующие возбуждению изгибных колебаний на частоте $f_1 \approx 2.56 \text{ kHz}$ и планарных колебаний на частоте $f_2 \approx 70.85 \text{ kHz}$. Рассчитанные по методике [12] частоты низших мод изгибных и планарных колебаний структуры равны $f_1 = 2.45 \text{ kHz}$, $f_2 = 75.8 \text{ kHz}$ и хорошо совпадают с измеренными. Эффективность прямого МЭ-взаимодействия составляла $\alpha_1 = u_1/hb = 2.9 \text{ VOe}^{-1}\text{cm}^{-1}$ для низкочастотного пика и $\alpha_2 = u_2/hb = 22.8 \text{ VOe}^{-1}\text{cm}^{-1}$ для высокочастотного пика. Достигнутая эффективность на ~ 2 порядка выше эффективности МЭ-взаимодействия в структуре PMN–PT–никель в нерезонансных условиях [9]. Относительно низкая эффективность МЭ-взаимодействия на частоте изгибных колебаний обусловлена малой толщиной ФМ-слоя структуры, приводящей к почти симметричному распределению деформаций по толщине ПЭ-слоя [13]. Вдали от резонансов эффективность МЭ-взаимодействия не превышала $\sim 10 \text{ mVOe}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Далее рассмотрим зависимости характеристик резонансов от поля смещения H , температуры T и возбуждающего поля h . Данные будут приведены в основном для низкочастотного пика, поскольку высокочастотный пик ведет себя алогичным образом.

2.2. Полевые характеристики МЭ-эффекта

Поведение МЭ-характеристик структуры в зависимости от постоянного поля H рассмотрим на примере резонанса изгибных колебаний. Измеренные зависимости напряжения u_1 , частоты f_1 и добротности Q_1 резонанса от поля H показаны на рис. 2. Видно, что для первоначально размагниченного образца u_1 растет при увеличении H , достигает максимума при $H \approx 100 \text{ Oe}$, а затем

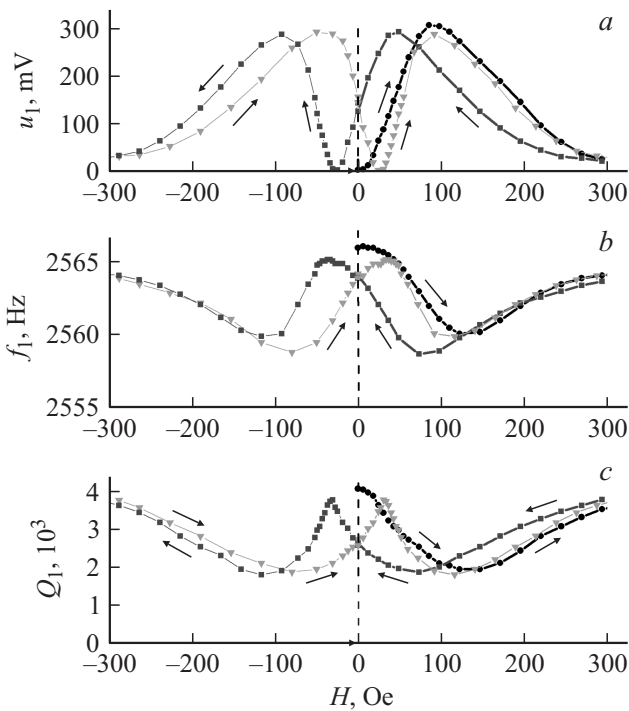


Рис. 2. Зависимости амплитуды МЭ-напряжения u_1 (а), частоты f_1 (б) и добротности Q_1 (в) изгибных колебаний LGT-Ni-структуры от постоянного поля H . Стрелки указывают направление изменения поля.

плавно падает до нуля при дальнейшем увеличении поля. Частота резонанса f_1 при этом уменьшается на ~ 5 Hz ($\sim 0.2\%$), достигает минимума примерно при том же поле ~ 100 Oe, а затем вновь возрастает. С увеличением H добротность резонанса Q_1 монотонно падает в 2 раза, от ~ 4000 до ~ 2000 , достигает минимума в поле ~ 130 Oe, а затем вновь растет с увеличением H .

