

УДК 537.622

ЗАВИСИМОСТИ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ ОТ СООТНОШЕНИЙ МЕЖДУ ОБЪЕМАМИ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ И МАГНИТНОЙ ФАЗ В КОМПОЗИТАХ

А. И. Колесников¹, И. В. Талызин¹, Н. О. Мамкина¹, В. А. Головнин²

¹Тверской государственный университет
кафедра прикладной физики

²Научно-исследовательский институт «ЭЛПА», Зеленоград

Рассчитаны зависимости магнитоэлектрической восприимчивости в МЭ композитах от соотношения между объёмами контактирующих пьезоэлектрической и магнитной фаз и от коэффициента электромеханической связи между ними. Расчёты проведены для композитов терфенол D – титанат бария; терфенол D – ЦТС; феррит кобальта – титанат бария; феррит кобальта – ЦТС. Для продольной схемы МЭ взаимодействия наибольшие значения коэффициента α_E наблюдаются у пар феррит кобальта – PZT. При поперечной схеме для всех пар α_E МЭ выше, чем при продольной. При увеличении коэффициентов связи k максимумы зависимостей $\alpha_E(v)$ смещаются в сторону меньшего содержания пьезофазы.

Ключевые слова: *магнитоэлектрическая восприимчивость, магнитоэлектрические композиты, магнитострикционные материалы, пьезоэлектрики*

Введение. В связи с перспективами практического применения в настоящее время активно исследуется магнитоэлектрический (МЭ) эффект, обусловленный взаимодействием пьезоэлектрических и пьезомагнитных свойств в композиционных материалах [1-10]. Пьезомагнитный материал деформируется при приложении внешнего магнитного поля. Эта деформация приводит к возникновению механических напряжений в пьезоэлектрической компоненте, а, следовательно, и к электрической поляризации, появляющейся вследствие пьезоэлектрического эффекта. Очевидно, возможен и обратный эффект. Внешнее электрическое поле вызывает деформацию пьезоэлектрической компоненты, приводящую к возникновению механических напряжений в пьезомагнитной компоненте.

Физические свойства композитов зависят как от свойств фазовых составляющих, так и от их морфологии. В работе [11] предложена классификация композитов по типам связности. Композит, одна фаза которого имеет связность во всех трех направлениях (обозначается индексом 3) и изолированной второй фазой, не имеющей связности ни в одном направлении (обозначается индексом 0), называется композитом

со связностью типа 3-0. В МЭ композитах магнитоэлектрическая фаза, обычно феррит, имеет значительно меньшее сопротивление, чем пьезоэлектрическая фаза. Это ведет к сильной зависимости сопротивления композита от связности фаз, причем самое высокое сопротивление имеет место при последовательном включении компонент композита, самое низкое – при параллельном соединении. Некоторые из ферритов – полупроводники, в которых сопротивление сильно снижается при повышении температуры. Для наблюдения МЭ эффекта в композите необходимо его поляризовать, чтобы пьезоэлектрический эффект в пьезоэлектрической компоненте был максимально возможным. Однако электрическая поляризация этих материалов затруднена уже при комнатной температуре, тем более при более высокой температуре из-за высокой проводимости феррита. Использование композита с типом связности 3-0 позволяет повысить сопротивление и облегчает поляризацию.

Эффективность взаимодействия в МЭ композитах в значительной степени зависит как от соотношения между объемами контактирующих пьезоэлектрической и магнитной фаз, так и от коэффициента электромеханической связи между этими фазами. В настоящей работе указанные зависимости рассчитаны для композитов следующих четырех составов: терфенол D – титанат бария; терфенол D – ЦТС; феррит кобальта – титанат бария; феррит кобальта – ЦТС. При вычислениях использованы теоретические соотношения, полученные в работах [12; 13].

