

УДК 538.955+538.951

СВЕРХЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ ДЛЯ БИМЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

© 2022 г. А. В. Турутин^{1,*}, И. В. Кубасов¹, А. М. Кислюк¹, В. В. Куц¹,
М. Д. Малинкович¹, Ю. Н. Пархоменко^{1,2}, Н. А. Соболев^{1,3}

¹ *Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва, Россия*

² *АО “Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности “Гиредмет”, Москва, Россия*

³ *Университет Авейру, кафедра Физики, Авейру, Португалия*

*E-mail: aturutin92@gmail.com

Поступила в редакцию 26.08.2021 г.

После доработки 26.08.2021 г.

Принята к публикации 11.02.2022 г.

Композитные мультиферроики — это материалы, в которых возможно изменение электрической поляризации материала под действием внешнего магнитного поля (МП) и, наоборот, изменение намагниченности структуры при приложении электрического поля. Такие свойства имеют высокий практический потенциал применения в науке и технике. На основе данных материалов возможно изготовление целого ряда устройств, обладающих уникальными свойствами, например магнитоэлектрическая (МЭ) память с произвольным доступом, МЭ-сенсоры МП, токов, магнитных наночастиц, микромеханические МЭ-антенны, подстраиваемые напряжением СВЧ-фильтры, резонаторы и фазовращатели. Поэтому поиск новых материалов композитных мультиферроиков и изучение МЭ-эффекта в них является приоритетной и актуальной задачей при поиске и создании новых устройств электроники. Одним из наиболее перспективных и близких к практической реализации направлений является создание на основе композитных мультиферроиков высокочувствительных сенсоров сверхслабых МП. Отсутствие необходимости охлаждения таких сенсоров является значительным техническим преимуществом перед альтернативно применяемыми сейчас для этих целей сверхпроводящими квантовыми интерферометрами. На сегодня наилучшими из достигнутых пределов детектирования МП с помощью датчиков на основе композитных магнитоэлектриков являются значения порядка единиц пТл/Гц^{1/2}, причем регулярно публикуются работы, где этот порог снижается за счет совершенствования обрабатываемой электроники и изменения конструкции датчика. Такого порога чувствительности уже достаточно для надежного детектирования МП, индуцируемых токами α -ритма головного мозга с амплитудами в единицы пТл (магнитоэнцефалография) и детектирования магнитной активности сердца человека. Обзор посвящен композитным МЭ-структурам с фокусом на сенсорные структуры, способные детектировать сверхслабые МП. Проведено сравнение предельной чувствительности к МП существующих композитных МЭ-структур, показаны пути увеличения чувствительности к МП.

DOI: 10.56304/S1992722322030220

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

Введение

1. МЭ-эффект
2. МЭ-эффект в композитных мультиферроиках
3. Биморфные композитные МЭ-структуры
4. Измерение переменных сверхслабых магнитных полей при помощи композитных мультиферроиков

Выводы

Композитные мультиферроики — это структуры, в компонентах которых по отдельности существуют ферромагнитное и сегнетоэлектрическое упорядочение [1]. Магнитоэлектрический (МЭ) эффект в композитных мультиферроиках возникает за счет упругой связи между магнитострикционным и пьезоэлектрическим материалами. Термин “МЭ-эффект” в самом общем смысле описывает влияние намагниченности на электрическую поляризацию образца (прямой МЭ-эффект) и, наоборот, влияние электрической поля-

ризации на намагниченность (обратный МЭ-эффект) [2].

В настоящее время отмечается значительный всплеск публикационной активности по темам, посвященным изготовлению и исследованию свойств композитных мультиферроиков. В частности, поиск по ключевым словам “composite multiferroic” в наукометрической базе данных Web of Science Core Collection показывает стабильный ежегодный рост количества публикаций и цитирований на 10–15% с 2010 г. Такой интерес к композитным мультиферроикам связан в первую очередь с возможностью изготовления на их основе целого ряда устройств, обладающих уникальными свойствами, таких как, например, микроволновые фазовращатели, электронно-настраиваемые СВЧ-резонаторы и линии задержки, системы сбора бросовой тепловой энергии, энергонезависимая МЭ-память, микромеханические МЭ-антенны, МЭ-генераторы и сверхчувствительные сенсоры магнитных полей (МП) [2–6]. Было показано, что слоистые МЭ-композиты, содержащие параллельные друг другу механически связанные магнитострикционные и пьезоэлектрические слои, способны генерировать большой электрический сигнал в ответ на слабые изменения внешнего МП [2, 4, 7–9].

Одним из наиболее перспективных и близких к практической реализации направлений является создание на основе композитных мультиферроиков высокочувствительных сенсоров сверхслабых МП [10–12]. Отсутствие необходимости охлаждения таких сенсоров является значительным техническим преимуществом перед безальтернативно применяемыми сейчас для этих целей сверхпроводящими квантовыми интерферометрами (СКВИД). Очевидно, что датчики МП на основе композитных мультиферроиков не могут полноценно заменить СКВИД, способные детектировать отдельные кванты магнитного потока [13]; однако существует ряд приложений, в которых использование сенсоров МП на основе композитных мультиферроиков, не требующих охлаждения до криогенных температур, является оправданным. К таким областям применения можно отнести высокочувствительные миниатюрные магнитометры промышленного и исследовательского классов для бесконтактного измерения сверхслабых токов, МП в живых организмах в применении к магнитокардиографии и магнитоэнцефалографии, визуализации магнитных наночастиц, измерения магнитных аномалий, магнитной геологоразведки и др.

На сегодня с помощью датчиков на основе композитных мультиферроиков достигнут предел детектирования МП порядка единиц пТл/Гц^{1/2}, причем регулярно выходят новые работы, где снижается этот порог за счет совершенствования

обрабатываемой электроники и изменения конструкции датчика [10, 14, 15]. Такого порога чувствительности достаточно для детектирования МП, индуцируемых токами α -ритма головного мозга с амплитудами в единицы пТл (магнитоэнцефалография), и токами, протекающими в сердце человека (магнитокардиография) [11, 16]. С другой стороны, для исследования активности коры головного мозга необходимо уметь с высокой степенью достоверности измерять МП, на 1–2 порядка меньше. В настоящий момент такой уровень чувствительности датчика на основе композитного мультиферроика не реализован ни одним из исследовательских коллективов мира.

Для достижения высокой чувствительности к МП на низких частотах МЭ-датчики должны обладать большим коэффициентом преобразования МП в электрическое, а также низкими внутренним и внешним уровнями шума. Подавляющее большинство научных коллективов, занимающихся изготовлением и изучением свойств композитных мультиферроиков, применяют в своих исследованиях материалы на основе пьезокерамики типа PZT (цирконат–титанат свинца) или сегнетоэлектриков-релаксоров типа PMN–PT (ниобат магния–свинца–титанат свинца). Несмотря на выдающиеся пьезоэлектрические характеристики, эти материалы обладают рядом недостатков, таких как низкая температура Кюри, значительный механоэлектрический гистерезис, ползучесть (временная задержка между механической деформацией и электрическим сигналом) и насыщение, нелинейная зависимость свойств от температуры и большие диэлектрические потери. Являясь многокомпонентными твердыми растворами, названные выше вещества могут сильно различаться по своим свойствам у различных производителей, а управление сегнетоэлектрической доменной структурой и электропроводностью становится сложной технической задачей. Использование пьезоэлектрических керамик типа PZT или сегнетоэлектриков-релаксоров типа PMN–PT с высокими значениями пьезоэлектрических модулей d_{ij} позволяет значительно повысить коэффициент преобразования механической деформации в электрический сигнал; но в то же время вследствие огромных величин диэлектрической проницаемости ϵ и, следовательно, большой емкости генерируемое посредством пьезоэлектрического эффекта напряжение будет относительно небольшим. Таким образом, эффективность преобразования механической деформации в электрический сигнал определяется, в частности, соотношением d/ϵ [15, 17].

Одним из перспективных подходов к получению больших коэффициентов преобразования энергии МП в электрический сигнал является использование пьезоэлектрических монокристаллов со средними по величине значениями пьезо-

модулей, но с низкими механическими и диэлектрическими потерями. Интересным вариантом для этой цели являются монокристаллы классических 180° -ных сегнетоэлектриков, таких как, например, ниобат лития (LiNbO_3 , LN) и танталат лития (LiTaO_3 , LT) [18, 19]. Эти материалы демонстрируют превосходную температурную стабильность, имеют высокие температуры Кюри (1140°C у LN и 620°C у LT), не обладают ползучестью и механоэлектрическим гистерезисом [20]. При этом, являясь в первую очередь материалами для лазерной оптики и акустики, ниобат лития и танталат лития выпускаются промышленностью в больших объемах и обладают отличной воспроизводимостью свойств.

Чувствительность МЭ-датчика лимитируется в основном собственным шумом, в котором доминируют тепловой шум Найквиста и $1/f$ -шум [2, 17]. Тепловой шум может быть сведен к минимуму за счет использования соответствующих схем детектирования слабого выходного сигнала от МЭ-структур [21]. Правильно спроектированные схемы детектирования, основанные на усилителях напряжения или заряда, должны иметь амплитуду шума на уровне предела чувствительности данных компонентов [22, 23]. С другой стороны, внешние шумы, вызванные вибрациями пьезоэлектрика, пироэлектрические шумы и магнитные источники шума требуют более сложных стратегий борьбы с ними [10, 24, 25].

Известно, что асимметричные двухслойные системы, содержащие механоэлектрический преобразователь биморфного типа, показывают особенно большие МЭ-коэффициенты при изгибном резонансе [26–29]. При этом для значительного увеличения МЭ-эффекта на низких частотах можно закреплять биморф в виде консоли [10]. Кроме увеличения чувствительности на низких частотах и повышения МЭ-коэффициента такая конфигурация способна частично компенсировать вибрационные и тепловые шумы [17, 30].

Обычно биморфные пьезоэлектрические структуры изготавливают путем склеивания или спекания вместе пьезоэлектрических пластин на основе цирконата–титаната свинца (ЦТС) [26, 31, 32]. Как правило, такая методика приводит к появлению межфазных границ и клеевых слоев, из-за чего возникают большие механические потери и нестабильность свойств материала. С этой точки зрения преимуществом LN и LT является возможность получения на их основе монокристаллических биморфов (не содержащих клеевого слоя или межкристаллитной границы) за счет создания встречно поляризованных сегнетоэлектрических бидоменных структур типа “голова-к-голове” и “хвост-к-хвосту” [33]. Бидоменные кристаллы получают с помощью импульсного ИК-отжига, сопровождающегося возникновени-

ем в объеме образца заданного градиента температуры и, как следствие, внутреннего электрического поля, поляризующего домены навстречу друг другу [20, 34]. Применение бидоменного кристалла в качестве пьезоэлектрической части композитного мультиферроика исключает потери, связанные с границей спекания или склеивания в пьезоэлектрическом материале.

Обзор посвящен композитным МЭ-структурам с фокусом на сенсорные структуры, способные детектировать сверхслабые МП. В частности, показано их применение в области детектирования МП сердца человека.

1. МЭ-ЭФФЕКТ В КОМПОЗИТНЫХ СТРУКТУРАХ

Линейный МЭ-эффект в соответствии с первоначальным определением, предложенным Дебаем в 1926 г. [35], описывается как возникновение электрической поляризации (P) образца при приложении к нему магнитного поля (H). Это явление называется прямым МЭ-эффектом. Также существует обратный МЭ-эффект, который определяется как возникновение намагниченности (M) образца при приложении к нему электрического поля (E). Иллюстрация данного эффекта для композитной структуры приведена на рис. 1 [36].

Прямой и обратный линейный МЭ-эффекты могут быть выражены формулами [1, 37]:

$$P_i = \alpha_{ij} H_j, \quad (1)$$

$$M_i = \alpha_{ji} / \mu_0 E_j, \quad (2)$$

где α_{ij} – линейный МЭ-коэффициент; P_i – вектор поляризации материала; M_i – вектор намагниченности материала; H_j – вектор напряженности МП; E_j – вектор напряженности электрического поля; μ_0 – магнитная проницаемость вакуума. Здесь и далее используется суммирование по Эйнштейну.

Графически связь вектора поляризации \mathbf{P} , вектора намагниченности \mathbf{M} материала, вектора напряженности электрического поля \mathbf{E} и напряженности магнитного поля \mathbf{H} можно изобразить в виде диаграммы (рис. 2).

Для того чтобы лучше понять возникновение МЭ-эффекта в композитных структурах, рассмотрим концепцию физических свойств, появляющихся в результате сочетания различных однофазных соединений. Как известно, составные системы могут не только обладать свойствами, аналогичными свойствам их составляющих фаз, но и иметь совершенно новые, отсутствующие в исходных соединениях. В то время как суммарные и пропорциональные свойства определяют усреднение или усиление эффекта, умножаемые

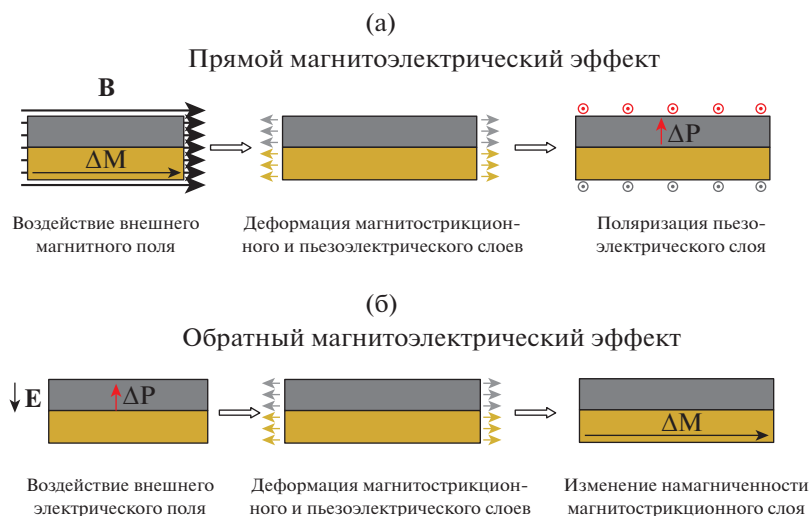


Рис. 1. Схематичное изображение МЭ-эффекта, возникающего в результате деформации одного из слоев (магнитоэлектрического слоя или пьезоэлектрического): а – прямой МЭ-эффект, б – обратный МЭ-эффект.