При последующем уменьшении H от максимального значения до нуля u_1 увеличивается, проходит через максимум, но уже при меньшем поле ~ 40 Oe, а затем обращается в нуль при поле противоположного направления $H \approx -40$ Oe. Частота f_1 при этом уменьшается, достигает минимума при поле $H \approx 80$ Oe, а затем вновь выходит на максимум при поле $H \approx -40$ Oe. Аналогично ведет себя и добротность резонанса Q_1 : с уменьшением H она падает, достигает минимума ~ 2000 при $H \approx 80$ Oe, после чего вновь растет до максимального значения ~ 4000 при поле обратного направления $H \approx -40$ Oe.

При увеличении поля H в обратную сторону и его последующем уменьшении до нуля амплитуда, частота и добротность резонанса ведут себя аналогичным образом.

Отметим особенности полевых зависимостей характеристик резонансного МЭ-эффекта, наблюдающиеся при перемагничивании структуры:

— в структуре со слоем Ni, в отличие от структур с ФМ-слоями без гистерезиса, МЭ-напряжение генерируется и без поля смещения ($H = 0$). Амплитуда напряжения в

структуре LGT-Ni без поля смещения всего в ~ 2 раза меньше, чем при оптимальном поле $H \sim 80$ Oe, — амплитуда МЭ-напряжения обращается в нуль $u_1 = 0$, а частота резонанса и акустическая добротность структуры достигают максимумов при полях смещения $H \sim \pm 0$ Oe, как и для образца в размагниченном состоянии, — при полях смещения $H \sim \pm 100$ Oe, когда амплитуда МЭ-напряжения u_1 максимальна, частота и добротность резонанса принимают минимальные значения. — все перечисленные особенности характеристик резонансного МЭ-эффекта наблюдались и на частоте f_2 планарных акустических колебаний структуры.

2.3. Связь характеристик МЭ-эффекта с намагниченностью

Для объяснения поведения кривых на рис. 2 используем известный факт, что амплитуда МЭ-напряжения пропорциональна пьезомодулю $u \sim q(H) = \partial \lambda / \partial H$ [2], а магнитострикция ФМ-слоя связана с его намагниченностью как $\lambda \sim M^2$ [14]. На рис. 3, а показана измеренная петля намагничивания пленки Ni толщиной $12 \mu\text{m}$ при изменении H в тех же пределах, что и на рис. 2. Коэрцитивное поле равно $H_c \approx 40$ Oe, а остаточная намагниченность при $H = 0$ составляет $M_r / M_s \sim 30\%$

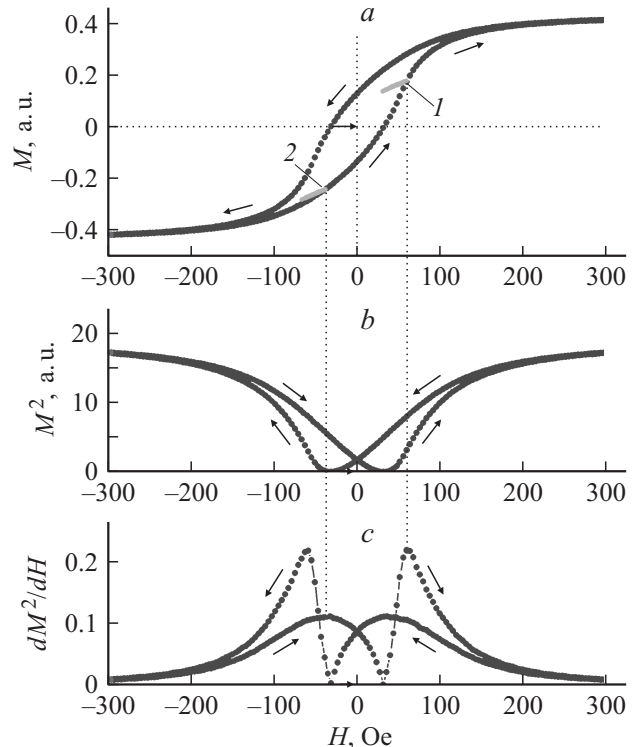


Рис. 3. Измеренная зависимость намагниченности M (а) и рассчитанные зависимости квадрата намагниченности M^2 (б) и производной dM^2/dH (в) от постоянного поля H для слоя Ni. Символами 1 и 2 обозначены частные петли гистерезиса, измеренные в точках максимумов производной. Стрелки указывают направление изменения поля.

от намагниченности насыщения M_s . На рис. 3, *b* показана зависимость $M^2(H)$, рассчитанная с использованием данных рис. 3, *a*, а на рис. 3, *b* — зависимость $q(H) \sim \partial(M^2)/\partial H \sim$ рассчитанная путем дифференцирования кривой на рис. 3, *b*.