Анализ зависимости магнитоэлектрической восприимчивости от соотношений между фазами. В [12] приведены выражения для магнитоэлектрической восприимчивости $\alpha'_{E,33}$ в случае продольной схемы МЭ взаимодействия и $\alpha'_{E,31}$ в случае поперечной схемы соответственно.

$$\alpha'_{E,33} = \left| \frac{-2\nu(\nu-1)^p d_{13}^m q_{31}}{\left({}^m S_{11} + {}^m S_{12} \right)^p \epsilon_{33}^T \cdot \nu + \left({}^p S_{11} + {}^p S_{12} \right)^p \epsilon_{33}^T \cdot (1-\nu) - 2\left({}^p d_{13} \right)^2 (1-\nu)} \right|, \quad (1)$$

где ν – доля пьезоэлектрической фазы в общем объеме компонента:

$$\nu = \frac{{}^p \nu}{{}^p \nu + {}^m \nu}, \quad (2)$$

а также

$$\alpha'_{E,31} = \frac{-2k\nu(\nu-1)^p d_{13} \cdot \left({}^m q_{11} + {}^m q_{21} \right)}{\left({}^m S_{11} + {}^m S_{12} \right)^p \epsilon_{33}^T \cdot k\nu + \left({}^p S_{11} + {}^p S_{12} \right)^p \epsilon_{33}^T \cdot (1-\nu) - 2\left({}^p d_{13} \right)^2 k(1-\nu)}, \quad (3)$$

где k – коэффициент электромеханической связи

$$k = \left({}^p S_i - {}^p S_{i0} \right) / \left({}^m S_i - {}^m S_{i0} \right) \quad (4)$$

В формуле (1), как и в работе [12], коэффициент электромеханической связи k принят равным единице. Значения констант материалов, использованных в расчетах, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Значения констант материалов, использованные при расчетах зависимостей магнитоэлектрической восприимчивости от объемной доли пьезоэлектрика в композите

терфенол	${}^m S_{11}=12,5 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2 \cdot \text{Н}^{-1}$; ${}^m S_{12}=-1,7 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2 \cdot \text{Н}^{-1}$; ${}^m q_{31}=556 \cdot 10^{-12} \text{ м} \cdot \text{А}^{-1}$; $({}^m q_{11}+{}^m q_{21})=-555 \cdot 10^{-12}$; ${}^m S_{33}=6 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2 \cdot \text{Н}^{-1}$
феррит кобальта CoFe_2O_4	${}^m S_{11}=6,5 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2 \cdot \text{Н}^{-1}$; ${}^m S_{12}=-2,4 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2 \cdot \text{Н}^{-1}$; ${}^m q_{31}=125 \cdot 10^{-12} \text{ м} \cdot \text{А}^{-1}$; $({}^m q_{11}+{}^m q_{21})=-1300 \cdot 10^{-12} \text{ м} \cdot \text{А}^{-1}$; ${}^m S_{33}=4 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2 \cdot \text{Н}^{-1}$
титанат бария BaTiO_3	${}^p S_{11}=7,3 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2 \cdot \text{Н}^{-1}$; ${}^p S_{12}=-3,2 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2 \cdot \text{Н}^{-1}$; ${}^p d_{13}=-78 \cdot 10^{-12}$ $\text{м} \cdot \text{В}^{-1}$; ${}^p \varepsilon_{33}^T=1345 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$
ЦТС	${}^p S_{11}=15,3 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2 \cdot \text{Н}^{-1}$; ${}^p S_{12}=-5 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2 \cdot \text{Н}^{-1}$; ${}^p d_{13}=-175 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2 \cdot \text{Н}^{-1}$; ${}^p \varepsilon_{33}^T=1750 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$

На рис. 1–6 представлены зависимости $\alpha'_{E,ij}$ от ν , рассчитанные согласно формулам (1–4).

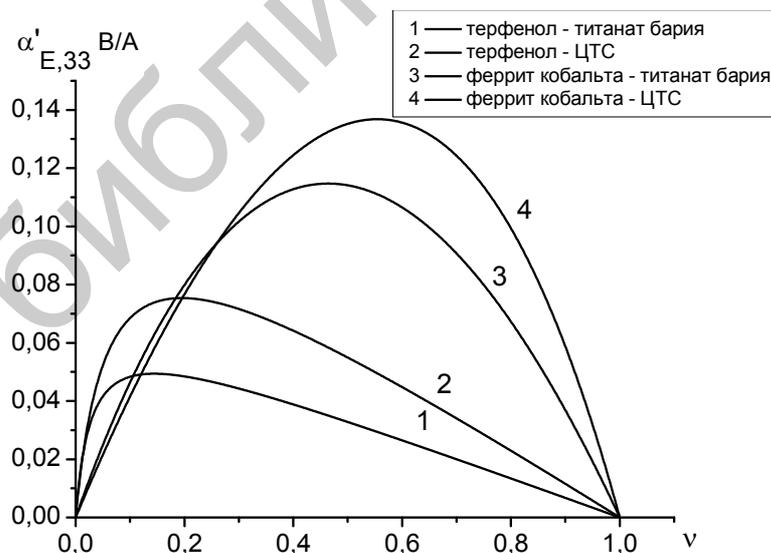


Рис. 1. Зависимости $\alpha'_{E,33}$ от ν при продольной схеме МЭ взаимодействия для различных пар веществ: 1 – терфенол - титанат бария; 2 – терфенол – ЦТС; 3 – феррит кобальта - титанат бария; 4 – феррит кобальта – ЦТС

