

05:06

## Линейный и нелинейный магнитоэлектрический эффект в объемных композитах цирконат-титанат свинца — феррит никеля

© В.М. Лалетин, Н.Н. Поддубная<sup>¶</sup>Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси,  
Витебск, Беларусь<sup>¶</sup> E-mail: poddubnaya.n@rambler

Поступило в Редакцию 16 августа 2016 г.

Приведены экспериментальные результаты исследований линейного и нелинейного магнитоэлектрического эффекта в объемных композитах цирконат-титанат свинца — феррит никеля. Максимальная величина магнитоэлектрического отклика составила 260 мВ/А в случае линейного эффекта и 34 кВ/т для нелинейного эффекта. На основе анализа экспериментальных данных получен коэффициент взаимосвязи между линейным и нелинейным магнитоэлектрическим эффектом.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.02.44188.16462

Одним из перспективных объектов современных исследований в области материаловедения являются композиционные мультиферроики [1,2]. Существующая в них связь между электрическими, магнитными и упругими свойствами приводит к возникновению магнитоэлектрического (МЭ) эффекта: в изменяющемся магнитном поле возникает деформация магнитоэлектрической фазы, которая посредством механического взаимодействия передается пьезоэлектрику, что приводит к возникновению электрического поля в образце вследствие прямого пьезоэффекта. МЭ-эффект, являющийся новым свойством этих материалов, относится к классу вторичных эффектов или так называемых „product properties“ [3]. В зависимости от схемы измерения различают линейный и нелинейный МЭ-эффект.

В первом случае на образец накладывается постоянное (подмагничивающее) и переменное магнитные поля. Под действием переменного магнитного поля ( $H_{ac}$ ) на образце возникает напряжение ( $V$ ), величина

которого зависит от подмагничивающего поля ( $H$ ). Учитывая толщину образца ( $h$ ), определяют МЭ-коэффициент по напряжению ( $\alpha_E$ ), характеризующий линейный МЭ-эффект:

$$\alpha_E = V/(hH_{ac}).$$

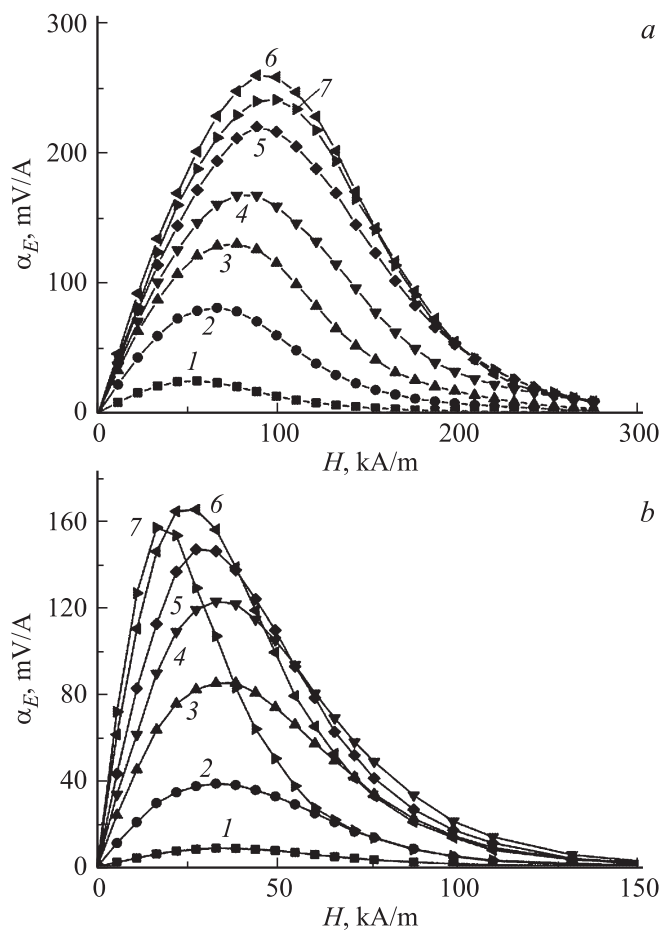
Необходимо отметить, что МЭ-коэффициент по напряжению не зависит от величины переменного магнитного поля (при условии  $H \gg H_{ac}$ ) и пропорционален пьезомагнитному коэффициенту ( $q$ ), равному производной магнитострикции ( $\lambda$ ) по магнитному полю:

$$q = d\lambda/dH.$$

Именно поэтому данный эффект получил название линейного МЭ-эффекта. Вместе с тем для ферромагнитных материалов характерна нелинейная зависимость магнитострикции от магнитного поля. Это предполагает существование нелинейного МЭ-эффекта, наблюдаемого в переменном магнитном поле в отсутствие подмагничивания.

