

# EFEKT MAGNETOELEKTRYCZNY

Jarosław Pszczoła

## Spis treści:

Efekt magnetoelektryczny

Metody pomiaru efektu magnetoelektrycznego

Technologia otrzymywania kompozytów

Przykładowe wyniki pomiaru

Zastosowania magnetoelektryków

# EFEKT MAGNETOELEKTRYCZNY

## Cel prowadzonych badań:

- synteza związków międzymetalicznych silnie magnetostrykcyjnych pochodnych serii  $Tb_xDy_{1-x}Fe_2$ ,
- pomiar magnetostrykcji,
- synteza kompozytów multiferroicznych typu: związek międzymetaliczny/PVDF (polifluorek winylidenu),
- pomiar efektu magnetoelektrycznego

Projekt rozwojowy R 15 0005 04

# EFEKT MAGNETOELEKTRYCZNY: definicje

Materiał magnetoelektryczny zyskuje polaryzację elektryczną pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego (efekt magnetoelektryczny - ME)

i odwrotnie zyskuje namagnesowanie pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego (odwrotny efekt magnetoelektryczny - CME)

Dla ME istnieje zależność pomiędzy natężeniem  $\mathbf{H}$  pola magnetycznego a polaryzacją  $\mathbf{P}$  magnetoelektryka

$$\mathbf{P} = a\mathbf{H}$$

gdzie:  $a = \epsilon_0 \epsilon \alpha$ ;  $a, \alpha$  - w ogólności tensory drugiego rzędu.

W prostym przypadku częstym w eksperymencie

$$a = \partial P / \partial H \quad \text{natomiast} \quad \alpha = \partial E / \partial H,$$

gdzie  $E$  jest natężeniem pola elektrycznego i następnie

$$\alpha = (1/d) \partial V / \partial H \text{ [mV/cm}\cdot\text{Oe]}$$

a  $V$  jest napięciem na przeciwległych ściankach magnetoelektryka.

(G. Srinivasan, E.T. Rasmussen, R. Hayes, Phys. Rev. B67(2003)014418)

## EFEKT MAGNETOELEKTRYCZNY: multiferroizm

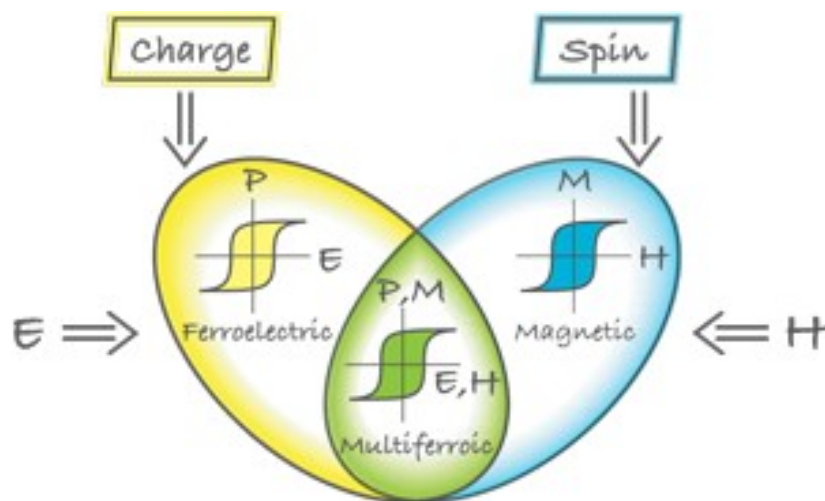
Poszukuje się materiałów, które by wykazywały tzw. multiferroizm powodowany oddziaływaniami międzyatomowymi lub wymuszony mieszanym składem substancji.

Ferroelektryki:  $\mathbf{P} = \mathbf{P}(\mathbf{E})$

Magnetyki (ferro-, Ferri-,):  $\mathbf{M} = \mathbf{M}(\mathbf{H})$

Multiferroiki:  $\mathbf{P} = \mathbf{P}(\mathbf{H}, \mathbf{E}), \quad \mathbf{M} = \mathbf{M}(\mathbf{E}, \mathbf{H})$

(H. Schmid, Ferroelectrics, 162(1994)317)



(D. Khomskii, Physics 2(2009)20)

# EFEKT MAGNETOELEKTRYCZNY

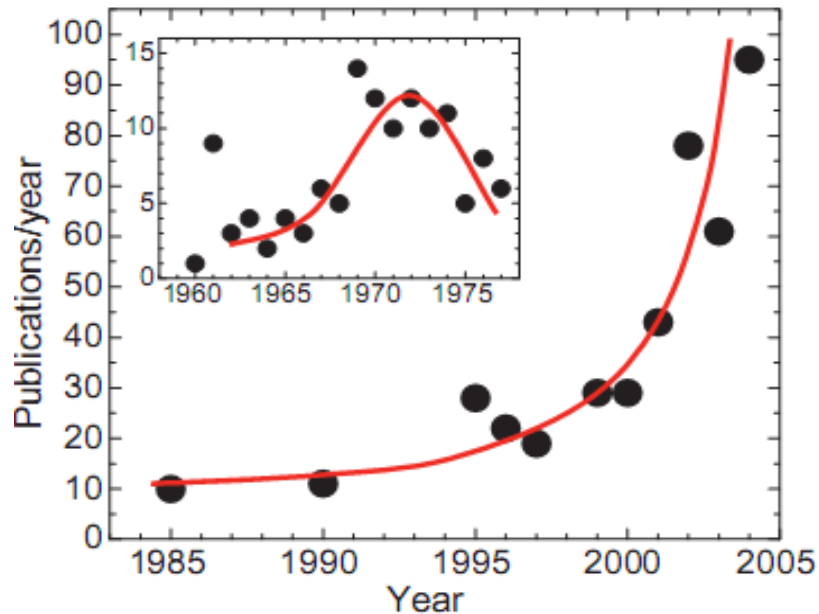
## Historia:

- 1894 rok – P. Curie przewidział istnienie efektu magnetoelektrycznego  
(P. Curie, J. Physique 3e series, 3(1894)393)
- 1958 rok – L.D. Landau, E. Lifshitz w podręczniku sugerują, że taki efekt może istnieć.  
(L.D. Landau, E. Lifshitz, Electrodynamics of Continuous Media, Fizmatgiz, Moscow, 1958)
- 1960 rok – I.E. Działożyński przewidział istnienie efektu magnetoelektrycznego w antyferromagnetycznym  $\text{Cr}_2\text{O}_3$   
(I.E. Dzialoshinskii, Sov. Phys. JETP, 11(1960)708)
- 1960 rok – D.N. Astrov publikuje pierwszy pomiar bardzo słabego efektu magnetoelektrycznego w  $\text{Cr}_2\text{O}_3$   
(D.N. Astrov, Sov. Phys. JETP 11(1960)708)
- 1961 rok – G.T. Rado, V.J. Folen mierzą tzw. odwrotny efekt magnetoelektryczny  
(G.T. Rado, V.J. Folen, Phys. Rev. Lett. 7(1961)310)

## Historia c.d.

W latach 1960 - 1973 narasta zainteresowanie efektem magnetoelektrycznym, ale stwierdza się występowanie tylko słabego efektu, bez perspektyw na zastosowania.

W latach późniejszych zainteresowanie słabnie.



Liczba publikacji/rok dot. Efektu magnetoelektrycznego.  
M. Fiebig, J.Phys.D:Appl.Phys. 38 (2005)R123–R152

Po roku 1990 narasta zainteresowanie efektem magnetoelektrycznym aż do dzisiaj.

# EFEKT MAGNETOELEKTRYCZNY: typy materiałów magnetoelektrycznych

Materiały magnetoelektryczne - krystalograficznie jednofazowe (małe  $\alpha$ )

- kompozyty dwu- lub więcej składnikowe (różne  $\alpha$ )
- kompozyty warstwowe (laminaty) (z reguły duże  $\alpha$ )
- cienkie warstwy (poszukiwania dużych  $\alpha$ )
- inne

Aktualnie wszystkie typy materiałów są intensywnie badane.

