Piotr GUZDEK¹, Wojciech GRZESIAK¹, Piotr ZACHARIASZ¹, Grzegorz KOŁASZCZYŃSKI¹, Wojciech SMOŁKA¹, Marek WZOREK²

Instytut Technologii Elektronowej Oddział w Krakowie (1), Instytut Technologii Elektronowej w Warszawie (2)

doi:10.15199/48.2017.08.02

Czujnik magnetoelektryczny do pomiaru natężenia pola magnetycznego

Streszczenie. W artykule przedstawiono realizację czujnika natężenia stałego pola magnetycznego w oparciu o kompozyty magnetoelektryczne. Element czuły sensora wykonano w postaci kompozytu ceramicznego warstwowego wykonanego w technologii Low Temperature Cofired Ceramic (LTCC) umieszczonego pomiędzy cewkami Helmholtza. W celu zwiększenia efektu magnetoelektrycznego kompozyt poddano procesowi polaryzacji elektrycznej w podwyższonej temperaturze. Spowodowało to prawie dwukrotny wzrost współczynnika magnetoelektrycznego. Wykazano, że w zakresie natężeń stałych pól magnetycznych poniżej 800 Oe napięcie generowane przez czujnik jest liniowo zależne od natężenia stałego pola magnetycznego.

Abstract. This paper presents the implementation of sensor based on the magnetoelectric composites for measurements of magnetic field strength. The sensing element of the sensor was made as a multilayer ceramic composite using the LTCC technology and was placed between the Helmholtz coils. In order to increase magnetoelectric effect, the composite was electrically polarized at elevated temperature. Magnetoelectric coefficient of the polarized composite is two times higher than for composite without polarizing. It has been shown, that in the range of static magnetic fields below 800 Oe, the voltage generated by the sensor is linearly dependent on the strength of a constant magnetic field. (Magnetoelectric sensor for measurements of the magnetic field strength).

Słowa kluczowe: technologia LTCC, kompozyt, magnetostrykcja, efekt magnetoelektryczny, czujnik pola magnetycznego **Keywords:** LTCC technology, composite, magnetostriction, magnetoelectric effect, magnetic field sensor

Wprowadzenie

Materiały magnetoelektryczne są obecnie szeroko badane zarówno dla celów poznawczych jak i aplikacyjnych [1-13]. Zazwyczaj jednofazowe materiały magnetoelektryczne wykazują niewielki efekt magnetoelektryczny w temperaturze pokojowej (Cr_2O_3 , BaTiO₃), dlatego znacznie częściej w praktyce stosuje się materiały kompozytowe.

Znane są z literatury różne kompozycje materiałów magnetoelektrycznych, które z reguły wykorzystują ferroelektryczne perowskity takie jak BaTiO₃, PbTiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃ i ferrimagnetyczne ferryty (Ni,Zn,Cu,Co)Fe₂O₄. Posiadają one bardzo zróżnicowane właściwości magnetoelektryczne, które determinują ich potencjalne zastosowania. Dla przykładu, w publikacji [14] opisano technologie wytwarzania oraz właściwości magnetoelektryczne kompozytów o składzie xBa_{0.8}Pb_{0.2}TiO₃ $-(1 - x)CuFe_2O_4$ (x = 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9). Zarówno ferryt CuFe₂O₄ jak i ferroelektryk Ba_{0.8}Pb_{0.2}TiO₃ wytworzono konwencjonalną metodą reakcji w fazie stałej. Pomiary efektu magnetoelektrycznego w temperaturze pokojowej wykazały, że najwyższy współczynnik magnetoelektryczny na poziomie 230 µV/(cmOe) posiada kompozyt o Ba_{0.8}Pb_{0.2}TiO₃ wynoszącej = zawartości 0.7 х Współczynnik magnetoelektryczny tych kompozytów praktycznie nie zależy od natężenia stałego pola magnetycznego w zakresie od 0,5 do 6 kOe.

