

05,06

## Прямой магнитоэлектрический эффект в двухслойных керамических композитах на основе ферритмагнетика $Mn_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$ и сегнетоэлектрика $PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O_3$

© А.В. Калгин

Воронежский государственный технический университет,  
Воронеж, Россия  
Воронежский государственный университет,  
Воронеж, Россия

E-mail: kalgin\_alexandr@mail.ru

Поступила в Редакцию 27 января 2021 г.

В окончательной редакции 14 марта 2021 г.

Принята к публикации 15 марта 2021 г.

При разных условиях проведения эксперимента изучен прямой магнитоэлектрический эффект в двухслойных композитах, полученных как совместным спеканием слоев порошков ферритмагнетика  $Mn_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$  и сегнетоэлектрика  $PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O_3$ , так и склеиванием эпоксидным компаундом пластин, предварительно спеченных из порошковых материалов  $Mn_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$  и  $PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O_3$ . Обнаружено, что спеченные композиты демонстрируют большие величины магнитоэлектрического эффекта, чем композиты, полученные склеиванием спеченных пластин между собой. Выявленные закономерности качественно согласуются с выводами из теоретической модели эффективных параметров гетерогенной среды.

**Ключевые слова:** магнитоэлектрический эффект, двухслойный композит, ферритмагнетик, сегнетоэлектрик, керамическая технология.

DOI: 10.21883/FTT.2021.07.51038.013

### 1. Введение

Анализ научной литературы, относящейся к области физики конденсированного состояния и физического материаловедения, свидетельствует о значительном росте внимания, уделяемого в настоящее время исследователями поиску путей создания эффективных магнитоэлектрических (МЭ) материалов. Интерес к таким материалам обусловлен возможностью прямого и перекрестного управления их свойствами электрическим и/или магнитным полями, то есть имеют место уникальные и чрезвычайно важные для практических применений физические эффекты [1]. К последним, в частности, относится МЭ-эффект, который проявляется как изменение поляризации образца в магнитном поле (прямой МЭ-эффект) или изменение намагниченности образца в электрическом поле (обратный эффект). Для практических целей значительный интерес вызывают не однофазные сегнетомагнетики, а МЭ-композиты, которые включают в себя магнитоэлектрическую и пьезоэлектрическую фазы и которые по сравнению с однофазными сегнетомагнитными средами характеризуются большими величинами МЭ-отклика при температурах значительно выше комнатной. Возникновение МЭ-эффекта в композитах связано с механическим взаимодействием магнитоэлектрической и пьезоэлектрической подсистем. В магнитном поле вследствие магнитоэлектрической подсистемы возникают механические напряжения, которые передаются в пьезоэлектрическую фазу и

вследствие прямого пьезоэффекта приводят к возникновению электрического поля. И наоборот. Внешнее электрическое поле вызывает деформацию пьезоэлектрической компоненты, приводящую благодаря механическому взаимодействию к возникновению механических напряжений в магнитоэлектрической компоненте, в которой происходит изменение намагниченности.

По типу связности различают слоистые, смесевые и стержневые МЭ-композиты. С практической точки зрения наиболее привлекательными выглядят слоистые композиты. По сравнению со смесевыми композитами они преимущественно демонстрируют большие величины МЭ-эффекта, так как появляется возможность поляризовать пьезоэлектрическую компоненту отдельно от магнитной компоненты, а в отличие от стержневых композитов, они проще по технологии получения. Это определило выбор слоистых МЭ-композитов в качестве объектов исследований в настоящей работе.

Большое значение для решения прикладных задач имеет исследование МЭ-эффекта в слоистых композитах на основе ферро-/ферритмагнетиков с высокой магнитоэлектрической насыщенностью в слабых магнитных полях и пьезоэлектрики цирконата-титаната свинца (PZT) или магнийниобата-титаната свинца (PMN-PT) благодаря их большому пьезоэлектрическому коэффициентам. Эффективность МЭ-взаимодействия в композитных структурах со слоями из металлов Ni и Fe [2,3], сплавов пермендиора (49% Fe + 49% Co + 2% V) [4] и галфенола  $Fe_{1-x}Ga_x$  [5] или ферритов никеля и кобальта [6,7]