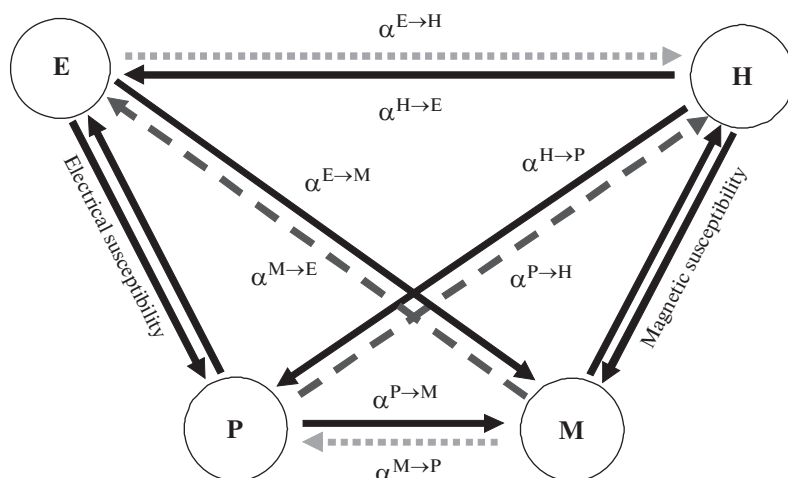


Рис. 2. Магнитоэлектрические коэффициенты и их обратные величины [37].

свойства приводят к новым эффектам, образующимся от взаимодействия между составляющими композитными материалами [38]. Умножаемые свойства используются для создания структур, обладающих МЭ-эффектом, из материалов, им не обладающих.

МЭ-эффект в композитных мультиферроиках возникает за счет взаимодействия между пьезоэлектрической и магнитоэлектрической фазами [4, 38, 39]. Прямой МЭ-эффект в такой композитной системе возникает при приложении МП к образцу. Приложенное МП деформирует магнитоэлектрический материал, что приводит к механической деформации пьезоэлектрического материала, который поляризуется за счет прямого пьезоэлектрического эффекта (рис. 1а).

Качественно прямой и обратный МЭ-эффекты в композитных структурах можно описать выражениями [39]:

$$ME_H \text{ эффект} = \frac{\text{Электрические}}{\text{Механические}} \times \frac{\text{Механические}}{\text{Магнитные}}, \quad (3)$$

$$ME_E \text{ эффект} = \frac{\text{Магнитные}}{\text{Механические}} \times \frac{\text{Механические}}{\text{Электрические}}, \quad (4)$$

где отношение свойств электрические/механические – это генерация пьезоэлектрического заряда ($d_{ij} = \partial D_i / \partial T_j$); механические/магнитные – это деформация вследствие эффекта магнитоэлектрики ($q_{ij} = \partial S_j / \partial H_i$); магнитные/механические – это

пьезомагнитная индукция ($q_{ij} = \partial B_i / \partial T_j$); механические/электрические – это пьезоэлектрическая деформация ($d_{ij} = \partial S_j / \partial E_i$).

В рамках этой концепции при условии, что $E_i = 0$, эффективный МЭ-коэффициент может быть выражен в соответствии с [40]:

$$\alpha_{ij} = k_c (\partial P_i / \partial H_j) = k_c (\partial P_i / \partial S_k) (\partial S_k / \partial H_j) = k_c d_{ik} q_{jk}, \tag{5}$$

где k_c – коэффициент связи ($0 \leq |k_c| \leq 1$), который количественно определяет эффективность переноса деформации между фазами композитного материала; d_{ik} – пьезоэлектрический коэффициент; q_{jk} – пьезомагнитный коэффициент.

Таким образом, композитная структура обладает МЭ-эффектом, который не наблюдается в отдельно взятых фазах данных материалов.

Рассмотрим типы соединений в композитных структурах. Используя концепцию Ньюмана [41, 42] для описания структур, состоящих из различных фаз, МЭ-композиты можно разделить на три основных типа. При этом используются следующие обозначения: 0 – однофазные частицы, взвешенные в матрице другой фазы, которая обозначается цифрой 3; 1 – однофазные волокна; 2 – пленки или слои одной из фаз. Обозначения 0–3, 2–2, 1–3 используют для описания структуры композитных МЭ-материалов, где каждый номер обозначает связь с фазой материала (рис. 3). Композиты типа 0–3 и 1–3 демонстрируют низкие значения МЭ-эффекта (не более 500 мВ/(см Э)) из-за больших токов утечки по ферромагнитным включениям и диссипации энергии механических колебаний магнестрикционной фазы на эпоксидной пленке, которая связывает сегнетоэлектрическую и магнитную фазы [36, 43–45]. В горизонтальных гетероструктурах типа 2–2 с

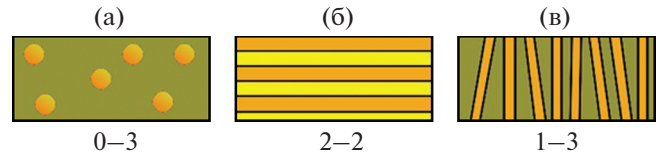


Рис. 3. Схематичное изображение трех наиболее распространенных типов соединения МЭ-структур: а – 0–3 – композитные пленки, состоящие из пьезоэлектрической матрицы (3), в структуру которой встроены магнитные частицы (0); б – 2–2 – горизонтальная гетероструктура с чередующимися сегнетоэлектрическими (2) и магнитными (2) слоями; в – 1–3 – вертикальная гетероструктура с волокнами магнитного (или сегнетоэлектрического) материала, встроенными в виде столбиков в матрицу сегнетоэлектрического (или магнитного) материала.

последней структурой проблемы с токами утечки отсутствуют из-за высокого сопротивления сегнетоэлектрического слоя. Каждый из слоев изготавливается в независимом технологическом процессе, что увеличивает число возможных параметров, с помощью которых можно влиять на величину МЭ-эффекта в композитной структуре. Наибольший МЭ-эффект наблюдался именно в структурах типа 2–2, что можно увидеть на диаграмме, приведенной на рис. 4 [7]. В [7] собраны лучшие экспериментальные значения квазистатического МЭ-коэффициента, полученные для различных комбинаций материалов в объемных и пленочных МЭ-композитах, имеющих связь типа 0–3, 1–3 и 2–2.

Прямой и обратный МЭ-эффекты можно применить в широком наборе новых устройств. В табл. 1 приведены основные типы МЭ-устройств и их классификация относительно МЭ-эффекта, ссылки на последние научные работы и обзоры по данной тематике.

Таблица 1. Применение композитных мультиферроиков

МЭ-эффект	Физический механизм, используемый в устройствах	Устройства
Прямой	Изменение электрической поляризации материала при приложении магнитного поля	Магнитные сенсоры [6, 11, 12, 16, 31, 46–50]; датчики тока [7, 51–54]; гираторы [55–60]; устройства для сбора бросовой энергии [61–65] и детектирования магнитных наночастиц [66]
Обратный	Изменение намагниченности материала электрическим полем	Спинтроника, включая МЭ-память с произвольным доступом (MERAM) [36, 40, 67, 68]
	Изменение магнитной проницаемости μ электрическим полем	Подстраиваемые напряжением индуктивности [69–71] и полосовые фильтры [72–74]. Механические антенны [75, 76]
	Управление спиновыми волнами электрическим полем	Подстраиваемые напряжением фильтры, резонаторы, фазовращатели [6, 70, 72, 77, 78]

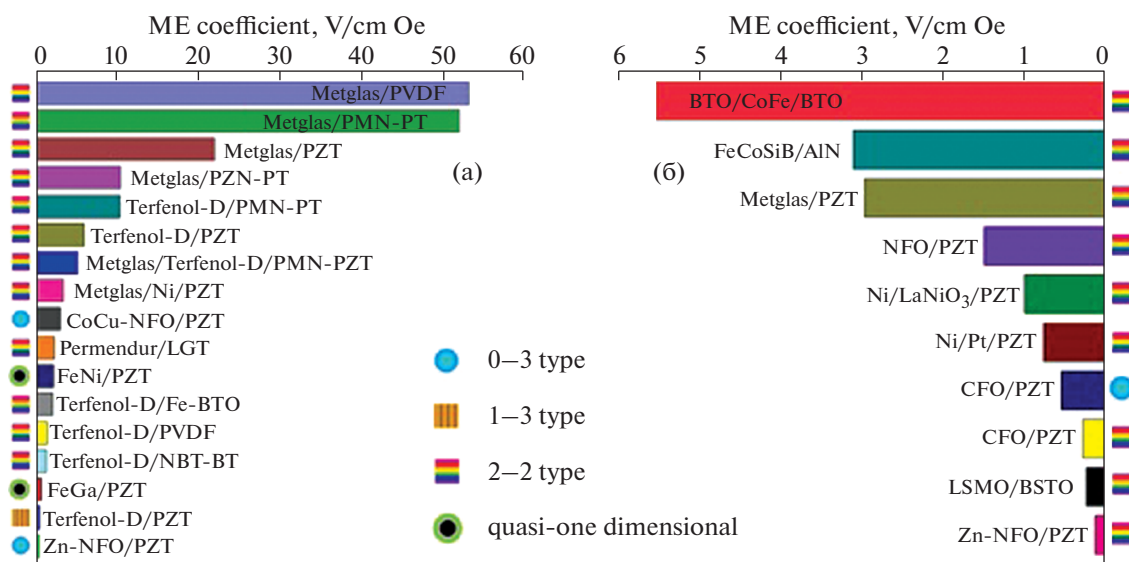


Рис. 4. Значения нерезонансных МЭ-коэффициентов для различных материалов: справа объемные и слева пленочные МЭ-композиты [7] (изображение скопировано в соответствии с лицензией С BY 4.0).

2. МЭ-ЭФФЕКТ В КОМПОЗИТНЫХ МУЛЬТИФЕРРОИКАХ

В подавляющем большинстве работ, посвященных исследованию МЭ-эффекта в композитных мультиферроиках, используют технику измерения МЭ-коэффициента динамическим методом [79–82]. Идея метода заключается в том, чтобы измерять эффективное значение небольшого переменного электрического напряжения (V_{out}), возникающего на образце, при приложении к нему небольшого переменного МП (δH). Значение МЭ-коэффициента может быть получено из выражения $\alpha_{ME} = V_{out} / (t\delta H)$, где t – толщина пьезоэлектрического слоя композитного

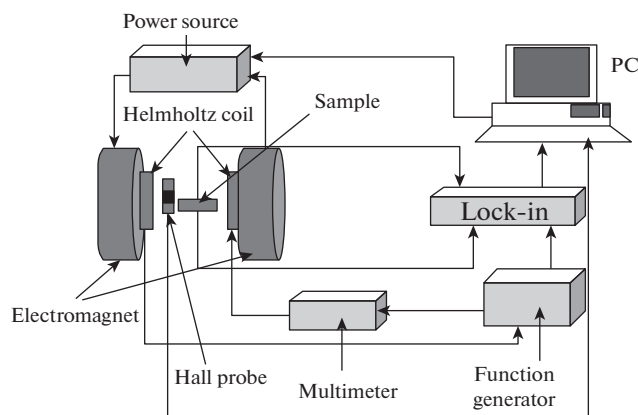


Рис. 5. Измерительные системы МЭ-эффекта при помощи динамического метода с использованием электромагнита для подачи постоянного МП на образец [79].

МЭ-материала. Для реализации динамического метода используют следующие приборы: синхронный детектор (или осциллограф), генератор сигнала, катушки Гельмгольца (соленоид, электромагнит), усилитель тока, мультиметр. Вариант реализации данной системы представлен на рис. 5. Такая система позволяет получить информацию о влиянии ряда параметров (материалов композитной структуры, связь между компонентами в композитной структуре, режим работы МЭ-образца, методы получения материалов и т.д.) на величину МЭ-эффекта, а также выявить МЭ-материалы, наиболее подходящие для различных применений.

Этот метод также позволяет измерять фазовый сдвиг полезного сигнала относительно поданного сигнала на катушки Гельмгольца и изменение фазового сигнала от образца в процессе измерения. Изменяя величину постоянного МП, можно исследовать МЭ-эффект в различных рабочих точках магнитоэлектрического материала, а изменяя частоту переменного МП – изучить отклик образца при различных частотах МП. Поскольку переменный МЭ-сигнал отклика от образца в этом методе измеряется с помощью синхронного детектора в узкой области вблизи частоты возбуждения, шум и другие паразитные наводки значительно уменьшаются из-за фильтрации сигнала и по частоте, и по фазе [83], что позволяет измерять слабые электрические сигналы от МЭ-образцов.

Согласно формуле (5) МЭ-коэффициент α_{ME} пропорционален пьезомагнитному коэффициенту магнитоэлектрического материала $q_{ij} = \partial \lambda_{ij} / \partial H$. Коэффициент магнитоэлектричества λ_{ij} имеет нели-

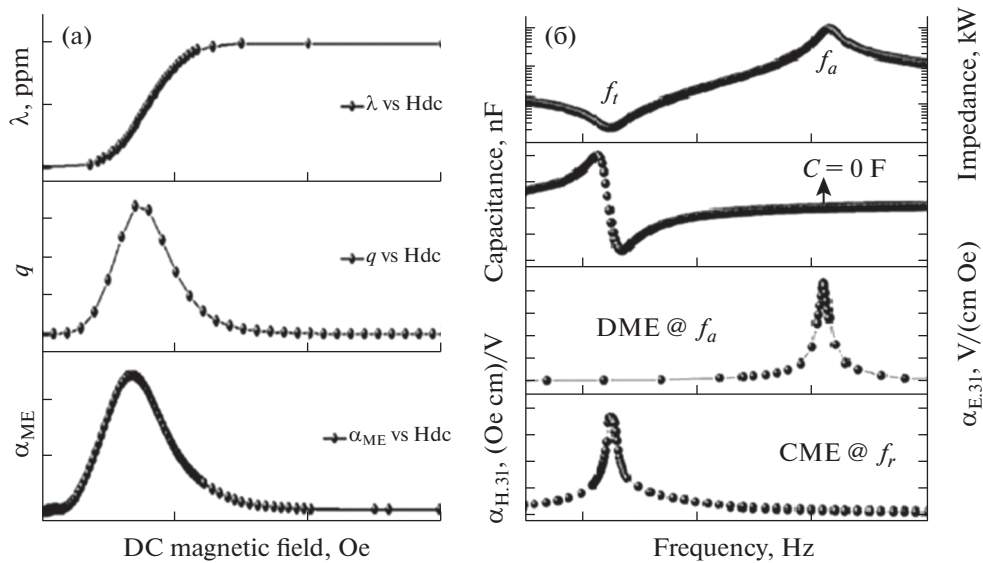


Рис. 6. Типичные зависимости магнитострикции, пьезомагнитного и МЭ-коэффициентов от постоянного МП (а). Зависимости импеданса, емкости, прямого и обратного МЭ-коэффициентов от частоты модулирующего МП для композитного мультиферроика (б) [7] (графики скопированы в соответствии с лицензией CC BY 4.0).

нейную зависимость от постоянного МП для большинства магнитных материалов. Типичная зависимость коэффициента магнитострикции от постоянного МП для такого класса магнитных материалов, как аморфные металлические стекла, представлена на рис. 6а. Таким образом, существует постоянное МП, при котором пьезомагнитный коэффициент максимален [84]. Значение этого МП называют рабочей точкой композитного МЭ-материала, так как при данном значении МП наблюдается максимальный МЭ-эффект.