Видно, что форма зависимости $u_1(H)$ на рис. 2, *a* качественно хорошо повторяет форму кривой на рис. 3, *c*. Как МЭ-напряжение u_1 , так и производная $\partial(M^2)/\partial H$ в структуре с магнитным гистерезисом отличны от нуля при $H = 0$ и равны нулю при коэрцитивном поле $H_c \approx 40$ Ое, когда M обращается в нуль. Максимумы обеих кривых, соответствующих увеличению и уменьшению H , смещены друг относительно друга примерно на те же 40 Ое. Однако величины максимумов $u_1(H)$ на рис. 2, *a* равны, в то время как величины максимумов на рис. 3, *c* не совпадают. Это различие объясняется особенностями перемагничивания ФМ-слоя. При измерении кривых $u_1(H)$ устанавливали фиксированное поле H и модулировали его с малой амплитудой $h \sim 1$ Ое. Соответственно для оценки производной $\partial(M^2)/\partial H$ правильнее было бы использовать не предельную, а частные петли гистерезиса, расположенные вблизи того же поля H . На вставках рис. 3, *a* показаны частные петли гистерезиса ФМ-слоя, измеренные вблизи максимумов. Видно, что наклон петель практически одинаков, что и даст одинаковую величину максимумов производной на рис. 3, *c*.

Из сравнения данных рис. 2 и 3 следует, что амплитуда МЭ-напряжения u_1 обращается в нуль, а частота f_1 и добротность Q_1 акустического резонанса структуры максимальны, когда ФМ-слой находится либо в размагниченном (средняя $M = 0$ при $H = H_c$), либо в насыщенном однородном (при $H > 300$ Ое) состояниях. В промежуточной области внешних полей ФМ-слой структуры разбивается на магнитные домены. Наличие доменов в ФМ-слое, как показано в [15], вызывает уменьшение модуля Юнга ферромагнетика и небольшое понижение частоты акустических колебаний образца. Взаимодействие движущихся доменов с полем H приводит к дополнительным магнитным потерям и соответствующему падению акустической добротности структуры.

Таким образом, в композитных структурах, содержащих ФМ-слой с магнитным гистерезисом, наличие остаточной намагниченности приводит к существованию МЭ-эффекта без внешнего постоянного поля смещения. Величина эффекта зависит от формы кривой намагничивания ФМ-слоя и в структурах с Ni всего в ~ 2 раза меньше, чем при оптимальном поле смещения, что согласуется с [8].

2.4. Температурные характеристики МЭ-эффекта

На рис. 4 приведены температурные зависимости МЭ-напряжений $u_1(T)$ и $u_2(T)$, резонансных частот $f_1(T)$ и $f_2(T)$, и добротностей $Q_1(T)$ и $Q_2(T)$ для изгибного и планарного резонансов описанной монокристаллической LGT-Ni-структуры, измеренные без поля смещения $H = 0$.