не превышает  $\sim 1.5 \text{ V}/(\text{cm} \cdot \text{Oe})$  и может быть усилена на один-два порядка до  $\sim 8.7 \text{ V}/(\text{cm} \cdot \text{Oe})$  для двухслойной структуры Ni–PMN–PT [3],  $\sim 84 \text{ V}/(\text{cm} \cdot \text{Oe})$  для трехслойной структуры пермендюр–PZT–пермендюр,  $\sim 8.7 \text{ V}/(\text{cm} \cdot \text{Oe})$  для двухслойной структуры галфенол–PZT и  $\sim 15 \text{ V}/(\text{cm} \cdot \text{Oe})$  для многослойной структуры никелевый феррит–пьезоэлектрик PZT [7], когда частота модулирующего магнитного поля совпадает с частотой механических резонансов структуры. Использование в МЭ-композитах редкоземельного сплава терфенола  $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{2-y}$  в трехслойной структуре терфенол–PZT–терфенол дает возможность увеличить эффективность до  $\sim 5.9 \text{ V}/(\text{cm} \cdot \text{Oe})$  на частотах вдали от частот электромеханического резонанса структуры [8] и до  $\sim 94 \text{ V}/(\text{cm} \cdot \text{Oe})$  в условиях резонанса [9]. Реже в качестве магнитоэлектрических материалов слоистых МЭ-композитов используют аморфные сплавы (metglas FeBSiC [10], FeNiSiC [11] и т.д.), а в качестве альтернативных пьезоэлектрических материалов — бессвинцовую керамику ( $\text{BaTiO}_3$  [12],  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  [13] и пр.), пьезокристаллы (кварц [14], лангитат [15], ниобат лития [16] и др.) и полимеры (например, поливинилиденфторид PVDF [17]). Необходимо отметить, что пьезоэлектрики PZT и PMN–PT хоть и часто используют в МЭ-композитах из-за их больших пьезоэлектрических коэффициентов, в действительности существуют материалы с более высокими пьезоэлектрическими коэффициентами (например, монокристалл  $0.91\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.09\text{PbTiO}_3$  с пьезомодулем  $d_{1001//} = 1500 \text{ pC/N}$  [18]).

Вместе с тем, слоистые МЭ-композиты обычно получают поочередным склеиванием эпоксидным компаундом плоскопараллельных пластин/дисков ферро-/ферри-магнетика и пьезоэлектрической керамики, соблюдая направления поляризации в пьезоэлементах. Одним из основных недостатков таких композитов является наличие в них клеевой прослойки, которая ослабляет механическую связь между магнитоэлектрическими и пьезоэлектрическими слоями и, как следствие, уменьшает эффективность МЭ-взаимодействия. Чтобы устранить этот недостаток, для создания композитов используют различные наукоемкие и дорогостоящие методы: эпитаксиальный рост пленок на подложках [19], импульсное лазерное осаждение [20–22], электролитическое осаждение [23,24], ионно-лучевое распыление [25] и др. В данной статье был предложен нетрадиционный подход к получению бесклеевых слоистых МЭ-композитов с использованием керамической технологии [26,27], отличающейся своей простотой и низкой стоимостью. Заключался он в совместном высокотемпературном спекании слоев ферромагнитных и сегнетоэлектрических порошков. Однако в результате высокотемпературного спекания таких композитных структур, лежащего в основе керамической технологии, возникает взаимное легирование фаз [28], которое также, как и клеевое соединение, негативно влияет на МЭ-эффект.

Поэтому цель настоящей работы состояла в сравнительном анализе закономерностей проявления прямого МЭ-эффекта в двухслойных композитах  $a\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ –Ероху– $b\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$  ( $a\text{MZF}$ –Ероху– $b\text{PZT}$ ), полученных склеиванием эпоксидным компаундом Ероху спеченных пластин марганец-цинкового феррита MZF толщиной  $a$  и пластин пьезо-керамики цирконата-титаната свинца PZT толщиной  $b$  между собой, и спеченных двухслойных композитов  $a\text{MZF}$ – $b\text{PZT}$  при разных условиях проведения эксперимента, а также в установлении, при каком негативном факторе, взаимном легировании фаз или клеевом соединении, композиционные материалы демонстрируют большую эффективность МЭ-преобразования.

Выбор MZF связан с его высокой температурой фазового перехода (473 К), хорошими пьезомагнитными коэффициентами (например,  $q_{11} \sim -8 \cdot 10^{-7} \text{ Oe}^{-1}$  при 0.5 Oe) и малой величиной коэрцитивного поля (16 Oe), а PZT — с высокими значениями пьезоэлектрических коэффициентов (например,  $d_{31} = -150 \text{ pC/N}$ ) и температурой фазового перехода (593 К). Это позволяло ожидать большие МЭ-отклики в композитах в сравнительно слабых магнитных полях вплоть до высоких температур (473 К), что важно для практических приложений.

