

## 05 Пироэлектрический эффект в слоистых магнитоэлектрических композитах PZT/Ni-Zn-феррит

© А.В. Солнышкин,<sup>1,2</sup> А.А. Богомолов,<sup>1</sup> Д.Ю. Карпенков,<sup>1</sup> И.Л. Кислова,<sup>3</sup> А.Н. Белов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Тверской государственный университет,  
170100 Тверь, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский университет „МИЭТ“,  
124498 Москва, Зеленоград, Россия

<sup>3</sup> Тверской государственный технический университет,  
170009 Тверь, Россия

e-mail: a.solnyshkin@mail.ru

(Поступило в Редакцию 18 мая 2015 г. В окончательной редакции 1 сентября 2015 г.)

Представлены результаты исследований электрического отклика, регистрируемого динамическим методом в слоистых магнитоэлектрических композитах связности 2-2, на воздействие модулированного теплового потока. Произведен расчет кинетики пироэлектрического тока исследуемого композита на импульсное тепловое воздействие. Анализ экспериментальных результатов и данных расчета позволяет сделать вывод о том, что модулированное тепловое воздействие вызывает появление сигнала, обусловленного как пироэлектрическим эффектом, так и пьезоэлектрическим, который в данном случае связан с механическим взаимодействием слоев керамики цирконата титаната свинца (PZT) и никель-цинкового (Ni-Zn) феррита.

### Введение

Магнитоэлектрический эффект, определяемый на основе связи между магнитными и электрическими свойствами материальной системы, в настоящее время привлекает пристальное внимание исследователей [1–3]. Прямой магнитоэлектрический эффект или просто магнитоэлектрический эффект состоит в появлении электрической поляризации в магнитном поле, тогда как обратный магнитоэлектрический эффект заключается в намагничивании материала при приложении внешнего электрического поля.

Магнитоэлектрический эффект был первоначально открыт и изучен в однородных материалах, однако его величина оказалась незначительной. Созданные впоследствии магнитоэлектрические композиционные структуры являются альтернативой однофазных кристаллических мультиферроиков, поскольку значения магнитоэлектрических коэффициентов превышают аналогичные для монокристаллических материалов на несколько порядков [1]. Наиболее перспективными с точки зрения практического применения являются композиционные структуры, состоящие из электрострикционного материала (как правило, феррита) и сегнетоэлектрика (как правило, пьезоэлектрической керамики на основе твердых растворов цирконата титаната свинца — PZT) и представляющие собой гетерогенные системы. Для композиционных материалов открываются широкие возможности варьирования их физических свойств, а значит, и оптимизации характеристик устройств на их основе.

Наиболее простыми с точки зрения формирования магнитоэлектрических композитов являются слоистые структуры связности 2-2, в которых слои (пластины) сегнетоэлектрика и электрострикционного материала механически связаны друг с другом. Вид связности