Параметром, характеризующим нелинейный МЭ-эффект, является напряженность электрического поля ( $E_m$ ), генерируемая в образце в режиме насыщения магнитострикции. Для его измерения используются два метода: первый основан на экспериментальном измерении зависимости МЭ-сигнала от величины переменного магнитного поля, второй — на интегрировании полевой зависимости МЭ-коэффициента линейного эффекта. Оба метода равноправны и дают одинаковые значения напряженности электрического поля [4,5]. Для исследования нелинейного МЭ-эффекта в объемных композитах нами использовались оба метода.

Линейный и нелинейный МЭ-эффекты являются следствием изменения электрической поляризации образца под действием магнитного поля. Поэтому можно предположить, что между ними существует зависимость, когда знание величины одного эффекта позволяет определить значение другого. Целью данной работы является изучение влияния состава композиционной керамики феррит — пьезоэлектрик на МЭ-параметры линейного и нелинейного эффектов и установление между ними взаимосвязи. Исследования проведены при двух ориентациях образца. В случае продольного эффекта электрическая поляризация и магнитные поля параллельны друг другу, исследуемые параметры



**Рис. 1.** Полевые зависимости продольного (а, с) и поперечного (b, d) МЭ-коэффициентов линейного эффекта для составов, содержащих 3 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4), 40 (5), 50 (6), 60 (7) mass% феррита.

обозначаются нижним индексом *long*. При поперечном эффекте электрическая поляризация перпендикулярна магнитным полям, в этом случае исследуемые параметры обозначаются нижним индексом *trans*.

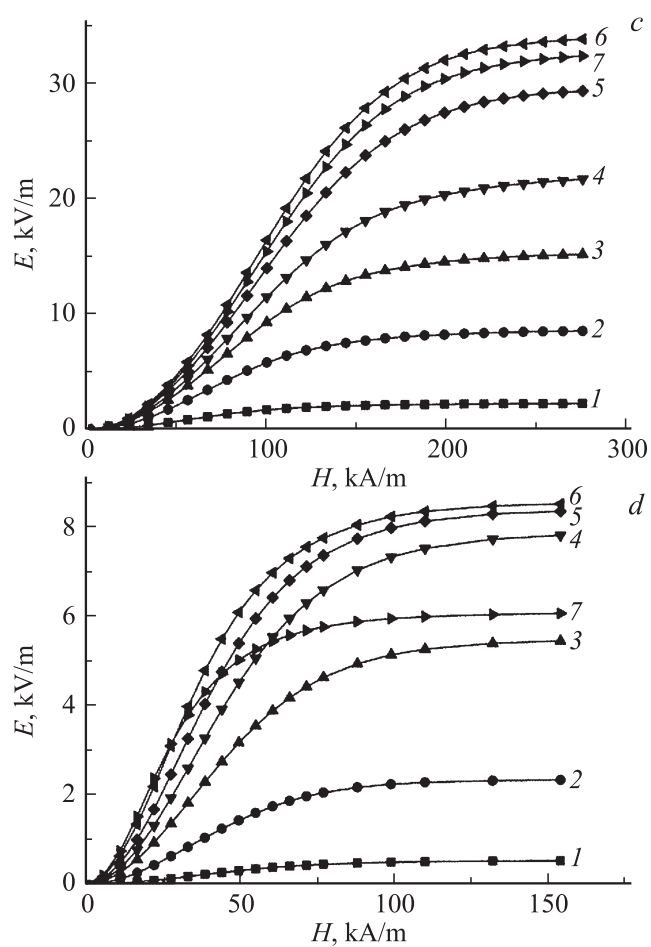


Рис. 1 (продолжение).

Композиционные мультиферроики получены путем спекания смесей порошков феррита и пьезоэлектрика. С этой целью были приготовлены образцы системы ЦТС 23– $\text{NiFe}_{1.9}\text{Co}_{0.02}\text{O}_4$  с содержанием феррита ( $C$ ): 3, 10, 20, 30, 40, 50 и 60 mass%. Образцы спекали в тиглях со свинец-содержащей засыпкой в течение двух часов при температуре  $1240^\circ\text{C}$ .

Скорость охлаждения не превышала  $50^\circ\text{C/h}$ . Электроды наносили путем вжигания серебряной пасты при температуре  $650^\circ\text{C}$  в течение 20 min. Образцы имели форму дисков диаметром 8.7–8.8 mm и толщиной 0.8–0.9 mm. Поляризацию материалов осуществляли при температуре 70–110°C в течение часа в электрическом поле, равном 4 kV/mm, с последующим охлаждением в этом поле до комнатной температуры в течение получаса.