## 2. Методика измерения и образцы

Получение образцов двухслойных композитов  $a\text{MZF}$ –Ероху– $b\text{PZT}$  заключалось в следующем. Из коммерческих порошков MZF и PZT по методу холодного прессования формовали ферримагнитные и сегнетоэлектрические заготовки в виде дисков с размерами  $11 \times 3 \text{ mm}^2$ . Давление прессования составляло  $50 \text{ kg/cm}^2$ . Сформованные заготовки выкладывали на высокоглиноземистые подложки, а затем помещали в печь, где проходили спекание в атмосфере воздуха при температуре 1473 К в течение 5 h и последующее охлаждение в режиме выключенной печи. Для компенсации испаряющегося при таких высоких температурах свинца в порошок сегнетоэлектрика вводили небольшие добавки (до 3 mass.%) оксида свинца. Из спеченных ферримагнитных заготовок алмазным диском вырезали пластины с геометрическими размерами  $8 \times 6 \times a \text{ mm}^3$  ( $a = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$  и  $0.9 \text{ mm}$ ), а из спеченных сегнетоэлектрических заготовок — пластины с геометрическими размерами  $8 \times 6 \times 0.6 \text{ mm}^3$ . На наибольшие поверхности сегнетокерамических пластин вжиганием серебряной пасты при 873 К в течение 30 min наносили электроды, после чего осуществлялась поляризация сегнетокерамики в электрическом поле  $30 \text{ kV/cm}$  при 353 К в течение 4 h в среде трансформаторного масла во избежание электрического пробоя по воздуху. Величина пьезомодуля  $d_{33}$  составляла  $330 \text{ pC/N}$ . Чтобы измерить электрическое напряжение на электродах, к последним подводили выводы. Получение образцов завершалось склеиванием пластин из MZF и предварительно поляризованного PZT между собой эпоксидным

компаундом. Толщина слоя соединительного компаунда не превышала  $40 \mu\text{m}$ .

Образцы композитов  $a\text{MZF}-b\text{PZT}$  создавали в пресс-форме дозированной засыпкой чередующихся ферритмагнитных MZF и сегнетоэлектрических PZT порошков, которые после прессования при давлении  $50 \text{ kg/cm}^2$  спекали в атмосфере воздуха при температуре  $1473 \text{ K}$  в течение  $5 \text{ h}$ . Спеченные заготовки имели форму дисков диаметром  $11 \text{ mm}$  и толщиной, изменяющейся от  $3$  до  $6 \text{ mm}$ . Используя алмазный диск, спеченные заготовки разрезали на образцы, геометрические размеры ферритовых слоев которых составляли  $8 \times 6 \times a \text{ mm}^3$  ( $a = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$  и  $0.9 \text{ mm}$ ), а геометрические размеры сегнетоэлектрических слоев —  $8 \times 6 \times 0.6 \text{ mm}^3$ . Поверхности образцов с наибольшей площадью металлизировали, сегнетокерамику поляризовали, а от электродов отводили выводы. Металлизация проводилась тем же методом и при тех же условиях, что и сегнетокерамические пластины в композитных структурах  $a\text{MZF}-\text{Ероху}-b\text{PZT}$ . Условия поляризации для PZT в  $a\text{MZF}-b\text{PZT}$  были такими же, как и для PZT в  $a\text{MZF}-\text{Ероху}-b\text{PZT}$ , поскольку удельное сопротивление MZF ( $5 \text{ Ohm} \cdot \text{m}$ ) во много раз меньше удельного сопротивления PZT ( $10^8 \text{ Ohm} \cdot \text{m}$ ), а значит, можно утверждать, что при внесении образца  $a\text{MZF}-b\text{PZT}$  в электрическое поле практически все электрическое напряжение падает на сегнетоэлектрическом слое. Оценка пьезомодулей PZT в  $a\text{MZF}-b\text{PZT}$  и PZT в  $a\text{MZF}-\text{Ероху}-b\text{PZT}$ , поляризованных при одинаковых условиях, дала близкие друг к другу величины, подтвердив выше упомянутое утверждение.

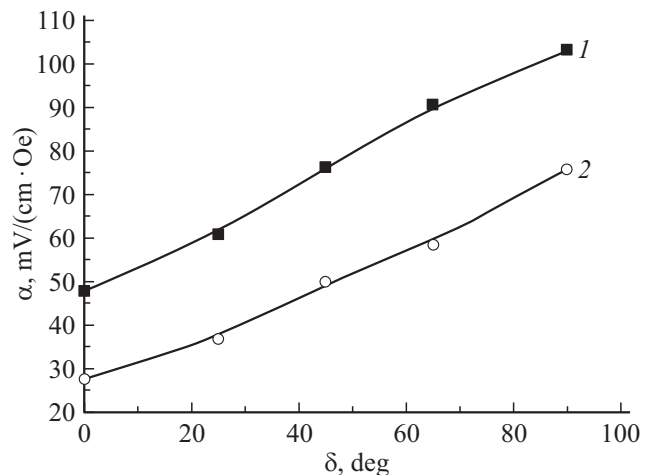
Рентгеноструктурный анализ, выполненный при комнатной температуре на установке ДРОН-3 с использованием  $\text{FeK}\alpha$ -излучения и Ni-фильтра, показал, что MZF и PZT в композитах являются однофазными и находятся в кристаллическом состоянии.