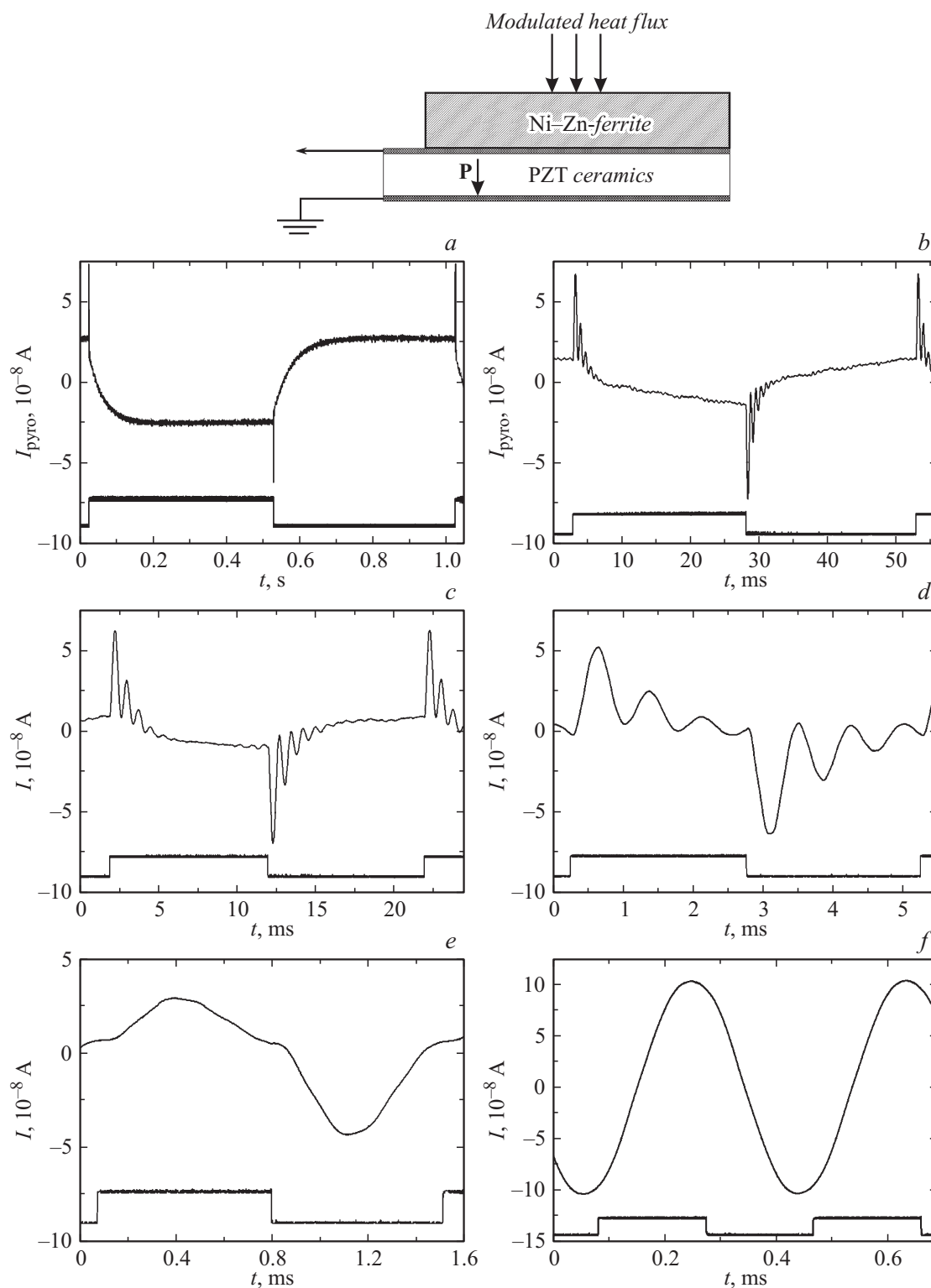
компонент имеет большое значение для физических параметров, характеризующих композиты. Изучение пьезо- и пироэлектрических свойств в этих объектах позволяет определять степень механической связи, а также контролировать однородность поляризованности сегнетоэлектрических слоев [4,5]. Несмотря на достаточно большое число экспериментальных и теоретических исследований магнитоэлектрических композитов, их пироэлектрические свойства не достаточно подробно изучены [6,7].

Целью настоящей работы являлось изучение пироэлектрического эффекта, регистрируемого динамическим методом, в слоистых магнитоэлектрических композитах связности 2-2, сформированных на основе сегнетоэлектрической керамики и Ni-Zn-феррита.

### Экспериментальная часть

Для получения слоистой композитной структуры использованы диски керамики PZT-19 (диаметром 20 mm и толщиной 0.1 mm), на противоположные стороны которых нанесены серебряные электроды. Образцы керамики PZT были предварительно поляризованы в электрическом поле по стандартной методике. На одну из сторон пьезокерамического образца (с выходом вектора поляризации „–P“) приклеивался диск из никель-цинкового феррита диаметром 20 mm и толщиной 0.2 mm.