## EFEKT MAGNETOELEKTRYCZNY: parametr magnetoelektryczny ME (=α): przykłady dla różnych materiałów

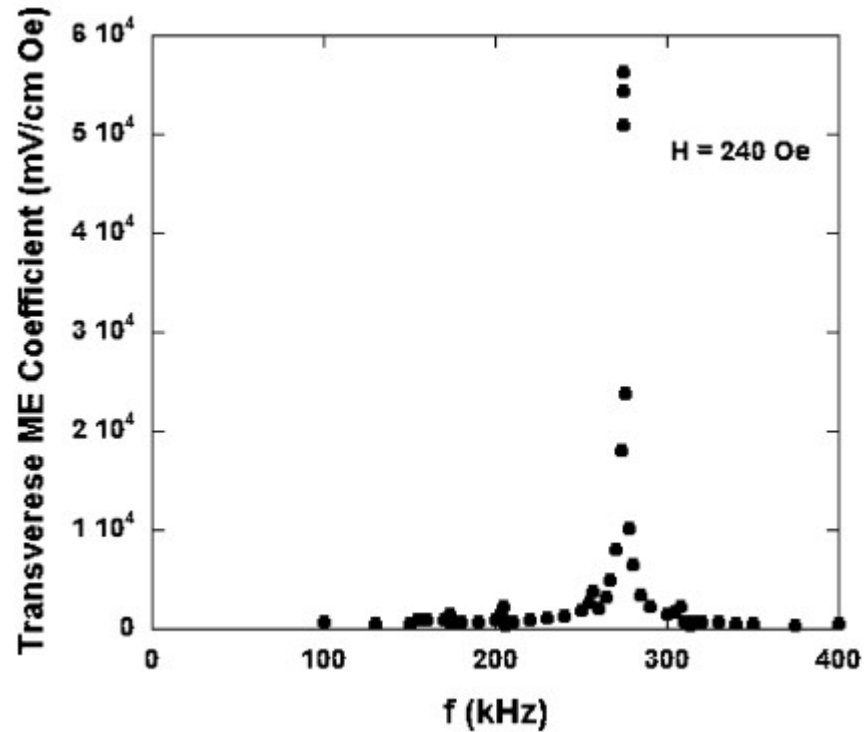
Composition	Synthesis technique	Experimental conditions	DC Bias/Frequency	dE/dH (mV/cm·Oe)
0.62 BaTiO <sub>3</sub> -0.38 CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (eutectic composition with 1.5 wt% excess TiO <sub>2</sub> )	Unidirectional solidification	Bridgman/1 atm O <sub>2</sub> /50 cm h <sup>-1</sup>	?	50 <sup>24</sup>
0.60 BaTiO <sub>3</sub> -0.40 Ni <sub>0.97</sub> Co <sub>0.03</sub> Mn <sub>0.1</sub> Fe <sub>1.90</sub> O <sub>4</sub>	Particulate	Sintered at 1,300 °C/24 h	500 Oe/1 kHz	80 <sup>25</sup>
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	Particulate	Sintered	?	0.12 <sup>14</sup>
0.3 CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -0.7 PbZr <sub>0.53</sub> Ti <sub>0.47</sub> O <sub>3</sub>	Particulate	Sintered at 950 °C/2 h	460 Oe/100 kHz	421 <sup>26</sup>
Ni <sub>0.8</sub> Zn <sub>0.2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -0.41 vol% PZT	Particulate	Hot Pressed at 1,000 °C/7 Mpa	250 Oe/100 Hz	45 <sup>27</sup> (transverse coefficient)
Ni <sub>0.8</sub> Zn <sub>0.2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -0.75 vol% PZT	Particulate	Hot Pressed at 1,000 °C/7 Mpa	>1,000 Oe/270 kHz ( <i>resonance effect</i> )	3,300 <sup>27</sup>
BaO-TiO <sub>2</sub> -CoO-FeO solution	Particulate	Sintered in range of 1,000-1,200 °C/3 h	30 Oe/1,070 Hz	5.58 <sup>28</sup>
Bi <sub>8</sub> Fe <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Single phase	Sintering	4,500 (f=?)	0.35 <sup>29</sup>
PZT-20 wt% NiCo <sub>0.02</sub> Cu <sub>0.02</sub> Mn <sub>0.1</sub> Fe <sub>1.8</sub> O <sub>4</sub>	Particulate	Sintered at 1,250 °C	1,250 Oe/1 kHz	115 <sup>30</sup>
0.75 BaTiO <sub>3</sub> -0.25 CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Particulate	Sintered at 1,200 °C/12 h	1,000 Oe/DC	~0.520 <sup>31</sup>
0.45 CuFe <sub>1.6</sub> Cr <sub>0.4</sub> O <sub>4</sub> -0.55 BaTiO <sub>3</sub>	Particulate	Sintered at 1,100 °C/24 h	1,570 Oe/DC	0.0956 <sup>32</sup>
Terfenol-D / Pb(Mg <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub> -PbTiO <sub>3</sub> / Terfenol-D	Laminate	Bonded using the silver epoxy/annealing at 80 °C	4,000 Oe/1 kHz	5,150 <sup>33</sup> (peak)
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -PZT	Multilayer	11 layers of 13 μm NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 1 and 10 layers of 26 μm PZT	1,050 Oe/350 kHz ( <i>resonance effect</i> )	1,200 <sup>34</sup>



## EFEKT MAGNETOELEKTRYCZNY: przykłady współczynników ME

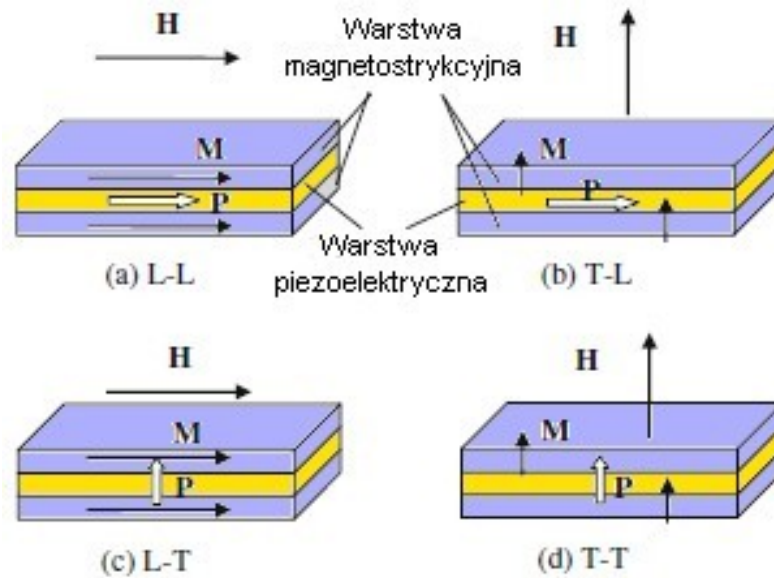
Typ magnetoelektryka	Materiały składowe	Stała magnetoelektryczna (mVcm <sup>-1</sup> Oe <sup>-1</sup> )
kompozyt	BaTiO <sub>3</sub> i CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	50
kompozyt	Terfenol-D and PZT w osnowie polimerowej	42
laminat kompozyt	Terfenol-D w osnowie polimerowej/PZT w osnowie polimerowej	3000
laminat	Terfenol-D/PZT	4800
laminat	La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub> /PZT	60
laminat	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /PZT	1400

## EFEKT MAGNETOELEKTRYCZNY: przykłady współczynników ME



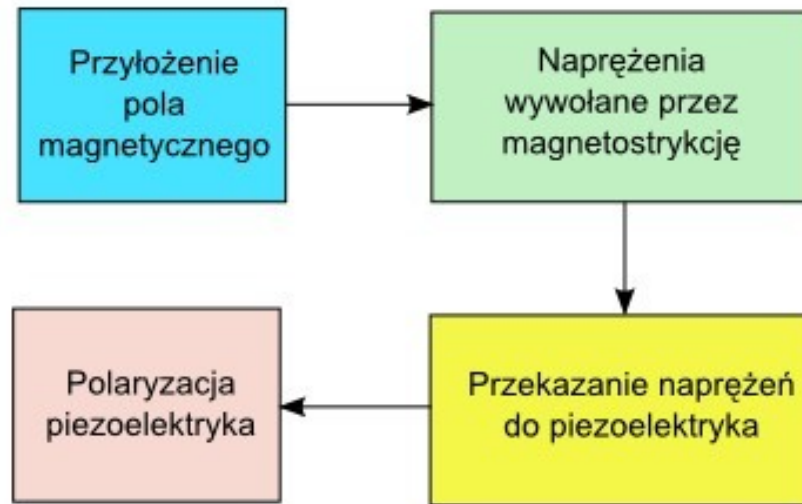
Przykład ogromnego współczynnika ME przy rezonansie elektromechanicznym dla kompozytu Ni/PZT/Ni