Прямой МЭ-эффект в композите изучали путем измерения электрического напряжения  $U$ , генерируемого на электродах образца под действием переменного измерительного  $H_{\sim} = 5 \text{ Oe}$  и постоянного смещающего  $H_{=}$  магнитных полей. Для характеристики МЭ-эффекта использовался МЭ-коэффициент по напряжению, который определялся как

$$\alpha = \frac{U}{b \cdot H_{\sim}}. \quad (1)$$

### 3. Результаты и обсуждение

В соответствии с поставленной целью в работе были выявлены и сопоставлены закономерности проявления МЭ-эффекта в композитах  $a\text{MZF}-\text{Ероху}-b\text{PZT}$  и  $a\text{MZF}-b\text{PZT}$  при различных углах  $\delta$  между направлениями поляризации в пьезоэлектрическом слое и намагниченности в магнитострикционном слое, частотах переменного магнитного поля  $f$ , напряженностях постоянного магнитного поля  $H_{=}$ , толщинах магнитострикционного слоя  $a$  и температурах  $T$ .



**Рис. 1.** Зависимости  $\alpha$  от  $\delta$  при комнатной температуре и постоянном магнитном поле напряженностью  $220 \text{ Oe}$  для образцов  $0.6\text{MZF}-0.6\text{PZT}$  (1) и  $0.6\text{MZF}-\text{Ероху}-0.6\text{PZT}$  (2) при возбуждении вдоль их длины 1-й гармоники продольных колебаний с резонансной частотой.

Установлены следующие особенности прямого МЭ-эффекта в композитах.

1. Коэффициент  $\alpha$  растет с увеличением  $\delta$  от  $0$  до  $90^\circ$  (рис. 1).

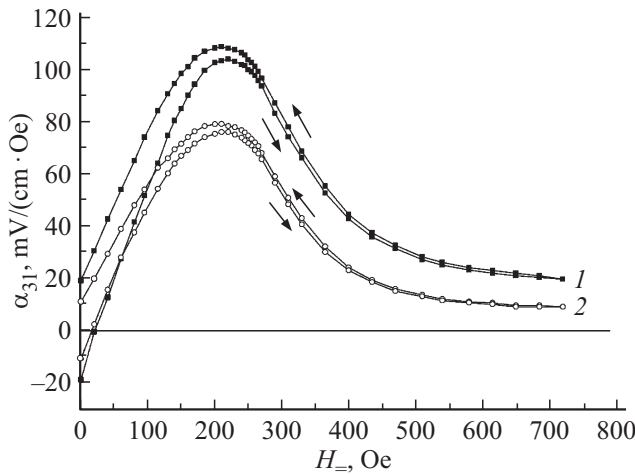
Это связано с тем, что МЭ-эффект при  $\delta = 0^\circ$  (продольный МЭ-эффект) возникает благодаря поперечной магнитострикции  $\lambda_{13}$  ( $\alpha_{33} \sim d\lambda_{13}/dH_{=}$ ), МЭ-эффект при  $\delta = 90^\circ$  (поперечный МЭ-эффект) определяется продольной магнитострикцией  $\lambda_{11}$  ( $\alpha_{31} \sim d\lambda_{11}/dH_{=}$ ), а для MZF производная  $d\lambda_{13}/dH_{=} < d\lambda_{11}/dH_{=}$ .

Поскольку величины  $\alpha$  при  $\delta = 90^\circ$  превышают аналогичные величины при  $\delta = 0^\circ$ , а для практических целей значительный интерес вызывают композиты с большими  $\alpha$ , то далее в работе изучался поперечный МЭ-эффект в композитах  $a\text{MZF}-\text{Ероху}-b\text{PZT}$  и  $a\text{MZF}-b\text{PZT}$ .

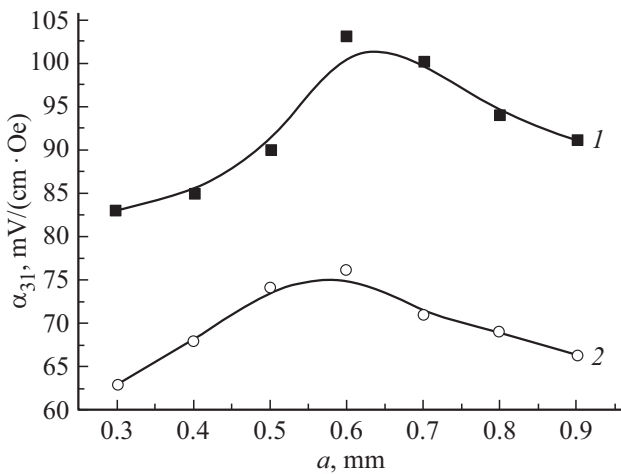
2. На зависимостях  $\alpha_{31}(H_{=})$  обнаруживается максимум (рис. 2), которому отвечает  $H_{=} = 220 \text{ Oe}$ .

