

Магнитоэлектрический эффект в композиционной керамике цирконат-титанат свинца – феррит никеля

В. М. Лалетин

Исследовано влияние состава керамики, температуры спекания на магнитоэлектрические характеристики в объемных композитах цирконат-титанат свинца – феррит никеля. Максимальная величина магнитоэлектрического коэффициента по напряжению на частоте 1 кГц составила 153 мВ/А, в области электромеханического резонанса — 127 В/А. Максимальное полученное значение магнитоэлектрического коэффициента по поляризации достигает 650 пКл/(А·м) на частоте 1 кГц.

Ключевые слова: магнитоэлектрический эффект, композиционная керамика, объемные композиты.

The results of experimental research of the influence of ceramic composition and sintering temperature on the magnetoelectric parameters in bulk composites of lead zirconate titanate – nickel ferrite have been obtained. The maximum magnetoelectric voltage coefficient is 153 mV/A at frequency of 1 kHz and 127 V/A in the region of electromechanical resonance. The maximum magnetoelectric polarization coefficient is 650 pC/(A·m) at frequency of 1 kHz.

Key words: magnetoelectric effect, composite ceramics, bulk composites.

Введение

Магнитоэлектрический (МЭ) эффект в композиционных материалах является результатом механического взаимодействия пьезоэлектрической и магнитострикционной фаз и проявляется в изменении поляризации вещества при помещении его в магнитное поле или изменении намагниченности вещества при наложении на него электрического поля [1]. В первом случае говорят о прямом МЭ эффекте, во втором — об обратном. Эта особенность позволяет использовать МЭ композиты для создания устройств, в которых внешнее электрическое поле используется для управления магнитными параметрами и, наоборот, магнитное поле — для управления электрическими. Возможно, именно поэтому в последние годы существенно возросло количество работ, посвященных исследованию МЭ композиционных материалов.

МЭ композиты условно можно разделить на две группы: слоистые структуры феррит – пьезоэлектрик, металл – пьезоэлектрик и объемные композиты феррит – пьезоэлектрик. Достоинством слоистых струк-

тур является высокая степень поляризации пьезоэлектрической фазы. В качестве магнитострикционной фазы можно использовать ферриты, аморфные ферромагнетики, металлы. Именно на этих структурах были получены большие значения МЭ эффекта [2 – 5]. Однако большинство образцов являются модельными, так как были изготовлены путем склеивания пьезоэлектрика и магнитострикционного материала. Объемные композиты получают спеканием смесей порошков феррита и пьезоэлектрика [6]. Их достоинство — простота в изготовлении, отсутствие дорогостоящих компонентов, хорошие механические свойства. К недостаткам следует отнести меньшую, по сравнению со слоистыми структурами, величину МЭ эффекта. Тем не менее, полученные значения низкочастотного МЭ коэффициента по напряжению ~150 мВ/А и величины генерируемого электрического поля в магнитных полях насыщения ~20 В/мм заслуживают внимание [7, 8].

Цель работы — изучение влияния температуры спекания и состава композиционной керамики PZT850 – феррит никеля на МЭ параметры в области низких и резонансных частот.

Материалы и методы исследования

Объемные композиты феррит-пьезоэлектрик получены путем спекания смесей однофазных компонентов. С этой целью были приготовлены образцы системы $x\text{PZT}850 - (1-x)\text{NiFe}_{1,9}\text{Co}_{0,02}\text{O}_4$, в которой x представляет массовые доли и меняется от 0,9 до 0,3 с шагом 0,1. Образцы спекали в тиглях со свинецсодержащей засыпкой в течение 2-х часов при температурах 1140, 1160, 1180, 1200 и 1220 °С. Скорость охлаждения образцов не превышала 50 град./ч. Образцы имели форму дисков диаметром 8,7–8,8 мм и толщиной 0,8–0,9 мм. Электроды наносили вжиганием серебряной пасты при температуре 650 °С в течение 20 мин. Поляризацию материалов осуществляли при температуре 60–100 °С в течение 2-х часов в электрическом поле 4 кВ/мм с последующим охлаждением в этом поле до комнатной температуры в течение 0,5 ч.