Другой важной характеристикой композитных мультиферроиков является зависимость МЭ-коэффициента от переменного МП (рис. 6б). В зависимости от геометрии структур на определенной частоте можно наблюдать многократное увеличение МЭ-коэффициента, что соответствует электромеханическому резонансу образца. Величина прямого МЭ-коэффициента достигает максимума на антирезонансной частоте (f_a) [85].

Согласно рис. 4 наибольший МЭ-эффект наблюдается в слоистых композитных мультиферроиках. Такие структуры можно разделить на четыре основных категории в зависимости от того, как направлены намагниченность (M) магнитострикционного слоя и поляризация (P) пьезоэлектрического слоя друг относительно друга. Основные четыре типа структур и три производных от них представлены на рис. 7 [4].

В случае пьезоэлектрических керамик PZT и PMN-PT было показано [86], что максимальный МЭ-эффект можно получить для конфигурации композита со структурой $L-L$. Это объясняется наибольшим пьезоэлектрическим коэффициентом

том d_{33} в PZT и PMN-PT. С целью устранения данных недостатков была предложена [30, 87, 88] модифицированная структура с симметричной поляризацией пьезоэлектрического слоя относительно центральной линии (рис. 7д). Данная конфигурация называется *push-pull* [87]. Конструкция *push-pull* позволяет повысить значение снимаемого напряжения в 2 раза по сравнению с обычной $L-L$ -конфигурацией. Было предложено использовать в качестве пьезоэлектрического материала пьезофайбер из PZT с нанесенными на его поверхность встречно-штыревыми (ВШ) электродами [89]. В качестве магнитострикционного материала использовали метглас, который наносили при помощи эпоксидного клея с двух сторон на пьезоэлектрический материал. Схематичное послойное изображение композитной структуры пьезофайбер/метглас ($L-L$) и измеренная зависимость МЭ-коэффициента от частоты МП представлены на рис. 8.

Пьезофайбер был выполнен из керамики PZT-5A толщиной 100 мкм, шириной 350 мкм и длиной 30 мм. Ширина метгласа равна 7 мм, а его длина — 100 мм. Для того чтобы изолировать ВШ-электроды от проводящего метгласа, между ними была проложена пленка полиимида. Пьезофайбер состоит из множества чередующихся симметричных продольно поляризованных блоков длиной $2l_p = 1$ мм, к которым подведены ВШ-электроды для сбора зарядов (вставка на рис. 8а). Такая конфигурация увеличивает емкость структуры и оптимизирует передачу механического напряжения [90].

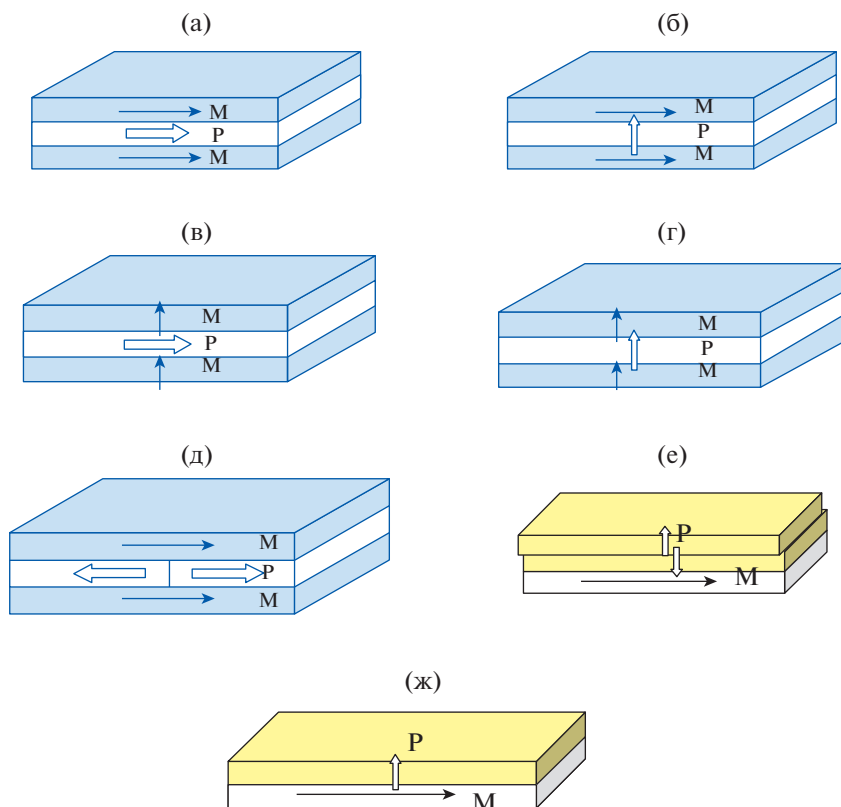


Рис. 7. Схематическое изображение слоистых композитных материалов, состоящих из магнитоэлектрического и пьезоэлектрического слоев с разным направлением вектора поляризации (P) и намагниченности (M) со следующими конфигурациями структур: а – “продольный (M) – продольный (P)” (L–L), б – “продольный (M) – поперечный (P)” (L–T), в – “поперечный (M) – продольный (P)” (T–L), г – “поперечный (M) – поперечный (P)” (T–T), д – конфигурация (L–L) с симметричной поляризацией пьезоэлектрика (P) относительно центральной разделяющей линии (*push-pull*) [30], е – биморфный композитный материал, ж – однодоменный композитный материал с одним магнитоэлектрическим слоем [4].

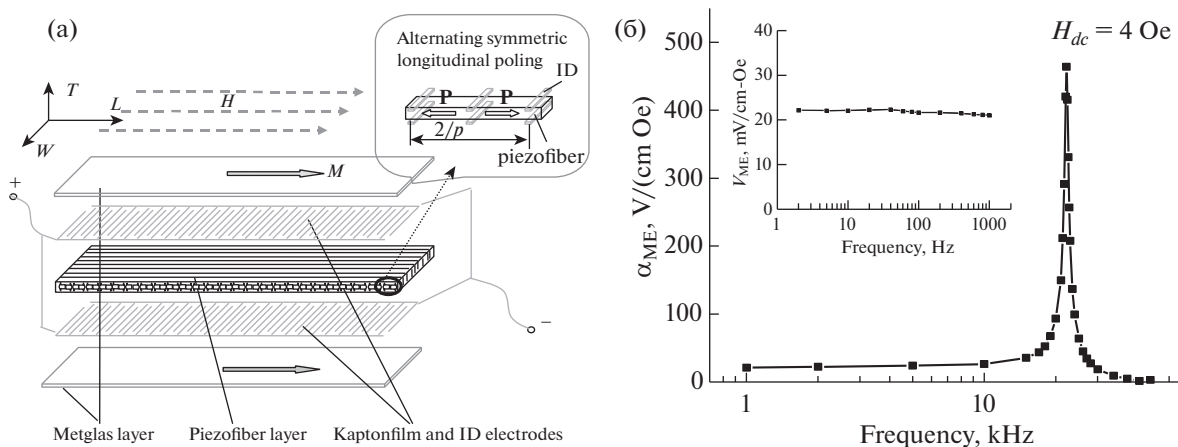


Рис. 8. Послойная схема композитного мультиферроика пьезофайбер/метглас (L–L) (а). Зависимость МЭ-коэффициента от частоты модулирующего поля для данной структуры (б). На вставке представлена низкочастотная часть зависимости МЭ-коэффициента от частоты МП [89].

На рис. 8б приведены измерения МЭ-коэффициента композитной структуры пьезофайбер/метглас (L–L) в зависимости от частоты МП.

Максимум МЭ-коэффициента соответствует электромеханическому резонансу структуры на частоте 10.5 кГц и составляет ~470 В/(см Э).

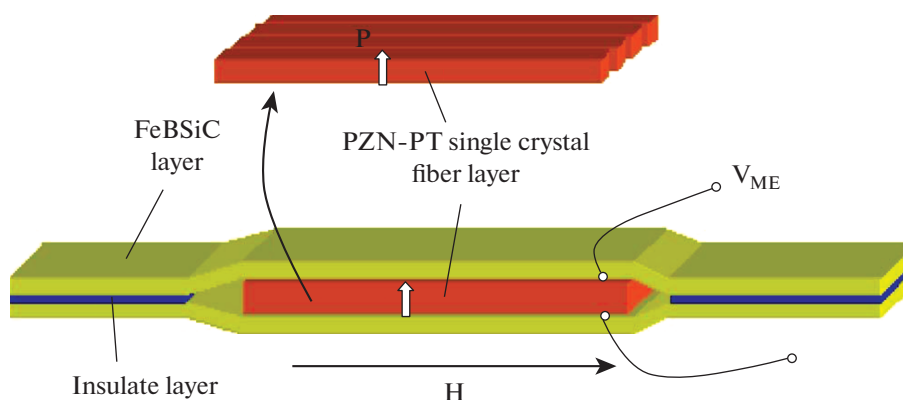


Рис. 9. Композитный мультiferроик на основе трехслойного материала FeBSiC/PZN-PT пьезофайбер/FeBSiC с конструкцией $L-T$. Вектор P обозначает направление поляризации в слое пьезофайбера PZN-PT [91].

На низкой частоте (в диапазоне от 1 до 1000 Гц) МЭ-коэффициент слабо зависит от частоты МП и равен 23 В/(см Э). Данные измерения проводились при приложении оптимального МП, равного 4 Э. Использование *push-pull* композитных МЭ-материалов позволило получить один из максимальных МЭ-коэффициентов вне электро-механического резонанса для композитных мультiferроиков.

Другой широко используемой конструкцией МЭ-композитных материалов является $L-T$. В сравнении с $L-L$ -конфигурацией в $L-T$ возможно получить бóльшую электрическую емкость МЭ-структур при одинаковых геометрических размерах, что увеличивает МЭ-коэффициент [91]. Поперечный пьезоэлектрический эффект меньше, чем продольный, практически для всех материалов, что является преимуществом для $L-L$ -конфигурации.

В [91] исследовали композитную структуру с конструкцией $L-T$ на основе Метглас/ $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ –7% PbTiO_3 (PZN-PT). Схематичное изображение слоев композитного материала представлено на рис. 9.

В эксперименте использовали коммерческий аморфный сплав Метглас в качестве магнито-стрикционного материала и PZN-PT-кристалл пьезофайбера, поляризованного вдоль d_{31} , как пьезоэлектрический материал. Магнито-стрикционные и пьезоэлектрический слои были склеены при помощи эпоксидной смолы. Тонкий кристалл PZN-PT, ориентированный длинной стороной вдоль направления [100], был вырезан в виде столбиков длиной 15 мм, шириной 0.4 мм и толщиной 0.1 мм. Метглас вырезан длиной 100 мм, шириной 5 мм, а его толщина составляла 25 мкм.

На рис. 10 представлены измерения МЭ-коэффициента в квазистатическом и динамическом режиме.

Максимальное значение квазистатического МЭ-коэффициента составило 10 В/(см Э) при постоянном МП 2 Э. Данный эффект всего в 2 раза меньше, чем в структуре пьезофайбер/метглас ($L-L$) [89]. Однако динамический МЭ-коэффициент на частоте электро-механического резонанса (20 кГц) составил 400 В/(см Э), что одного порядка в сравнении с предыдущим результатом для конфигурации ($L-L$).

В [92] предложили использовать в композитном мультiferроике в качестве пьезоэлектрического компонента кристалл PMN-PT, легированный Mn, с поперечным значением пьезоэлектрического коэффициента $d_{31} = 1800$ пКл/Н и очень низким значением тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta = 0.07\%$. Размеры кристалла PMN-PT: $30 \times 2 \times 0.2$ мм³. В качестве магнито-стрикционного материала был выбран Метглас ($\text{Fe}_{74.4}\text{Co}_{21.6}\text{Si}_{0.5}\text{V}_{3.3}\text{Mn}_{0.1}\text{C}_{0.1}$). Полученный композитный материал относится к конфигурации $L-T$. Толщина ленты Метгласа составляет 25 мкм, длина – 80 мм, ширина – 8 мм. Для увеличения МЭ-коэффициента в работе было предложено увеличить объем магнито-стрикционной фазы путем склеивания друг с другом 12 образцов Метгласа. Для создания композитного мультiferроика пьезоэлектрический материал PMN-PT (легированный Mn) был приклеен при помощи непроводящей эпоксидной смолы к подготовленному многослойному образцу Метгласа. Послойная схема композитного материала и его фотография приведены на рис. 11.

Квазистатические измерения МЭ-коэффициента в зависимости от величины постоянного МП проводились при подаче переменного МП $H_{ac} = 0.1$ Э на частоте 1 кГц. В процессе измерений число слоев метгласа N уменьшали от 12 до 3. Результаты измерения приведены на рис. 12а. На рис. 12б показано измерение зарядового МЭ-коэффициента в зависимости от частоты для оп-

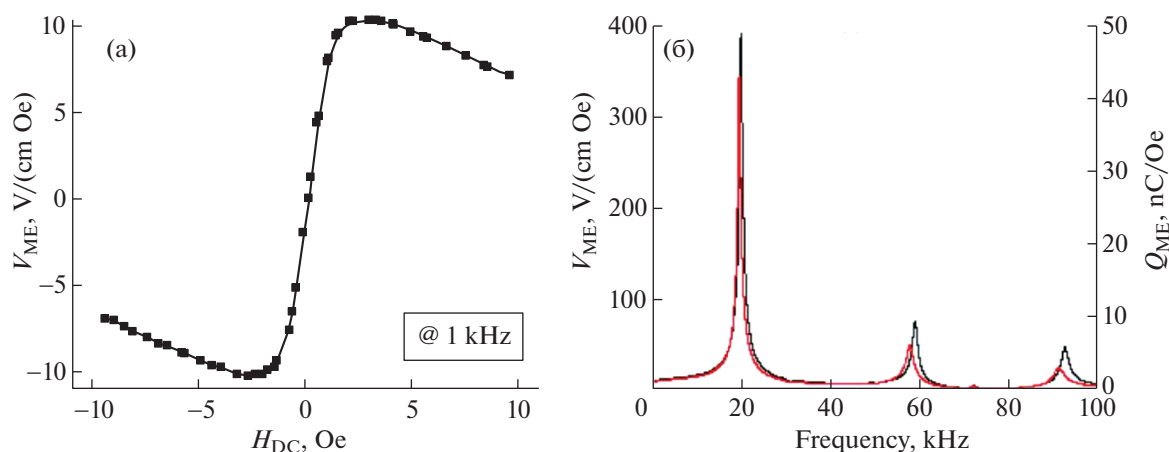


Рис. 10. Зависимость МЭ-коэффициента трехслойного композитного материала FeBSiC/PZN-PT пьезофайбера/FeBSiC от постоянного МП при частоте модулирующего МП 1 кГц (а). МЭ-коэффициент как функция частоты переменного МП при подаче оптимального постоянного МП $H_{dc} = 2 \text{ Э}$ (б) [91].