Основной характеристикой линейного и нелинейного МЭ-эффекта является его полевая зависимость. На рис. 1, *a, b* представлены полевые зависимости МЭ-коэффициента по напряжению. Установлено, что в случае поперечного эффекта увеличение содержания магнитной фазы сопровождается смещением максимального сигнала в сторону уменьшения подмагничивающего поля, а в случае продольного эффекта — в сторону увеличения поля подмагничивания. Такое поведение объясняется влиянием размагничивающего поля образца. Максимальные значения МЭ-коэффициента по напряжению при продольном и поперечном эффектах получены в образцах с содержанием феррита, равным 50 mass %, и составили соответственно 260 и 165 V/A.

Результаты исследований нелинейного МЭ-эффекта представлены на рис. 1, *c, d*. При продольном эффекте МЭ-сигнал выходит на насыщение в магнитных полях свыше 3 kOe, в случае поперечного МЭ-эффекта — в магнитных полях свыше 1.5 kOe. При этом максимальные значения напряженности электрического поля при продольном и поперечном эффектах получены в образцах с содержанием феррита 50 mass % и достигают 34 и 8.6 kV/m соответственно.

Параметры  $\alpha_E$  и  $E_{\max}$  характеризуют напряженность электрического поля, генерируемого в образце при линейном и нелинейном МЭ-эффектах. Их значения и величина диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) позволяют вычислить параметры, характеризующие изменение поляризации под действием магнитного поля. В случае линейного МЭ-эффекта это  $\alpha_P$  и нелинейного МЭ-эффекта —  $P_{\max}$ :

$$\alpha_P = \epsilon \epsilon_0 \alpha_E,$$

$$P_{\max} = (\epsilon - 1)\epsilon_0 E_{\max},$$

где  $\epsilon_0$  — электрическая постоянная, равная  $8.85 \cdot 10^{-12}$  F/m. Результаты исследований представлены в таблице.

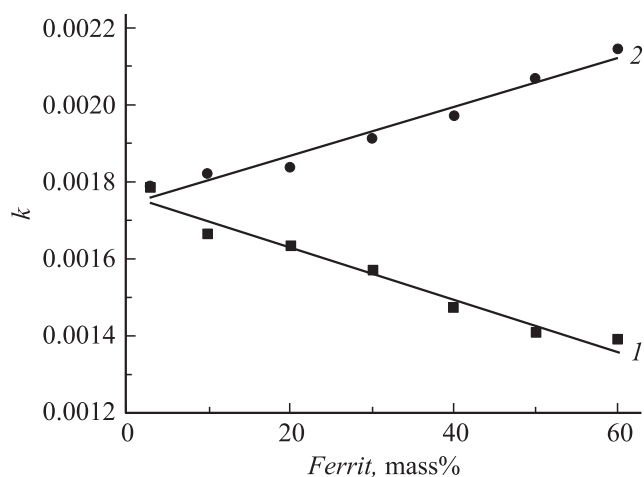
Из полученных данных следует, что максимальные значения параметров  $\alpha_E$  и  $E_m$  получены в образцах с одинаковым содержанием

C, mass%	3	10	20	30	40	50	60
$\epsilon$	677	566	392	265	164	92	57
$\alpha_{E\text{ long}}$ , mV/A	24	81	130	167	220	260	241
$E_{m\text{ long}}$ , kV/m	2.3	8.6	15.3	21.8	29.5	34	32.5
$\alpha_{E\text{ trans}}$ , mV/A	8.5	38.4	84.9	123	147	165	157
$E_{m\text{ trans}}$ , kV/m	0.5	2.3	5.5	7.9	8.4	8.6	6.1
$\alpha_{P\text{ long}}$ , pC/(A · m)	144	405	450	390	317	209	119
$P_{m\text{ long}}$ , $\mu\text{C}/\text{m}^2$	13.6	43	53	51	43	27	16.1
$\alpha_{P\text{ trans}}$ , pC/(A · m)	51	192	294	287	212	133	78
$P_{m\text{ trans}}$ , $\mu\text{C}/\text{m}^2$	3.2	12	19	18	12	7	3.0

феррита 50 mass%. Максимальные значения параметров  $\alpha_P$  и  $P_m$  также наблюдаются для структур с одинаковым содержанием феррита 20 mass%. Согласованность характеристик указывает на существование корреляции между линейным и нелинейным эффектом. Рассмотрим более подробно этот вопрос. Линейный МЭ-эффект характеризуется двумя параметрами — максимальным значением МЭ-коэффициента по напряжению и величиной подмагничивающего поля ( $H_m$ ), при котором он наблюдается. Учитывая, что параметр нелинейного МЭ-эффекта  $E_m$  определяется интегрированием полевой зависимости МЭ-коэффициента линейного эффекта, можно предположить, что величина  $E_m$  пропорциональна произведению  $\alpha_E$  на  $H_m$