Znacząco większy współczynnik magnetoelektryczny uzyskano w kompozytach o składzie yNi_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄ +(1-y) PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃ (y= 0, 0,15, 0,30, 0,45, 1) wytwarzanych konwencjonalną metodą reakcji w fazie stałej. Osiągnięto maksymalny współczynnik magnetoelektryczny dla kompozytu 0.15Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄ +0.85PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3 na poziomie 0,8 mV/(cmOe) przy natężeniu stałego pola magnetycznego wynoszącym 0,8 kOe [15]. Kolejne prace badawcze doprowadziły do uzyskania bardzo wysokich wartości współczynnika magnetoelektrycznego. W publikacji [16] przedstawiono kompozyt ceramiczny zawierający ferroelektryk $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ -PbTiO₃ i ferryt $Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_3O_4$ (NZFO). Składniki zmieszano w proporcjach 5:1. Osiągnięto wysoki współczynnik magnetoelektryczny kompozytu ceramicznego, spiekanego w temperaturze 1250°C przez 2 h, wynoszący 64 mV/(cmOe) dla natężenia stałego pola magnetycznego 1,1 kOe oraz 406 mV/(cmOe) dla natężenia stałego pola magnetycznego 0,26 kOe. Jeszcze wyższy współczynnik magnetoelektryczny wynoszący 625 mV/(cmOe) uzyskano w kompozytach (x)Ni_{0.8}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe₂O₄ - (1 - x)PbZr_{0.8}Ti_{0.2}O₃ dla x = 0,25 przy natężeniu stałego pola magnetycznego 750 Oe. Tak wysoki współczynnik magnetoelektryczny uzyskano dzieki

wstępnej polaryzacji elektrycznej kompozytu w polu

elektrycznym 3kV/cm przy temperaturze około 180°C [17]. Materiały magnetoelektryczne są stosowane w technice mikrofalowej, sensorowej, w technice pomiarowej, jako nośniki informacji o bardzo gęstym upakowaniu, jako czytniki informacji, itp. Można przewidzieć dalsze zastosowania typu funkcjonalnego tych materiałów np. w medycynie - małoinwazyjne rozruszniki serca, w technice produkcji prostych przetworników, głośników, do siłowników, wzbudników, itp. Pojawiają się patenty, które dowodzą potencjału aplikacyjnego tych materiałów. W USA opatentowano np. narzędzia chirurgiczne zawierające elementy magnetoelektryczne, które mogą bvć wykorzystywane małoinwazyjnych do zabiegów chirurgicznych [18]. Zgodnie z tym opisem patentowym element magnetoelektryczny składa się z warstw piezoelektrycznych oraz magnetostrykcyjnych i umożliwia sterowanie narzędziem poprzez pole magnetyczne. Pole powoduje magnetyczne odkształcenie warstwy magnetostrykcyjnej i zmianę położenia narzędzia. Do kontroli położenia narzędzia wykorzystywane jest napięcie generowane w warstwie piezoelektrycznej. Jako materiały magnetostrykcyjne stosowane są m.in. ferryty kobaltu, jako niklu, litu, miedzi i manganu materiał а piezoelektryczny PZT, Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ PbTiO₃, Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ - PbTiO₃.

Ponadto, są stosowane w technice mikrofalowej, sensorowej, w technice pomiarowej, jako nośniki informacji o bardzo gęstym upakowaniu, jako czytniki informacji, itp. Jedną z możliwości aplikacji materiałów magnetoelektrycznych są czujniki pól magnetycznych.

Typowe czujniki do pomiaru natężenia pola magnetycznego realizuje się w oparciu o elementy indukcyjne lub czujniki wykorzystujące efekt Halla.