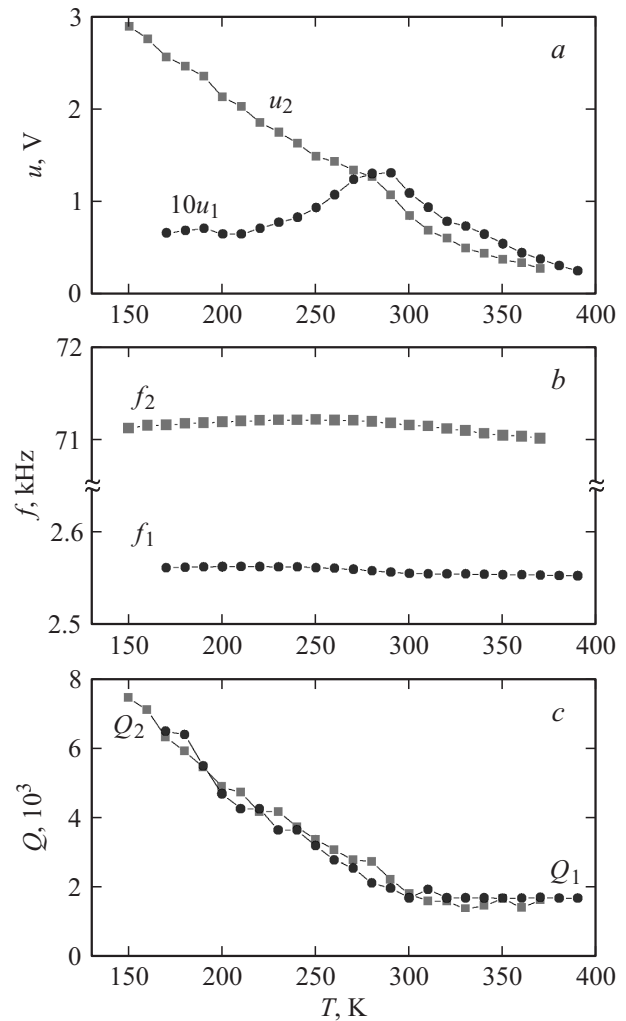


Рис. 4. Зависимости МЭ-напряжений u_1 и u_2 (*a*), частот f_1 и f_2 (*b*) и добротностей Q_1 и Q_2 (*c*) изгибных и продольных колебаний LGT-Ni-структуры от температуры T .

Видно, что частота изгибного резонанса изменяется не более, чем на 1%, а частота планарного резонанса — на 0.5% с повышением температуры в интервале от 150 до 400 К. Добротности резонансов практически не изменяются при нагревании образца от комнатной температуры до 400 К, но возрастают от $Q \sim 2000$ до рекордно высокого значения $Q \sim 8000$ при охлаждении образца до 150 К. Постоянство частот свидетельствует о независимости модулей Юнга слоев структуры от температуры, а рост добротности демонстрирует уменьшение в ~ 4 раза внутренних потерь в структуре при понижении температуры.

Отметим различное поведение напряжений u_1 и u_2 при изменении температуры: для изгибного резонанса u_1 уменьшается как при нагревании, так и при охлаждении образца от комнатной температуры, а для планарного резонанса u_2 монотонно уменьшается на порядок с ростом T . Диэлектрические параметры LGT кристалла d_{11} и ϵ_{11} , в отличие от аналогичных параметров СЭ-материалов PZT и PMN-PT, слабо за-

висят от температуры. Поэтому падение напряжений с ростом температуры обусловлено, в первую очередь, уменьшением акустической добротности образца (рис. 4, с). Аномальное поведение зависимости $u_1(T)$ в области температур ниже комнатной связано, по-видимому, с изменением характеристик ФМ-слоя. Поскольку структура была изготовлена при комнатной температуре, то при охлаждении или нагревании, вследствие различия коэффициентов теплового расширения (для LGT — 5.5 K^{-1} , для Ni — 13.5 K^{-1}), она деформируется, и в слое Ni возникает наведенная магнитная анизотропия. Поле анизотропии H_a вызывает изменение формы кривой намагничивания $M(H)$, что, как показано ранее, может привести к изменению пьезомодуля $q \sim \partial(M^2)/\partial H$ и соответствующему уменьшению МЭ-напряжения u_1 . Однако, для однозначной интерпретации температурных зависимостей МЭ-характеристик в данной структуре необходимы дополнительные измерения на образцах, изготовленных разными методами.

2.5. Амплитудные характеристики МЭ-эффекта

На рис. 5 приведены зависимости МЭ-напряжений u_1 и u_2 на частотах изгибных и планарных колебаний LGT–Ni структуры от амплитуды возбуждающего поля h , измеренные без постоянного поля смещения $H = 0$. Видно, что в диапазоне полей шириной более 6 порядков обе зависимости практически линейны. Для изгибного резонанса коэффициент чувствительности структуры к магнитному полю составлял $u_1/h = 140 \text{ mV/Oe}$, а для планарного — $u_2/h = 1060 \text{ mV/Oe}$. Минимальная величина регистрируемого структурой поля равнялась $\sim 10^{-6} \text{ Oe}$ и ограничивалась шумами измерительной схемы. Из рис. 5 следует, что композитные структуры, содержащие ФМ-слои с гистерезисом, могут послужить основой для изготовления высокочувствительных МЭ-датчиков переменных магнитных полей, работающих без

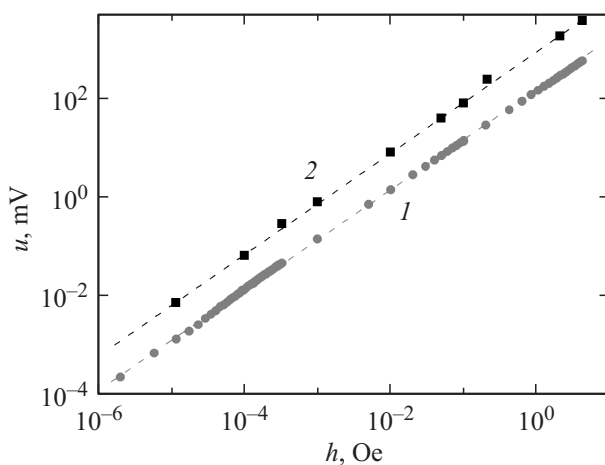


Рис. 5. Зависимости МЭ-напряжений u_1 (1) и u_2 (2), генерируемых LGT–Ni-структурой на частоте изгибных и планарных колебаний, от амплитуды переменного поля h без постоянного поля $H = 0$. Штриховые кривые — линейная аппроксимация.