Электрический отклик магнитоэлектрических композитов на импульсное тепловое воздействие исследован динамическим методом на частотах модуляции потока излучения от 1 до  $10^4$  Hz. В качестве источника теплового излучения использован ИК-лазер CLM-1845IR-980 ( $\lambda = 980$  nm,  $W = 220$  mW). Модуляция теплового потока осуществлялась импульсами прямоугольной формы. Падающее на образец композита модулированное



**Рис. 1.** Формы электрических откликов композита PZT/Ni–Zn-феррит, наблюдаемые при воздействии модулированного лазерного излучения на поверхность феррита. Частота модуляции теплового потока: *a* — 1 Hz, *b* — 20, *c* — 50, *d* — 200, *e* — 700, *f* — 1300.

излучение лазера инициировало электрический отклик, для усиления которого использовался операционный усилитель (ОУ) с инвертирующим входом. Электрический сигнал с выхода ОУ регистрировался платой сбора

данных La-n150-14PCI. При измерениях электрического отклика композит PZT/Ni–Zn-феррит располагался в держателе на массивной латунной подложке, служащей теплоотводом для тыльной поверхности образца.

### Экспериментальные результаты

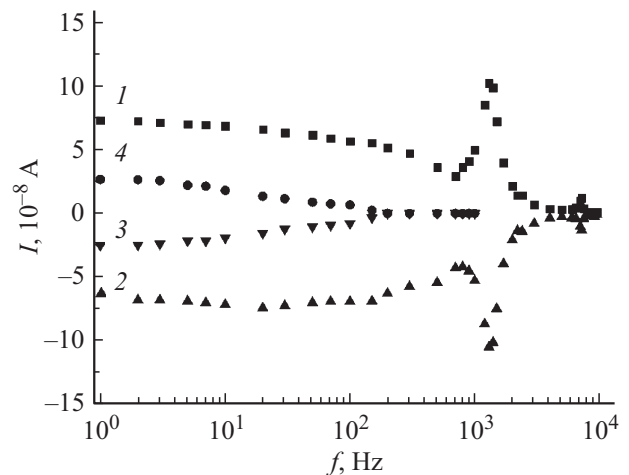
Воздействие теплового потока на поверхность феррита приводит к появлению электрического отклика, носящего сложный характер. Формы электрических откликов, возникающих в результате поглощения потока поверхностью феррита, представлены на рис. 1. На вставке к рисунку приведена геометрия образца композита с указанием направления вектора остаточной поляризации **P** керамики PZT.

В начальный момент воздействия теплового потока с частотой модуляции до 200 Hz (рис. 1, *a-c*) наблюдается выброс тока в фазе с опорным сигналом. Затем, по мере нагревания образца композита тепловым потоком, амплитуда отклика уменьшается и в некоторый момент времени отклик данного направления обращается в ноль, меняет направление на противоположное (смена фазы электрического отклика), сравнительно плавно нарастает и затем приобретает выраженный участок насыщения. Этот участок отклика можно связать с процессом нагрева системы PZT-феррит с постоянной скоростью (регулярный режим [5,8]). В этом случае отклик может быть обусловлен как пироэлектрическим вкладом, так и пьезоэлектрическим, связанным с деформационными явлениями в этой системе. Прекращение воздействия теплового потока (начальный момент темнового промежутка) приводит к появлению импульса тока того же направления, что и установившийся ток в световой промежуток, с последующей сменой фазы на противоположную.

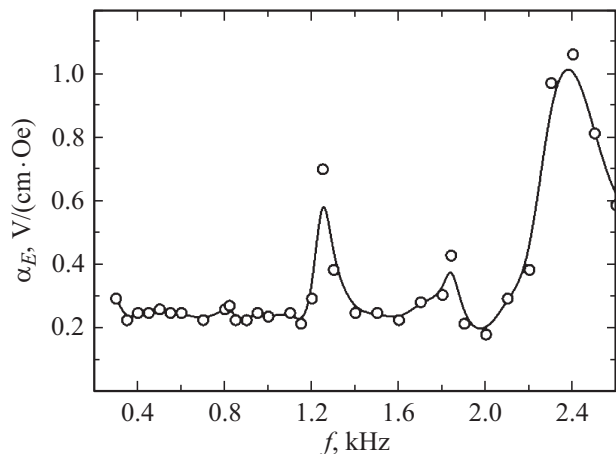
Необходимо отметить наличие достаточно быстро затухающих колебаний, модулирующих электрический отклик (рис. 1, *b-d*), их частота составляет 1300 Hz. Они наблюдаются в начальный момент включения и непосредственно сразу выключения теплового потока при частотах модуляции до 500 Hz. Можно предположить, что эти колебания имеют пьезоэлектрическую природу, как и начальный выброс тока. Электрический отклик, наблюдаемый после смены фазы сигнала в пределах одного импульса, имеет пироэлектрическую природу, о чем также свидетельствуют участки насыщения тока, ярко выраженные на низких частотах модуляции теплового потока. Величина последнего уменьшается с частотой, и при частоте модуляции 200 Hz уже отсутствует смена фазы отклика. Это позволяет сделать вывод о том, что пироэлектрический отклик не наблюдается, так как тепловая волна не доходит до керамической пластины PZT на этих частотах. Выполнен расчет глубины проникновения фронта тепловой волны (*l*) через феррит (уход тепла из верхнего слоя за счет процесса диффузного распространения „облака“ фононов) на основе следующего соотношения [5,9]:

$$l = \sqrt{\frac{k\tau}{c\rho}}, \tag{1}$$

$\tau = T/2$  — длительность светового промежутка,  $T$  — период модуляции теплового потока,  $k$  — коэффициент



**Рис. 2.** Частотные зависимости амплитудных значений пьезоэлектрического (1, 2) и пироэлектрического (3, 4) откликов для композита PZT/Ni–Zn-феррит: 1 и 2 — начало светового и темнового промежутков соответственно, 3 и 4 — их окончание.



**Рис. 3.** Частотная зависимость магнитоэлектрического коэффициента  $\alpha_E$  образца композита PZT/Ni–Zn-феррит.

теплопроводности материала,  $c$  — его удельная теплоемкость,  $\rho$  — плотность. Глубина проникновения приблизительно равна 60  $\mu\text{m}$  на частоте 200 Hz (толщина феррита 200  $\mu\text{m}$ ). Расчет выполнен с использованием следующих значений:  $\rho = 4000 \text{ kg/m}^3$ ,  $c = 750 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$ ,  $k = 6.3 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$  [10].

Поскольку амплитуда и форма электрического отклика существенно меняются с частотой (рис. 1), определены его параметры в интервале от 1 до  $10^4$  Hz. Частотная зависимость амплитуд регистрируемых значений токов композита PZT/никель-цинковый феррит, построенная согласно данным, приведенным на рис. 1, представлена на рис. 2.

Видно, что максимальная амплитуда отклика слабо зависит от частоты модуляции теплового потока в диапазоне 1–500 Hz. С дальнейшим ростом частоты

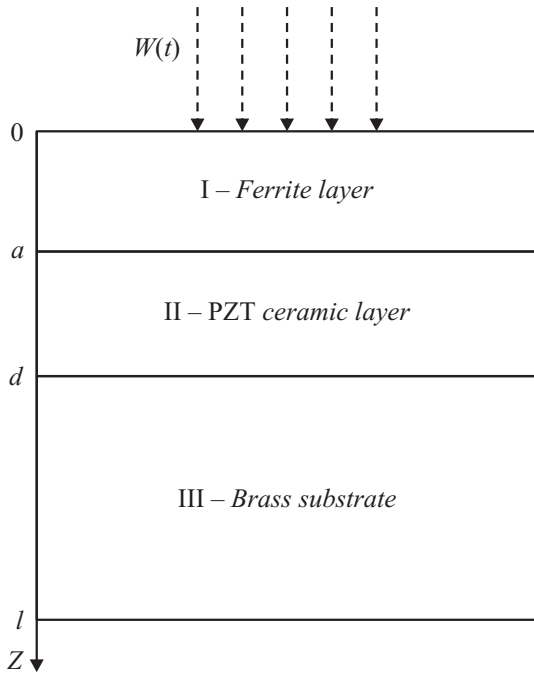


Рис. 4. Трехслойная модель композита.

наблюдается минимум на 700 Hz, сменяющийся максимумом на 1300 Hz. Наличие последнего можно связать с откликом системы, носящим резонансный характер. Об этом свидетельствует и частотная зависимость прямого магнитоэлектрического отклика, полученного на этом же образце (рис. 3). Измерения выполнены в переменном магнитном поле амплитудой 12.5 Oe в отсутствие постоянного магнитного поля.