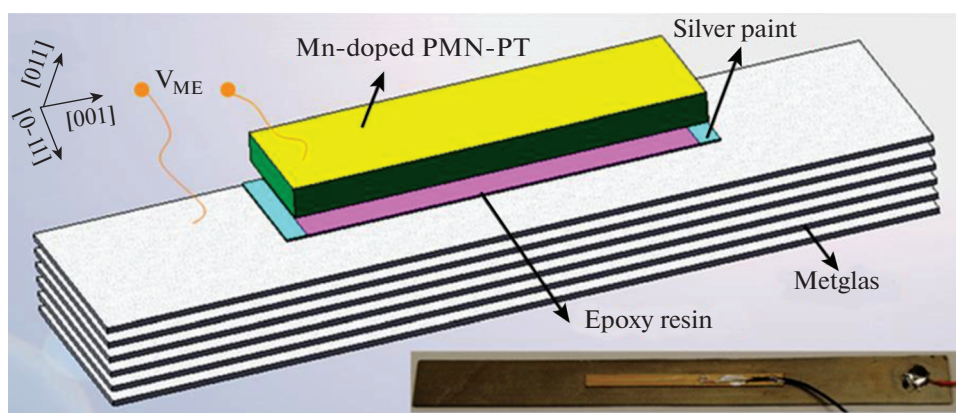


Рис. 11. Схематическое изображение и фотография композитного мультиферроика на основе структуры метглас/PMN-PT (легированный марганцем) [92].

тимального числа ($N = 5$) слоев метгласа при приложении оптимального постоянного МП.

В квазистатических измерениях МЭ-коэффициент составил 61.5 В/(см Э) при числе слоев метгласа $N = 5$ и оптимальном значении постоянного поля $H_{dc} = 5 \text{ Э}$. Динамические измерения зарядового МЭ-коэффициента (α_Q) показывают максимальное значение на частоте продольного электромеханического резонанса структуры $f = 25 \text{ кГц}$. Максимальное значение составляет $\alpha_Q = 80 \text{ нКл/Э}$, что соответствует МЭ-коэффициенту по напряжению $\alpha_E = \alpha_Q / (Ct) = 1280 \text{ В/(см Э)}$, где $C = 3120 \text{ пФ}$ – емкость пьезоэлектрического материала и $t = 0.02 \text{ см}$ – толщина пьезоэлектрического слоя.

В большинстве работ для создания композитных мультиферроиков применяют свинецсодержащие сегнетоэлектрические материалы (PZT,

PMN-PT, PZN-PT). Однако они имеют ряд недостатков: низкая температура Кюри, нелинейная зависимость свойств от температуры, значительный механоэлектрический гистерезис и паразитный пьезоэлектрический эффект [93]. В [93] было предложено провести измерения МЭ-эффекта в композитных структурах на основе бессвинцовых пьезоэлектрических кристаллов лангата (LGT , $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$) x -среза и сравнить с PZT (#APC85) и PMN-PT [001]. В работе были изучены трехслойные образцы со структурой $L-T$ (рис. 76). В качестве магнестрикционного слоя использовали пермендюру (сплав Fe-Co-V), обладающий большим значением магнестрикции $\lambda \approx 70 \text{ ppm}$ (при $H_{dc} \approx 100 \text{ Э}$). Тройные структуры P-LGT-P, P-PZT-P и P-PMN-PT-P были подготовлены методом склеивания слоев пермендюра с пьезоэлектрическим кристаллом при помощи эпоксидного клея. Размеры пьезокристалла

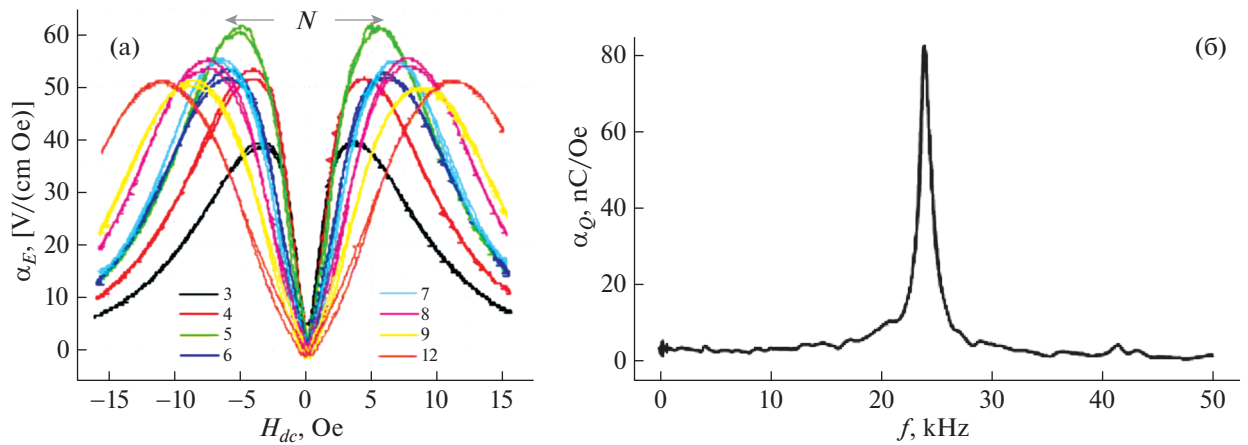


Рис. 12. МЭ-коэффициент как функция постоянного МП для структуры метглас/PMN-PT, легированный Mn, с разным числом N слоев метгласа (а). Зарядовый МЭ-коэффициент в зависимости от частоты переменного МП ($H_{ac} = 0.05$ Э) при подаче оптимального постоянного МП $H_{dc} = 5$ Э для $N = 5$ (б) [92].

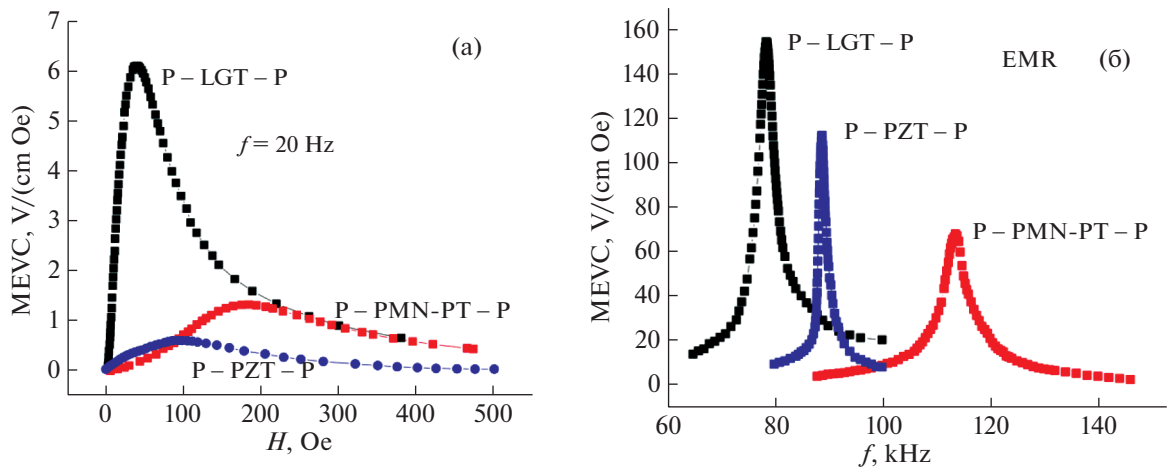


Рис. 13. Зависимость МЭ-коэффициента от постоянного МП при частоте модулирующего поля 20 Гц и амплитуде $H_{ac} = 1$ Э (а). МЭ-коэффициент в зависимости от частоты переменного МП ($H_{ac} = 1$ Э) при подаче оптимального постоянного МП (б). Максимальные значения МЭ-коэффициента соответствуют продольному электромеханическому резонансу структур [93].

LGT и пьезокермики PZT были одинаковы и равны $25 \times 4.5 \times 0.4$ мм³. Пьезокерамика PMN-PT была немного короче и имела размер $20 \times 4.5 \times 0.3$ мм³. Слои пермендюра имели одинаковую длину и ширину с пьезоэлектрическим слоем, толщину 0.16 мм. Были измерены квазистатический МЭ-коэффициент в зависимости от приложенного постоянного МП (рис. 13а) и динамический МЭ-коэффициент в зависимости от частоты модуляции МП (рис. 13б).

МЭ-коэффициент прямо пропорционален отношению поперечного пьезоэлектрического коэффициента к диэлектрической проницаемости материала (d/ϵ). Для LGT $d_{11}/\epsilon_{11} = 0.25$ пм/В, для PZT $d_{13}/\epsilon_{33} = 0.1$ пм/В и для PMN-PT $d_{13}/\epsilon_{33} = 0.15$ пм/В.

Данное соотношение указывает на то, что МЭ-коэффициент должен быть больше в структуре на основе LGT. Действительно, наибольший МЭ-коэффициент в квазистатических измерениях показал образец на основе P-LGT-P – $\alpha_E = 6.3$ В/(см Э), затем образец P-PMN-PT-P – $\alpha_E = 1.4$ В/(см Э), а наименьший МЭ-эффект показал образец P-PZT-P – $\alpha_E = 0.6$ В/(см Э). На резонансной частоте образец P-LGT-P также продемонстрировал наибольший МЭ-коэффициент ($\alpha_E = 155$ В/(см Э)), тогда как структура P-PMN-PT-P показала минимальный МЭ-эффект ($\alpha_E = 70$ В/(см Э)). Таким образом, бессвинцовые пьезоэлектрические материалы с малыми значениями пьезоэлектрического коэффициента могут

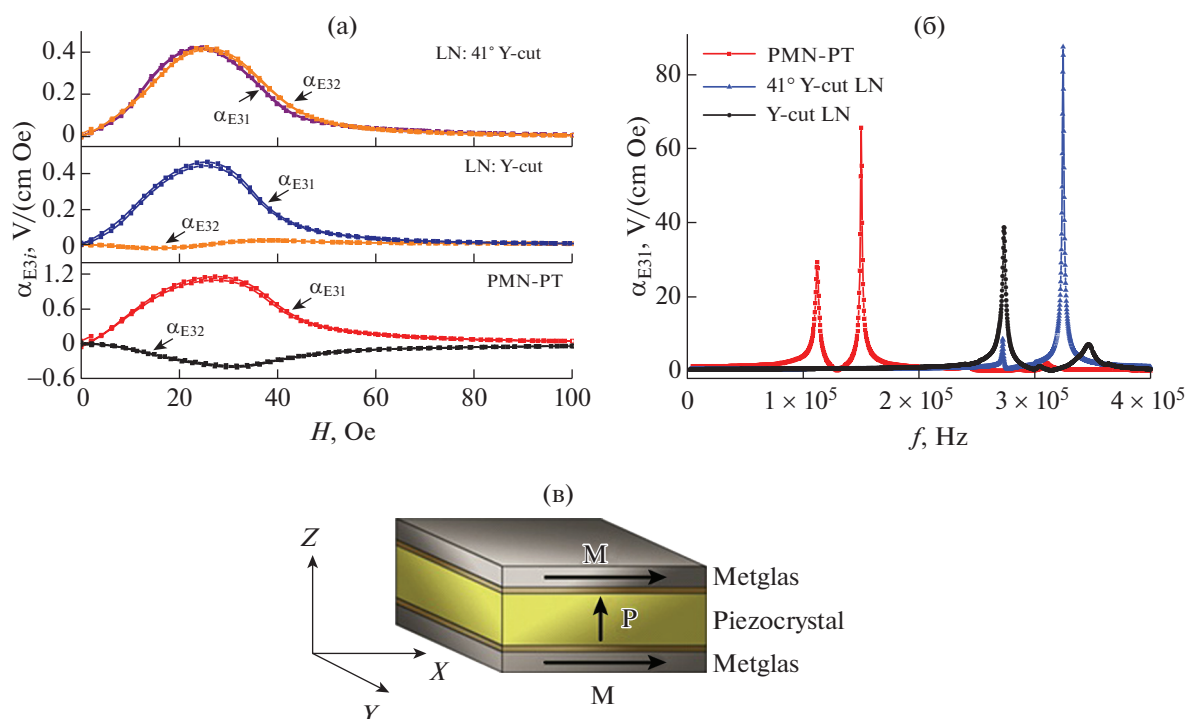


Рис. 14. Квазистатические измерения прямого МЭ-коэффициента в зависимости от величины постоянного МП вдоль направлений x и y в структурах метглас/пьезоэлектрик/метглас (а). Динамические измерения МЭ-коэффициента в зависимости от частоты МП при приложенном оптимальном постоянном МП $H_{dc} = 30$ Э (б). Схематичное изображение трехслойной $L-T$ -структуры с направлениями осей и обозначением электродов (в) [18].

быть полезны в МЭ-композитных структурах и показывать результаты, превосходящие композитные мультиферроики на основе широко применяемых свинецсодержащих сегнетоэлектриков.

В [18] было проведено исследование МЭ-эффекта в композитных образцах на основе кристаллов LN в сравнении со структурой на основе кристалла PMN-PT. Сегнетоэлектрические кристаллы LN обладают рядом преимуществ: относительно низкая стоимость, высокая химическая и температурная стабильность, отсутствие ползучести и механоэлектрического гистерезиса, высокая температура Кюри (1140°C), они выпускаются промышленностью в больших объемах и обладают отличной воспроизводимостью свойств. В работе в качестве пьезоэлектрической фазы МЭ-образца были предложены кристаллы LN со срезами $y + 41^\circ$ и y , а также PMN-PT (011)-среза, поляризованного параллельно направлению $\langle 011 \rangle$ (вдоль толщины образца). Все образцы были квадратной формы и имели размер $10 \times 10 \times 0.5$ мм³. В качестве магнестрикционного слоя использовали Metglas толщиной 29 мкм. Трехслойные образцы со структурой $L-T$ (рис. 14в) были подготовлены при помощи склеивания эпоксидным клеем. Измерения МЭ-коэффициента были проведены для двух направлений (x и y) в плоскости образцов. Измерения в разных направлениях не-

обходимы из-за анизотропии пьезоэлектрического эффекта в кристаллах LN и PMN-PT. В кристалле PMN-PT при растяжении вдоль направления x пьезоэлектрический коэффициент равен $d_{31} = -1700$ и $d_{32} = 850$ пм/В в направлении y . Диэлектрическая проницаемость ϵ_{33} (вдоль толщины образца), измеренная при частоте $f = 1$ кГц, составляет 4440. Для кристаллов LN $y + 41^\circ$ -среза и y -среза пьезоэлектрические коэффициенты равны $d_{31} = -16$ и $d_{32} = -17.5$, $d_{31} = -20.8$ и $d_{32} = 0$ пм/В соответственно. Диэлектрические проницаемости ϵ_{33} данных кристаллов равны 45 и 69 для $y + 41^\circ$ -среза и y -среза соответственно. Таким образом, можно ожидать, что в определенном направлении МЭ-коэффициент будет больше, чем в других.