МЭ эффект исследовали путем измерения напряжения, возникающего на образце при наложении на него переменного и медленно меняющегося магнитных полей [6]. При этом подмагничивающее поле создавалось с помощью электромагнита, а переменное магнитное поле — катушками Гельмгольца. Амплитуда переменного поля составила 80 А/м при исследовании низкочастотного эффекта (1 кГц) и 0,8 А/м при исследовании эффекта в области электромеханического резонанса (300–400 кГц). Величину медленно меняющегося магнитного поля регулировали в пределах от 0 до 240 кА/м. Исследования были проведены при двух различных ориентациях образца. В одном случае вектор электрической поляризации, перпендикулярный плоскости образца, был перпендикулярен постоянному и переменному магнитным полям (поперечный эффект), в другом случае — параллелен (продольный эффект).

МЭ коэффициент по напряжению (α_E) определяли исходя из толщины образца (h), величины напряжения (dV) и напряженности переменного магнитного поля (dH):

$$\alpha_E = \frac{dV}{h dH}.$$

С учетом диэлектрической проницаемости (ϵ) был рассчитан МЭ коэффициент по поляризации:

$$\alpha_P = (\epsilon - 1)\epsilon_0\alpha_E,$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость, ϵ_0 — электрическая постоянная, равная $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Структурные исследования проводили на дифрактометре ДРОН-2,0 в $\text{Fe } K_\alpha$ -излучении с длиной волны, равной 1,9374 Å.

Результаты и обсуждение

По результатам рентгеноструктурного анализа установлено, что образцы имеют двухфазную структуру, состоящую из шпинельной и перовскитной фазы. Интенсивность рефлексов зависит от состава образца и для шпинельной фазы растет с увеличением содержания феррита никеля, при этом интенсивность рефлексов перовскитной фазы уменьшается. Увеличение температуры спекания композиционной керамики приводит к уменьшению интенсивности рефлексов как перовскитной, так и шпинельной фазы. Это происходит вследствие перекрестного легирования компонентов структуры, которое усиливается с увеличением температуры спекания. Присутствие других фаз не обнаружено.

Необходимым условием существования МЭ эффекта в объемных композитах феррит-пьезоэлектрик является наличие электрической поляризации. 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 использовали модифицированный феррит никеля $\text{NiFe}_{1,9}\text{Co}_{0,02}\text{O}_4$ [9]. Его удельное сопротивление на четыре порядка превышает удельное сопротивление феррита никеля NiFe_2O_4 и составляет 10^8 Ом·м. Результаты исследований влияния состава композита и температуры спекания на удельное сопротивление представлены на рис. 1. Для исследованных композитов величина удельного сопротивления попадает в интервал от $7,5 \cdot 10^9$ до $6 \cdot 10^{11}$ Ом·м. Это позволило провести эффективную поляризацию данных образцов. Отметим также, что с увеличением температуры

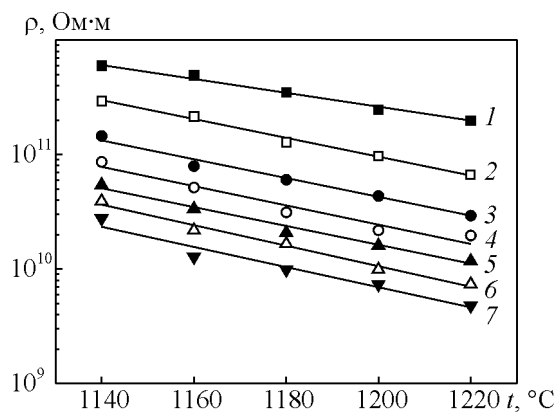


Рис. 1. Зависимости удельного сопротивления керамики от температуры спекания для составов, содержащих феррит в количестве, масс. %: 1 — 10, 2 — 20, 3 — 30, 4 — 40, 5 — 50, 6 — 60, 7 — 70.