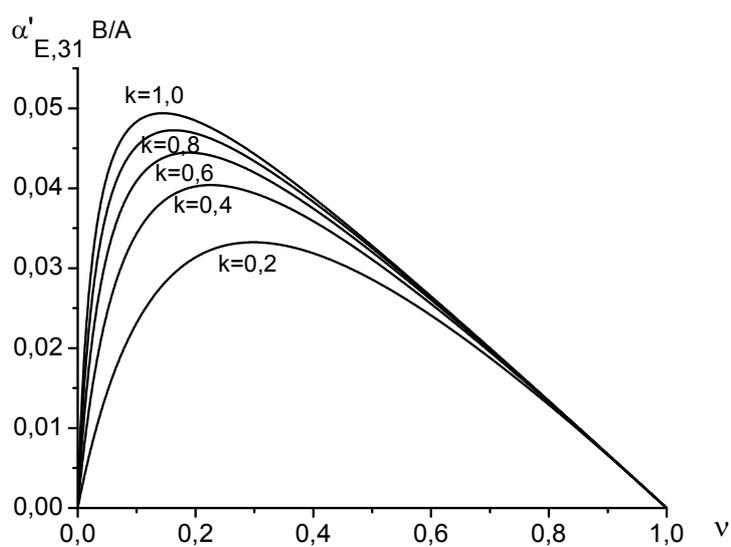


Рис. 2. Зависимости $\alpha'_{E,31}$ от ν и k при поперечной схеме МЭ взаимодействия для пары терфенол – титанат бария

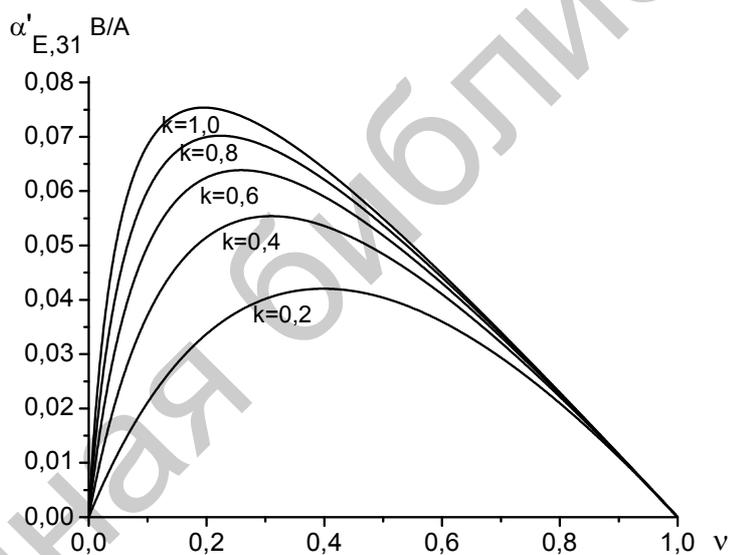


Рис. 3. Зависимости $\alpha'_{E,31}$ от ν и k при поперечной схеме МЭ взаимодействия для пары терфенол – ЦТС

