

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 53.098:537.8(048)

DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).462-469

ГРНТИ 29.03.35+29.19.45

Специальность ВАК 1.3.8; 1.3.4

Научная статья

МЕТОДЫ УВЕЛИЧЕНИЯ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В КОМПОЗИТНЫХ СТРУКТУРАХ: ОБЗОР

Ивашева Е. Е., Леонтьев В. С., Коваленко Д. В., Бичурин М. И.

*Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого
(Великий Новгород, Россия)*

Аннотация В статье приведен обзор различных методов, с помощью которых можно увеличить магнитоэлектрический (МЭ) эффект в композитных структурах на основе магнестрикционных и пьезоэлектрических материалов. Показано, что применение клеевой технологии, использование градиентной структуры, а также термическая и термомагнитная обработки магнестрикционного аморфного сплава МЭ структуры позволяют добиться значительного увеличения МЭ эффекта. На сегодняшний день были предприняты большие усилия для оптимизации технологии создания многослойных МЭ материалов. Применение различных технологий при изготовлении МЭ композитов позволяет, например, повысить чувствительность датчиков магнитного поля для биомедицинских приложений. Также увеличение МЭ эффекта открывает большие перспективы для проведения дальнейших разработок устройств на его основе.

Ключевые слова: магнитоэлектрический эффект, термомагнитная обработка, термическая обработка, градиентная магнитоэлектрическая структура, клеевая технология, аморфный сплав, магнитоэлектрические датчики

Для цитирования: Ивашева Е. Е., Леонтьев В. С., Коваленко Д. В., Бичурин М. И. Методы увеличения магнитоэлектрического эффекта в композитных структурах: обзор // Вестник НовГУ. 2023. 3(132). 462-469. DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).462-469

Research Article

METHODS FOR INCREASING THE MAGNETOELECTRIC EFFECT IN COMPOSITE STRUCTURES: A REVIEW

Ivasheva E. E., Leontiev V. S., Kovalenko D. V., Bichurin M. I.

Yaroslav-the-Wise Novgorod State University (Veliky Novgorod, Russia)

Abstract The article provides a review of various methods that can be used to increase the magnetoelectric (ME) effect in composite structures based on magnetostrictive and piezoelectric materials. It is shown that the use of adhesive technology and gradient structure, as well as thermal and thermomagnetic treatment of a magnetostrictive amorphous alloy of an ME structure make it possible to achieve a significant increase in the ME effect. To date, great efforts have been made to optimize the strain amplitude in the piezoelectric and magnetostrictive phases of multilayer ME materials. The use of various technologies in the manufacture of ME composites makes it possible, for example, to increase the sensitivity of magnetic field sensors for biomedical applications. Also, an increase in the ME effect opens up great prospects for further research.

Keywords: magnetoelectric effect, thermomagnetic treatment, heat treatment, gradient magnetoelectric structure, adhesive technology, amorphous alloy, magnetoelectric sensors

For citation: Ivasheva E. E., Leontiev V. S., Kovalenko D. V., Bichurin M. I. Methods for increasing the magnetoelectric effect in composite structures: a review // Vestnik NovSU. 2023. 3(132). 462-469. DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).462-469

Введение

В последнее время проводится много исследовательских работ, связанных с разработкой различных устройств, основанных на магнитоэлектрическом (МЭ) эффекте [1-3]. Данный эффект является комбинированным физическим эффектом, который представляет собой изменение поляризации, индуцированной за счет внешнего магнитного поля (прямой МЭ эффект) или появление намагниченности, индуцированной за счет внешнего электрического поля (обратный МЭ эффект).

МЭ структуры могут быть реализованы на основе однофазных и многофазных композитных материалов. Ранее уже было показано, что использование многофазных композитных структур, которые состоят из магнитострикционных и пьезоэлектрических материалов, обладают гораздо большей МЭ связью по сравнению с однофазными структурами [4]. Чувствительным элементом в датчиках магнитных и электрических полей, работающих на основе МЭ эффекта, зачастую являются именно магнитострикционно-пьезоэлектрические структуры, где в качестве магнитострикционного материала наиболее широко применяют аморфный сплав Метглас, Никель, Пермендюр, Терфенол и др., а в качестве пьезоэлектрического материала – цирконат-титанат свинца (ЦТС), PMN-PT, пьезофибер и др. Особый интерес к МЭ датчикам вызван тем, что они обладают большим количеством преимуществ, например, в плане чувствительности, энергопотребления, стоимости и т. д.