МЭ-коэффициент был измерен в двух режимах: квазистатическом α_{E3i} (в зависимости от постоянного МП) и динамическом (α_{E31} в зависимости от частоты МП). Амплитуда переменного МП была равна $H_{ac} = 1$ Э. Квазистатические измерения проводили на частоте 5 кГц. Результаты измерений представлены на рис. 14 [18].

Трехслойная композитная структура на основе кристалла LN y -среза обладает в квазистатическом случае (рис. 14а) МЭ-коэффициентом $\alpha_{E31} = 0.46$ В/(см Э) при направлении МП вдоль оси x ,

в то время как $\alpha_{E32} = -0.024$ В/(см Э) при направлении МП вдоль оси y , что на порядок величины меньше. В идеальном случае значение α_{E32} должно быть равно нулю из-за нулевой величины пьезоэлектрического коэффициента направления y , однако в эксперименте существуют паразитные сигналы в виде электромагнитной индукции Фарадея и других наводок на измерительную систему, что приводит к появлению ненулевого сигнала. В работе проведена коррекция измеряемого МЭ-коэффициента на данную величину. Для структуры на основе кристалла PMN-PT МЭ-коэффициент равен $\alpha_{E31} = 1.15$ В/(см Э), что соответствует направлению наибольшего пьезоэлектрического эффекта (d_{31}), когда как МЭ-коэффициент $\alpha_{E32} = -0.41$ В/(см Э) меньше более чем в 2 раза. С другой стороны, для композитного мультиферроика на основе LN $y + 41^\circ$ -среза наблюдается изотропное поведение МЭ-коэффициента для данных двух направлений (x и y) $\alpha_{E31} \approx \alpha_{E32} = 0.42$ В/(см Э). Таким образом, выбирая правильный срез кристалла, можно достаточно сильно менять МЭ-свойства трехслойных композитных мультиферроиков. Отметим, что в квазистатическом режиме измерений оптимальное МП (соответствующее максимальному значению α_{E3i}) для всех трех структур было ~ 25 Э. Структура на основе PMN-PT показала МЭ-коэффициент в 3 раза больший, чем на основе кристаллов LN.

По результатам измерений зависимости МЭ-коэффициента от частоты МП было обнаружено, что на частоте продольного электромеханического резонанса композитные мультиферроики на основе LN могут иметь больший МЭ-отклик, чем структуры на основе PMN-PT (рис. 146). Для трехслойной структуры на основе LN $y + 41^\circ$ -среза МЭ-коэффициент составил 90 В/(см Э), в то время как для PMN-PT всего 70 В/(см Э) на резонансной частоте. Таким образом, трехслойные композитные мультиферроики на основе кристаллов LN могут быть использованы в качестве альтернативы МЭ-структур на основе свинецсодержащих пьезоэлектриков.

Другим интересным направлением в развитии композитных МЭ-материалов стали тонкопленочные образцы, в которых функциональные слои пьезоэлектрического и магнитострикционного материала напыляются на подложку кремния методом магнетронного распыления мишени [82, 94, 95]. В качестве пьезоэлектрического материала используют AlN. Магнитострикционный материал – Метглас ($\text{Fe}_{70.2}\text{Co}_{7.8}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$). Послойная схема данного композитного материала представлена на рис. 15а. Консольное закрепление структуры позволяет наблюдать низкочастотный изгибный резонанс, при котором происходит

усиление МЭ-сигнала. Такая конструкция привлекательна для высокочувствительных сенсоров МП на низких частотах. В [82] с целью увеличения МЭ-коэффициента и уменьшения частоты изгибного резонанса в подложке кремния вытравливалась канавка размером 7 мм в длину, 4 мм в ширину и 0.65 мм в глубину, таким образом подложка кремния утонялась до 90 мкм. Общая ширина структуры составляла 4 мм. Толщины пьезоэлектрического слоя AlN и магнитострикционного слоя метгласа равны 2 мкм. AlN был выбран из-за высокого соотношения $d/\epsilon = 0.23$. Пьезоэлектрический коэффициент $d_{31} = -2$ пм/В и $\epsilon_{33} = 8.5$ [22, 96, 97].

В [82] были проведены измерения МЭ-коэффициента в зависимости от частоты модулирующего МП при подаче оптимального постоянного МП, равного 6 Э. Также были представлены результаты измерений МЭ-коэффициента в зависимости от давления окружающей атмосферы. Экспериментальные результаты представлены на рис. 15б.

МЭ-коэффициент на резонансной частоте 167.85 Гц составил 9 кВ/(см Э) при атмосферном давлении. При давлении, равном 3×10^{-5} бар, МЭ-коэффициент увеличивается до рекордного значения 19 кВ/(см Э), что свидетельствует о том, что трение о воздух даже на низкой частоте в 167 Гц вносит большой вклад в уменьшение полезного сигнала от МЭ-структуры. Данный экспериментальный результат можно в дальнейшем использовать при изготовлении сенсоров, создавая форвакуум при корпусировании устройства.

Отметим, что при вычислении α_E необходимо проводить нормировку на толщину образца, в данном случае пьезоэлектрический материал – это пленка AlN толщиной всего 2 мкм, хотя она наносится на подложку толщиной в 740 мкм, поэтому будет справедливо сравнивать полученный результат с другими, умножив α_E на толщину пьезоэлектрического слоя ($\alpha_i = \alpha_{Ei}t$). Тогда МЭ-коэффициент равен $\alpha_i = 3.8$ В/Э, что сравнимо или даже меньше, чем в приведенных выше работах. Также коэффициент α_i используется для вычисления предельной чувствительности МЭ-материала к МП, что важно для применения композитных мультиферроиков в сенсорах сверхслабых МП.

В табл. 2 приведены основные параметры рассмотренных выше композитных мультиферроиков.

Анализ приведенных работ показывает, что квазистатический МЭ-коэффициент больше в структурах на основе свинецсодержащих кристаллов PZT или PMN-PT, PZN-PT, чем в образцах на основе бессвинцовых кристаллов. Однако это связано с большей толщиной магнитострикционной фазы. В [18, 93] было проведено сравне-

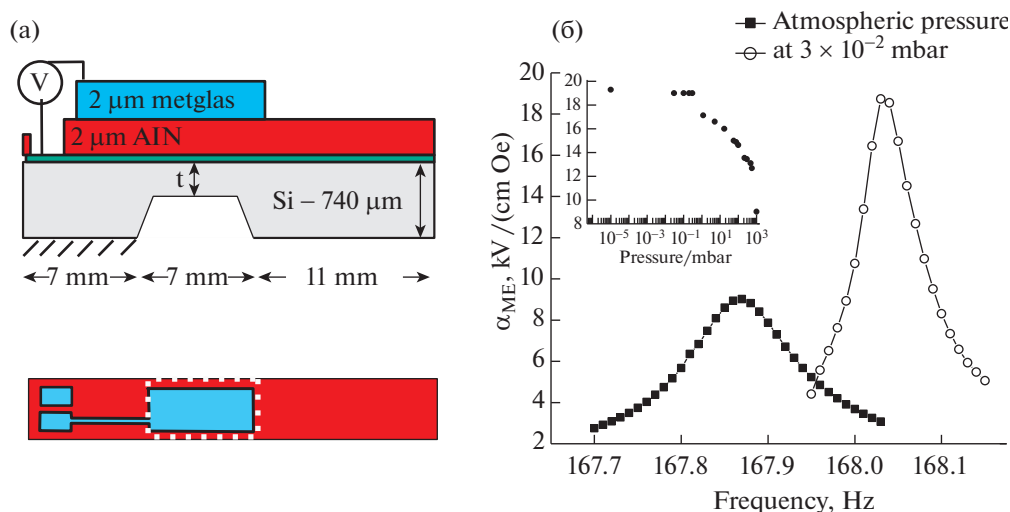


Рис. 15. Схематическое изображение МЭ-структуры (а). МЭ-коэффициент вблизи резонансной частоты (167.85 Гц) при атмосферном давлении и в вакууме (б). На вставке представлена зависимость МЭ-коэффициента на резонансной частоте от давления воздуха [82].

ние в равных условиях, когда толщина магнито-стрикционного слоя была одинаковой. В этом случае структуры на основе бессвинцовых пьезоэлектрических кристаллов показали либо сравнимые, либо в несколько раз большие значения МЭ-коэффициента. Однако для корректного сравнения необходимо использовать теоретически предсказанные значения соотношения тол-

щин пьезоэлектрического и магнито-стрикционного слоев для каждого из материалов.

В случае измерения динамического МЭ-коэффициента образцы, содержащие пьезоэлектрические кристаллы на основе LGT и LN, показали большие значения МЭ-эффекта, чем структуры на основе свинецсодержащих кристаллов PZT или PMN-PT.

Таблица 2. Основные результаты измерения МЭ-коэффициента для рассмотренных структур

Образцы	$ d/\epsilon $, пм/В	Динамические МЭ-коэффициенты α_F (В/(см Э)) и α_t (В/Э)	Резонансная частота, кГц	Квазистатический МЭ-коэффициент, В/(см Э)
Пьезофайбер (PZT)/метглас (L-L) [89]	0.33 [98]	470, 4.7	10.5	23
FeBSiC/PZN-PT (L-T) [91]	0.51	400, 4	20	10
Метглас/PMN-PT, легированный Mn (L-T) [92]	1.38	1280, 25.6	25	61.5
Пермендюр/LGT/Пермендюр (L-T) [93]	0.25	155, 6.2	80	6.3
Пермендюр/PZT/Пермендюр (L-T) [93]	0.1	110, 4.4	90	1.4
Пермендюр/PMN-PT/Пермендюр (L-T) [93]	0.15	70, 2.1	110	0.6
y + 41°-срез LN/метглас (L-T) [18]	0.39	90, 4.5	330	0.4
y-срез LN/метглас (L-T) [18]	0.3	40, 2	270	0.4
(011)-срез PMN-PT/метглас (L-T) [18]	0.38	70, 3.5	150	1.2
AlN/метглас на подложке кремния (L-T) [82]	0.23	9000, 1.8	0.167	—

Примечание. Приведена структура образцов, соотношение $|d/\epsilon|$, величины динамического и квазистатического МЭ-коэффициента и резонансная частота структур.

С точки зрения применения композитных мультиферроиков в сенсорах МП немалую роль играют температурная стабильность пьезоэлектрических и механических свойств пьезоэлектрического материала, отсутствие нелинейности, гистерезиса и ползучести (крипа) при деформации, относительно низкая цена производства. Перечисленным требованиям удовлетворяют бесвинцовые кристаллы LN. Данный материал имеет большой потенциал для применения их в МЭ-структурах и приборах на их основе.

3. БИМОРФНЫЕ МЭ-КОМПОЗИТНЫЕ СТРУКТУРЫ

Высокие значения МЭ-коэффициента в композитных мультиферроиках открывают путь к созданию высокочувствительных сенсоров МП и датчиков тока, которые потенциально могут быть пассивными (не требуют дополнительного электрического питания). В этой связи очень важным параметром для МЭ-структур является предельная чувствительность к постоянному или переменному МП, которая определяется внешними и внутренними шумами МЭ-композиата. Внутренние шумы определяются тепловым шумом (шумом Джонсона–Найквиста). Однако на практике наибольший вклад вносят внешние шумы, возбуждаемые из окружающей среды, например тепловые флуктуации, механические вибрации и электромагнитные наводки [17]. Дополнительный шум вносит пироэлектрический эффект. Вибрационный шум имеет пьезоэлектрическое происхождение. Поэтому необходимо искать пути снижения влияния данных шумов на полезный МЭ-сигнал в композитных мультиферроиках.

В [17] показана способность различных конфигураций МЭ-структур подавлять как вибрационные шумы, так и внешние тепловые флуктуации (внешний тепловой шум). Вибрационный шум вызывает два типа деформаций в композитных структурах – растяжение (сжатия) и изгиб. Наибольший вклад вносят изгибные деформации из-за низкой частоты, так как вибрационный шум в окружающей среде чаще всего имеет низкочастотную природу. Такой шум можно подавить при помощи механически симметричных структур. Тепловой шум будет вызывать деформацию растяжения (сжатия) и изгибную деформацию материала.

На рис. 16 представлена схема МЭ-структуры, состоящей из пьезоэлектрического и магнитоэлектрического материалов равной толщины. Показанная униморфная конфигурация является несимметричной. Поэтому разделить вибрационный шум и полезный МЭ-сигнал будет невозможно. Аналогичным образом внешний тепловой шум не может быть подавлен в данной структуре.

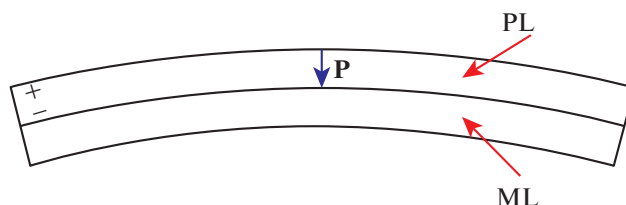


Рис. 16. Схематическая иллюстрация эффекта воздействия теплового и вибрационного шума на МЭ-структуру на основе униморфной структуры (ML – магнитоэлектрический материал, PL – пьезоэлектрический материал, P – вектор поляризации, “+” и “–” – знаки зарядов, образовавшихся на поверхности пьезоэлектрического материала из-за паразитных вибраций и флуктуаций температуры) [17].

В случае, когда толщина магнитоэлектрического слоя много меньше толщины пьезоэлектрического слоя с униморфной структурой, изгибные моды колебания будут подавляться за счет компенсации зарядов на поверхности пьезоэлектрика, таким образом вибрационный шум будет полностью компенсироваться. Однако усиления МЭ-эффекта на частоте изгибного резонанса также не будет наблюдаться. Аналогичные рассуждения можно провести для теплового шума.

На рис. 17 приведена схема МЭ-образца на основе биморфного пьезоэлектрического материала. Толщины пьезоэлектрического и магнитоэлектрического материалов равны. Такая структура является несимметричной. Продольные моды колебаний в данной конструкции будут подавляться из-за биморфной структуры пьезоэлектрика. Поэтому наибольший вклад в шум будут давать вибрации, вызывающие изгибную моду колебания образца. Однако из-за расположения нейтральной плоскости (плоскость в материале, не испытывающая деформации) на границе между пьезоэлектрическим и магнитоэлектрическим материалом в данной структуре будет наблюдаться частичная компенсация вибрационного шума. При воздействии тепловых флуктуаций на материал могут возникать как изгибные, так и продольные деформации структуры. Иллюстрация описанных выше воздействий на структуру представлена на рис. 17.