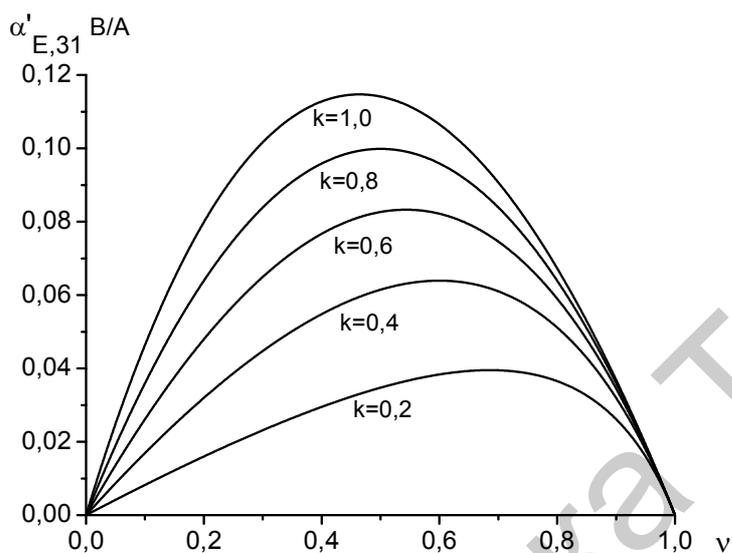


Рис. 4. Зависимости $\alpha'_{E,31}$ от ν и k при поперечной схеме МЭ взаимодействия для пары феррит кобальта – титанат бария

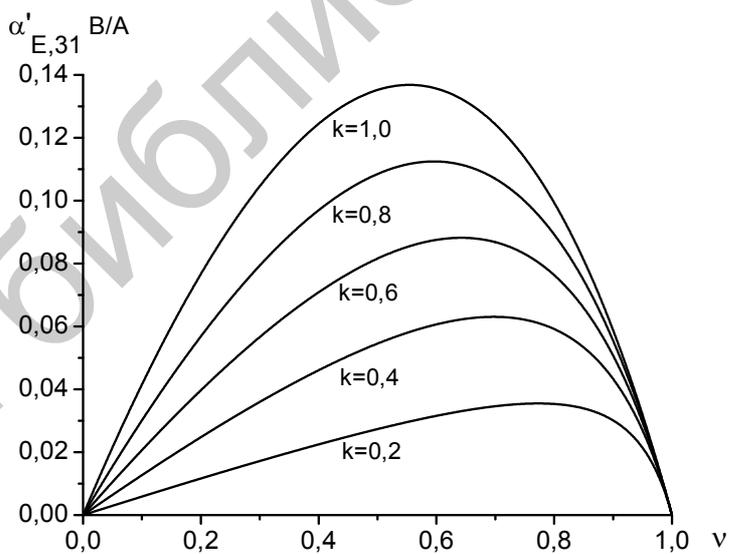


Рис. 5. Зависимости $\alpha'_{E,31}$ от ν и k при поперечной схеме МЭ взаимодействия для пары феррит кобальта – ЦТС

В работе [14] приводится теоретическая зависимость оптимальной объемной доли пьезофазы в МЭ композите v_{optim} от коэффициента электромеханической связи между фазами:

$$v_{optim} = \frac{1}{1 + \sqrt{\beta}}, \quad \beta = (1 - k^2) \frac{p S_{11}}{m S_{33}} \quad (5)$$

Соответствующая зависимость в виде графика $v(k)$ приведена на рис. 6.

На рисунках 7, 8 и 9 изображены аналогичные зависимости $\alpha_E(v, k)$, опубликованные в работах [12; 14]. Их сравнение с зависимостями, полученными в настоящей работе, позволяет сделать ряд общих выводов, относящихся к МЭ композитным системам.

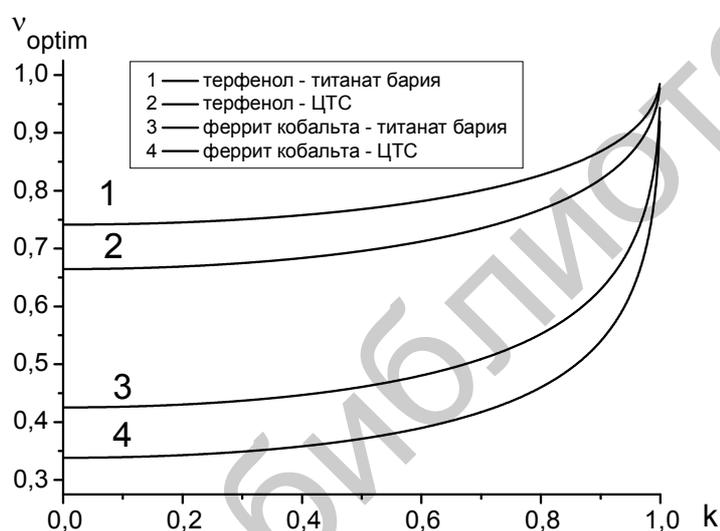


Рис. 6. Зависимости v_{optim} от k для различных пар веществ: 1 – терфенол - титанат бария; 2 – терфенол – ЦТС; 3 – феррит кобальта - титанат бария; 4 – феррит кобальта – ЦТС