Обращает на себя внимание факт отсутствия резонансного электрического отклика на частотах модуляции теплового потока, равных 1800 и 2400 Hz. На частотной зависимости магнитоэлектрического отклика последний имеет амплитуду в 2 раза большую, чем для  $f \approx 1300$  Hz.

## Обсуждение

Для анализа полученных экспериментальных результатов произведен расчет кинетики пирозлектрического отклика исследуемого композита на модулированное тепловое воздействие. Анализ основан на определении изменения температуры пластины PZT в рамках трехслойной модели (рис. 4). Ni-Zn-феррит (слой I) имеет механическую связь и идеальный тепловой контакт с керамической пластиной PZT (слой II), образуя двухслойный композитный образец, тыльная сторона которого во время измерений контактирует с латунной подложкой (слой III).

Расчет изменения температуры в сегнетоэлектрическом слое выполнен с использованием соотношения,

которое имеет следующий вид [11]:

$$\Delta T_2(z, t) = 2W_0 \frac{\tau}{T} \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \frac{\sin(n\omega\tau/2)}{n\omega\tau/2} \frac{F_n(z)}{A_n} \exp(in\omega t) \right] + \Delta T_2(0), \quad (2)$$

где  $W_0$  — плотность теплового потока ( $W_0 = W/S$ ),  $W$  — мощность излучения,  $S$  — площадь освещаемого электрода образца,  $\omega$  — циклическая частота модуляции,

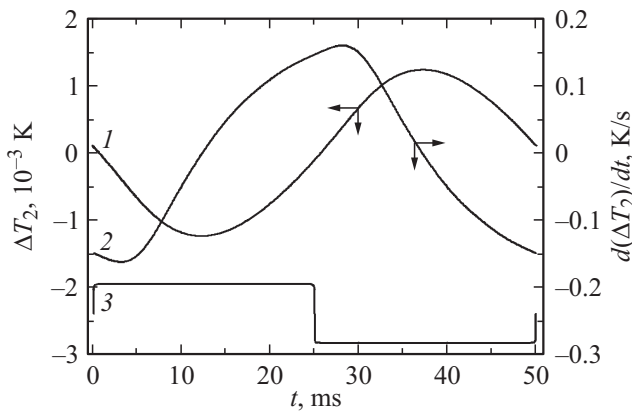
$$F_n(z) = \varphi_1 [k_3 k_2^{-1} \varphi_3 \sinh\{\varphi_2(d-z)\} \cosh\{\varphi_3(l-d)\} + \varphi_2 \cosh\{\varphi_2(d-z)\} \sinh\{\varphi_3(l-d)\} + H_2 \sinh\{\varphi_2(d-z)\} \sinh\{\varphi_3(l-d)\}],$$

$$A_n = (H_1 + in\omega c_0 k_1^{-1}) \{k_1 \varphi_1 \cosh(\varphi_1 a) \cosh(\varphi_2 a) - k_2 \varphi_2 \sinh(\varphi_1 a) \sinh(\varphi_2 a)\} \times [\{\varphi_2 \cosh(\varphi_2 d) + H_2 \sinh(\varphi_2 d)\} \sinh\{\varphi_3(l-d)\} + k_3 k_2^{-1} \varphi_3 \sinh(\varphi_2 d) \cosh\{\varphi_3(l-d)\}] + \varphi_1 \{k_1 \varphi_1 \sinh(\varphi_1 a) \cosh(\varphi_2 a) - k_2 \varphi_2 \cosh(\varphi_1 a) \sinh(\varphi_2 a)\} \times [\{\varphi_2 \cosh(\varphi_2 d) + H_2 \sinh(\varphi_2 d)\} \sinh\{\varphi_3(l-d)\} + k_3 k_2^{-1} \varphi_3 \sinh(\varphi_2 d) \cosh\{\varphi_3(l-d)\}] - \varphi_1 \{k_1 \varphi_1 \sinh(\varphi_1 a) \sinh(\varphi_2 a) - k_2 \varphi_2 \cosh(\varphi_1 a) \cosh(\varphi_2 a)\} \times [\{\varphi_2 \sinh(\varphi_2 d) + H_2 \cosh(\varphi_2 d)\} \sinh\{\varphi_3(l-d)\} + k_3 k_2^{-1} \varphi_3 \sinh(\varphi_2 d) \cosh\{\varphi_3(l-d)\}],$$