При воздействии теплового шума в случае продольных колебаний паразитный сигнал полностью подавляется. При изгибных колебаниях происходит частичная компенсация теплового шума из-за того, что нейтральная плоскость располагается на границе между пьезоэлектрическим и магнитоэлектрическим материалом, поэтому заряды, образующиеся на гранях пьезоэлектрика, компенсируются не полностью [17, 30]. При этом МЭ-сигнал будет компенсироваться также частично. Чем больше расстояние от нейтральной плоскости до пьезоэлектрического би-

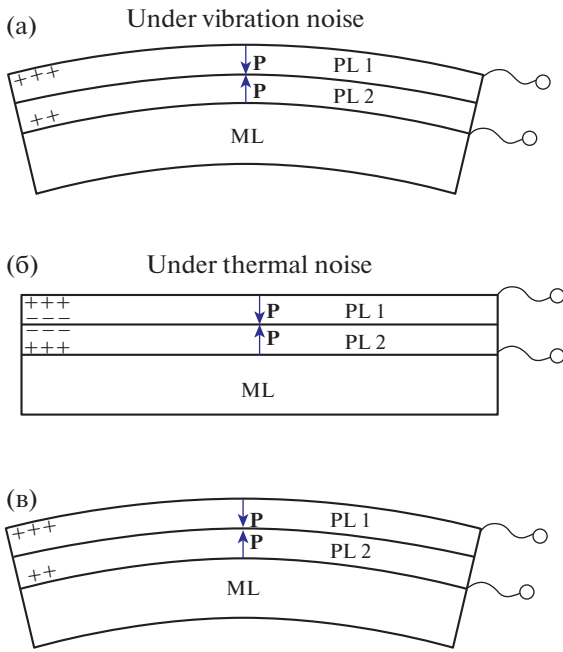


Рис. 17. Влияние шума окружающей среды на биморфный МЭ-образец: а – вибрационный шум, возбуждающий изгибные колебания структуры; б – тепловой шум, возбуждающий продольные колебания структуры; в – тепловой шум, возбуждающий изгибные колебания структуры [17].

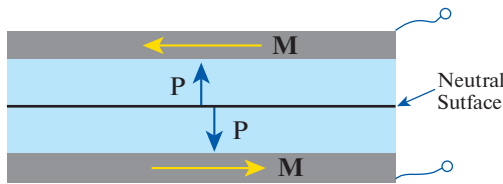


Рис. 18. МЭ-структура с биморфным пьезоэлектриком и двумя симметрично расположенными магнестрикционными слоями.

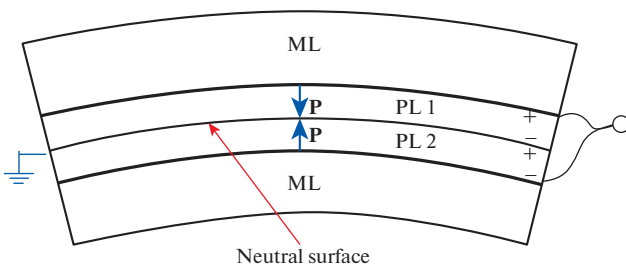


Рис. 19. Схематичное изображение симметричной биморфной МЭ-структуры (LT–PP) [17].

морфа, тем меньше будет полезный сигнал. В случае, когда толщина магнестрикционного слоя во много раз меньше толщины биморфа, нейтральная плоскость располагается по середи-

не пьезоэлектрического материала. В этом случае тепловой шум будет полностью подавляться, а вибрации, вызывающие изгибную моду деформации, будут усиливаться так же, как и полезный МЭ-сигнал. Аналогичным образом будет работать структура, в которой есть два магнестрикционных слоя равной толщины, между которыми расположен биморф (рис. 18).

Направление намагниченности в магнестрикционных материалах противоположное друг другу. В таком случае МЭ-эффект будет увеличиваться за счет увеличения толщины магнестрикционного слоя.

Рассмотрим также другую биморфную МЭ-структуру с симметричным расположением магнестрикционных слоев (рис. 19). Биморфный пьезоэлектрический слой состоит из двух кристаллов (PL 1 и PL 2) со встречно направленными векторами поляризации. Контакты между верхней гранью кристалла PL 1 и нижней гранью PL 2 подключены друг к другу. В месте соединения между кристаллами PL 1 и PL 2 находится второй контакт, который в эксперименте заземлен. Плоскость между кристаллами PL 1 и PL 2 является нейтральной. При воздействии на такую структуру вибрационного шума она будет испытывать изгибную деформацию. В результате на верхней и нижней гранях пьезоэлектрического образца будут образовываться заряды разного знака и равной величины, что приведет к их компенсации.

Однако такая конструкция также будет подавлять МЭ-сигнал на частоте изгибного резонанса. Это приводит к тому, что структура является аналогом рассмотренной выше униморфной, в которой толщина магнестрикционного слоя много меньше толщины пьезоэлектрика.

Для большинства из представленных в [17] структур были проведены измерения отношения сигнал–шум (SNR) в зависимости от частоты (рис. 20). Данные измерения показывают чувствительность каждой из структур к переменному МП при воздействии одинакового вибрационного сигнала.

На основе данных, представленных на рис. 20, можно сделать вывод, что наибольшей чувствительностью к МП обладают образцы с симметричной биморфной МЭ-структурой (LT–PP), МЭ-образцы с симметричной структурой на основе униморфного пьезоэлектрического материала (LT) и несимметричные биморфные МЭ-образцы (Bimorph). Наименьшей чувствительностью обладают образцы с несимметричной МЭ-структурой на основе униморфного пьезоэлектрика.

Увеличение чувствительности к МП в области низких частот (1–200 Гц) для образцов LT–PP и LT связано с подавлением сигнала, возникающим при изгибных колебаниях структуры. Однако в

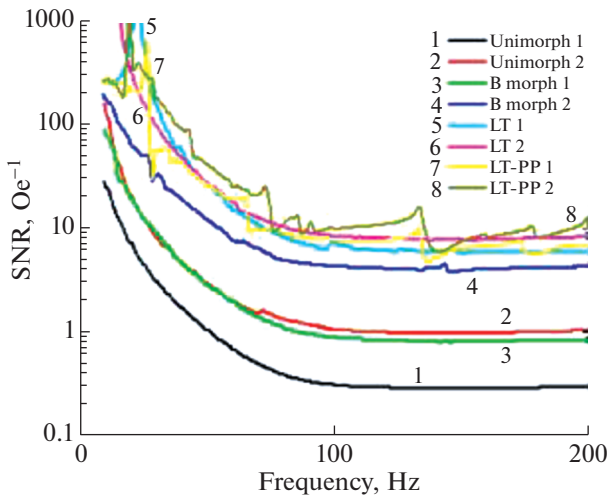


Рис. 20. Отношение сигнал–шум для различных типов МЭ-структур [17].

таких структурах будет невозможно получить усиление МЭ-сигнала при изгибном низкочастотном электромеханическом резонансе. Несимметричные биморфные МЭ-структуры способны частично подавлять как вибрационный шум, так и шум, вызванный пьезоэлектрическим эффектом. Данная конструкция будет усиливать МЭ-эффект на частоте изгибного резонанса, однако низкочастотный вибрационный шум также будет усиливаться.

Для биморфной МЭ-структуры в [30] были проведены измерения пьезоэлектрического сигнала и предельной чувствительности к низкочастотному МП в сравнении с униморфным несимметричным МЭ-образцом. Структура и линейные размеры биморфного МЭ-образца представлены на рис. 21а. Линейные размеры и материал магнитоэлектрического слоя в униморфном МЭ-образце такие же, как в биморфном.

При измерении зависимости пьезоэлектрического сигнала от температуры в биморфном МЭ пьезоэлектрический ток уменьшается более чем в 10 раз по сравнению с монодоменным МЭ-образцом (рис. 21б).

Были проведены измерения предельной чувствительности к магнитному полю МЭ-образцов в низкочастотной области спектра (10⁻¹–10 Гц). На рис. 22 представлены измерения плотности магнитного шума для биморфного и монодоменного МЭ-образцов.

Предел чувствительности к МП для биморфного образца равен 20 пТл/Гц^{1/2} на частоте 1 Гц. В то же время монодоменный образец показал чувствительность 1 нТл/Гц^{1/2} на частоте 1 Гц. Полученный результат показывает потенциал уменьшения эквивалентного шума за счет снижения вклада пьезоэлектрического сигнала.

Биморфная МЭ-структура, представленная на рис. 21а, способна эффективно подавлять пьезоэлектрический шум, а также частично уменьшать внешний вибрационный шум.

Основные выводы по приведенным выше конструкциям МЭ-структур следующие: невозможно одновременно подавить тепловой и вибрационный шум в рамках одной конструкции, тем самым не исключив сигнал от изгибной моды деформации; для достижения максимальной чувствительности к магнитному полю МЭ-структур необходимо использовать преимущества асимметричных структур, где возможно разделить сигнал, вызванный шумом от полезного МЭ-сигнала.

4. ИЗМЕРЕНИЕ ПЕРЕМЕННЫХ СВЕРХСЛАБЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ ПРИ ПОМОЩИ КОМПОЗИТНЫХ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ

Одним из наиболее перспективных и близких к практической реализации направлений приме-

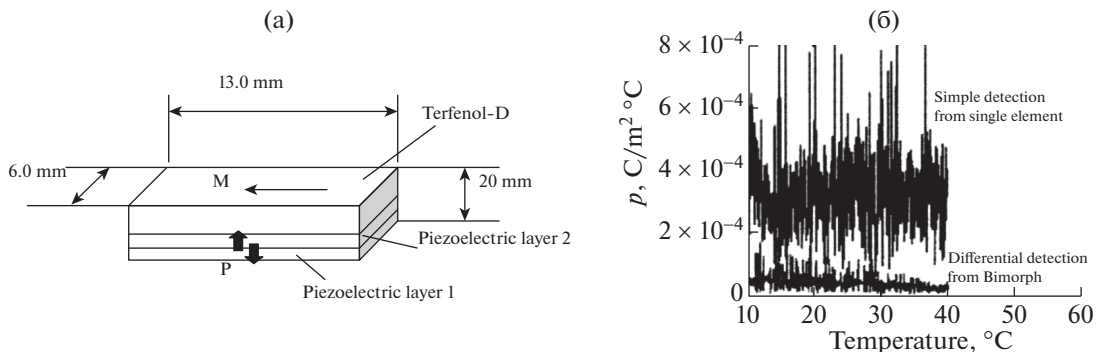


Рис. 21. Схематичное изображение биморфного МЭ-образца, состоящего из двух одинаковых пьезоэлектрических пластин PZT со встречной поляризацией (“хвост-к-хвосту”) и магнитоэлектрического материала терфенол-д (Tb_{0.27}Dy_{0.73}Fe₂) (а). Измерение пьезоэлектрического сигнала в зависимости от температуры для биморфного МЭ- и униморфного МЭ-образцов (б) [30].

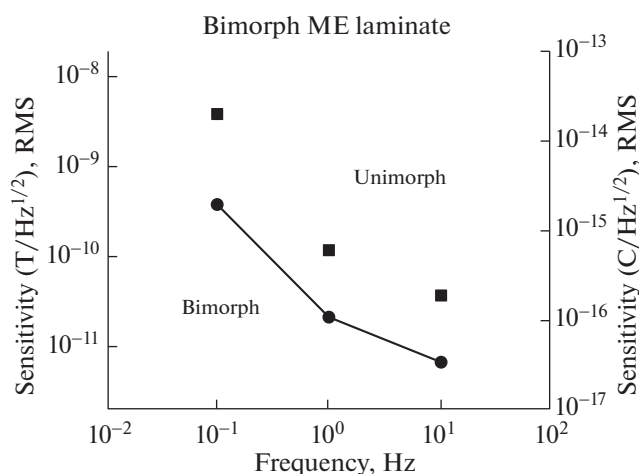


Рис. 22. Плотность магнитного шума для МЭ-образцов с разной доменной структурой пьезоэлектрического слоя (биморф и униморф) [30].

нения МЭ-композитных мультиферроиков является создание на их основе высокочувствительных сенсоров сверхслабых МП [10–12]. Отсутствие необходимости охлаждения таких сенсоров является значительным техническим преимуществом перед альтернативно применяемыми сейчас для этих целей СКВИД. Очевидно, что датчики МП на основе композитных мультиферроиков не могут полноценно заменить СКВИД, способные детектировать отдельные кванты магнитного потока [13]; однако существует ряд приложений, в которых использование сенсоров МП на основе композитных мультиферроиков является оправданным. К таким областям применения можно отнести высокочувствительные миниатюрные магнитометры промышленного и исследовательского классов для бесконтактного измерения сверхслабых токов, МП в живых организмах в применении к магнитокардиографии и магнитоэнцефалографии, визуализации магнитных наночастиц, измерения магнитных аномалий, применений в магнитной геологоразведке и др.

Магнитокардиография, магнитонейрография, магнитоэнцефалография и магнитомиография позволяют эффективно диагностировать и наблюдать болезни разного генезиса, проводить локальные, а также объемные измерения (картирование органов) МП от исследуемых объектов. Важно отметить, что детектирование биомгнитных сигналов дает возможность получать безопорные и когерентные измерения, которые не зависят от диэлектрических свойств биологических систем, а также данные техники способны эффективно дополнять инвазивные исследования (например, глубокое стимулирование мозга электрическими сигналами). Также магнитокардиография дает возможность получать более ран-

нюю информацию о сердечной фибрилляции в период развития плода у человека [99].

Перечисленные методики требуют высокой чувствительности к МП на низких частотах. Поэтому поиск и разработка простых, дешевых, миниатюрных и высокочувствительных магнитных сенсоров, которые могут работать при комнатной температуре, является важной задачей современной электроники и медицины. Однако на данный момент не существует ни одного сенсора, который бы удовлетворял всем перечисленным выше характеристикам, поэтому исследование магнитных сигналов от органов и тканей человека недостаточно развито в наши дни. В [99] приведен обзор наиболее подходящих магнитных сенсоров, которые могут являться альтернативой СКВИД-магнитометру. Среди датчиков МП, подходящих для биомедицинских применений, можно назвать СКВИД-магнитометры, индукционные сенсоры, флюксметры, магнитоэлектрические магнитометры, сенсоры на эффекте гигантского магнитоимпеданса (GMI), сенсоры на эффекте гигантского магнитосопротивления (GMR), датчики на оптической накачке, оптомеханические сенсоры, датчики на эффекте Холла, магнитоэластичные сенсоры, магнитометры на основе интерферометрии спиновых волн и сенсоры на основе азотно-вакансионных центров в алмазе [99].

На рис. 23 представлена диаграмма, сопоставляющая чувствительности перечисленных магнитных датчиков и методики исследования магнитных сигналов от тканей и органов человека.

Как следует из диаграммы, СКВИД-магнитометры способны достоверно детектировать сверхслабые МП на уровне 1 фТл/Гц^{1/2}. Альтернативой для СКВИД-магнетометров могут быть датчики на оптической накачке, индукционные сенсоры и магнитоэлектрические датчики. МЭ-датчики имеют ряд преимуществ — малые линейные размеры (возможно совмещение с МЭМС-технологией), низкая стоимость изготовления, способность работать при комнатной температуре, пассивность (не потребляют электроэнергию для детектирования сигналов). На рис. 24 показана зависимость предельной чувствительности перечисленных выше сенсоров к МП от частоты сигнала [100].