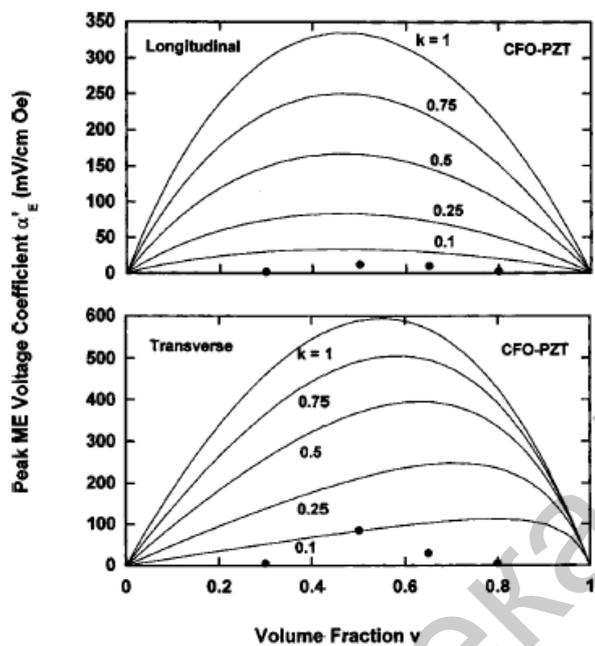


Рис. 7. Зависимость продольных ($\alpha_{E,33}$) и поперечных ($\alpha_{E,31}$) МЭ коэффициентов по напряжению от объёмной доли пьезофазы в двухслойном композите Со-феррит – ЦТС при разных коэффициентах связи k

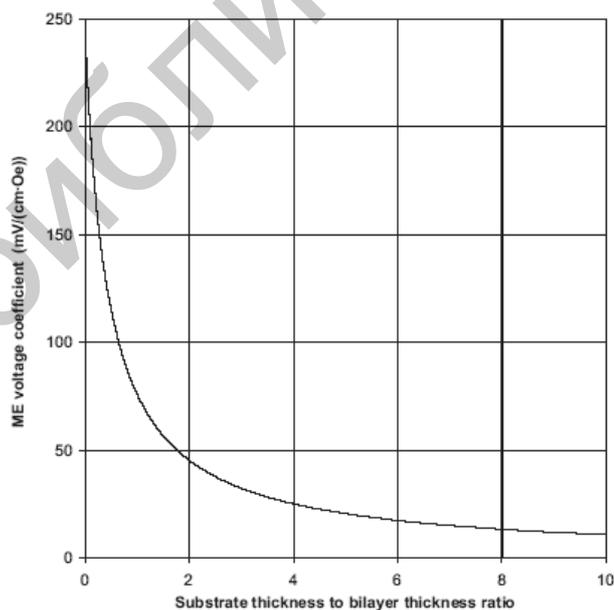


Рис. 8. Зависимость МЭ коэффициента по напряжению от отношения толщины подложки к толщине двухслойной магнитоэлектрической плёнки [14]

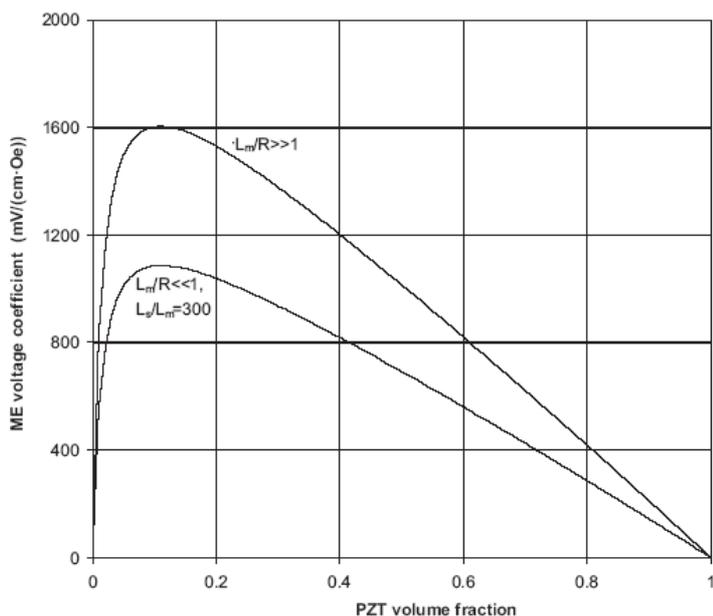


Рис. 9. Зависимость МЭ коэффициента по напряжению от объёмной доли пьезофазы для наностержней радиуса R , длиной L_m на подложке толщиной L_s [14]