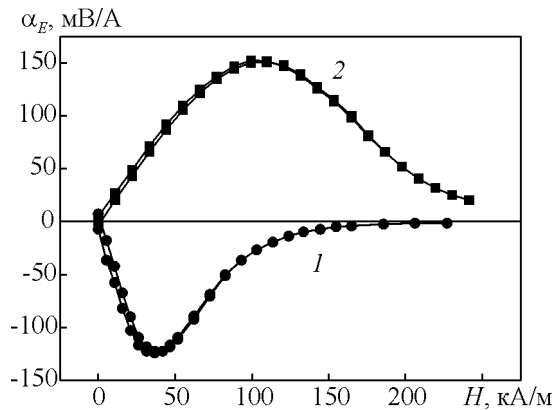


Рис. 2. Полевая зависимость поперечного (1) и продольного (2) МЭ коэффициента по напряжению α_E для образца состава 60 масс.% PZT850 – 40 масс.% $\text{NiFe}_{1,9}\text{Co}_{0,02}\text{O}_4$.

спекания от 1140 до 1220 °С удельное сопротивление образцов уменьшается в 3 – 5 раз. По-видимому, это происходит вследствие увеличения содержания двухвалентных ионов железа.

Полевые зависимости МЭ коэффициента по напряжению для образца состава 60 масс.% PZT850 – 40 масс.% $\text{NiFe}_{1,9}\text{Co}_{0,02}\text{O}_4$ при продольном и поперечном эффектах представлены на рис. 2. В случае поперечного эффекта (кривая 1), МЭ коэффициент достигает максимальной величины 124 мВ/А в магнитном поле, равном 36 кА/м. В случае продольного эффекта (кривая 2), МЭ коэффициент принимает максимальное значение 153 мВ/А при 104 кА/м. Фазы МЭ сигналов при поперечном и продольном эффектах отличаются на 180 град. Полученные результаты объясняются различными значениями и знаками поперечной и продольной магнитострикций, а также влиянием размагничивающего фактора образца на МЭ эффект.

Результаты исследований влияния температуры спекания и состава керамики на МЭ коэффициент по напряжению при поперечном и продольном эффектах представлены на рис. 3а, б. С увеличением температуры спекания от 1140 до 1200 °С наблюдается рост МЭ сигнала. При температуре спекания 1200 °С МЭ коэффициент по напряжению имеет максималь-