Перспективными задачами на данный момент являются увеличение чувствительности различных МЭ датчиков и миниатюризация МЭ устройств, которые можно решить с помощью различных методов и технологий при разработке чувствительного элемента.

Технологии создания МЭ структур

МЭ композиты могут иметь различную структуру. Наиболее распространенными являются структуры следующих типов: 1) композиты из гранул одной фазы в матрице другой (связности 0-3 и 3-0); 2) структуры, которые состоят из столбиков одной фазы, включенных в матрицу другой фазы (связности 1-3 и 3-1); 3) многослойные структуры, состоящие из нескольких фаз (связность 2-2).

В большинстве мультиферроидных кристаллах МЭ эффект проявляется незначительно и имеет крайне малые значения МЭ коэффициента, и при этом наблюдается он, как правило, в больших магнитных полях или при низких температурах. Для оптимального получения МЭ эффекта большой величины чаще всего создаются композитные мультиферроики, в которых происходит соединение

пьезоэлектрической и магнитострикционной фаз, на основе нижеприведённых технологий.

Клеевая технология

Чтобы добиться высокой степени связи МЭ композита, в качестве магнитострикционной фазы часто используют аморфный сплав Метглас. Эффект магнитострикции в Метгласе приводит к преобразованию магнитного поля в механическую деформацию, которая далее преобразуется в электрический заряд с помощью пьезоэлектрической фазы. Для увеличения МЭ эффекта в структурах с использованием Метгласа, целесообразно увеличивать количество его слоев. Толщина магнитострикционной фазы в данном случае влияет на упругую жесткость, которая увеличивает индуцированную деформацию в пьезоэлектрическом материале и таким образом позволяет повысить МЭ эффект. Также МЭ эффект в магнитострикционно-пьезоэлектрических структурах, где используется клей, зависит и от толщины клеевой прослойки: с увеличением ее толщины наблюдается уменьшение МЭ эффекта.

В работе Wu и др. [5] представлен датчик визуализации электрического тока на основе магнитоэлектрочромного эффекта. В датчике используется композит из микроволокна на основе ЦТС (М-2814-P2, Smart Materials) (пьезоэлектрическая фаза) и аморфного сплава Метгласа (Vacuumschmelze GmbH & Co. KG, Germany) (магнитострикционная фаза) в сочетании с электрохромным устройством на основе берлинской лазури. Двадцать нарезанных слоев Метгласа склеивались с помощью эпоксидного клея и потом подвергались сушке в течение 24 часов при комнатной температуре. Затем полученная 20-слойная структура из Метгласа приклеивалась к пьезоэлектрической фазе также с помощью эпоксидного клея. Таким образом, за счет склеивания большого количества слоев Метгласа и подбора его оптимальной длины, авторы смогли добиться огромного значения МЭ коэффициента, который составил 610 В/(см·Э).

Магнитоградиентная структура

Применение внешних постоянных магнитов, которые в настоящее время используют для достижения МЭ эффекта, приводят к проблемам, связанным с миниатюризацией, электромагнитными помехами и шумом. Использование магнитоградиентной МЭ структуры, в которой проявляется внутреннее магнитное поле, позволяет решить вышеуказанные проблемы и открывает широкие возможности для дальнейшего изучения и применения таких структур в различных устройствах [6].

В статье [7] Fu и др. приведено исследование низкочастотной МЭ антенны без применения внешнего магнитного поля. В качестве МЭ элемента рассматривается

магнитоградиентный МЭ композит, имеющий следующую структуру: отожженный Метглас / Метглас / ЦТС / Метглас / отожженный Метглас.