# EFEKT MAGNETOELEKTRYCZNY: przykładowe konfiguracje geometryczne w magnetoelektrycznych laminatach



L – układ podłużny, T – układ poprzeczny

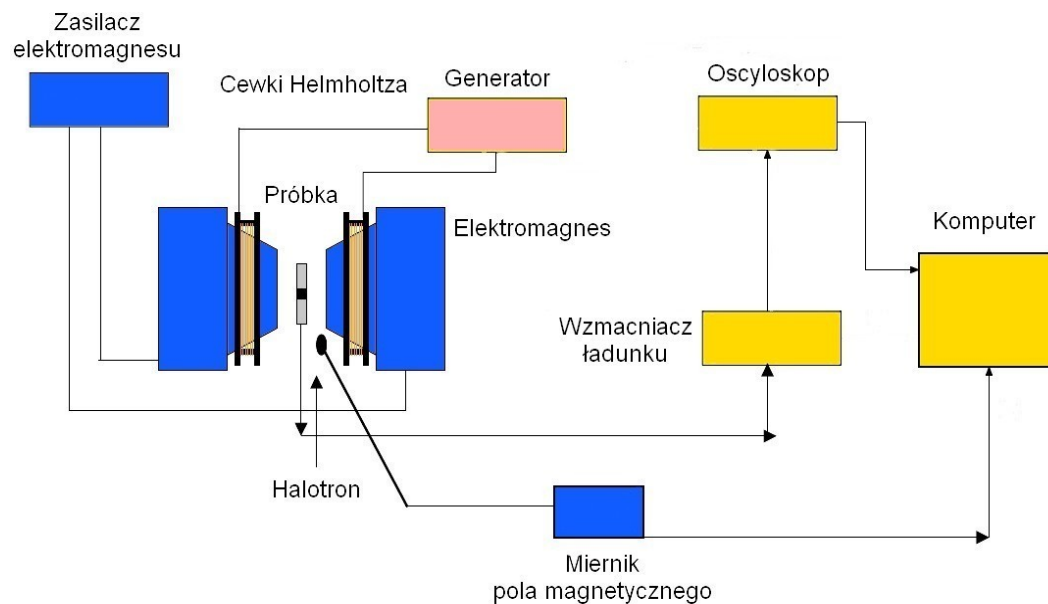
# EFEKT MAGNETOELEKTRYCZNY: mechanizm powstawania sprzężenia magnetoelektrycznego w kompozytach



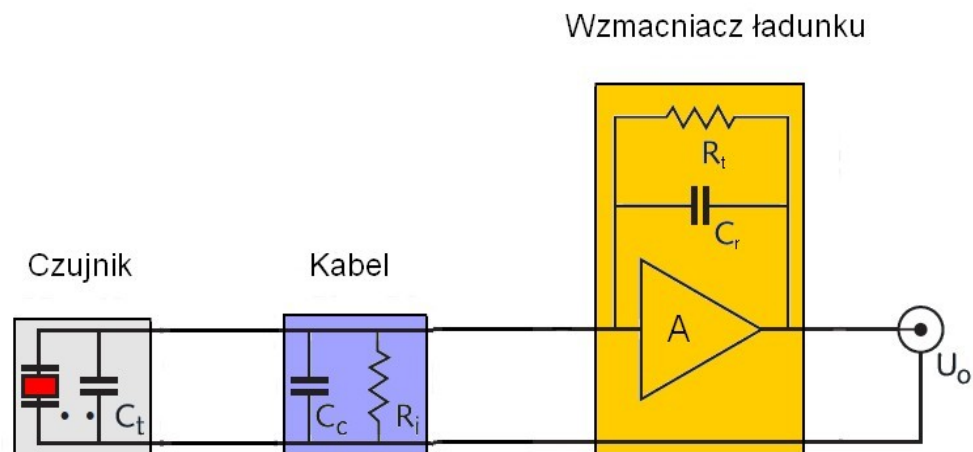
Kompozyt składa się z materiału magnetostrykcyjnego i piezoelektrycznego.

Układ taki jest czuły na pole magnetyczne, pole elektryczne, siłę nacisku, ciśnienie, temperaturę.

# EFEKT MAGNETOELEKTRYCZNY – statyczna metoda pomiaru

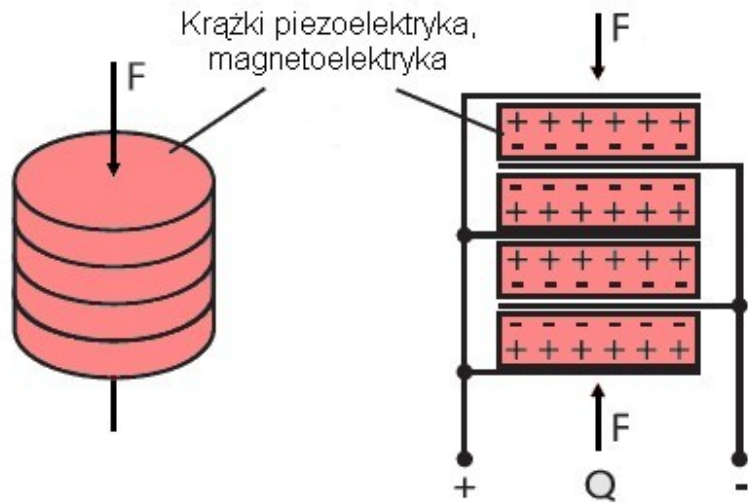


# EFEKT MAGNETOELEKTRYCZNY – statyczna metoda pomiaru



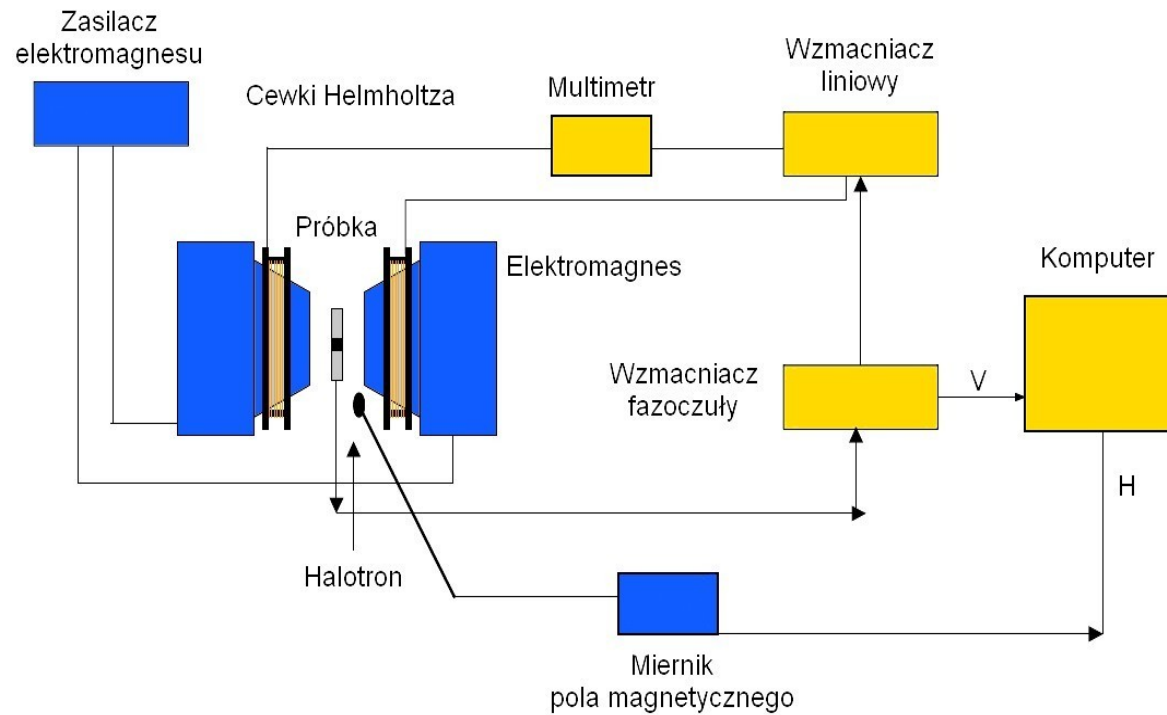
 - Próbka: piezoelektryk, multiferroik, magnetoelektryk lity, magnetoelektryk kompozytowy, itp.

# EFEKT MAGNETOELEKTRYCZNY – statyczna metoda pomiaru



Schemat sondy pomiarowej

# EFEKT MAGNETOELEKTRYCZNY – dynamiczna metoda pomiaru





# EFEKT MAGNETOELEKTRYCZNY: metoda dynamiczna, teoria pomiaru

Wolno narastające pole magnetyczne  $H$  indukuje na magnetoelektryku napięcie  $V = f(H)$

Jeśli na pole magnetyczne  $H$  (pochodzące od elektromagnesu)

nałożyć równoległe sinusoidalnie zmienne niewielkie pole  $h = h_0 \sin \omega t$  (pochodzące od cewek Helmholtza)

to wtedy współczynnik  $ME = \alpha$  efektu magnetoelektrycznego wyniesie

$$ME = \alpha = \frac{dE}{dH} = \frac{1}{d} \frac{dV}{dH} = \frac{V_{out}}{h_0 d}$$

gdzie:

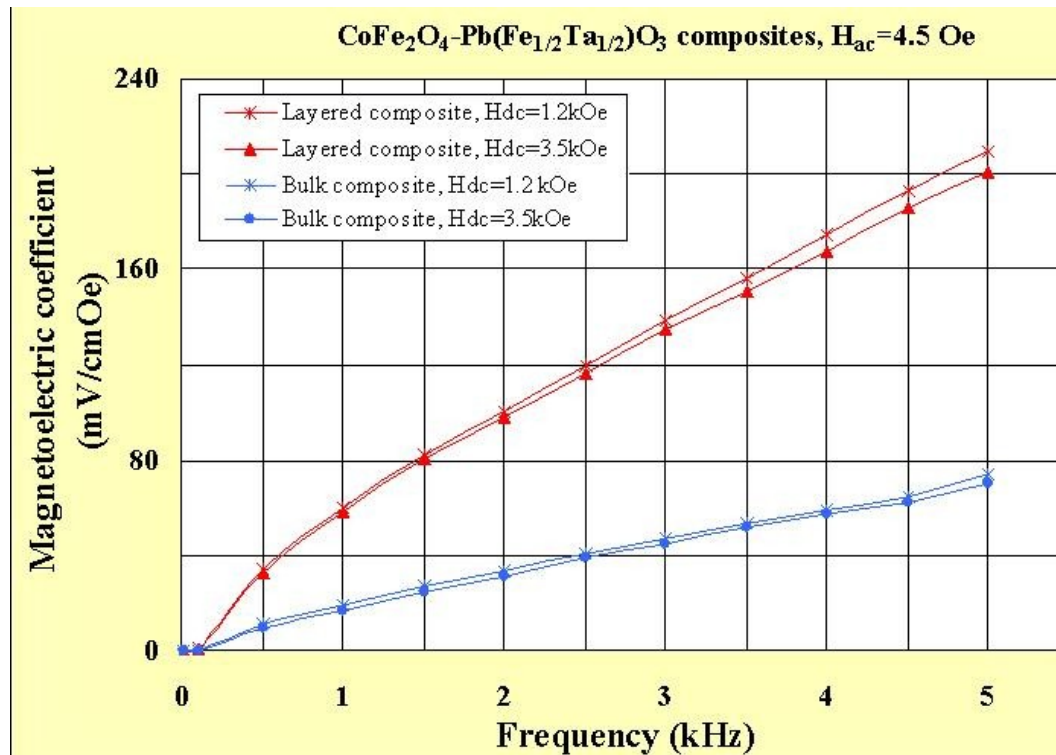
$V_{out}$  jest napięciem mierzonym na próbce magnetoelektryka

a  $d$  jest grubością próbki liczoną wzdłuż pola magnetycznego.

# EFEKT MAGNETOELEKTRYCZNY: aparatura do pomiaru efektu magnetoelektrycznego – metoda dynamiczna



## EFEKT MAGNETOELEKTRYCZNY: przykład pomiarów współczynnika $\alpha$

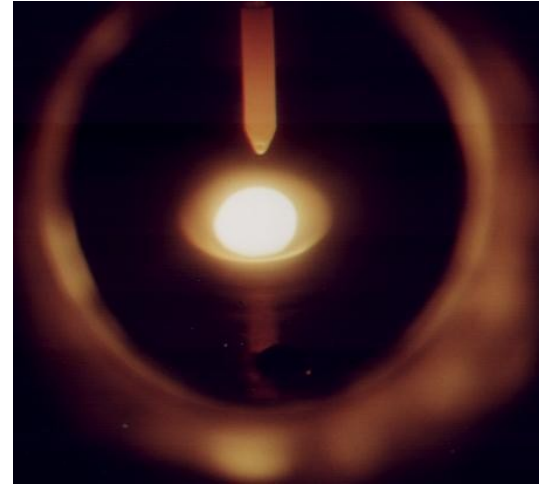


(J. Kulawik, P. Guzdek, D. Szwagierczak, A. Stoch, Comp. Struct. 92(2010)2153)

# TECHNOLOGIA: synteza związków międzymetalicznych w łuku elektrycznym

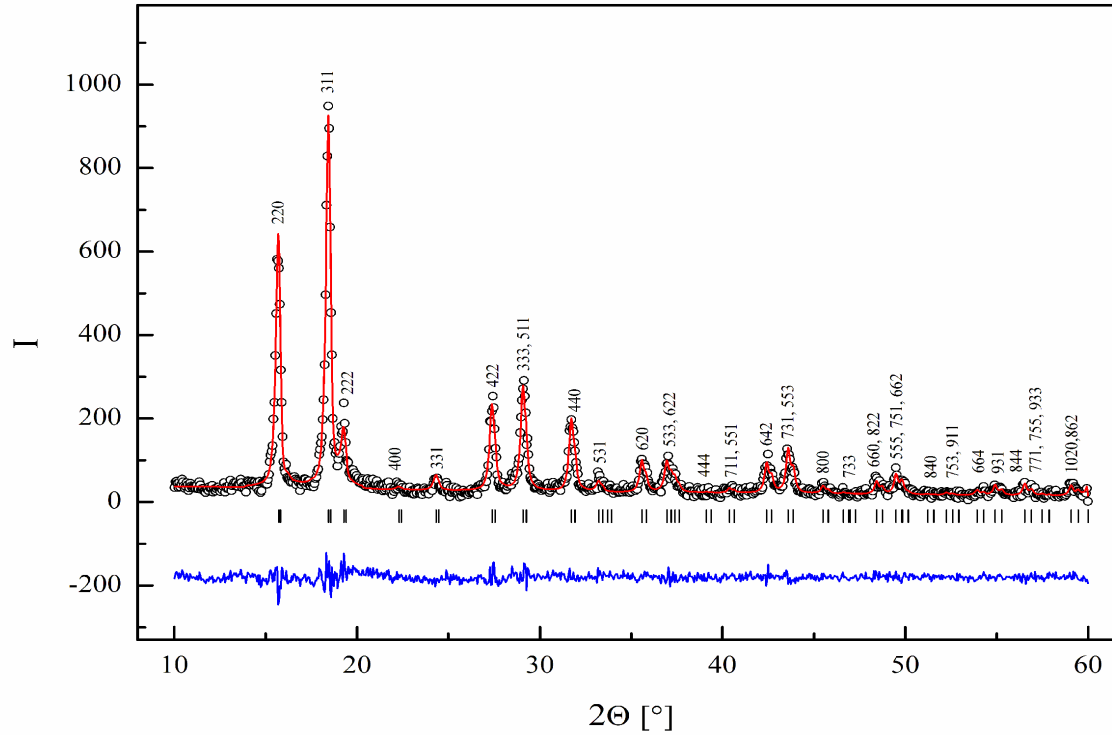


Piec łukowy

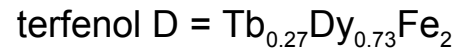


Proces syntezy

# TECHNOLOGIA: synteza związków międzymetalicznych c.d.



Przykładowy dyfraktogram dla terfenolu D (300K)



# TECHNOLOGIA: magnetostrykcja nasycenia, przykłady

Wartości magnetostrykcji nasycenia przy temperaturze pokojowej

Material	$\frac{3}{2}\lambda_s(\chi 10^{-6})$	$T_c$ (°C)
Fe	-14	770
Ni	-50	358
Co	-93	1120
50% Co-50% Fe	87	500
50% Ni-50% Fe	19	500
TbFe <sub>2</sub>	2,630	423
Tb	3,000 (-196 °C)	-48
Dy	6,000 (-196 °C)	-184
Terfenol-D	1,620	380
Tb <sub>0.6</sub> Dy <sub>0.4</sub>	6,000 (-196 °C)	?
Metglas 2605SC	60	370

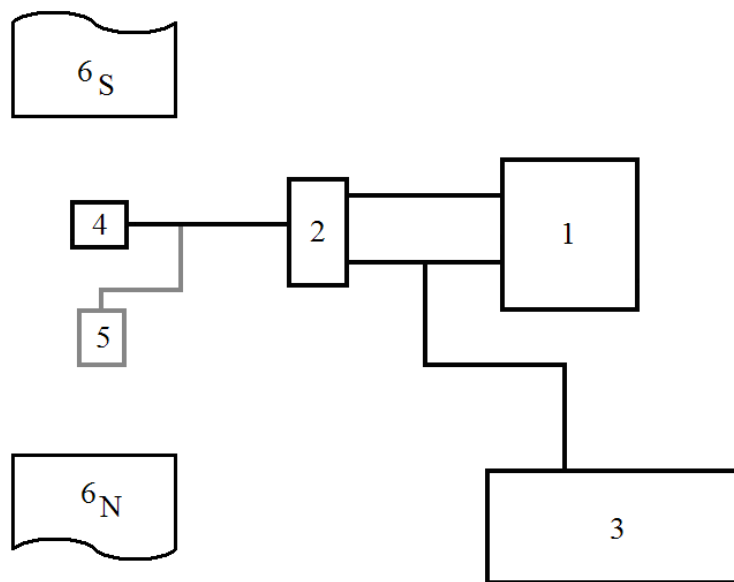
For Tb, Dy and Tb<sub>0.6</sub>Dy<sub>0.4</sub> the constants are reported at -196 °C.