Niedogodnościa czujników indukcyjnych jest silna zależność sygnału wyjściowego od częstotliwości zmian pola magnetycznego, co sprawia, że amplituda sygnału wyjściowego zanika przy małych częstotliwościach. Z kolei, czujniki pola magnetycznego wykorzystujące efekt Halla, z uwagi na małą amplitudę sygnału wyjściowego, wymagają wyposażenia w precyzyjne i stabilne źródło zasilania oraz dodatkowy, skompensowany termicznie układ wzmacniający sygnał wyjściowy czujnika. Z drugiej strony, magnetoelektryczne czujniki ceramiczne charakteryzują się prosta budowa, duża niezawodnościa i wykazuja stosunkowo duże zmiany sygnału wyjściowego, co W materiałach upraszcza układ aplikacyjny. magnetoelektrycznych zewnętrzne pole magnetyczne indukuje polaryzację elektryczną (efekt magnetoelektryczny) poprzez mechaniczne sprzężenie pomiedzv podsystemem magnetostrykcyjnym i piezoelektrycznym. Naprężenia, powstałe w wyniku zmiany magnetycznych rozmiaru domen w materiale magnetostrykcyjnym, powodują wzrost polaryzacji domen elektrycznych w materiale piezoelektrycznym w kierunku rozciągania i spadek polaryzacji domen elektrycznych w kierunku ściskania. Zmiana polaryzacji elektrycznej jest związaną ze zmianą gęstości ładunków elektrycznych w pobliżu ścian domenowych co jest przyczyną indukowania pola elektrycznego w całych domenach. Zazwyczaj materiały jednofazowe wykazują niewielki efekt magnetoelektryczny. Obecnie szczególny nacisk kładzie się na kompozyty ferrytowo - relaksorowe, w których efekt magnetoelektryczny jest znacznie większy niż materiałach jednofazowych.

W przedstawionym artykule omówiono konstrukcję magnetoelektrycznego czujnika natężenia stałego pola magnetycznego bazującego na spolaryzowanym kompozycie magnetoelektrycznym składającym się z warstw ferrytu NiZnCuFe₂O₄ rozdzielonych warstwami ferroelektryka BaTiO₃.

Synteza materiałów oraz metodyka badań

Element czuły sensora wykonano w postaci kompozytu składającego się z magnetycznych warstw ferrytu NiZnCuFe₂O₄ rozdzielonych warstwami ferroelektryka BaTiO₃. Opracowano optymalny profil spiekania kompozytu (rys.1), który obejmuje etap odparowania rozpuszczalników (2), etap wypalenia składników organicznych kompozytu (4) oraz etap spiekania warstw ceramicznych w temperaturze 950°C przez 2 godziny (6).



Rys.1. Profil spiekania kompozytów wielowarstwowych: 1 – podgrzanie do temperatury odparowania rozpuszczalników, 2 – odparowanie rozpuszczalników, 3 – podgrzanie do temperatury wypału składników organicznych, 4 – wypał składników organicznych, 5 – podgrzanie do temperatury spiekania, 6 – spiekanie kompozytu, 7– chłodzenie

Powyższy profil spiekania gwarantuje uzyskanie kompozytu bez delaminacji i pęknięć na granicach warstw

oraz nie powoduje deformacji kompozytu i powstawania obcych faz na ich granicach. Szczegółowy opis syntezy składników do wykonania kompozytu i kompozytu warstwowego opisano w literaturze [19].

W porównaniu z badaniami przedstawionymi w literaturze [19], otrzymany kompozyt dodatkowo poddany został wstępnej polaryzacji elektrycznej. Polaryzacji dokonano przez przyłożenie silnego zewnętrznego pola elektrycznego w temperaturze 80°C i 110°C w celu uporządkowania dipoli elektrycznych w warstwach ferroelektrycznych wzdłuż określonego kierunku. Następnie schłodzono kompozyt w obecności pola elektrycznego do temperatury pokojowej co niejako "zamrażało" dipole elektryczne wzdłuż kierunku pola elektrycznego. Pozwala to uzyskać bardziej efektywne oddziaływanie pomiędzy podukładem magnetycznym i ferroelektrycznym. Podczas procesu polaryzacji istnieje jednak możliwość uszkodzenia kompozytu w wyniku przyłożenia zbyt dużego pola elektrycznego w wyniku którego następuje przebicie elektryczne kompozytu.

Otrzymany element czuły sensora poddano badaniom efektu magnetoelektrycznego przed i po procesie polaryzacji, a także przeprowadzono badania sygnału elektrycznego generowanego przez badany element w funkcji natężenia stałego i zmiennego pola magnetycznego.