Наличие максимума объясняется, исходя из следующих соображений. Коэффициент  $\alpha_{31}$  пропорционален коэффициенту пьезомагнитной связи  $q_{11} = d\lambda_{11}/dH_{=}$ . С увеличением  $H_{=}$  магнитострикционный коэффициент  $\lambda_{11}$  феррита MZF сначала возрастает, а потом выходит на насыщение при определенной величине подмагничивающего поля  $H_{=}$ . Отсюда следует, что с ростом  $H_{=}$  коэффициент  $q_{11}$  (а, следовательно, и коэффициент  $\alpha_{31}$ ) проходят через максимум, соответствующий точке перегиба кривой  $\lambda_{11}(H_{=})$ . Когда  $H_{=}$  достигает, а затем превышает напряженность магнитного поля насыщения,  $\lambda_{11} \approx \text{const}$ ,  $q_{11}$  резко уменьшается, в то время как  $\alpha_{31}$  из-за зависимости от многих параметров материалов композитов, помимо  $q_{11}$ , уменьшается постепенно.

Кривые  $\alpha_{31}(H_{=})$ , снятые при увеличении  $H_{=}$  от нуля до максимального значения и при последующем



**Рис. 2.** Зависимости  $\alpha_{31}$  от  $H_{\pm}$  при комнатной температуре для образцов 0.6MZF–0.6PZT (1) и 0.6MZF–Ероху–0.6PZT (2) при возбуждении вдоль их длины 1-й гармоники продольных колебаний с резонансной частотой.



**Рис. 3.** Зависимости  $\alpha_{31}$  от  $a$  при комнатной температуре и постоянном магнитном поле напряженностью 220 Ое для образцов  $a$ MZF– $b$ PZT (1) и  $a$ MZF–Ероху– $b$ PZT (2) при возбуждении вдоль их длины 1-й гармоники продольных колебаний с резонансной частотой.

уменьшении поля до нуля, не совпадают. Гистерезисная зависимость  $\alpha_{31}(H_{\pm})$  обусловлена петлей гистерезиса MZF, связанной с необратимым смещением доменных границ под действием магнитного поля. По сравнению с композитом 0.6MZF–Ероху–0.6PZT, композит 0.6MZF–0.6PZT имеет более широкую петлю МЭ-гистерезиса, что связывается с большей концентрацией дефектов в его магнитострикционной компоненте, возникшей в результате перемещения атомов Ti из PZT в MZF в процессе высокотемпературного спекания образца [28].

3. Коэффициент  $\alpha_{31}$  как функция  $a$  имеет максимум при  $a = 0.6$  mm (рис. 3).

Максимум можно объяснить в рамках модели, описанной в работе [29]. Для того чтобы получить МЭ-коэффици-

енты для двухслойных композитов магнитостриктор-пьезоэлектрик на резонансных частотах, в [29] решалось уравнение движения среды, принимая во внимание магнитоэлектрические и электростатические уравнения, уравнения состояния, закон Гука и граничные условия. Магнитоэлектрические коэффициенты оценивались с использованием начальных параметров материалов композита (пьезомагнитный и пьезоэлектрический коэффициенты, упругие константы и пр.). Согласно модели, коэффициент  $\alpha_{31}$  зависит от пьезоэлектрического коэффициента  $d_{31}$ , пьезомагнитного коэффициента  $q_{11}$ , эффективной магнитной проницаемости магнитостриктора  $\mu_{\text{eff}}$ , упругих констант пьезоэлектрика  ${}^p s_{11}$  и магнитостриктора  ${}^m s_{11}$ , объемной доли пьезоэлектрической компоненты в композите  ${}^p \nu$  согласно выражению  ${}^p \nu(1 - {}^p \nu)$ , угловой частоты переменного магнитного поля  $\omega$ , плотностей пьезоэлектрика  ${}^p \rho$  и магнитостриктора  ${}^m \rho$ , длины образца композита  $L$ , объема магнитострикционной компоненты композита  ${}^m V$  и диэлектрической проницаемости пьезоэлектрика  ${}^p \epsilon_{33}$ .

С увеличением толщины магнитострикционного слоя параметры  $d_{31}$ ,  $q_{11}$ ,  $\mu_{\text{eff}}$ ,  ${}^p s_{11}$ ,  ${}^m s_{11}$ ,  $\omega$ ,  ${}^p \rho$ ,  ${}^m \rho$ ,  $L$ ,  ${}^m V$  и  ${}^p \epsilon_{33}$  практически не изменяются, а выражение  ${}^p \nu(1 - {}^p \nu)$  дает максимум, который и наблюдался на экспериментальной кривой  $\alpha_{31}$  как функция  $a$ .