На рисунке 1 представлены графики (а) зависимости МЭ коэффициента от поля смещения при частоте 1 кГц и (б) зависимости МЭ коэффициента МЭ структур с различными отожженными слоями Метгласа от частоты, при этом количество отожженных слоев Метгласа на графиках соответствует их количеству, приклеенному к одной стороне пьезоэлектрического материала.

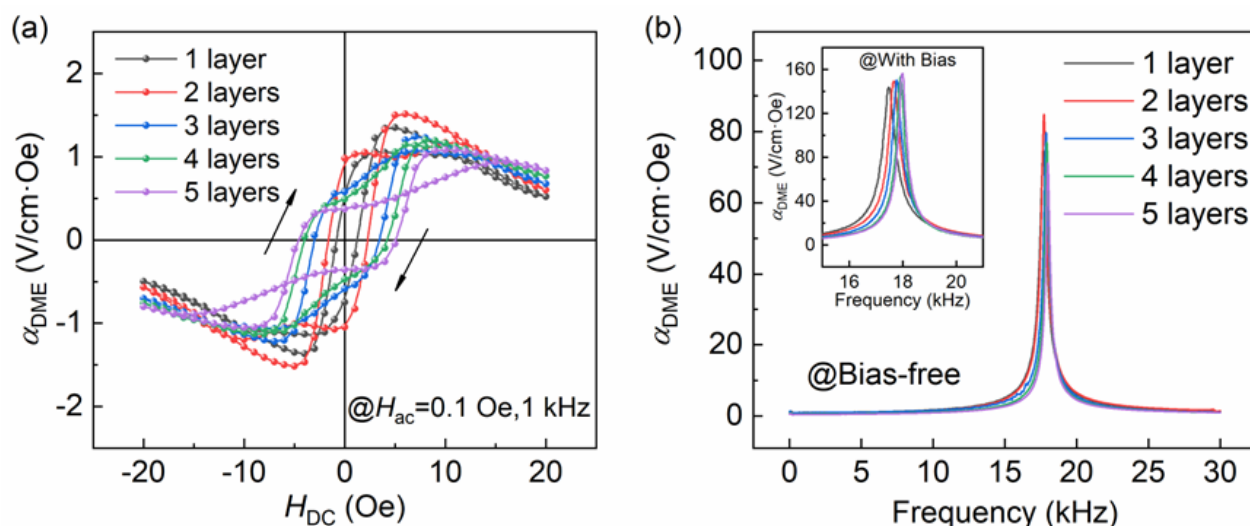


Рисунок 1. (а) зависимость МЭ коэффициента от постоянного магнитного поля при частоте 1 кГц и (б) зависимость МЭ коэффициента МЭ структур с различными отожженными слоями Метгласа от частоты

При температуре отжига 450 °С в магнитоградиентной структуре было получено значение МЭ коэффициента 107 В/(см·Э) без использования постоянного магнитного поля. Благодаря эффекту взаимодействия между многослойными неотожженными/отожженными пластинами Метгласа магнитоградиентный МЭ композит позволяет достичь большого прямого МЭ эффекта при резонансе без использования внешнего подмагничивающего поля.

Термическая обработка

Метглас является сплавом, обладающим аморфной структурой. Подвергая его термической обработке, можно изменять эту структуру за счет протекающего при этом процесса нанокристаллизации.

В работе [8] Deng и др. рассмотрели улучшение характеристик МЭ датчиков за счет оптимизации МЭ композитов с помощью термообработки. Авторы описывают порядок проведения эксперимента, в ходе которого были получены МЭ структуры Метглас / PMN-PT / Метглас, при этом между пьезоэлектрическим и магнитострикционным материалом с каждой стороны была расположена полиимидная пленка Kapton для предотвращения короткого замыкания между

пластинами Метгласа из-за его проводимости. С каждой стороны пластины PMN-PT было приклеено с помощью эпоксидного клея по четыре слоя Метгласа. Термическая обработка пластин Метгласа перед их склеиванием с пьезоэлектриком производилась таким образом, что четыре склеенных между собой пластины Метгласа нагревались при температуре 350 °C в течение 40 минут на воздухе.