## TECHNOLOGIA: magnetostrykcja nasycenia: przykłady c.d.

Wartości magnetostrykcji nasycenia przy temp. pokojowej

Material	$\lambda_s (\times 10^{-6})$
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-5
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	40
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-110
MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-6
Li <sub>0.5</sub> Fe <sub>2.5</sub> O <sub>4</sub>	-8
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-26
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-9
YFe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	-2
SmFe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	3.3
DyFe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1.46
EuFe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	9.48

## TECHNOLOGIA: pomiar magnetostrykcji



Schemat blokowy aparatury pomiarowej:

1 – miernik tensometryczny DP41-S,

2 – moduł mostkowy BCM-1,

3 – nanowoltomierz Keithley,

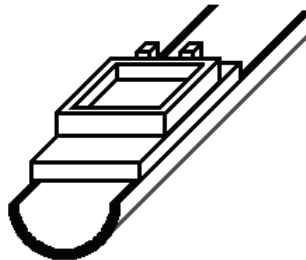
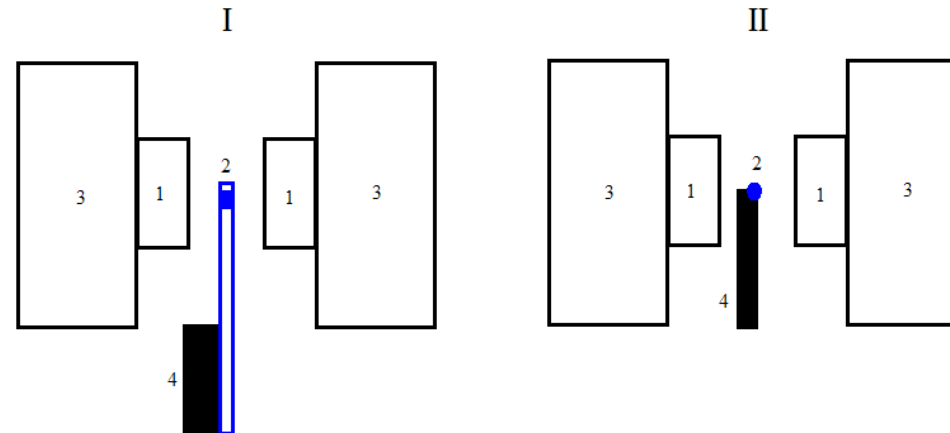
4 – sonda tensometryczna,

5 – druga sonda tensometryczna,

6 - elektromagnes



# TECHNOLOGIA: pomiar magnetostrykcji c.d.



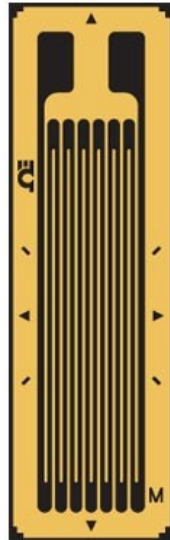
Uchwyt dla próbki  
mocowany na końcu sondy  
pomiarowej

Schemat umieszczenia próbek w  
elektromagniesie:

- 1 – nabiegunniki, 2 – sonda z próbka,
- 3 – cewki elektromagnesu,
- 4 – uchwyt XYZ sondy.

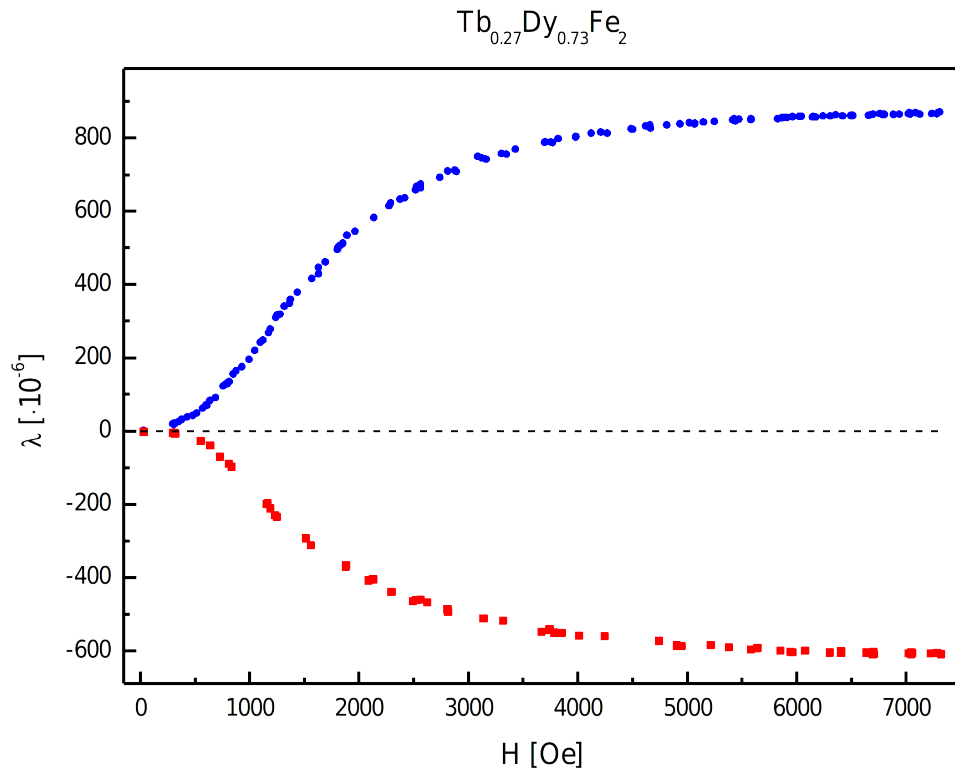
I – widok z góry, II – widok od frontu

## TECHNOLOGIA: sonda tensometryczna



Opór elektryczny sondy zmienia się liniowo z wydłużeniem.

# TECHNOLOGIA: pomiar magnetostrykcji c.d.

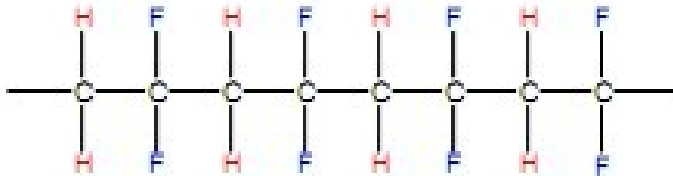


(W. Dorowski, Magnetostrykcja związków międzymetalicznych, praca magisterska, WFiIS, AGH, 2011)

Przykładowy pomiar magnetostrykcji dla związku  $Tb_{0.27}Dy_{0.73}Fe_2$ :

kolor **niebieski** - magnetostrykcja wzdłuż linii pola magnetycznego,  
kolorem **czerwony** - poprzeczna do linii pola magnetycznego.

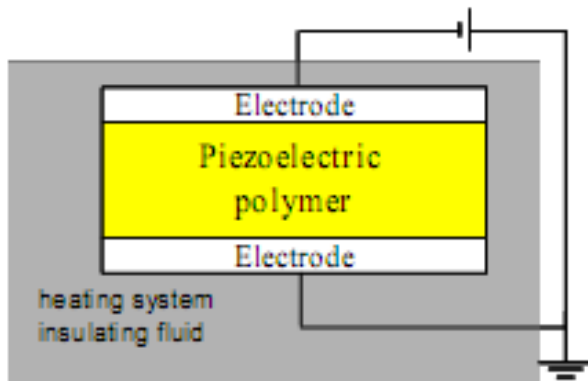
## TECHNOLOGIA: PVDF



Polifluorek winylidenu  
(PVDF)

Polimer polifluorek winylidenu zostaje rozpuszczony przy użyciu dimetyloformamidu, wymieszany ze sproszkowanym związkem międzymetalicznym a następnie otrzymana substancja zostaje wysuszona w odpowiedniej formie. Kolejno zostają naniesione elektrody. Tak otrzymana próbka jest z reguły polaryzowana elektrycznie jak również Magnetycznie. Następnie poddawana jest pomiarom efektu magnetoelektrycznego.

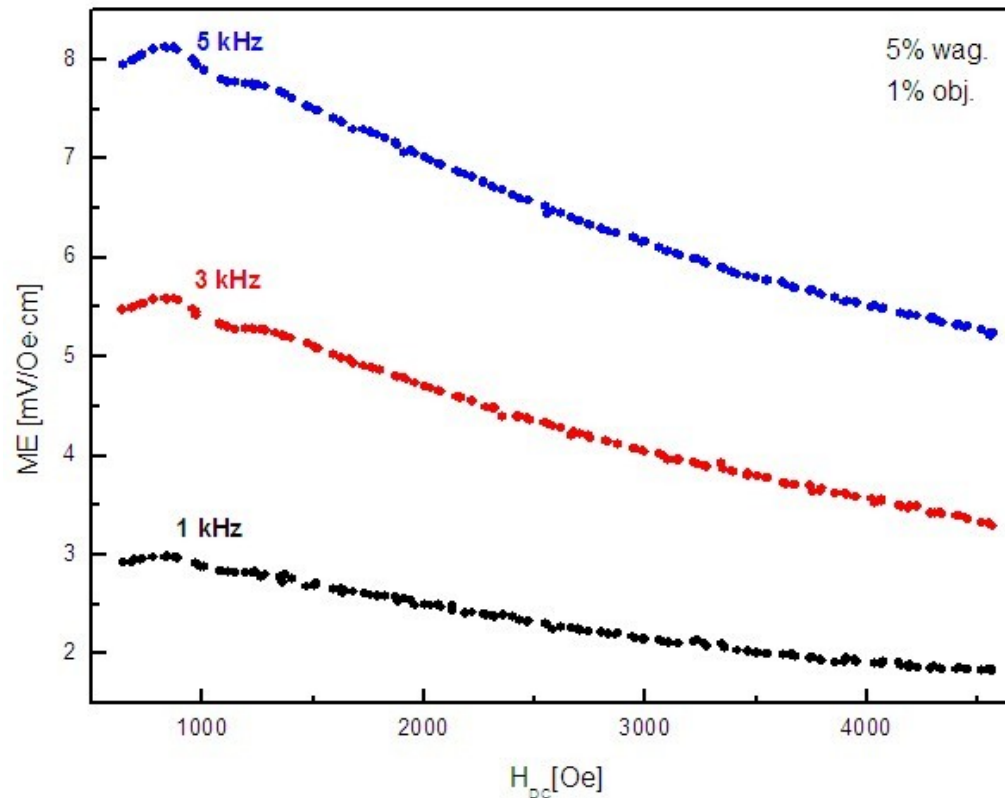
## TECHNOLOGIA: polaryzowanie piezoelektryka (kompozytu)



Polaryzowanie piezoelektryka wchodzącego w skład kompozytu odbywa się dużymi natężeniami pola elektrycznego np. 15kV/cm.