$\varphi_j = (in\omega/\alpha_j)^{1/2}$ ,  $j$  — номер слоя,  $\alpha_j$  и  $k_j$  — коэффициенты температуропроводности и теплопроводности  $j$ -ого слоя,  $c_0$  — теплоемкость единицы площади поглощающего слоя,  $a$  — толщина феррита,  $(d-a)$  — толщина сегнетоэлектрического слоя,  $(l-d)$  — толщина подложки. Коэффициенты  $H_1$  и  $H_2$  определялись на основе следующих соотношений:

$$H_1 = 4\varepsilon_1 \sigma_c T_0^3 / k_1 \quad H_2 = 4\varepsilon_2 \sigma_c T_0^3 / k_2, \quad (3)$$

где  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  — поглощающая способность первого и второго слоя соответственно,  $\sigma_c$  — постоянная Стефана–Больцмана,  $T_0$  — температура окружающей среды. Вычисленные значения  $H_1$  и  $H_2$  составили 0.815



**Рис. 5.** Временная зависимость температуры (1) и скорости ее изменения (2) для центральной части сегнетоэлектрической пластины ( $z = a + d/2$ ) композита PZT/Ni-Zn-феррит при воздействии модулированного теплового потока с частотой 20 Hz; 3 — опорный сигнал, воспроизводящий форму теплового потока.

и  $7.31 \text{ m}^{-1}$ . Для матовой посеребренной поверхности  $\epsilon_2 \approx 0.2$ .

Формула (2) описывает изменение температуры сегнетоэлектрической пластины в течение одного периода как функции времени и координаты. На рис. 5 представлены результаты расчета согласно вышеприведенной формуле (2) при частоте модуляции теплового потока 20 Hz. В расчете использованы следующие значения величин:  $W_0 = 700 \text{ W m}^{-2}$ ,  $T_0 = 293 \text{ K}$ ,  $\alpha_1 = 18.7 \cdot 10^{-7}$ ,  $\alpha_2 = 10^{-7}$ ,  $\alpha_3 = 188 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_1 = 6.3$ ,  $k_2 = 0.4$ ,  $k_3 = 55 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  соответственно для коэффициентов температуропроводности и теплопроводности феррита, керамики PZT, латунной подложки.

В начальный момент теплового воздействия, согласно представленному графику, идет охлаждение центральной области пьезоэлектрической пластины. Причем скорость охлаждения практически постоянна. Это должно приводить к постоянству пироэлектрического отклика. Точки, для которых скорость изменения температуры обращается в ноль, смещены относительно начала импульса и его окончания. Эти точки должны отвечать обращению в ноль пироэлектрического отклика. При отключении теплового потока центральная область пластины PZT продолжает некоторое время нагреваться практически с той же скоростью, что должно обеспечивать участок насыщения пироэлектрического отклика как в световой, так и в начальный момент темнового промежутка.

Пироэлектрический ток, обусловленный изменением температуры (2), нами рассчитан на основе следующего соотношения:

$$I_{\text{пиро}}(t) = \frac{S\gamma}{d-a} \int_a^d \frac{d(\Delta T_2)}{dt} dz, \quad (4)$$

где  $\gamma$  — пироэлектрический коэффициент в предположении однородного распределения поляризации в пластине

PZT. Подставляя соотношение (2) в выражение (4) и выполнив интегрирование, получаем формулу, определяющую пироэлектрический ток для трехслойной структуры (рис. 4):