внешнего магнитного поля смещения. Отсутствие дополнительной магнитной системы существенно упрощает конструкцию МЭ-датчиков, уменьшает их габариты и вес.

Заключение

Таким образом, показано, что в композитных планарных структурах ферро–магнетик–пьезоэлектрик зависимости характеристик МЭ-эффекта от магнитного поля определяются видом кривых перемагничивания ФМ-слоя. При использовании ФМ-слоя из материала с магнитным гистерезисом эффект имеет место без внешнего постоянного поля смещения. Для монолитной структуры лангитат–никель эффективность МЭ-взаимодействия без поля достигала $\sim 3 \text{ V/Oe}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ на частоте изгибных колебаний структуры и $\sim 23 \text{ V/Oe}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ на частоте планарных колебаний структуры, что всего в 6 раз ниже, чем при оптимальном постоянном поле смещения $\sim 100 \text{ Oe}$. Понижение температуры от комнатной до 150 K приводит к ~ 2 -кратному увеличению МЭ-эффекта на частоте планарных колебаний из-за повышения акустической добротности структуры до $\sim 8 \cdot 10^3$. На характеристики МЭ-эффекта влияет разница коэффициентов теплового расширения слоев структуры. Результаты демонстрируют возможность создания на основе структур лангитат–никель МЭ-датчиков переменных полей без поля смещения с чувствительностью до $\sim 1 \text{ V/Oe}$, позволяющих регистрировать минимальные поля до $\sim 10^{-6} \text{ Oe}$.

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ и Российским фондом фундаментальных исследований (грант 13-02-12425 офн_м2).

Список литературы

- [1] Scott J.F. // J. Mater. Chem. 2012. Vol. 22. P. 4567–4574.
- [2] Nan C.-W., Bichurin M.I., Dong S. et al. // J. Appl. Phys. 2008. Vol. 103. P. 131 101.
- [3] Бичурин М.И., Петров В.М., Аверкин С.В., Филиппов А.В. // ФТТ. 2010. Т. 52. Вып. 10. С. 1975–1980.
- [4] Sreenivasulu G., Fetisov L.Y., Fetisov Y.K., Srinivasan G. // Appl. Phys. Lett. 2012. Vol. 100. P. 052 901.
- [5] Sreenivasulu G., Petrov V.M., Fetisov Y.K. et al. // Phys. Rev. B. 2012. Vol. 86. P. 214 405.
- [6] Фетисов Л.Ю. // Нано- и микросистемная техника. 2012. № 6. С. 14–16.
- [7] Timopheev A.A., Vidal J.V., Kholkin A.L., Sobolev N.A. // J. Appl. Phys. 2013. Vol. 114. P. 044 102.
- [8] Zhou Y., Yang S.C., Apo D.J. et al. // Appl. Phys. Lett. 2012. Vol. 101. P. 232 905.
- [9] Lu C., Li P., Wen Y. et al. // Appl. Phys. A. 2013. Vol. 113. N 2. P. 413–421.
- [10] Pisarevskii Y.V., Senyushenkov P.A., Mill B.V., Moiseva N.A. // Proc. of the IEEE Intern. Frequency Control Sympos. Pasadena. CA. 1998. P. 742.

- [11] Андреев И.А. // ЖТФ. 2006. Т. 76. Вып. 6. С. 80–86.
- [12] Бурдин Д.А., Фетисов Ю.К., Чашин Д.В., Экономов Н.А. // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. Вып. 14. С. 41–47.
- [13] Petrov V.M., Srinivasan G., Bichurin M.I., Gankina T.A. // J. Appl. Phys. 2009. Vol. 105. P. 063 911.
- [14] Кикучи Е. Ультразвуковые преобразователи. М.: Мир, 1972. 424 с. (Kikuchi Y. Ultrasonic transducers. Tokyo: Corona publishing Company, LTD, 1969).
- [15] Srinivasan G., De Vreugd C.P., Laletin V.M. et al // Phys. Rev. B 2005. Vol. 71. P. 184 423.