(M.M> Kumar, A. Srinivas, S.V. Suryanarayana, G.S. Kumar, T. Bhimasankaram, Bull. Mater. Sci. 21(1998)251)

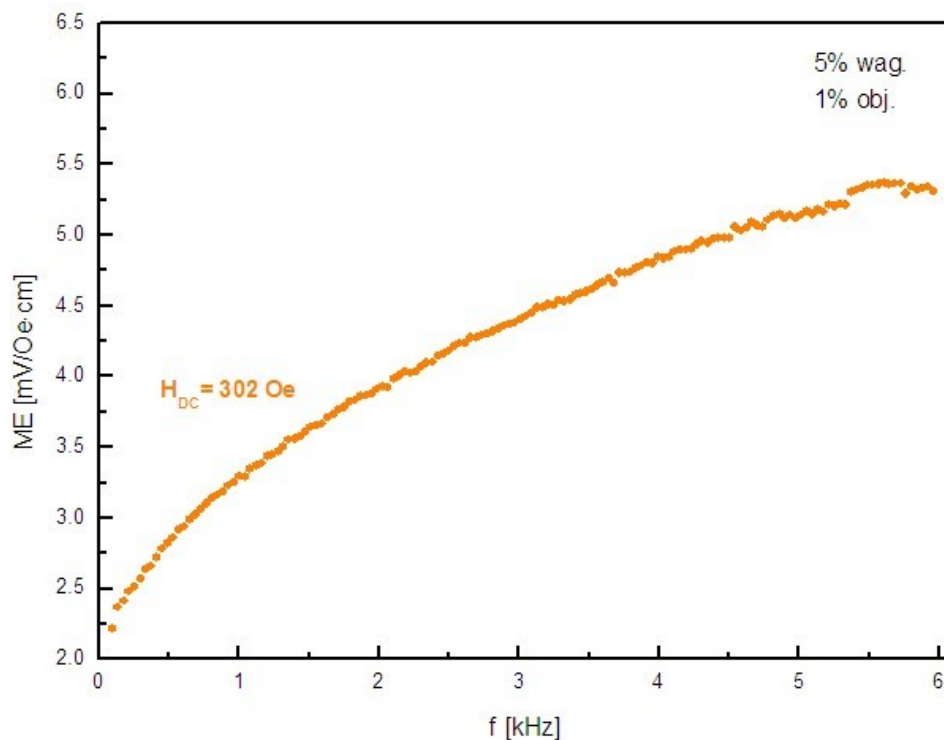
# EFEKT MAGNETOELEKTRYCZNY– wyniki pomiarów dla PVDF/Tb<sub>0.27</sub>Dy<sub>0.73</sub>Fe<sub>2</sub>



Rys. Zależność efektu magnetoelektrycznego ME od natężenia pola magnetycznego elektromagnesu H<sub>DC</sub> przy różnych wartościach częstotliwości pola H<sub>AC</sub> dla kompozytu PVDF/Tb<sub>0.27</sub>Dy<sub>0.73</sub>Fe<sub>2</sub>

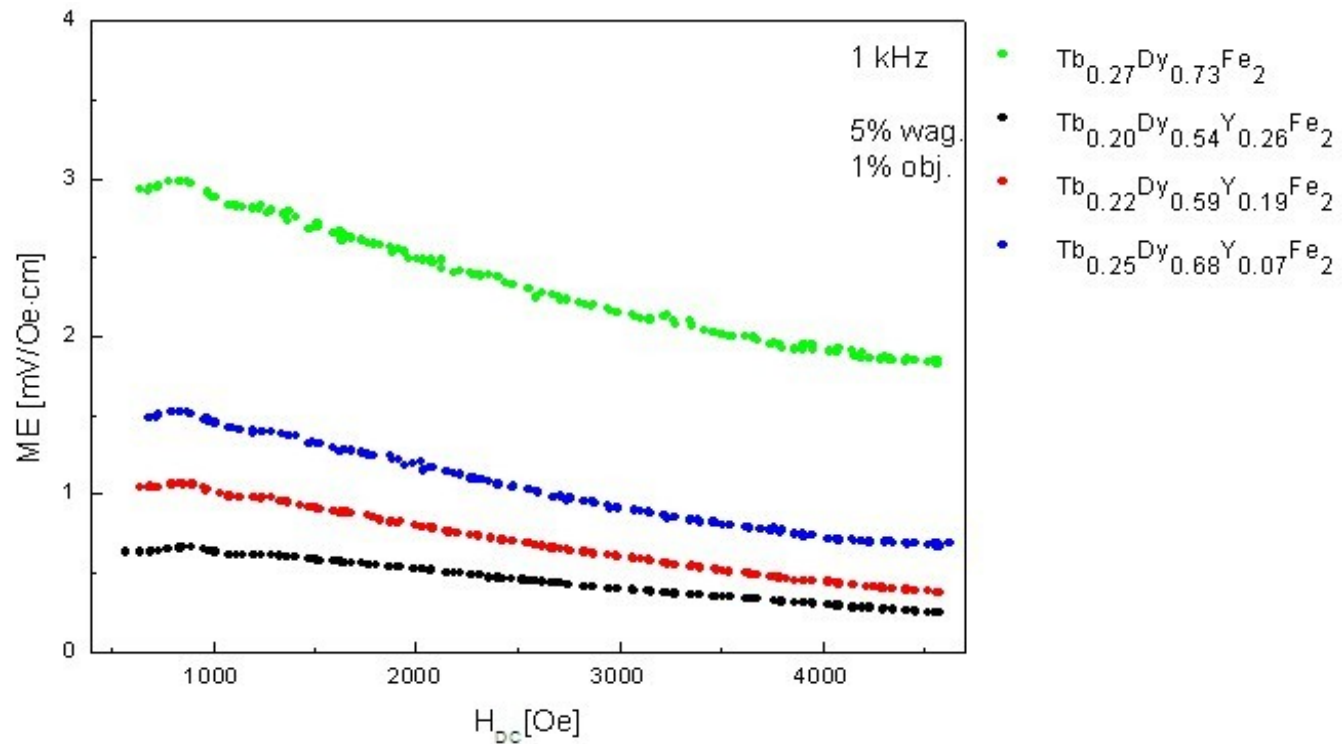
(A. Pawlaczyk, *Efekt magnetoelektryczny w związkach międzymetalicznych ziemia rzadka-metal przejściowy Tb<sub>0.27-x</sub>Dy<sub>0.73-y</sub>Y<sub>x+y</sub>Fe<sub>2</sub>*, praca magisterska WFiS AGH, 2010)

# EFEKT MAGNETOELEKTRYCZNY– wyniki pomiarów dla PVDF/Tb<sub>0.27</sub>Dy<sub>0.73</sub>Fe<sub>2</sub>



Rys. Zależność efektu magnetoelektrycznego ME od częstotliwości pola  $H_{AC}$  przy stałej wartości natężenia pola magnetycznego  $H_{DC}$  dla kompozytu PVDF/Tb<sub>0.27</sub>Dy<sub>0.73</sub>Fe<sub>2</sub>