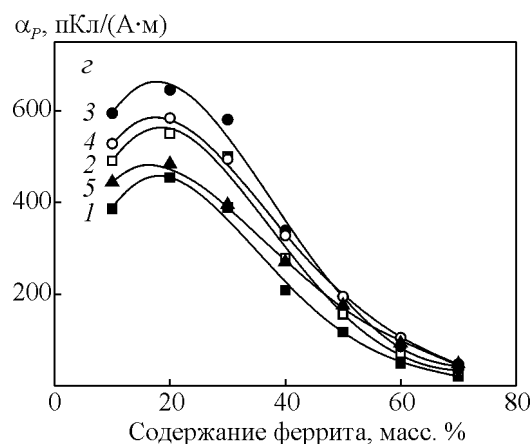
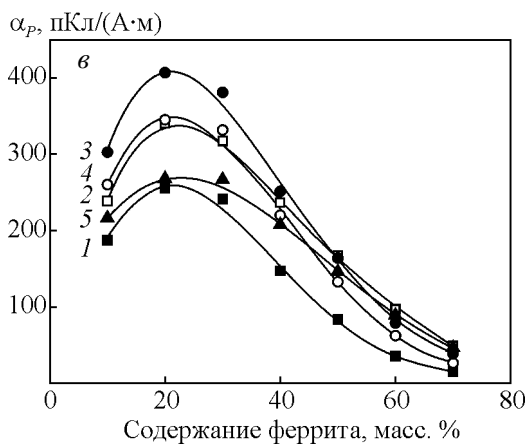
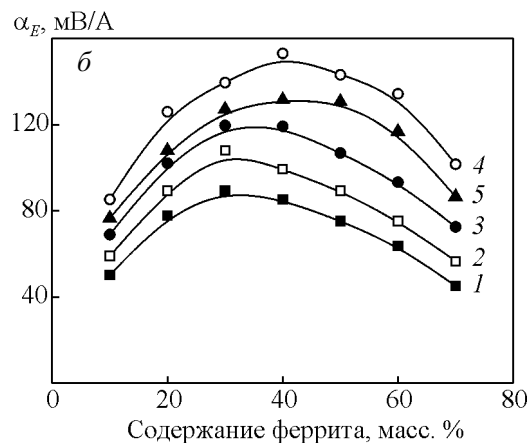
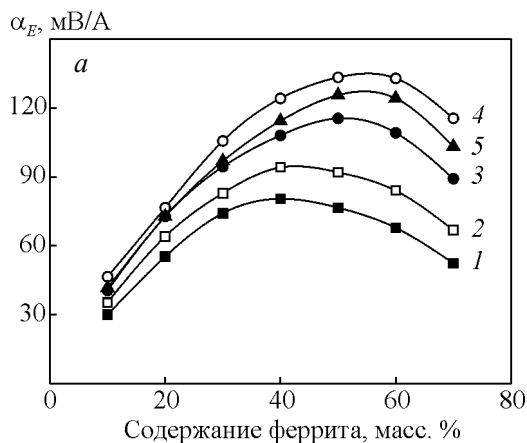


Рис. 3. Зависимости поперечного (а, в) и продольного (б, з) МЭ коэффициента по напряжению (а, б) и по поляризации (в, з) от состава керамики при температурах спекания, °С: 1 – 1140, 2 – 1160, 3 – 1180, 4 – 1200, 5 – 1220.

ную величину и при поперечном эффекте составляет 133 мВ/А для образца, содержащего 50 масс.% феррита, при продольном эффекте — 153 мВ/А для образца, содержащего 40 масс.% феррита. При температуре спекания 1220 °С МЭ коэффициент по напряжению уменьшается.

Для МЭ коэффициента по поляризации максимальная величина имеет место для образцов, содержащих 20 масс.% феррита при температуре спекания 1180 °С, и составляет 400 пКл/(А·м) при поперечном эффекте, 650 пКл/(А·м) — при продольном эффекте (рис. 3в, г). Дальнейшее увеличение температуры спекания сопровождается уменьшением МЭ коэффициента по поляризации.

МЭ эффект в композитах проявляется в виде изменения электрической поляризации под действием магнитного поля. Поэтому, на МЭ характеристики большое влияние оказывает диэлектрическая проницаемость. Причем, если для МЭ коэффициента по поляризации увеличение диэлектрической проницаемости приводит к росту этого параметра, то в случае МЭ коэффициента по напряжению все происходит наоборот. Поэтому максимум МЭ коэффициента по поляризации имеет место для составов с 20 масс.% феррита, а максимум МЭ коэффициента по напряжению наблюдается для составов, содержащих 40 – 60 масс.% феррита. В свою очередь, величина диэлектрической проницаемости зависит от температуры спекания образцов (рис. 4). Для объемных композитов подбор температуры синтеза имеет большое значение, так как процесс спекания сопровождается не только увеличением плотности керамики, но и растворением исходных фаз. В первом случае, увеличение плотности приводит к росту диэлектрической проницаемости. Во втором случае — к ее уменьшению. Действие этих двух механизмов приводит к существованию своей оптимальной температуры спекания композиционного материала, при которой диэлектрическая проницаемость и магнитоэлектрические параметры имеют максимальные значения. Для МЭ коэффициентов по поляризации, по напряжению и диэлектрической проницаемости оптимальные температуры спекания составили 1180, 1200 и 1160 °С, соответственно.