Do pomiaru efektu magnetoelektrycznego zastosowano dynamiczną metodę pomiaru współczynnika magnetoelektrycznego aME [20], która pozwala na wyeliminowanie błędów pomiarowych wynikłych z występowania zjawiska Faradaya i szumów zakłócających sygnał wyjściowy. Dynamiczna metoda pomiaru współczynnika aME opiera się na wykorzystaniu superpozycji stałego (H_{DC}) i zmiennego (HAC) pola magnetycznego. W praktyce, próbki w kształcie dysków lub prostopadłościanów o grubości d umieszcza się pomiędzy nabiegunnikami elektromagnesu generującego stałe pole magnetyczne o natężeniu H_{DC}. Modulację pola zapewniają natomiast cewki Helmholtza zamontowane na nabiegunnikach elektromagnesu i zasilane z generatora funkcyjnego. Wówczas w wyniku efektu magnetoelektrycznego pomiędzy elektrodami próbki, naniesionymi na jej płaskie powierzchnie, pojawia się napięcie. Zastosowanie wzmacniacza fazoczułego pozwala wyodrębnić z mierzonego sygnału jedynie tę składową, która charakteryzuje się częstotliwością sygnału referencyjnego podawanego z wzmacniacza fazoczułego. Pomiaru natężenia stałego pola magnetycznego (H_{DC}) dokonuje się za pomocą hallotronu umieszczonego w pobliżu próbki, natomiast amplituda zmiennego pola magnetycznego (H_{AC}) jest wyznaczana na podstawie pomiaru prądu zasilającego cewki i parametrów tych cewek (wymiary, ilość zwojów). Dynamiczna metoda pomiaru współczynnika magnetoelektrycznego pozwala więc na określenie zależności aME od HDC przy zadanych wartościach amplitudy i częstotliwości zmiennego pola magnetycznego. Ponadto, metoda dynamiczna pozwala badać efekt magnetoelektryczny jako odpowiedź próbki na niewielki, sinusoidalnie zmienny sygnał użytkowy (pochodzący od zmiennego pola magnetycznego) w określonym punkcie pracy materiału magnetostrykcyjnego zależnym od H_{DC} [20]. Ma to istotne znaczenie dla określenia możliwości aplikacyjnych badanych materiałów.

Wyniki badań

Na rysunku 2 przedstawiono obrazy z mikroskopu skaningowego wykonane metodą Back-Scattered Electron (BSE) przełamów warstwowych kompozytów złożonych z naprzemiennie ułożonych warstw ferroelektryka i ferrytu. Widoczna jest dobra współpraca pomiędzy warstwami, brak delaminacji i pęknięć na granicach faz. Brak tworzenia się warstwy pośredniej na granicy warstw potwierdzono przy użyciu analizy metodą Energy Dispersive Spectroscopy (EDS).



Rys.2. Zdjęcia SEM mikrostruktury ceramicznego kompozytu warstwowego ferryt (ciemne warstwy)-relaksor (jasne warstwy)

Współczynnik magnetoelektryczny α_{ME} określono w temperaturze pokojowej (20°C). Próbka przeznaczona do pomiarów magnetoelektrycznych umieszczona była w zewnętrznym polu magnetycznym H_{DC} wytworzonym przez elektromagnes oraz w sinusoidalnym zmiennym polu magnetycznym H_{AC} wytworzonym przez cewki Helmholtza. Pomiędzy powierzchniami próbki generowane jest napięcie wywołane efektem magnetoelektrycznym.

Rysunek 3 przedstawia zależności współczynnika magnetoelektrycznego α_{ME} od natężenia stałego pola magnetycznego H_{DC} przy częstotliwości zmiennego pola magnetycznego 1 kHz i amplitudzie 10 Oe. Współczynnik magnetoelektryczny najpierw rośnie, osiąga maksimum dla H_{DC} = 1,1 kOe, a następnie maleje ze wzrostem natężenia stałego pola magnetycznego. Spadek współczynnika magnetoelektrycznego w zależności od natężenia stałego pola magnetycznego (dla H_{DC}>1,1 kOe) jest spowodowany procesem nasycenia magnetostrykcji materiału w wyniku zwiększania natężenia pola magnetycznego. Proces polaryzacji elektrycznej zwiększa wartość współczynnika magnetoelektrycznego w stosunku do próbki niespolaryzowanej o ok. 45% w temp. 80°C i o 90% w temp. 120°C.