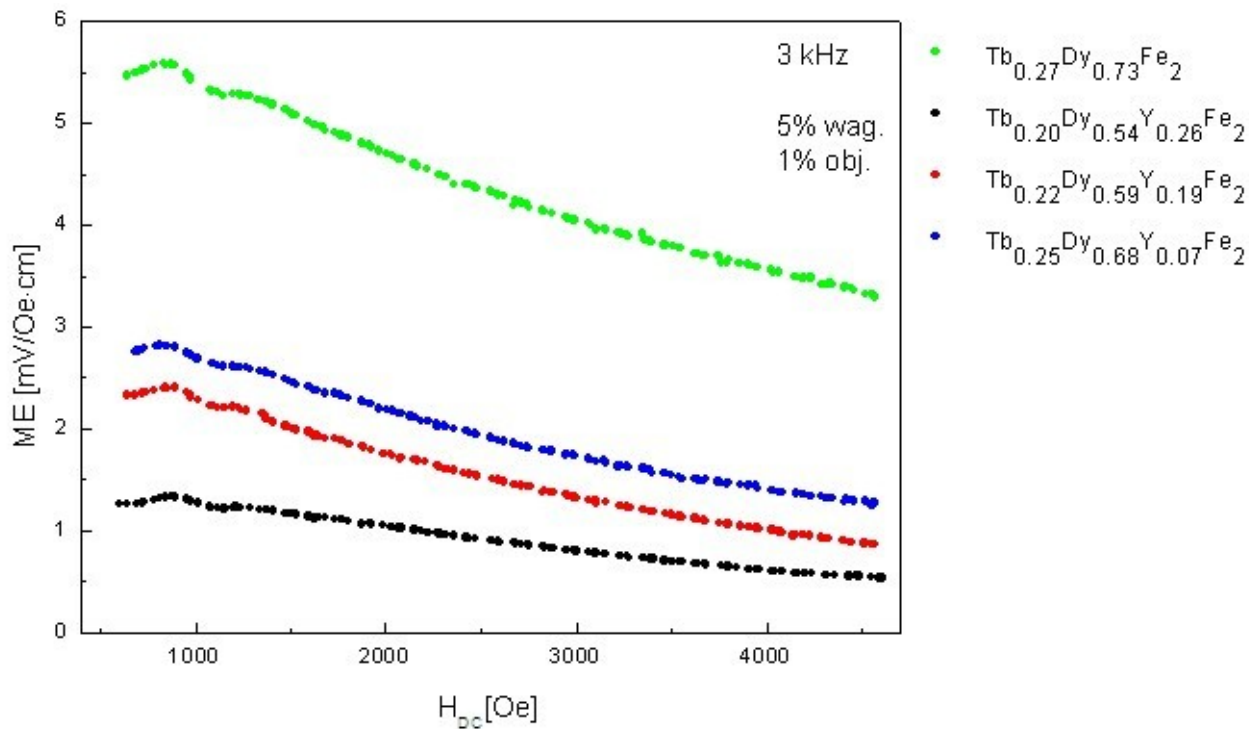
# EFEKT MAGNETOELEKTRYCZNY– wyniki pomiarów dla serii PVDF/Tb<sub>0.27-x</sub>Dy<sub>0.73-y</sub>Y<sub>x+y</sub>Fe<sub>2</sub>



Rys. Zależność efektu magnetoelektrycznego ME od pola magnetycznego H<sub>DC</sub> dla częstotliwości 1kHz pola H<sub>AC</sub> dla serii PVDF/Tb<sub>0.27-x</sub>Dy<sub>0.73-y</sub>Y<sub>x+y</sub>Fe<sub>2</sub>

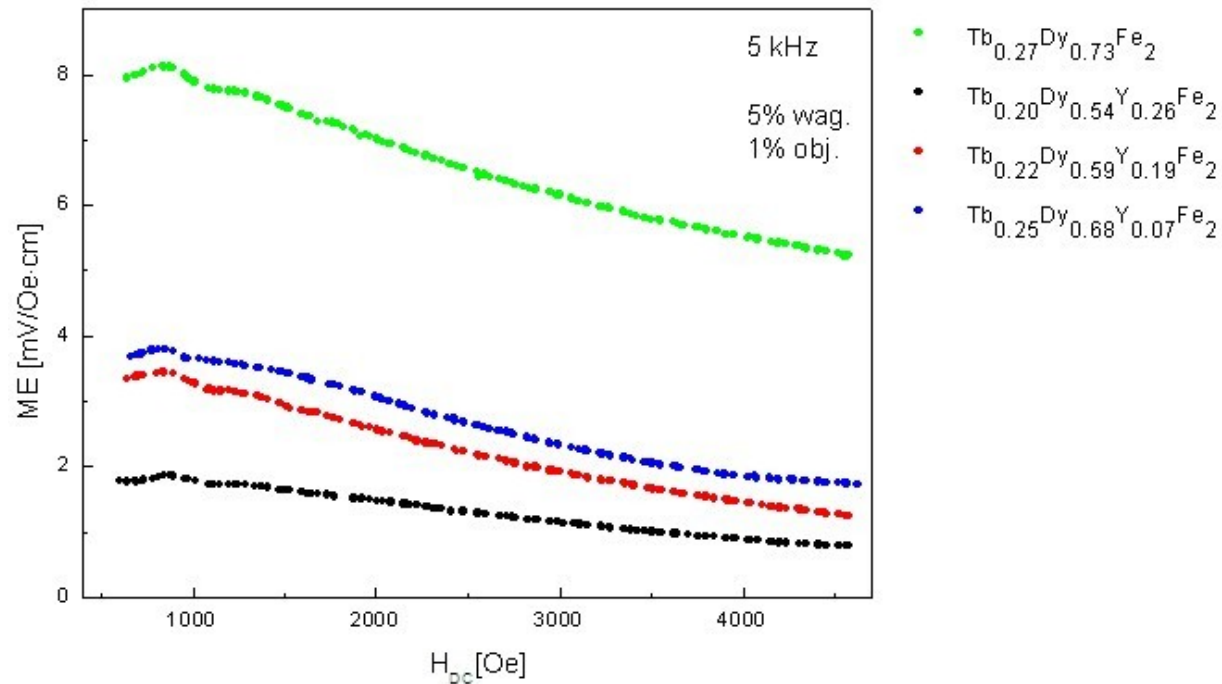


# EFEKT MAGNETOELEKTRYCZNY– wyniki pomiarów dla serii



Rys. Zależność efektu magnetoelektrycznego ME od pola magnetycznego  $H_{DC}$  dla częstotliwości 3kHz pola  $H_{AC}$  dla serii  $\text{PVDF/Tb}_{0.27-x}\text{Dy}_{0.73-y}\text{Y}_{x+y}\text{Fe}_2$

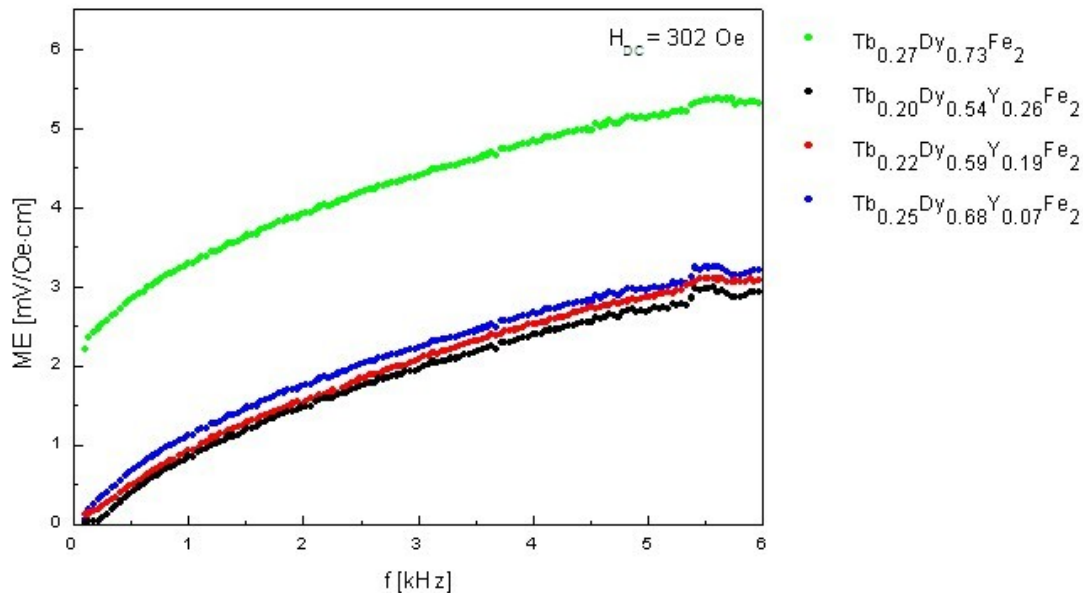
# EFEKT MAGNETOELEKTRYCZNY– wyniki pomiarów dla serii



Rys. Zależność efektu magnetoelektrycznego ME od pola magnetycznego  $H_{DC}$  dla częstotliwości 5kHz pola  $H_{AC}$  dla serii



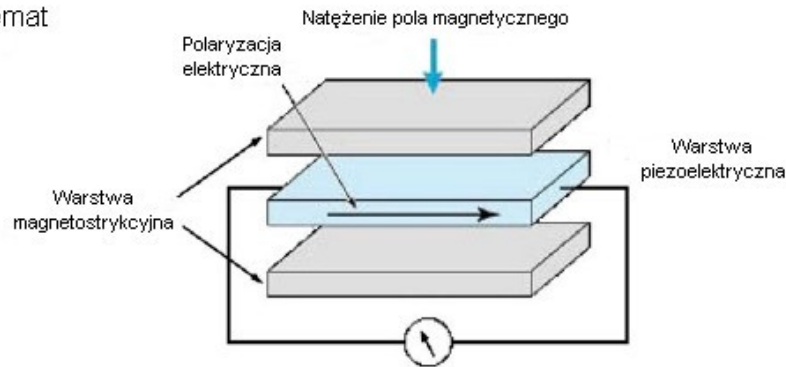
# EFEKT MAGNETOELEKTRYCZNY – wyniki pomiarów dla serii PVDF/Tb<sub>0.27-x</sub>Dy<sub>0.73-y</sub>Y<sub>x+y</sub>Fe<sub>2</sub>