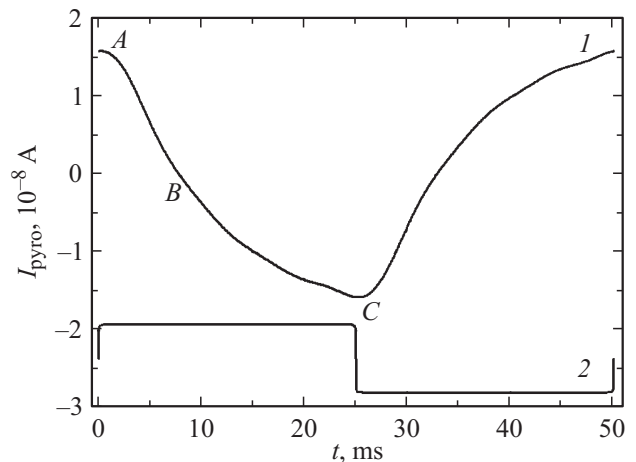
$$I_{\text{пиро}}(t) = 2W_0 \frac{\tau}{T} \frac{\gamma S}{c_2(d-a)} \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \frac{\sin(n\omega\tau/2)}{n\omega\tau/2} \frac{B_n}{A_n} \exp(in\omega t) \right], \quad (5)$$

где  $C_2$  — теплоемкость единицы объема сегнетоэлектрического слоя, равного  $2.7 \cdot 10^6 \text{ J/(m}^3 \text{ K)}$ ,

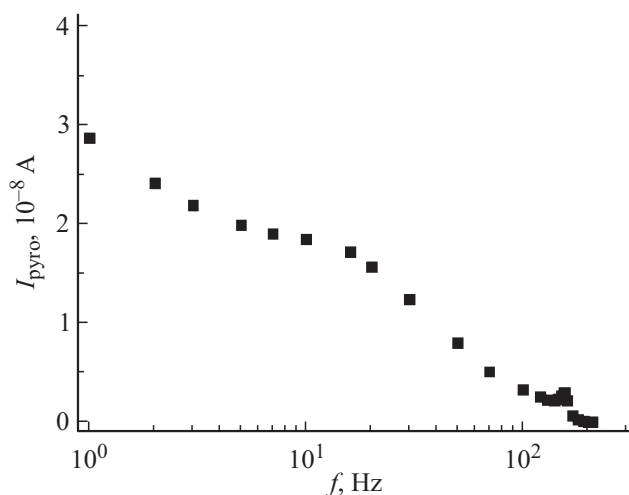
$$B_n = \varphi_1 \left[ k_3 \varphi_2 \varphi_3 (\cosh\{\varphi_2(d-a)\} - 1) \cosh\{\varphi_3(l-d)\} + k_2 (\varphi_2)^2 \sinh\{\varphi_2(d-a)\} \sinh\{\varphi_3(l-d)\} + k_2 H_2 \varphi_2 (\cosh\{\varphi_2(d-a)\} - 1) \sinh\{\varphi_3(l-d)\} \right].$$

В расчете принято следующее значение пироэлектрического коэффициента керамики: PZT  $\gamma = -4 \cdot 10^{-4} \text{ C/(m}^2 \text{ K)}$ .

Результаты численного расчета временной зависимости пиротока композита PZT-никель-цинковый феррит на частоте 20 Hz представлены на рис. 6. Как видно из формы расчетной кривой  $I_{\text{пиро}}(t)$ , в начальный момент воздействия теплового потока наблюдается пироэлектрический ток, находящийся в фазе с опорным сигналом и монотонно спадающий до нуля в течение светового промежутка (участок A–B). При дальнейшем нагреве образца пироэлектрический ток меняет фазу на противоположную (участок B–C). Аналогичная картина наблюдается в темновом промежутке. Необходимо отметить, что согласно выполненному расчету пироэлектрического отклика, отсутствует начальный выброс тока, наблюдаемый экспериментально как в начальный момент воздействия теплового потока, так и по окончании его действия.



**Рис. 6.** Форма пироэлектрического отклика (1), рассчитанная на основе соотношения (4) для образца композита PZT-Ni-Zn-феррит при толщине последнего 0.2 mm, и форма модулированного теплового потока (2). Частота модуляции теплового потока 20 Hz.