В [30] в первом приближении было получено соотношение между толщинами магнитострикционного и пьезоэлектрического слоев, при котором двухслойный композит обладает максимальным коэффициентом  $\alpha_{31}$ :

$$b \cdot \sqrt{{}^p Y} = a \cdot \sqrt{{}^m Y}, \quad (2)$$

где  ${}^p Y$  и  ${}^m Y$  — модули Юнга пьезоэлектрика и магнитостриктора соответственно.

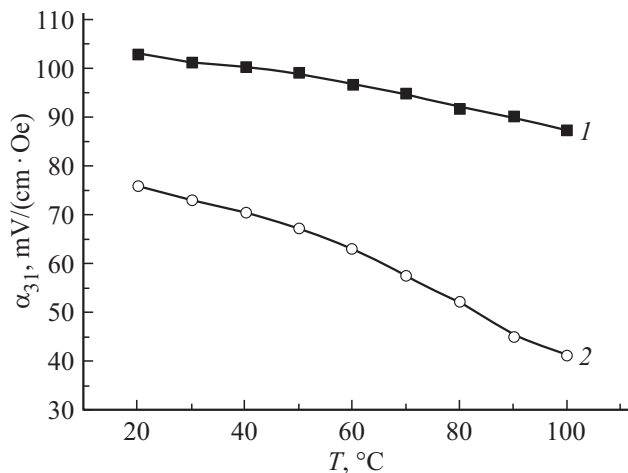
Подставив в (2) значения  ${}^p Y = 8 \cdot 10^{10}$  N/m<sup>2</sup>,  ${}^m Y = 8 \cdot 10^{10}$  N/m<sup>2</sup> и  $b = 6 \cdot 10^{-4}$  m для образцов композитов  $a$ MZF– $b$ PZT и  $a$ MZF–Ероху– $b$ PZT, имеем  $a = 6 \cdot 10^{-4}$  m, что согласуется с экспериментальными результатами.

4. Коэффициент  $\alpha_{31}$  тем меньше, чем больше температура, которая изменялась по величине от 293 до 373 К (рис. 4).

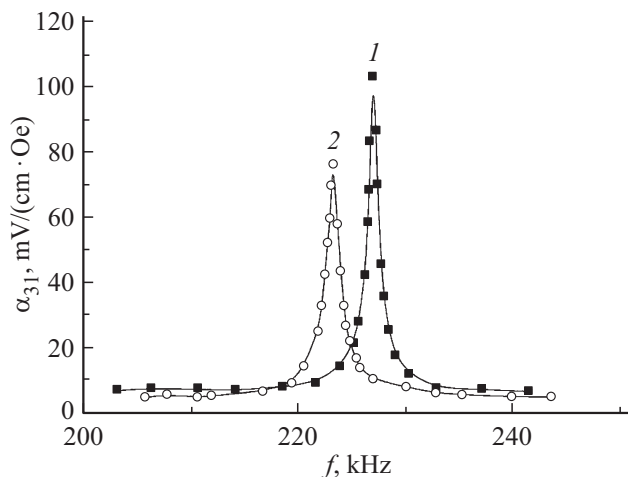
Температурные зависимости амплитуды МЭ-сигнала могут быть обусловлены изменением таких параметров слоев композитов, как  $d_{31}$ ,  $q_{11}$ ,  $\mu_{\text{eff}}$ ,  ${}^p s_{11}$ ,  ${}^m s_{11}$ ,  $\omega$ ,  ${}^p \rho$ ,  ${}^m \rho$ ,  $L$ ,  ${}^m V$  и  ${}^p \epsilon_{33}$ .

Падение  $\alpha_{31}$  с увеличением температуры в основном вызвано уменьшением  $\lambda_{11}$  [31,32] и, как следствие,  $q_{11}$ , поскольку остальные параметры либо увеличивают, либо не изменяют МЭ-коэффициент в зависимости от  $T$ . К большему  $\alpha_{31}$  композитов 0.6MZF–Ероху–0.6PZT в противоположность  $\alpha_{31}$  композитов 0.6MZF–0.6PZT приводит, по-видимому, ослабление механической связи между слоями из-за размягчения оксидного компаунда при нагревании образца.

5. В окрестностях резонансных частот образца коэффициент  $\alpha_{31}$  проходит через максимум. Максимумы



**Рис. 4.** Зависимости  $\alpha_{31}$  от  $T$  при постоянном магнитном поле напряженностью 220 Ое для образцов 0.6MZF–0.6PZT (1) и 0.6MZF–Ероху–0.6PZT (2) при возбуждении вдоль их длины 1-й гармонике продольных колебаний с резонансной частотой.



**Рис. 5.** Зависимости  $\alpha_{31}$  от  $f$  при комнатной температуре и постоянном магнитном поле напряженностью 220 Ое для образцов 0.6MZF–0.6PZT (1) и 0.6MZF–Ероху–0.6PZT (2).

$\alpha_{31}$ , например, в окрестностях 227 и 223 kHz соответственно для 0.6MZF–0.6PZT и 0.6MZF–Ероху–0.6PZT (рис. 5), являются следствиями сильного увеличения степени деформации при электромеханическом резонансе образцов.