Полезные магнитные сигналы от сердца и мозга человека имеют амплитуду от единиц фТл/Гц^{1/2} до 100 пТл/Гц^{1/2} в диапазоне частот от мГц до 300 Гц, которая является наиболее зашумленной областью низких частот [16, 100]. Это приводит к необходимости использовать вибро- и магнитозащищенные помещения для детектирования таких полей.

На сегодня датчики на основе композитных мультиферроиков способны детектировать МП порядка единиц пТл/Гц^{1/2}, причем регулярно вы-

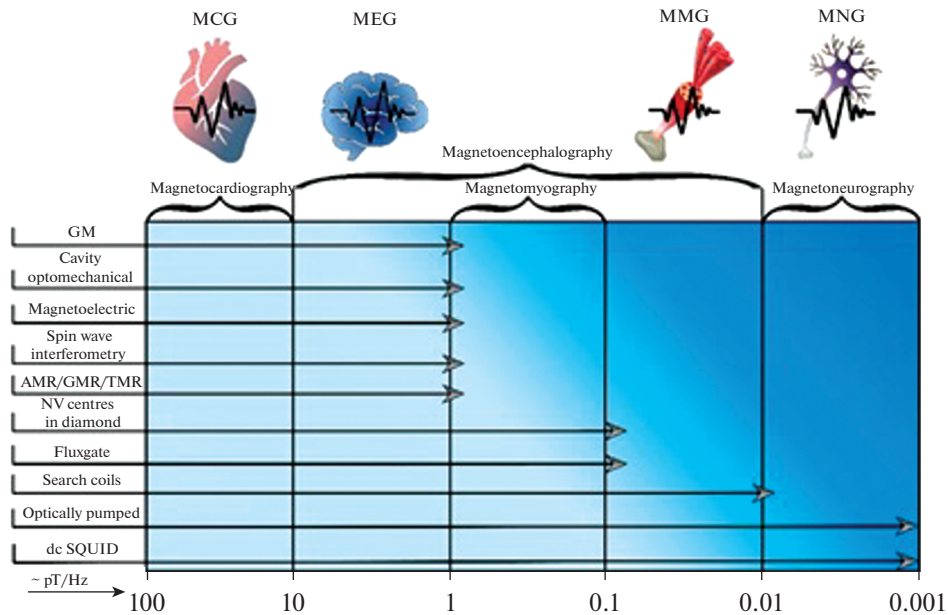


Рис. 23. Диаграмма, сопоставляющая чувствительности различных типов магнитных датчиков (ось Y) со способностью детектировать различные биомангнитные сигналы (ось X) [99] (рисунок скопирован и адаптирован в соответствии с лицензией CC BY 4.0).

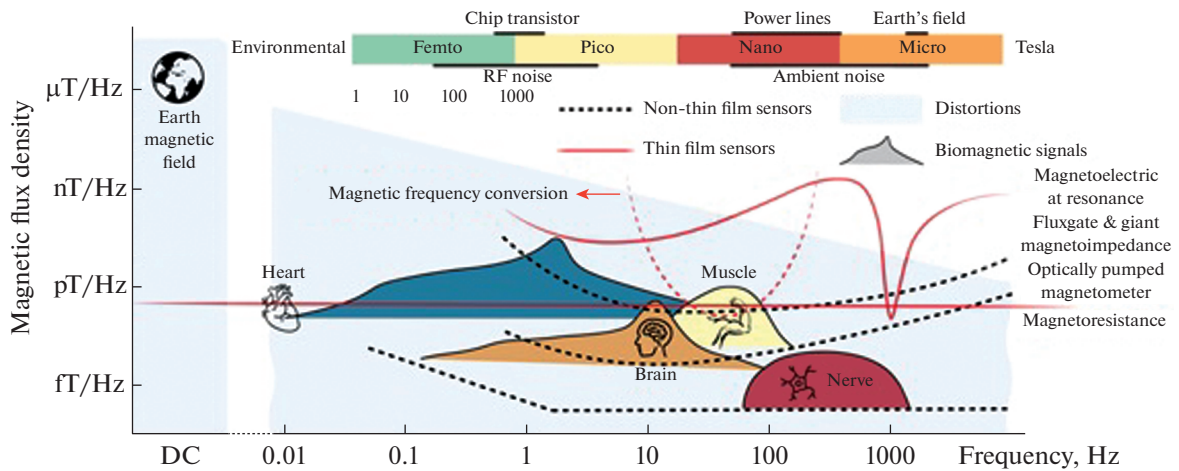


Рис. 24. Сравнение значений предельной чувствительности сенсоров к МП, необходимых для детектирования сигнала от различных биологических систем. Серым цветом на рисунке изображен уровень внешнего шума [100] (рисунок скопирован в соответствии с лицензией CC BY 4.0).

ходят новые работы, в которых этот порог снижается за счет совершенствования обрабатывающей электроники и изменения конструкции датчика [10, 14, 15]. Такой чувствительности достаточно для детектирования МП, индуцируемых токами α -ритма головного мозга с амплитудами в единицы пТл (магнитоэнцефалография) и токами, протекающими в сердце человека (магнитокардиография) [11, 16]. С другой стороны, для исследования активности коры головного мозга необходимо с высокой степенью достоверности измерять МП, на 1–2 порядка меньшие. В настоящий момент

такой уровень чувствительности датчика на основе композитного мультиферроика не реализован ни одним из исследовательских коллективов мира.

Чувствительность МЭ-датчика лимитирует в основном собственный шум, в котором доминирует тепловой шум Найквиста и $1/f$ -шум [2, 17]. Тепловой шум может быть сведен к минимуму за счет использования соответствующих схем детектирования слабого выходного сигнала от МЭ-структур [21]. Правильно спроектированные схемы детектирования, основанные на уси-

лителях напряжения или заряда, должны иметь амплитуду шума на уровне предела чувствительности данных компонентов [22, 23]. С другой стороны, внешние шумы, вызванные вибрациями пьезоэлектрика, пироэлектрические шумы и магнитные источники шума требуют более сложных стратегий борьбы с ними [10, 24, 25].

Известно, что асимметричные двухслойные системы, содержащие механоэлектрический преобразователь биморфного типа, показывают особенно большие МЭ-коэффициенты при изгибном резонансе [26–29]. При этом для значительного увеличения МЭ-эффекта на низких частотах можно закреплять биморф в виде консоли [10]. Кроме увеличения чувствительности на низких частотах и повышения МЭ-коэффициента такая конфигурация способна частично компенсировать вибрационные и тепловые шумы [17, 30].

Рассмотрим влияние теплового шума МЭ-структуры и входного шума детектирующей схемы (предусилителя) на величину предельной чувствительности МЭ-датчика к переменному МП, следуя рассуждениям, приведенным в работе [22], в которой был проведен анализ указанных шумов для МЭ-образца на основе композитного материала AlN/метглас, подключенного к операционному усилителю.

МЭ-сенсор состоит из кремниевого кантилевера, на который были напылены функциональные слои нитрида алюминия и метгласа. Сенсор был приклеен при помощи эпоксидного клея к держателю.

Основным источником собственного шума в МЭ-композитах является тепловой шум, связанный с конечным сопротивлением пьезоэлектрической фазы и описываемый напряжением E_{ME} :

$$E_{ME} = \sqrt{4k_B T \Delta f R_{ME}}, \quad (6)$$

где $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана; T – температура, К; Δf – ширина полосы сигнала, Гц; R_{ME} – эквивалентное сопротивление пьезоэлектрической фазы, Ом.

Тепловой шум обусловлен хаотичными колебаниями термически возбужденных носителей заряда в пьезоэлектрике. Метглас имеет низкое сопротивление, что позволяет пренебречь тепловым шумом в этом слое.

Напряжение теплового шума, приведенное к выходу сенсора, зависит от емкости (C_{ME}) МЭ-образца [22]:

$$E'_{ME} = \frac{E_{ME}}{\sqrt{1 + (\omega C_{ME} R_{ME})^2}}. \quad (7)$$

Как следует из выражения (7), для того, чтобы напряжение теплового шума (E'_{ME}) сохранялось малым, нужно иметь как можно большую емкость образца.

Другой источник шума – это входные шумовой ток и шумовое напряжение операционного усилителя (I_n и E_n), а также тепловой шум сопротивления обратной связи (R_j). Сопротивление обратной связи создает тепловой шум $E_j = \sqrt{4k_B T R_j}$.

Полный шум, приведенный к выходу операционного усилителя E_{ov} , будет следующим:

$$E_{ov}^2 = E_{ovEn}^2 + E_{ovIn}^2 + E_{ovE1}^2 + E_{ovE2}^2 + E_{ovME}^2, \quad (8)$$

где $E_{ovEn}^2 = G_v^2 E_n^2$, $E_{ovIn}^2 = (|Z_{ME}| G_v^2 + R_2^2) I_n^2$, $E_{ovE1}^2 = (G_v - 1)^2 E_1^2$, $E_{ovE2}^2 = E_2^2$, $E_{ovME}^2 = G_v^2 \frac{1}{1 + (\omega C_{ME} R_{ME})^2} E_{ME}^2$. G_v – коэффициент усиления операционного усилителя.

В работе был рассчитан полный шум на выходе операционного усилителя AD745.

Доминирующим шумом на низкой частоте является токовый шум операционного усилителя (I_n), поэтому для измерений на низких частотах необходимо подбирать операционные усилители с наименьшим значением входного токового шума.

Шум МЭ-датчика и операционного усилителя был измерен при комнатной температуре с помощью синхронного детектора (SR785, Stanford Research Systems). Измерения проводили в магнито-защищенной камере.

Чувствительность (S_i) композитной структуры на резонансной частоте 330 Гц будет равняться шуму всей детектирующей системы:

$$S_i = \frac{E_{ov}}{G_v \alpha_{ME} t} = \frac{11.66 \times 10^{-9}}{1200 \times 1.75} \frac{\text{Тл}}{\sqrt{\text{Гц}}} \approx 5.4 \frac{\text{пТл}}{\sqrt{\text{Гц}}}. \quad (9)$$

Таким образом, среди множества параметров, влияющих на конечное значение чувствительности МЭ-сенсоров к низкочастотному МП, наибольший шум создают внешние вибрации и электромагнитные наводки.

Рассмотрим пути уменьшения влияния данных паразитных сигналов на работу сенсора и методы увеличения чувствительности МЭ-структур к низкочастотному МП.

В [15] было показано, что изменение тангенса угла диэлектрических потерь в пьезоэлектрическом материале существенно увеличивает чувствительность композитных МЭ-структур к МП. На рис. 25 представлены исследованная МЭ-структура и схема измерительной установки.

Конструкция МЭ-сенсора состояла из никелевой пластины ($55 \times 21 \times 0.25$ мм³), на которую был приклеен с помощью эпоксидной смолы пьезоэлектрический слой, состоящий из волокнистого материала PMN-PZT, помещенного в эпоксидную матрицу. В качестве пьезоэлектрического материала были выбраны три кристалла с разными

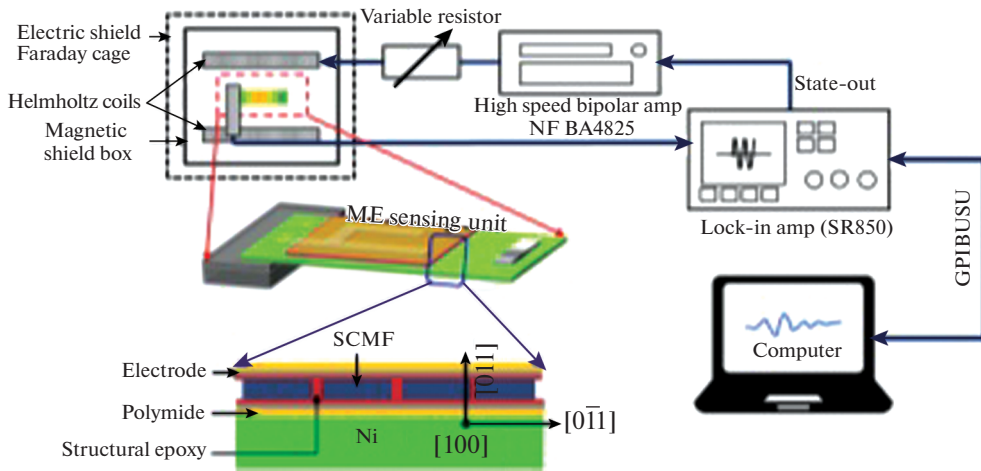


Рис. 25. Схема установки для измерения чувствительности МЭ-сенсора и послойная схема структуры [15].

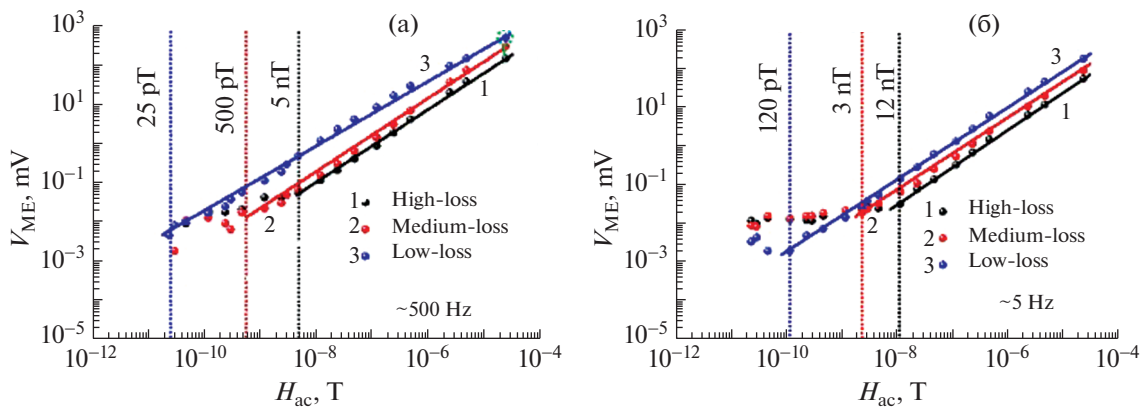


Рис. 26. Зависимость выходного напряжения на МЭ-сенсоре от амплитуды переменного МП на частоте 500 (а) и (б) 5 Гц (б) [15].

значениями тангенса угла диэлектрических потерь: 40PMN-35PZ-25PT (с высокими потерями, $\tan \delta = 0.0154$), 40PMN-35PZ-25PT с добавлением WO_3 в концентрации 1 мол. % (со средними потерями, $\tan \delta = 0.0098$) и 40PMN-35PZ-25PT с добавлением MnO в концентрации 1 мол. % (с низкими потерями, $\tan \delta = 0.006$). МЭ-сенсор был закреплен в виде консоли для уменьшения резонансной частоты структуры, на свободном конце был закреплен постоянный магнит массой 4.4 г, предназначенный для формирования постоянного поля смещения на магнитострикционный материал и уменьшения изгибной резонансной частоты.