На рисунке 2 представлена зависимость МЭ коэффициента α_{ME} МЭ композитов с использованием Метгласа, прошедшего и не прошедшего термическую обработку.

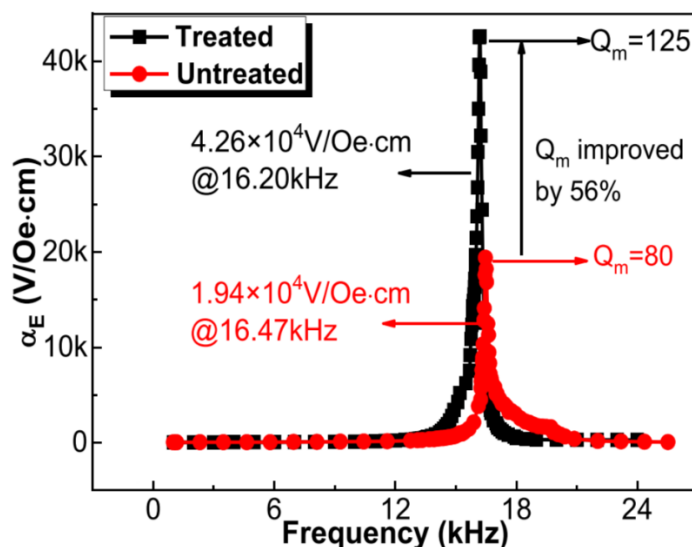


Рисунок 2. Зависимость МЭ коэффициента α_{ME} МЭ структур с отожженным и неотожженным Метгласом от частоты

Приведенные результаты эксперимента показывают, что наблюдается значительное увеличение МЭ коэффициента после термообработки аморфного сплава. МЭ коэффициент α_{ME} без применения термообработки составил $1,94 \cdot 10^4$ В/(см·Э), а с ее применением достигает значения, равного $4,26 \cdot 10^4$ В/(см·Э).

Термомагнитная обработка

Оптимизировать магнитострикционную компоненту, в роли которой выступает аморфный сплав, возможно не только с помощью термообработки, но также за счет одновременного воздействия высокой температуры и внешнего постоянного магнитного поля.

Freeman и др. в своей работе [9] представляют исследование по оптимизации МЭ структур с использованием Метгласа и ЦТС для применения в датчиках магнитного поля. Для того, чтобы добиться выравнивания доменов в аморфном сплаве, образцы Метгласа подвергали отжигу различной длительности при атмосферном давлении при температурах 350 и 400 °C в магнитном поле 1600 Э и при температуре 400 °C в магнитном поле 1600 Э в вакууме.

Как показано на рисунке 3, увеличение времени отжига Метгласа привело к уменьшению МЭ коэффициента по напряжению.

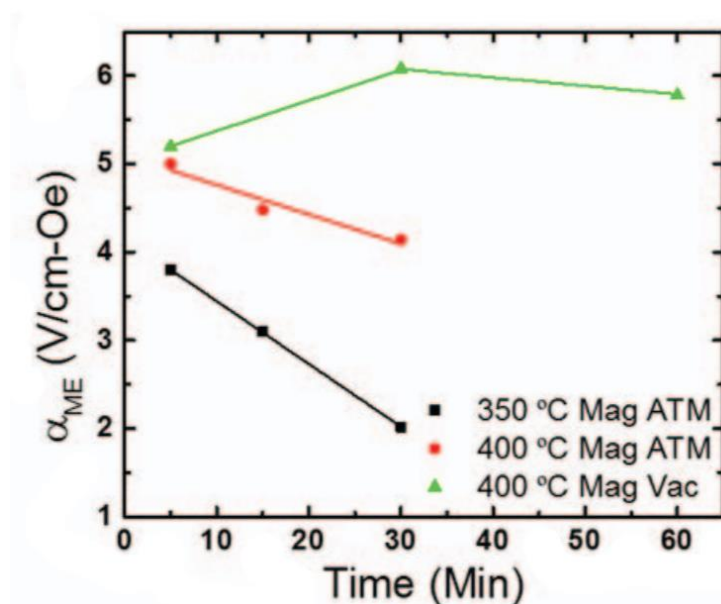


Рисунок 3. Зависимость МЭ коэффициента по напряжению от длительности отжига Метгласа при атмосферном давлении и в вакууме