Смещение пика 2 вниз по шкале частот относительно пика 1 связывается с большей массой образца 0.6MZF–Ероху–0.6PZT из-за содержания в нем слоя Ероху, который отсутствует в образце 0.6MZF–0.6PZT.

Сопоставление зависимостей, представленных на рис. 1–5, позволяет заключить, что композиты  $a$ MZF– $b$ PZT, в которых имеет место взаимное легирование фаз, по сравнению с композитами с клеевой прослойкой  $a$ MZF–Ероху– $b$ PZT более привлекательны для практических применений, так как обладают гораздо

большой силой МЭ-связи, а сам подход к их получению является перспективным в современных условиях. Большая сила МЭ-связи в спеченных композитах обусловлена прямой (а не через клеевую прослойку как в  $a$ MZF–Ероху– $b$ PZT) передачей магнитоэлектрической деформации от магнитоэлектрического к пьезоэлектрическому слою, которая складывается со встроенной деформацией, возникшей между контактирующими компонентами вследствие различия коэффициентов теплового расширения MZF и PZT ( $10 \cdot 10^{-6}$  для MZF против  $2 \cdot 10^{-6}$  для PZT). Наибольший по величине МЭ-эффект ( $\alpha_{31} = 103 \text{ mV}/(\text{cm} \cdot \text{Oe})$ ) более чем в 3 раза превышает  $\alpha_{31}$  для смесевых композитов  $(x)$ MZF– $(1-x)$ PZT [33], приготовленных по керамической технологии, и наблюдается в композите 0.6MZF–0.6PZT при угле  $90^\circ$  между направлениями поляризации в пьезоэлектрическом слое и намагниченности в магнитоэлектрическом слое, переменном магнитном поле напряженностью 5 Ое, постоянном магнитном поле напряженностью 220 Ое, резонансной частоте 227 kHz и температуре 293 К.

Полученное максимальное значение МЭ-коэффициента  $\alpha_{31} = 76 \text{ mV}/(\text{cm} \cdot \text{Oe})$  для  $a$ MZF–Ероху– $b$ PZT значительно больше  $5.4 \text{ mV}/(\text{cm} \cdot \text{Oe})$  для MZF–Ероху–PMN-PT [34] и  $3.3 \text{ mV}/(\text{cm} \cdot \text{Oe})$  для  $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ –Ероху–PZT [35], но существенно меньше значений эффективности прямого МЭ-преобразования в Ni–Ероху–PZT-структуре  $\sim 1 \text{ V}/(\text{cm} \cdot \text{Oe})$  [2] и FeGa–Ероху–PZT-структуре  $8.7 \text{ V}/(\text{cm} \cdot \text{Oe})$  [5].

## 4. Заключение

Проведен сравнительный анализ зависимостей  $\alpha$  от  $\delta$ ,  $H$ ,  $a$ ,  $T$  и  $f$  для образцов двухслойных композитов, полученных совместным спеканием слоев порошков MZF и PZT ( $a$ MZF– $b$ PZT) и склеиванием эпоксидным компаундом пластин, предварительно спеченных из порошковых материалов MZF и PZT ( $a$ MZF–Ероху– $b$ PZT). Как следует из сравнительного анализа, наибольшими коэффициентами  $\alpha$  обладают композиты  $a$ MZF– $b$ PZT, характеризующиеся взаимным легированием фаз, что объясняется непосредственной передачей магнитоэлектрической деформации между слоями, к которой добавляется встроенная деформация, связанная с различием коэффициентов теплового расширения MZF и PZT. Обнаруженные в работе зависимости качественно описываются в рамках модели эффективных параметров гетерогенной среды.

## Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 17-72-20105.

## Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Y. Zhou, D. Maurya, Y. Yan, G. Srinivasan, E. Quandt, S. Priya. Energy Harvesting Systems **3**, 1 (2015).
- [2] Д.В. Чашин, К.Е. Каменцев, Ю.К. Фетисов. Радиотехника и электроника **53**, 1521 (2008).
- [3] Д.А. Бурдин, Ю.К. Фетисов, Д.В. Чашин, Н.А. Экономов. Письма в ЖТФ **38**, 41 (2012).
- [4] G. Srinivasan, C.P. De Vreugd, V.M. Laletin, N. Paddubnaya, M.I. Bichurin, V.M. Petrov, D.A. Fillipov. Phys. Rev. B **71**, 184423 (2005).
- [5] А.А. Буш, К.Е. Каменцев, В.Ф. Мещеряков, Ю.К. Фетисов, Д.В. Чашин, Л.Ю. Фетисов. ЖТФ **79**, 71 (2009).
- [6] M.I. Bichurin, D.A. Filippov, V.M. Petrov, V.M. Laletsin, N. Paddubnaya, G. Srinivasan. Phys. Rev. B **68**, 132408 (2003).
- [7] Д.А. Филиппов, М.И. Бичурин, В.М. Петров, В.М. Лалетин, G. Srinivasan. ФТТ **46**, 1621 (2004).
- [8] J. Ryu, S. Priya, A.V. Carazo, K. Uchino, H.-E. Kim. J. Am. Ceram. Soc. **84**, 2905 (2001).
- [9] P. Record, C. Popov, J. Fletcher, E. Abraham, Z. Huang, H. Chang, R.W. Whatmore. Sensors Actuators B **126**, 344 (2007).
- [10] D.V. Saveliev, Y.K. Fetisov, D.V. Chashin, L.Y. Fetisov, D.A. Burdin, N.A. Ekonomov. JMMM **466**, 219 (2018).
- [11] Л.Ю. Фетисов, Ю.К. Фетисов, Н.С. Перов, Д.В. Чашин. ЖТФ **81**, 56 (2011).
- [12] S.D. Patil, K.Y. Rajpure, A.M. Shaikh. J. Mater. Sci. Chem. Eng. **4**, 1 (2016).
- [13] S.D. Patil, S.S. Patil, V.G. Deonikar, K.Y. Rajpure, A.M. Shaikh. Functional Mater. Lett. **10**, 1650076 (2017).
- [14] В.М. Лалетин, Д.А. Филиппов, Н.Н. Поддубная, И.Н. Маничева, G. Srinivasan. Письма в ЖТФ **45**, 16 (2019).
- [15] G. Sreenivasulu, L.Y. Fetisov, Y.K. Fetisov, G. Srinivasan. Appl. Phys. Lett. **100**, 052901 (2012).
- [16] A.A. Timopheev, J.V. Vidal, A.L. Kholkin, N.A. Sobolev. J. Appl. Phys. **114**, 044102 (2013).
- [17] P. Martins, S. Lanceros-Méndez. Adv. Funct. Mater. **23**, 3371 (2013).
- [18] J. Kuwata, K. Uchino, S. Nomura. Jpn. J. Appl. Phys. **21**, 1298 (1982).
- [19] C.G. Zhong, Q. Jiang. J. Phys. D **41**, 115002 (2008).
- [20] S.K. Upadhyay, V.R. Reddy, A. Gupta, V. Sathe, R.J. Choudhary, V. Ganesan, D.M. Phase. Mater. Res. Express **1**, 026101 (2014).
- [21] J.X. Zhang, J.Y. Dai, W. Lu, H.L.W. Chan, B. Wu, D.X. Li. J. Phys. D **41**, 235405 (2008).
- [22] J.-g. Wan, Y. Weng, Y. Wu, Z. Li, J.-m. Liu, G. Wang. Nanotechnology **18**, 465708 (2007).
- [23] D.A. Pan, Y. Bai, W.Y. Chu, L.J. Qiao. J. Phys.: Condens. Matter **20**, 025203 (2008).
- [24] D.A. Pan, Y. Bai, W.Y. Chu, L.J. Qiao. J. Phys. D **41**, 022002 (2008).
- [25] С.А. Гриднев, Ю.Е. Калинин, А.В. Калгин, Е.С. Григорьев. ФТТ **57**, 1349 (2015).
- [26] J. Zhai, N. Cai, Z. Shi, Y. Lin, C.-W. Nan. J. Appl. Phys. **95**, 5685 (2004).
- [27] J.-p. Zhou, H.-c. He, Z. Shi, G. Liu, C.-W. Nan. J. Appl. Phys. **100**, 094106 (2006).
- [28] S.A. Gridnev, A.V. Kalgin. Phys. Status Solidi B **247**, 1769 (2010).
- [29] M.I. Bichurin, V.M. Petrov, R.V. Petrov. JMMM **324**, 3548 (2012).
- [30] Д.А. Филиппов, В.М. Лалетин, Т.А. Galichyan. ФТТ **55**, 1728 (2013).
- [31] A. Bińkowski, R. Szewczyk. Materials **11**, 1894 (2018).
- [32] М.Л. Кахняж, Я.Л. Салах, Р.Ю. Шевчик, А.В. Беньковски, И.В. Коробийчук. Европ. журн. передовых технологий **6**, 17 (2015).
- [33] С.А. Гриднев, Ю.Е. Калинин, А.В. Калгин, Е.С. Григорьев. Вестн. Воронежского гос. техн. ун-та **8**, 56 (2012).
- [34] S.A. Gridnev, M.V. Khakhlenkov, L.Y. Fetisov. Ferroelectrics **561**, 90 (2020).
- [35] С.А. Гриднев, А.Г. Горшков, Е.С. Григорьев, Ю.Е. Калинин. Изв. РАН. Сер. физ. **74**, 1328 (2010).

Редактор Т.Н. Василевская