Rys.3. Zależność współczynnika magnetoelektrycznego α_{ME} od natężenia stałego pola magnetycznego H_{DC} dla kompozytu warstwowego przed procesem polaryzacji i po procesie polaryzacji elektrycznej

Na rysunku 4 przedstawiono zależność napięcia generowanego pomiędzy elektrodami magnetoelektrycznego czujnika pola magnetycznego od natężenia stałego pola magnetycznego. Czujnik był umieszczony pomiędzy niewielkimi cewkami Helmholtza, które generowały sinusoidalnie zmienne pole magnetyczne o amplitudzie 4Oe. Docelowo cewki te planuje się nanieść metodą sitodruku na ostatnie warstwy kompozytu, aby były one zintegrowane w czujniku i odizolowane od elektrod. Napięcie elektryczne generowane przez czujnik jest liniowo zależne od natężenia pola magnetycznego do około 800 Oe.



Rys.4. Zależność napięcia generowanego pomiędzy elektrodami magnetoelektrycznego czujnika pola magnetycznego od natężenia stałego pola magnetycznego $H_{\rm DC}$

Podsumowanie

przedstawionym artykule omówiono konstrukcję w magnetoelektrycznego czujnika natężenia stałego pola magnetycznego. Element czuły sensora wykonano w postaci kompozytu ceramicznego warstwowego się magnetostrykcyjnego składającego 7 ferrvtu NiZnCuFe₂O₄ i ferroelektryka BaTiO₃. W kompozycie tym występuje wyraźny efekt magnetoelektryczny porównywalny magnetoelektrycznymi z najlepszymi materiałami ceramicznymi znanymi dotychczas z literatury. Dodatkowo, proces polaryzacji elektrycznej w podwyższonej temperaturze powoduje znaczący wzrost współczynnika magnetoelektrycznego. Wykonano model czujnika w postaci kompozytu umieszczonego pomiędzy cewkami Helmholtza. Wykazano, że w zakresie natężeń stałych pól magnetycznych poniżej 800 Oe napięcie generowane przez czujnik jest liniowo zależne od natężenia stałego pola magnetycznego.

Praca naukowa finansowana przez Narodowe Centrum Nauki na podstawie decyzji DEC-2013/11/D/ST5/02990.

Autorzy: dr inż. Piotr Guzdek, dr inż. Wojciech Grzesiak, dr inż. Piotr Zachariasz, mgr inż. Grzegorz Kołaszczyński, inż. Wojciech Smołka, Instytut Technologii Elektronowej Oddział w Krakowie, ul. Zabłocie 39, 30-701 Kraków; dr inż. Marek Wzorek, Instytut Technologii Elektronowej, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa, E-mail: <u>pguzdek@ite.waw.pl</u>; grzesiak@ite.waw.pl.

LITERATURA

- Grössinger R., Duong G.V., Sato-Turtelli R., The physics of magnetoelectric composites, *J. Magn. Magn. Mat.*, 320 (2008), 1972-1977
- [2] Fetisov Y.K., Kamentsev K.E., Ostashchenko A.Y., Magnetoelectric effect in multilayer ferrite - piesoelectric structures, J. Magn. Magn. Mat., 272-276 (2004), 2064-2066
- [3] Kanamadi C.M., Kim J.S., Yang H.K., Moon B.K., Choi B.C., Jeong J.H., Magnetoelectric effect and complex impedance analysis of (x)CoFe₂O₄ + (1-x)Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ multiferroics, *J. Alloys Compd.*, 481 (2009), 781-785
- [4] Li Y.J., Chen X.M., Lin Y.Q., Tang Y.H., Magnetoelectric effect of Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄/Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb₂O₆ composites, *J. Eur. Ceram.* Soc., 26 (2006), 2839-2844
- [5] Guzdek P., Grzesiak W., Wzorek M., Efekt magnetoelektryczny w kompozycie warstwowym Ni_{0.3}Zn_{0.62}Cu_{0.08}Fe₂O₄ -PbFe_{0.5}Ta_{0.5}O₃, *Przegląd Elektrotechniczny*, R91 NR 9/2015, 50-53
- [6] Guzdek P., The magnetostrictive and magnetoelectric