Однако при отжиге в течение 30 и 60 минут в вакууме было измерено значение МЭ коэффициента 6,08 и 5,78 В/см·Э и, таким образом, наблюдается увеличение примерно на 20 % по сравнению с 5-минутным отжигом при 400 °C. Авторы предполагают, что это увеличение связано с выравниванием магнитных доменов, которое достигается за счет более длительного времени воздействия магнитной поляризации и уменьшения окисления в вакууме.

Заключение

В результате рассмотренные работы показывают, что существуют различные способы увеличения МЭ эффекта в магнестрикционно-пьезоэлектрических структурах. Увеличение количества слоев Метгласа позволяет добиться гигантских значений МЭ коэффициента, но из-за клеевого соединения пластин аморфного сплава следует учитывать ухудшение МЭ связи. Магнитоградиентная структура позволяет избавиться от применения постоянных магнитных полей в устройствах на основе МЭ эффекта, что решает многие проблемы, связанные с воздействием поля смещения; но при этом МЭ эффект проявляется слабее. Подвергая Метглас воздействию термической обработке, наблюдается увеличение МЭ коэффициента в 3 раза, по сравнению с МЭ структурой, в которой Метглас не обрабатывался. Одновременное длительное воздействие температуры и постоянного магнитного поля показывает увеличение МЭ эффекта примерно на 20% по сравнению с отжигом в магнитном поле в течение короткого промежутка времени (5 минут). При

термической и термомагнитной обработке Метгласа необходимо учитывать длительность, оптимальную температуру воздействия, а также величину магнитного поля.

Показано, что применение различных методов и технологий при создании МЭ структур, позволяет добиться значительного увеличения МЭ эффекта, улучшить качество МЭ связи, а также избавиться от использования внешнего подмагничивающего поля. Все это открывает большие перспективы для дальнейших исследований и разработок самых разнообразных устройств на основе МЭ эффекта.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 22-25-20244.

Список литературы

1. Wang Y., Li J., Viehland D. Magnetoelectrics for magnetic sensor applications: status, challenges and perspectives // *Materials Today*. 2014. 17(6). 269-275. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.05.004
2. Giang D. T. H., Tam H. A., Khanh V. T. N., Vinh N. T., Tuan P. A., Tuan N. V., Ngoc N. T., Duc N. H. Magnetoelectric Vortex Magnetic Field Sensors Based on the Metglas/PZT Laminates // *Sensors*. 2020. 20(10). 2810. DOI: 10.3390/s20102810
3. Liang X., Chen H., Sun N. Magnetoelectric materials and devices // *APL Materials*. 2021. 9(4). 041114. DOI: 10.1063/5.0044532
4. Zhai J., Xing Z., Dong S., Li J., Viehland D. Magnetoelectric Laminate Composites: An Overview // *Journal of the American Ceramic Society*. 2008. 91. 351-358. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02259.x
5. Wu H., Fu S., Wang S., Pan H., Zha B., Gao A., Li L., Liu Z., Liu L., Jiao J., Bichurin M., Sokolov O., Wang Y. Electrical current visualization sensor based on the magneto-electrochromic effect // *Nano Energy*. 2022. 98. 107226. DOI: 10.1016/j.nanoen.2022.107226
6. Бичурин М. И., Петров В. М., Семенов Г. А. Магнитоэлектрический материал для компонентов радиоэлектронных приборов / Патент № 2363074, Российская Федерация. 2009. 6 с.
7. Fu S., Cheng J., Jiang T., Wu H., Fang Z., Jiao J., Sokolov O., Ivanov S., Bichurin M., Wang Y. Bias-free Very Low Frequency Magnetoelectric Antenna // *Applied Physics Letters*. 2023. 122(26). DOI: 10.1063/5.0158020
8. Deng T., Chen Z., Di W., Chen R., Wang Y., Lu L., Luo H., Han T., Jiao J., Fang B. Significant improving magnetoelectric sensors performance based on optimized magnetoelectric composites via heat treatment // *Smart Materials and Structures*. 2021. 30(8). 085005. DOI: 10.1088/1361-665X/ac0858
9. Freeman E., Harper J., Goel N., Schiff S. J., Tadigadapa S. Optimization of Metglas 2605SA1 and PZT-5A Magnetoelectric Laminates for Magnetic Sensing Applications // *Proceedings of IEEE Sensors*. IEEE International Conference on Sensors, 2016. DOI: 10.1109/ICSENS.2016.7808845