В композитах МЭ эффект связан с механическим взаимодействием подсистем, поэтому в области электромеханического резонанса наблюдается значительное увеличение МЭ сигнала, обусловленное добротностью (Q) резонатора [10]. Для изучения влияния состава материала и температуры спекания на резонансный МЭ эффект были проведены измерения добротности резонансов и поперечного

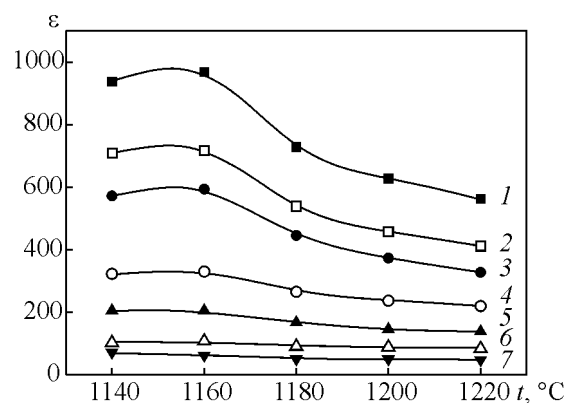


Рис. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ керамики от температуры спекания для составов, содержащих феррит в количестве, масс. %: 1 — 10, 2 — 20, 3 — 30, 4 — 40, 5 — 50, 6 — 60, 7 — 70.

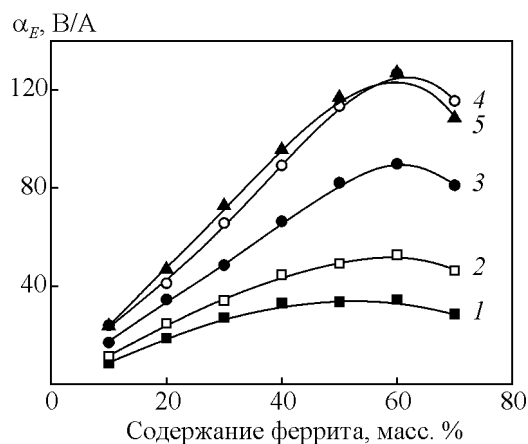


Рис. 5. Зависимости резонансного МЭ коэффициента по напряжению α_E от состава керамики при температурах спекания, °С: 1 — 1140, 2 — 1160, 3 — 1180, 4 — 1200, 5 — 1220.

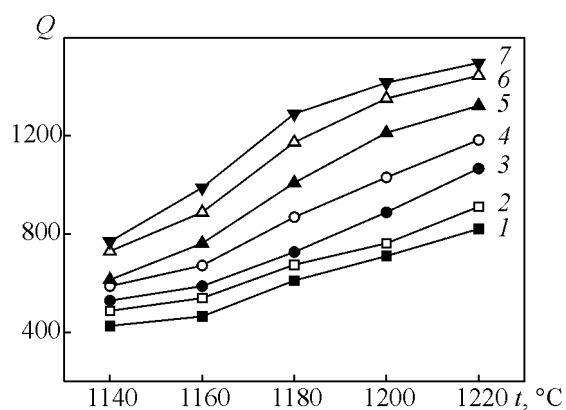


Рис. 6. Зависимости добротности Q от состава керамики при температурах спекания, °С: 1 — 1140, 2 — 1160, 3 — 1180, 4 — 1200, 5 — 1220.

МЭ коэффициента по напряжению на резонансной частоте. Результаты исследований показали, что в объемных композитах резонансный МЭ сигнал превышает низкочастотный на три порядка и достигает 127 В/А (рис. 5). Это обусловлено добротностью резонансной системы (рис. 6). В композиционном резонаторе она зависит от механических, пьезоэлектрических, магнитных свойств материала, взаимодействия между магнитной и пьезоэлектрической подсистемами. Проведенные исследования показали, что величина добротности Q растет с увеличением температуры спекания и содержания магнитной фазы в композите. По-видимому, такой результат обусловлен влиянием двух факторов: увеличением плотности композита с ростом температуры спекания и замещением пьезоэлектрической фазы с меньшей добротностью ($Q = 450$) магнитной фазой с большей добротностью ($Q = 3000$).