characterization of $Ni_{0.3}Zn_{0.62}Cu_{0.08}Fe_2O_4$ - Pb(FeNb)_{0.5}O₃ laminated composite, *J. Magn. Magn. Mat.*, 349 (2014), 219-223

- [7] Solopan S.A., V'yunow O.I., Belous A.G., Tovstolytkin A.I., Kovalenko L.L., Magnetoelectric effect in composite structures based on ferroelectric/ferromagnetic perovskites, *J. Eur. Ceram. Soc*, 30 (2010), 259-263
- [8] Kowal K., Jartych E., Guzdek P., Stoch P., Lisińska-Czekaj A., Czekaj D., X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy and magnetoelectric effect studies of (BiFeO₃)_x – (BaTiO₃)_{1-x} solid solutions, *Nukleonika*, 58 (2013), 57–61
- [9] Guzdek P., Wzorek M., Magnetoelectric properties in bulk and layered composites, *Microelectronic International*, 32 (2015), no. 3, 110–114
- [10] Niemiec P., Bochenek D., Chrobak A., Guzdek P., Błachowski A., Ferroelectric-Ferromagnetic Ceramic Composites Based on PZT with Added Ferrite, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 12 (2015), E82–E89
- [11] Duong G.V., Grössinger R., Schoenhart M., Bueno-Basques D., The lock-in technique for studying magnetoelectric effect, *J. Magn. Magn. Mat.*, 316 (2007), 390-393
- [12] Guzdek P., Magnetoelektryczny kompozyt ceramiczny, patent nr P. 397945 z dn. 18.03.2016 r. przyznany przez Urząd Patentowy RP
- [13] Srinivasan G., Magnetoelectric effects of magnetostrictive and

piezoelectric layered composites, patent nr US 7226666 B2 z dn. 05.06.2007r.

- [14] Patankar K.K., Mathe V.L., Mahajan R.P., Patil S.A., Ram Manohar Reddy, SivaKumar K.V., Dielectric behaviour and magnetoelectric effect in CuFe₂O₄ –Ba_{0.8}Pb_{0.2}TiO₃ composites, *Mater. Chem. Phys.*, 72 (2001), 23–29
- [15] Chougule S.S., Chougule B.K., Response of dielectric behaviour on ferroelectric rich (y)Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄ +(1-y) PZT ME composites, *Mater. Chem. Phys.*, 108 (2008), 408–412
- ME composites, Mater. Chem. Phys., 108 (2008), 408–412
 [16]Yu S., Huang H., Zhou L., Ye Y., Ke S., Structure and properties of PMN–PT/NZFO laminates and composites, Ceram. Int., 34 (2008), 701-704
- [17] Kulkarni S.R., Kanamadi C.M., Chougule B.K., Dielectric and magnetoelectric properties of (x)Ni_{0.8}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe₂O₄/(1 x)PbZr_{0.8}Ti_{0.2}O₃ composites, *Mater. Res. Bull.*, 40 (2005), 2064– 2072
- [18] Vishnu-Baba Sundaresan, Atulasimha J., Clarke J., Magnetoelectric Surgical Tools for Minimally Invasive Surgery, patent nr US 20110077663 A1z dn. 31.03.2011r.
- [19] Guzdek P., Grzesiak W., Zachariasz P., Kołaszczyński G., Właściwości magnetostrykcyjne kompozytów multiferroicznych, Przegląd Elektrotechniczny, 92 (2016), nr. 9, 29-32
- [20] Fiebig M., Revival of the magnetoelectric effect, J. Phys. D: Appl. Phys., 38 (2005), R123–R152