References

1. Wang Y., Li J., Viehland D. Magnetoelectrics for magnetic sensor applications: status, challenges and perspectives // *Materials Today*. 2014. 17(6). 269-275. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.05.004

2. Giang D. T. H., Tam H. A., Khanh V. T. N., Vinh N. T., Tuan P. A., Tuan N. V., Ngoc N. T., Duc N. H. Magnetolectric Vortex Magnetic Field Sensors Based on the Metglas/PZT Laminates // *Sensors*. 2020. 20(10). 2810. DOI: 10.3390/s20102810
3. Liang X., Chen H., Sun N. Magnetolectric materials and devices // *APL Materials*. 2021. 9(4). 041114. DOI: 10.1063/5.0044532
4. Zhai J., Xing Z., Dong S., Li J., Viehland D. Magnetolectric Laminate Composites: An Overview // *Journal of the American Ceramic Society*. 2008. 91. 351-358. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02259.x
5. Wu H., Fu S., Wang S., Pan H., Zha B., Gao A., Li L., Liu Z., Liu L., Jiao J., Bichurin M., Sokolov O., Wang Y. Electrical current visualization sensor based on the magneto-electrochromic effect // *Nano Energy*. 2022. 98. 107226. DOI: 10.1016/j.nanoen.2022.107226
6. Bichurin M. I., Petrov V. M., Semenov G. A. Magnitoelektricheskiy material dlya komponentov radioelektronnykh priborov [Magnetolectric material for components of radio electronic devices] // Patent RF, no. 2363074. 2009.
7. Fu S., Cheng J., Jiang T., Wu H., Fang Z., Jiao J., Sokolov O., Ivanov S., Bichurin M., Wang Y. Bias-free Very Low Frequency Magnetolectric Antenna // *Applied Physics Letters*. 2023. 122(26). DOI: 10.1063/5.0158020
8. Deng T., Chen Z., Di W., Chen R., Wang Y., Lu L., Luo H., Han T., Jiao J., Fang B. Significant improving magnetolectric sensors performance based on optimized magnetolectric composites via heat treatment // *Smart Materials and Structures*. 2021. 30(8). 085005. DOI: 10.1088/1361-665X/ac0858
9. Freeman E., Harper J., Goel N., Schiff S. J., Tadigadapa S. Optimization of Metglas 2605SA1 and PZT-5A Magnetolectric Laminates for Magnetic Sensing Applications // *Proceedings of IEEE Sensors. IEEE International Conference on Sensors*, 2016. DOI: 10.1109/ICSENS.2016.7808845

Информация об авторах

Ивашева Елена Евгеньевна – лаборант, Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого (Великий Новгород, Россия), ORCID: 0009-0009-4492-4137, s246709@std.novsu.ru

Леонтьев Виктор Сергеевич – заведующий лабораторией, Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого (Великий Новгород, Россия), ORCID: 0000-0003-1313-1715, Viktor.Leontev@novsu.ru

Коваленко Денис Владимирович – кандидат физико-математических наук, доцент, Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого (Великий Новгород, Россия), ORCID: 0000-0002-2207-5287, denis.kovalenko@novsu.ru

Бичурин Мирза Имамович – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой, Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого (Великий Новгород, Россия), ORCID: 0000-0003-0650-4712, Mirza.Bichurin@novsu.ru