Полученные результаты и заключение. После перевода несистемных единиц измерения магнитоэлектрической восприимчивости (по напряжению) α_E , использованных авторами [12; 14], а именно – мВ/см·Э – в систему СИ, в которой она должна измеряться в В/А ($1 \text{ В/А} \approx 1250 \text{ мВ/см·Э}$), оказывается, во-первых, что наибольшие значения α_E из всех рассмотренных пар ферромагнетик-пьезоэлектрик для продольной схемы МЭ взаимодействия наблюдаются у пар феррит кобальта – PZT. Значения α_E для пар терфенол-D – титанат бария и терфенол-D – PZT в 3-5 раз меньше. Возможно, такой результат обусловлен тем, что значения эффективных констант, определяющих МЭ эффект для терфенола-D, опубликованные в нескольких работах, отличаются почти на порядок, т.е. фактически данный материал до настоящего времени не может быть однозначно сертифицирован. Поэтому не исключено, что в действительности интенсивность МЭ взаимодействия в системах терфенол-D – пьезоэлектрик может быть существенно больше.

Во-вторых, для всех пар ферромагнетик – пьезоэлектрик значения α_E при поперечной схеме МЭ взаимодействия в 2-3 раза выше, чем при продольной. Так, для пары терфенол-D – PZT оно возрастает в 2,3 раза – от 0.03 В/А до величины 0.07 В/А при одинаковых коэффициентах электромеханической связи $k = 0.8$.

В-третьих, при увеличении коэффициентов связи k максимумы зависимостей $\alpha_E(v)$ смещаются в сторону меньшего содержания пьезофазы в композите. Что касается формулы (5) из работы [14] для оптимальной объемной доли пьезофазы, то приведенные согласно ей расчеты (см. рисунок 7) приводят к абсурдному результату – при приближении к желательному и максимально возможному значению коэффициента связи k , равному единице, доля магнитного материала должна приближаться к нулю. Это следует непосредственно из аналитического вида зависимости (5). Действительно, при $k \rightarrow 1$ величина $\sqrt{\beta}$ в знаменателе обращается в нуль, вследствие чего значение $v_{\text{optim}} \rightarrow 1$. При этом авторы работы [14] не приводят соответствующего графика и лишь сообщают, что оптимальное значение v_{optim} для пары терфенол-D–(PMN–PT) равно 0.5, т.е. объемы магнитной и пьезоэлектрической фаз должны быть одинаковыми. Таким образом, соотношение (5) является ошибочным. Это требует более тщательного изучения вопроса о выборе оптимальных соотношений между объемами ферромагнетиков и пьезоэлектриков в композитах.

В-четвертых, применение не слоистой, а волокнистой МЭ структуры, при которой волокна пьезофазы ортогональны рабочим поверхностям композита, повышает эффективность взаимодействия в 7-8 раз. Данный вывод и вытекающие из него практические перспективы определили приоритетное внимание к подобным МЭ структурам в настоящей работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы".

Список литературы

1. Филиппов Д.А. Теория магнитоэлектрического эффекта в гетерогенных структурах на основе ферромагнетик–пьезоэлектрик //ФТТ. 2005. Т. 47, № 6. С. 1082-1084.
2. Laletsin V., Padubnaya N., Srinivasan G., DeVreugd C.P. Frequency dependence of magnetoelectric interactions in layered structures of ferromagnetic alloys and piezoelectric oxides //Appl. Physics. 2004. V. A78. P. 33 – 37.
3. Ryu J., Carazo A.V., Uchino K., Kim H.E. Piezoelectric and Magnetoelectric Properties of Lead Zirconate Titanate/Ni-Ferrite Particulate Composites //J. Electroceram. 2001. V. 7. P. 17-24.