Выводы

Исследовано влияние состава керамики, температуры спекания на МЭ характеристики в объемных композитах цирконат-титанат свинца – феррит никеля. Максимальные МЭ коэффициенты по напряжению получены на образцах при температуре спекания 1200 °С с содержанием магнитной фазы 40 – 50 масс.% и составляют 153 мВ/А при продольном эффекте, 133 мВ/А — при поперечном. Максимальные значения МЭ коэффициента по поляризации получены на образцах при температуре спекания 1180 °С с содержанием магнитной фазы 20 масс.% и составляют 650 пКл/(А·м) при продольном эффекте, 400 пКл/(А·м) — при поперечном. Величина резонансного МЭ коэффициента по напряжению достигает 127 В/А при добротности ~1500. Зависимости низкочастотного и резонансного МЭ эффектов от состава материала указывают на значительное размытие концентрационной области взаимодействия магнитной и пьезоэлектрической подсистем, определяющих МЭ эффект.

Литература

1. Van Suchtelen. Product properties: a new application of composite materials. Philips Res. Rep., 1972, v. 27, p. 28 – 37.
2. Srinivasan G., Rasmussen E.T., Gallegos J., Srinivasan R., Bokhan Yu.I., Laletin V.M. Novel magnetoelectric bilayer and multilayer structures of magnetostrictive and piezoelectric oxides. Physical Review B, 2001, v. 64, p. 214408 (6 p.).
3. Ryu J., Priya S., Carazo A.V., Uchino K., Kim H.E. Effect of the magnetostrictive layer on magnetoelectric properties in lead zirconate titanate/terfenol-D laminate composites. J. Am. Ceram. Soc., 2001, v. 84, no. 12, p. 2905 – 2908.
4. Srinivasan G., De Vreugd C.P., Laletin V.M., Paddubnaya N., Bichurin M.I., Petrov V.M., Filippov D.A. Resonant Magnetoelectric Coupling in Trilayers of Ferromagnetic Alloys and Piezoelectric Lead Zirconate Titanate: The Influence of Bias Magnetic Field. Phys. Rev. B, 2005, v. 71, p. 184423 (6 p.).
5. Фетисов Л.Ю., Фетисов Ю.К., Перов Н.С., Чашин Д.В. Магнитоэлектрический эффект в планарных структурах аморфный ферромагнетик FeNiSiC-пьезоэлектрик. ЖТФ, 2011, т. 81, вып. 4, с. 56 – 61.
6. Boomgaard van den J., Born R.A.J. A sintered magnetoelectric composite material BaTiO₃ – Ni(Co,Mn)Fe₂O₄. J. Mater. Sci., 1978, v. 13, no. 5, p. 1538 – 1548.
7. Ryu J., Vazquez A., Uchino K., Kim H. Piezoelectric and magnetoelectric properties of lead zirconate titanate/Ni-ferrite particulate composites. J. Electroceram., 2001, v. 7, p. 17 – 24.
8. Laletin V.M., Petrov V.M. Nonlinear magnetoelectric response of a bulk magnetostrictive-piezoelectric composite. Solid State Communications, 2011, v. 151, p. 1806 – 1809.
9. Смит Я., Вейн Х. Ферриты. М.: Иностран. лит., 1962, 504 с.
10. Bichurin M.I., Filippov D.A., Petrov V.M., Laletin V.M., Paddubnaya N.N., Srinivasan G. Resonance magnetoelectric effects in layered magnetostrictive-piezoelectric composites. Physical Review B, 2003, v. 68, p. 132408 (4 p.).

Статья поступила в редакцию 21.05.2013 г.

Лалетин Владимир Михайлович — Государственное научное учреждение “Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси” (г. Витебск), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области магнитоэлектрических композиционных материалов. E-mail: laletin57@rambler.ru.