**Рис. 7.** Частотные зависимости амплитуды пьезоэлектрического отклика, рассчитанного согласно уравнению (3).

Получены частотные зависимости амплитуд рассчитанных пьезооткликов на основании анализа их формы. Результаты расчета представлены на рис. 7. Как видно из сравнения результатов, представленных на рис. 2 и 7, ход величин расчетных (рис. 7) и экспериментальных пьезооткликов (рис. 2, кривые 3, 4) в зависимости от частоты модуляции теплового потока достаточно хорошо согласуются. На частоте  $\sim 200$  Hz пьезоотклик обращается в ноль. Начальный выброс тока, наблюдаемый в эксперименте (рис. 2, кривые 1 и 2), можно рассматривать как реакцию композита на импульс силы, возникающий в начальный и конечный моменты воздействия лазерного излучения. Следовательно, выброс тока, наблюдаемый в начальный момент воздействия теплового потока и по его окончании, носит пьезоэлектрический характер.

Вышеприведенные результаты получены с использованием модуляции лазерного излучения с постоянной крутизной нарастания фронта импульса в достаточно широкой области частот. При этом величина начального выброса тока практически не зависит от частоты в интервале 1–500 Hz. Ранее представленные результаты [7] получены при использовании для модуляции лазерного излучения механического прерывателя (обтюратора), что приводило к зависимости фронта нарастания импульса от частоты в интервале до 30 Hz, поэтому ранее экспериментально наблюдалась частотная зависимость величины начального выброса тока в аналогичной двухслойной системе феррит–пьезокерамика.

Таким образом, в работе показано, что в слоистом композите PZT/Ni–Zn-феррит при тепловом воздействии на образец появляется сигнал, обусловленный как пьезоэлектрическим эффектом, так и пьезоэлектрическим, который связан с механическим взаимодействием слоев керамики PZT и феррита. Этот отклик имеет импульсный характер как в начальный момент воздействия теплового потока, так и по его окончании. Он может превосходить пьезоэлектрический ток по вели-

чине, а также давать вклад в пьезоэлектрический отклик на протяжении всего времени воздействия теплового потока, изменяя форму сигнала. Можно предположить, что детальный анализ наблюдаемого отклика позволит контролировать степень механической связи слоев пьезоэлектрик-феррит, которая является одним из важнейших факторов при формировании магнитоэлектрического эффекта.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 15-19-00138).

## Список литературы

- [1] Nan C.-W., Bichurin M.I., Dong S., Viehland D., Srinivasan G. // *J. Appl. Phys.* 2008. Vol. 103. P. 031 101.
- [2] Филиппов Д.А., Лалетин В.М., Galichyan T.A. // *ФТТ.* 2013. Т. 55. Вып. 9. С. 1728–1733.
- [3] Бурдин Д.А., Фетисов Л.Ю., Фетисов Ю.К., Чащин Д.В., Экономов Н.А. // *ЖТФ.* 2014. Т. 84. Вып. 9. С. 90–95.
- [4] Солнышкин А.В., Морсаков И.М., Канарейкин А.Г., Богомолов А.А. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2010. Т. 74. № 9. С.1343–1346.
- [5] Богомолов А.А., Солнышкин А.В., Калгин А.В., Горшков А.Г., Гриднев С.А. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2014. Т. 75. № 10. С. 1452–1455.
- [6] Буш А.А., Шкуратов В.Я., Черных И.А., Фетисов Ю.К. // *ЖТФ.* 2010. Т. 80. Вып. 3. С. 69–76.
- [7] Богомолов А.А., Солнышкин А.В., Карпенков Д.Ю., Кислова И.Л. // *Письма в ЖТФ.* 2014. Т. 40. Вып. 7. С. 70–78.
- [8] Беляев Н.М., Рядно А.А. *Методы теории теплопроводности (в двух частях). Часть 1.* М.: Высшая школа, 1982. 328 с.
- [9] Клоков А.Ю., Аминев Д.Ф., Шарков А.И., Ральченко В.Г., Галкина Т.И. // *ФТТ.* 2008. Т. 50. Вып. 12. С. 2167–2173.
- [10] *Data Handbook Soft Ferrites and Accessories.* Ferroxcube International Holding B.V. 2008. P. 58–60. (URL <http://www.ferroxcube.com>).
- [11] Zajasz H.J. // *Thin Solid Films.* 1979. V. 62. N 2. P. 229–236.