4. Mori K., Wuttig M. Magnetolectric Coupling in Terfenol-D/Polyvinylidenedifluoride Composites //Appl. Phys. Lett. 2002. V.81. P. 100-101.
5. Srinivasan G, Rasmussen E.T., Levin B.J., Hayes R. Magnetolectric effects in bilayer and multilayers of magnetostrictive and piezoelectric perovskite oxides //Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 134402 (1-7).
6. Fetisov Y.K., Kamentsev K.E., Ostashchenko A.Y., Srinivasan G. Wide-Band Magnetolectric Characterization of a Ferrite-Piezoelectric Multilayer Using a Pulsed Magnetic Field //Solid State Commun. 2004. V.132. P. 13-16.
7. Фетисов Л.Ю., Фетисов Ю.К., Колонцев К.Е. Влияние электрического поля на характеристики магнитоэлектрического взаимодействия в композитной структуре ферритмагнетик-сегнетоэлектрик //ФТТ. 2009. Т. 51. Вып. 11. С. 2176-2179.
8. Турик А.В., Чернобабов А.И., Родинин М.Ю. Гетерогенные мультиферроики: магнитоэлектричество и пьезоэффект //ФТТ. 2009. Т. 51. Вып. 8. С. 1580-1583.
9. Гриднев С.А., Горшков А.Г., Королевская О.Н. Магнитные, сегнетоэлектрические, упругие и неупругие свойства композитов $x\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4-(1-x)\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ //ФТТ. 2009. Т. 51. Вып. 8. С. 1464-1467.
10. Буш А.А., Каменцев К.Е., Мещеряков В.Ф., Фетисов Ю.К., Чашин Д.В., Фетисов Л.Ю. Низкочастотный магнитоэлектрический эффект в композитной планарной структуре галфенол-цирконат-титанат свинца //ЖТФ. 2009. Т. 79. Вып. 9. С. 71-77.
11. Newnham R.E., Skinner D.P., Cross L.E. Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites //Mat. Res. Bull. 1978. V. 13. P. 525-536.
12. Bichurin M.I., Petrov V.M., Srinivasan G. Theory of low-frequency magnetolectric effect in ferromagnetic-ferroelectric layered composites //J. Appl. Phys. 2002. V. 92, No. 12. P.7681-7683.
13. Van Den Boomgaard J., Van Run A.M.J.G., Van Suchtelen J. Magnetolectricity in piezoelectric-magnetostrictive composites //Ferroelectrics. 1976. V. 10. P. 295-299.
14. Dong S.X., Li J.F., Viehland D. Ultrahigh magnetic field sensitivity in laminates of TERFENOL-D and $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ //Appl. Phys. Lett. 2003. V.83., No. 11. P. 2265-2267.

**DEPENDENCE OF THE MAGNETOELECTRIC SUSCEPTIBILITY
ON THE RELATION BETWEEN PIEZOELECTRIC AND
MAGNETIC PHASES VOLUME IN COMPOSITES**

A. I. Kolesnikov¹, I. V. Talyzin¹, N. O. Mamkina¹, V. A. Golovnin²

¹Tver State University, *Chair of Applied Physics*

²Scientific Research Institute "ELPA", Zelenograd

A calculation is made of the magnetolectric susceptibility dependence of ME on the relative volumes of the contacting piezoelectric and magnetic phases and on the electromechanical coupling coefficient of the contacting phases in ME composites. Estimates are made for terfenol D – barium titanate; terfenol D – LZT; cobalt ferrite – barium titanate; cobalt ferrite – LZT combinations. For longitudinal mode of interaction α_E coefficient is maximal for the cobalt ferrite – PZT pair. In the transverse mode α_E is always higher than in the longitudinal case. The maxima of $\alpha_E(v)$ variations shift toward lower piezophase concentration with the increase of coupling coefficient k .

Keywords: *magnetolectric susceptibility, magnetolectric composites, magnetostrictive materials, piezoelectrics*

Об авторах:

КОЛЕСНИКОВ Александр Игоревич – кандидат физ.-мат. наук, доцент кафедры прикладной физики ТвГУ, 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33;

ТАЛЫЗИН Игорь Владимирович – ведущий программист УИС ТвГУ;

МАМКИНА Наталья Олеговна – аспирант кафедры прикладной физики ТвГУ;

ГОЛОВНИН Владимир Алексеевич – кандидат физ.-мат. наук, начальник лаборатории ОАО НИИ "ЭЛПА", 124460 Москва, Зеленоград, Северная промышленная зона, Панфиловский проспект, д.10, *e-mail*: golovnin41@rambler.ru.