$$E_m = k\alpha_E H_m.$$

Исходя из этого уравнения, были вычислены значения коэффициента взаимосвязи ( $k$ ) для образцов разных составов при продольном и поперечном эффектах. Результаты представлены на рис. 2. В случае продольного эффекта с увеличением содержания магнитной фазы от 3 до 60 mass% коэффициент  $k$  уменьшается с  $1.79 \cdot 10^{-3}$  до  $1.39 \cdot 10^{-3}$ . При поперечном эффекте коэффициент  $k$  растет с  $1.79 \cdot 10^{-3}$  до  $2.14 \cdot 10^{-3}$ . Линейная аппроксимация полученных результатов и экстраполяция их в точку с нулевым содержанием феррита показывают, что значения коэффициента  $k$  при продольном эффекте ( $1.77 \cdot 10^{-3}$ ) и при поперечном ( $1.75 \cdot 10^{-3}$ ) практически совпадают друг с другом. Состав с нулевым содержанием феррита можно рассматривать как композит с сильно разбавленной магнитной фазой ( $C \ll 1$  mass%). В этом случае



**Рис. 2.** Зависимость коэффициента взаимосвязи от состава композита при продольном (1) и поперечном (2) эффектах.

процесс намагничивания образца определяется отдельными невзаимодействующими магнитными частицами, и форма образца не оказывает влияния на полевую зависимость МЭ-коэффициента по напряжению. Уменьшение коэффициента  $k$  при продольном эффекте и его увеличение при поперечном эффекте вызвано усилением взаимодействия между магнитными частицами, что приводит к росту влияния геометрического фактора образца на полевую зависимость МЭ-коэффициента по напряжению. Можно предположить, что основную роль здесь играет зависимость величины подмагничивающего поля от состава. При продольном эффекте величина поля растет, при поперечном — уменьшается.

Следует отметить, что между линейным и нелинейным МЭ-эффектом существуют качественные отличия. В случае нелинейного МЭ-эффекта, в отличие от линейного, происходит удвоение частоты, и форма сигнала зависит от величины переменного магнитного поля. На начальном участке кривой зависимости напряженности электрического поля от магнитного сигнал имеет синусоидальную форму, которая по мере увеличения напряженности переменного магнитного поля переходит в трапецевидную [5]. Эти результаты объясняются поведением магнитострикции феррита никеля [6]. Ее знак не зависит от направления

магнитного поля. Следствием является удвоение частоты МЭ-сигнала. Изменение его формы объясняется зависимостью магнитострикции феррита никеля от магнитного поля, величина которой с увеличением магнитного поля выходит на насыщение и тем самым ограничивает амплитуду МЭ-сигнала.

Исследовано влияние состава керамики на МЭ-характеристики линейного и нелинейного эффекта в объемных композитах цирконат-титанат свинца — феррит никеля. Максимальные МЭ-коэффициенты, характеризующие напряженность электрического поля, получены на образцах с содержанием магнитной фазы 50 mass % и составляют 260 мВ/А для линейного эффекта, 34 кВ/м — для нелинейного эффекта. Максимальные МЭ-коэффициенты, характеризующие поляризацию, получены на образцах с содержанием магнитной фазы 20 mass % и составляют 450 рС/(А · м) для линейного эффекта, 53 мС/м<sup>2</sup> — для нелинейного эффекта. Установлена корреляция между параметрами линейного и нелинейного магнитоэлектрического эффекта. Коэффициент пропорциональности зависит от состава композита и ориентации образца: при продольном эффекте его величина с увеличением содержания магнитной фазы уменьшается с  $1.79 \cdot 10^{-3}$  до  $1.39 \cdot 10^{-3}$ , при поперечном эффекте коэффициент  $k$  растет с  $1.79 \cdot 10^{-3}$  до  $2.14 \cdot 10^{-3}$ .

Работа выполнена в рамках проекта Ф15Вт-007 „БРФФИ-Витебск-2015“.

## Список литературы

- [1] Nan Ce-Wen, Bichurin M.I., Dong S. et al. // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. P. 1–35 (031101).
- [2] Srinivasan G. // Ann. Rev. Mater. Res. 2010. V. 40. N 153. P. 153–178.
- [3] Suchtelen V. // Philips Res. Rep. 1972. V. 27. P. 28–37.
- [4] Boomgard Van den J., Run Van A.M.J.G., Suchtelen Van J. // Ferroelectrics. 1976. V. 10. P. 295–298.
- [5] Laletin V.M., Petrov V.M. // Solid State Commun. 2011. V. 15. P. 1806–1809.
- [6] Белов К.П. Магнитострикционные явления и их технические приложения. М.: Наука, 1987. 160 с.