Rys. Zależność efektu magnetoelektrycznego ME od częstotliwości pola  $H_{AC}$  przy stałej wartości pola magnetycznego  $H_{DC}$  dla kompozytu PVDF/Tb<sub>0.27-x</sub>Dy<sub>0.73-y</sub>Y<sub>x+y</sub>Fe<sub>2</sub>

# PRZYKŁADY ZASTOSOWAŃ: moc elektryczna z rozproszonych pól magnetycznych

Schemat



Realizacja



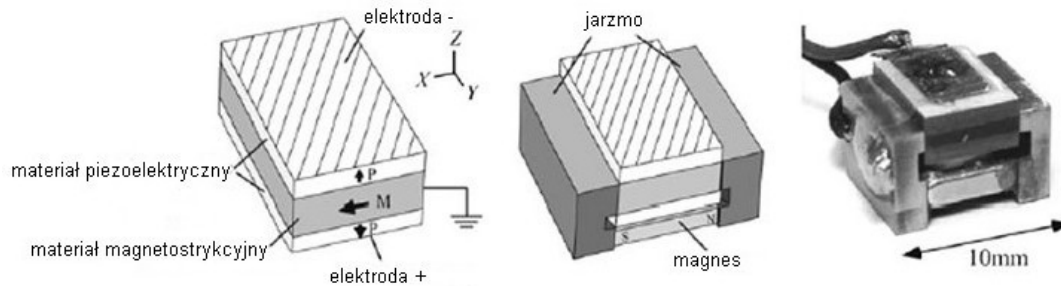
Zmienne pole magnetyczne (AC) rozproszone w środowisku wywołuje naprężenia AC w piezoelektryku poprzez magnetostrykcję. Naprężenia te indukują ładunki elektryczne na piezoelektryku co prowadzi do zbierania mocy elektrycznej.

Wibracje w środowisku uruchamiają ruch magnesów, a ich pole magnetyczne przekształca się w elektryczność.

Moc: 2.0 mW przy 21Hz i masie 100mg.

(S. Priya, R. Islam, S. Dong, D. Viehland, J. Electroceram. 19(2007)147)

# PRZYKŁADY ZASTOSOWAŃ : wysokotemperaturowy czujnik pola magnetycznego

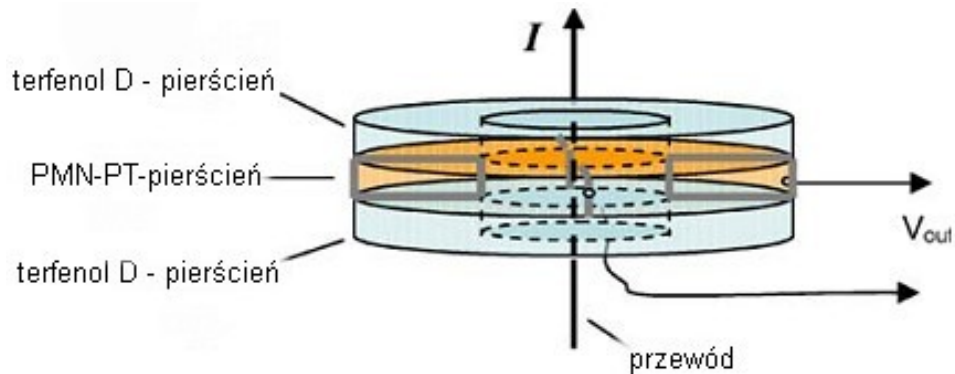


Materiał magnetostrykcyjny – terfenol D  
Materiał piezoelektryczny – nioban litu

Ruch jarzma wymusza powstanie napięcia na piezoelektryku; czułość 50V/mm przy 200°C.

(S. Priya, R. Islam, S. Dong, D. Viehland, J. Electroceram. 19(2007)147)

## PRZYKŁADY ZASTOSOWAŃ : czujnik prądu



Laminat pierścieniowy stanowi czujnik prądu:

DC lub AC

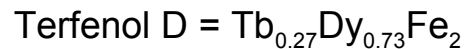
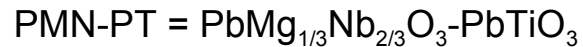
$10^{-12} < H < 10^{-3}$  Tesla

$10^{-7} < I < 10$  A

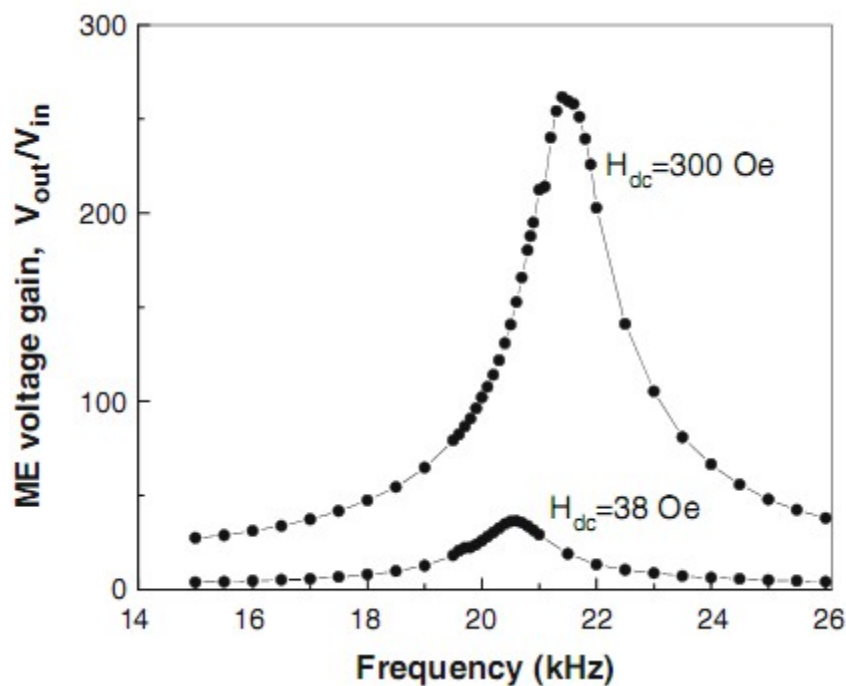
1Hz – 1kHz

Zastosowanie cewki toroidalnej (100 zwojów) jest 100 razy mniej czułe.

(S. Priya, R. Islam, S. Dong, D. Viehland, J. Electroceram. 19(2007)147)



## PRZYKŁADY ZASTOSOWAŃ : transformator napięciowy



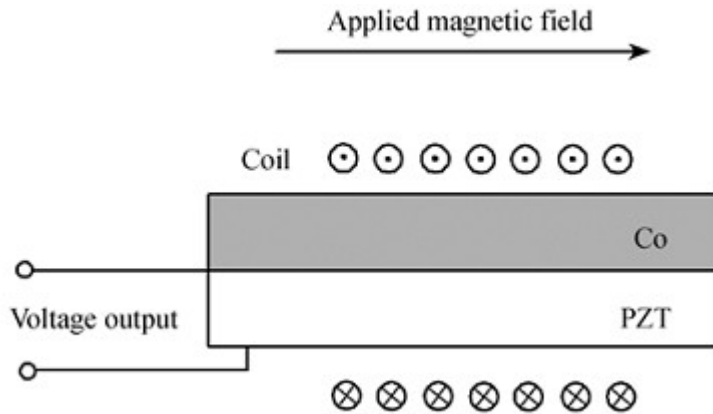
Laminat z terfenolu D (długość 40mm)  
i PZT=  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  (długość 80mm) owinięty jest cewką która zadaje napięcie  $V_{in}$ .

Rysunek podaje iloraz  $V_{out}/V_{in}$  transformatora.

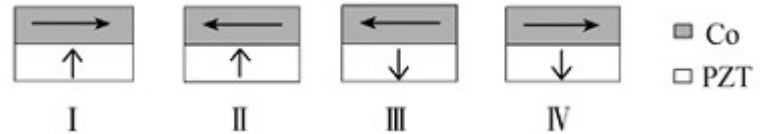
Pole  $H_{dc}$  podmagnesowuje terfenol D by zwiększyć czynnik magnetostrykcyjny.

Nie jest potrzebna cewka wtórna.

## PRZYKŁADY ZASTOSOWAŃ : komórka pamięci



Wymiary: 11x5.5x0.5 mm<sup>3</sup>



Cztery stany logiczne

Układ makroskopowy służący do demonstracji możliwości zwiększenia upakowań informacji.



## PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Poszukiwanie nowych materiałów magnetostrykcyjnych

Poszukiwanie nowych geometrii kompozytów

Poszukiwanie nowych zastosowań: czujniki,  
gyratory, układy mikrofalowe, rezonatory, filtry,  
przesuwniki fazowe, gradiometry

DZIĘKUJĘ ZA UWAGĘ