Измерения предельной чувствительности для каждого образца были проведены на частоте резонанса 500 Гц и низкой частоте 5 Гц. Результаты измерений представлены на рис. 26.

На частоте 500 Гц максимальная чувствительность МЭ-сенсоров составила 25, 500 пТл и 5 нТл

для композитных структур на основе пьезоэлектрических материалов с малыми, средними и большими диэлектрическими потерями соответственно. Такая же зависимость уменьшения чувствительности от возрастания тангенса угла диэлектрических потерь в материале наблюдается на частоте 5 Гц. Максимальное значение предельной чувствительности к МП составляет 120 пТл на частоте 5 Гц для образца с малыми диэлектрическими потерями. Таким образом, одним из способов увеличения чувствительности является использование пьезоэлектрических материалов с минимально возможным значением тангенса угла диэлектрических потерь.

В [24] предложена техника преобразования частоты, основанная на амплитудной модуляции магнитного сигнала для уменьшения влияния низкочастотного шума на детектирование полезного сигнала. МЭ-коэффициент пропорционален производной магнитострикции по отноше-

нию к изменению МП согласно формуле (5). Магнитострикция имеет квадратичную зависимость от МП при малых амплитудах. Также существует точка перегиба, при которой кривизна функции зависимости магнитострикции от МП меняется с выпуклой на вогнутую. Данная точка соответствует максимуму значения МЭ-коэффициента в зависимости от постоянного МП, приложенного к образцу; такую точку также называют оптимальным значением МП. Если приложить к образцу некоторое модулирующее магнитное поле B_{mod} с амплитудой, равной величине оптимального МП, то с частотой ω_{mod} МЭ-сигнал от образца будет равен максимальному значению МЭ-коэффициента. Если одновременно с этим прикладывается слабое низкочастотное МП B_{AC} , которое необходимо измерить, зависимость магнитострикции от приложенного модулирующего магнитного поля B_{mod} и низкочастотного поля B_{AC} будет

$$\begin{aligned} & \lambda(B_{\text{mod}}(t) + B_{AC}(t))|_{\omega_{\text{mod}} \pm \omega_{AC}} = \\ & = A_1 \cos(\omega_{\text{mod}} t) \widehat{B_{AC}} \cos(\omega_{AC} t) = \quad (10) \\ & = \frac{A_1 \widehat{B_{AC}}}{2} [\cos((\omega_{\text{mod}} + \omega_{AC})t) + \cos((\omega_{\text{mod}} - \omega_{AC})t)], \end{aligned}$$

где $B_{\text{mod}}(t) = \widehat{B_{\text{mod}}} \cos(\omega_{\text{mod}} t)$, $B_{AC}(t) = \widehat{B_{AC}} \cos(\omega_{AC} t)$, $\widehat{B_{\text{mod}}}$ – амплитуда модулирующего сигнала, $\widehat{B_{AC}}$ – амплитуда низкочастотного магнитного сигнала, t – время, A_1 – коэффициент Фурье, зависящий от $\widehat{B_{\text{mod}}}$.

Таким образом, если выбрать частоту модуляции МП меньше резонансной частоты МЭ-сенсора на величину частоты детектируемого (неизвестного) сигнала (B_{AC}), то частота этого сигнала будет преобразована с повышением частоты до резонансной МЭ-датчика ($\omega_{\text{res}} = \omega_{\text{mod}} + \omega_{AC}$). Становится возможным измерять неизвестный низкочастотный магнитный сигнал с малой амплитудой.

Для проверки модели была создана МЭ-структура, состоящая из кремниевого кантилевера, на который была напылена пленка молибдена толщиной в качестве нижнего электрода. Поверх молибдена был выращен пьезоэлектрический слой нитрида алюминия (AlN) и метглас был напылен поверх AlN. Схематичное изображение структуры представлено на рис. 27а.

Спектр МЭ-отклика сенсора с приложенным модулирующим сигналом с амплитудой $B_{\text{mod}} = 0.56$ мТл и частотой 668 Гц, а также низкочастотным сигналом $B_{AC} = 1$ мкТл с частотой 1 Гц представлен на рис. 27б. Частота модулирующего поля выбрана так, чтобы $f_{\text{res}} = f_{\text{mod}} + f_{AC}$. Сигнал на частоте резонанса содержит необходимую ин-

формацию о низкочастотном МП. Для сравнения предельной чувствительности МЭ-сенсора на частоте сигнала 1 Гц были проведены два измерения. Первое проводили без применения техники преобразования частоты, когда к МЭ-сенсору прикладывается оптимальное постоянное МП и переменное МП на частоте 1 Гц уменьшается с небольшим шагом от 10 мкТл до 10 пТл. Результаты такого измерения приведены на рис. 27в. Минимальный детектируемый сигнал на частоте 1 Гц, полученный с помощью прямого измерения, составляет 1 мкТл/Гц^{1/2}. Второе измерение было проведено с применением техники преобразования частоты. К сенсору одновременно прикладывали модулирующее МП с амплитудой $B_{\text{mod}} = 0.56$ мТл и частотой 668 Гц и переменный низкочастотный сигнал. Амплитуда переменного магнитного сигнала на частоте 1 Гц последовательно уменьшалась от 10 мкТл до 10 пТл. Полезный сигнал регистрировался на частоте $f_{\text{res}} = f_{\text{mod}} + f_{AC} = 669$ Гц. Результаты измерения представлены на рис. 27г. Было получено увеличение чувствительности в 1000 раз [24]. Предельный детектируемый сигнал составил 1 нТл. Отметим, что данная техника полностью решает проблему низкочастотного вибрационного шума, который не детектируется на частоте измерения из-за механической природы сигнала (магнито-стрикционный материал чувствителен к электромагнитному воздействию).

Существенно улучшить чувствительность МЭ-сенсора с применением техники преобразования частоты сигнала удалось в [101]. Предельная чувствительность МЭ-структуры составила 20 пТл на частоте 1 Гц.

Уменьшить вклад внешнего вибрационного шума возможно с использованием дифференциальной структуры с симметричным откликом МЭ-композиата на шум и антисимметричным на полезный сигнал. В [102] была реализована МЭ-структура с асимметричным расположением метгласа относительно пьезоэлектрического слоя. Как показано на рис. 28а, МЭ-структура состоит из пьезофайбера PZT, на которую с двух сторон нанесены ВШ-электроды. Пять слоев метгласа приклеены с помощью эпоксидной смолы на половину длины пьезоэлектрического слоя сверху, и на вторую половину длины снизу. Такая структура аналогична представленной на рис. 7 и имеет конфигурацию *push-pull*. При воздействии МП на образец за счет противоположной поляризации (P_1 и P_2) в пьезоэлектрическом слое электрические напряжения $V_{ME,1}$ и $V_{ME,2}$ будут иметь разный знак, а при воздействии внешнего шума сигналы будут одинаковыми. Если подключить $V_{ME,1}$ и $V_{ME,2}$ последовательно, то наведенный шумом симметричный сигнал будет вычитаться, а полезный МЭ-отклик складываться [102].

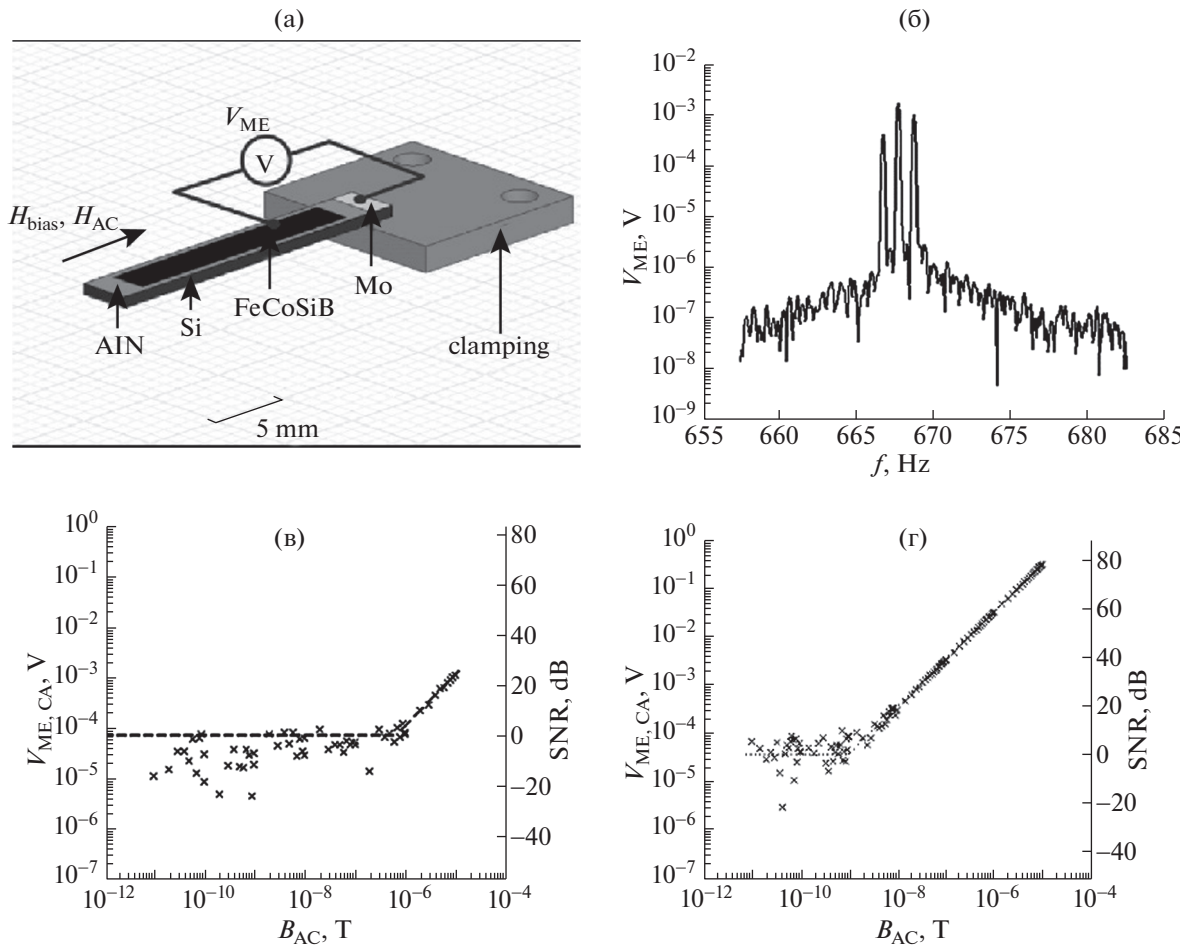


Рис. 27. Схематичное изображение исследуемой МЭ-структуры АИ/Метглас (а). Спектр МЭ-отклика сенсора, измеренный с применением техники преобразования низкочастотного сигнала (б). На графике представлены сигнал модуляции (средний пик) и преобразованный с повышением частоты сигнал B_{AC} (левая и правая боковые полосы) на выходе МЭ-датчика. Зависимость МЭ-сигнала и отношения сигнал–шум (SNR) от амплитуды модулирующего МП на частоте 1 Гц при прямом измерении (в) и с применением техники преобразования частоты (г) [24].

На рис. 28б представлены измерения эквивалентной плотности магнитного шума для трех случаев подключения МЭ-структуры ($V_{ME,1} - 1$, $V_{ME,2} - 2$ и 1, 2 последовательно). Последовательное подключение выходных сигналов МЭ-структуры значительно увеличивает предельную чувствительность к МП. На частоте 1 Гц эквивалентная плотность магнитного шума составляет 15.3 пТл/Гц^{1/2}. Это значение в 1.4 раза меньше, чем при одиночном подключении каждого МЭ-сенсора. В области А на рис. 28б преобладает внутренний шум сенсора. В области В ($2 < f < 6$ Гц) преобладает вибрационный внешний шум, созданный оборудованием в помещении, где проходили измерения МЭ-сенсора. На частоте 3.5 Гц наблюдается наибольшее подавление внешнего шума МЭ-сенсором (в 4.5 раза) для последовательного подключения. В диапазоне частот С ($6 < f < 100$ Гц) преобладают лабораторные источники стохастического шума.

В [103] была предложена МЭ-структура в виде кантилеверов, симметрично закрепленных с помощью эпоксидного клея относительно держателя. Каждая отдельная МЭ-структура представляет собой кремниевую подложку, на одну из сторон которой нанесен слой магнитострикционного материала (в устройстве использовали аморфный сплав метглас), а на другую – слой пьезоэлектрика (в данном случае PZT). Верхний кантилевер был приклеен к держателю пьезоэлектрическим слоем вверх, второй – вниз (рис. 29а).

При приложении к устройству периодически изменяющегося во времени магнитного поля МЭ-структуры изгибаются в противоположных направлениях, тогда как внешний вибрационный шум, напротив, всегда вызывает изгиб балок в одном и том же направлении. Таким образом, вибрационный и магнитоэлектрический отклики от пары симметричных МЭ-структур различаются по фазе, что позволяет эффективно разделять эти

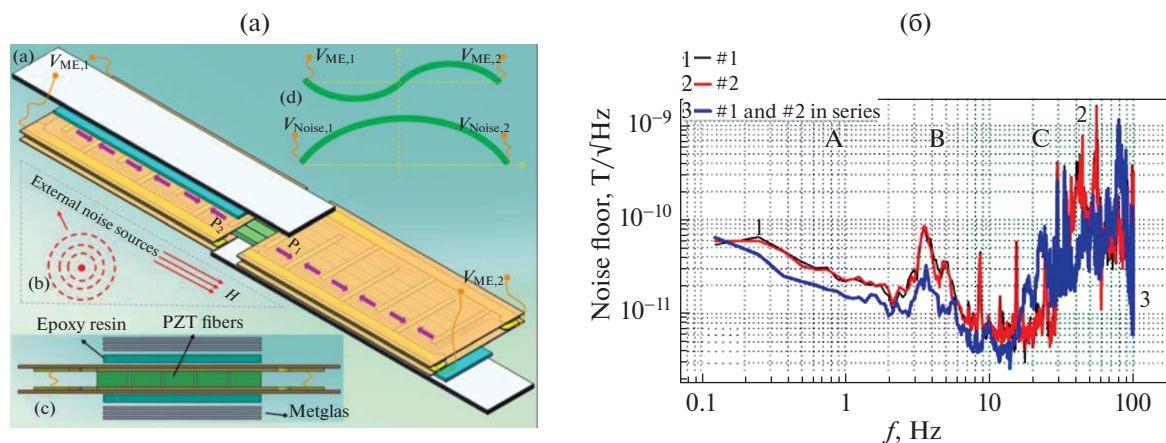


Рис. 28. Схематичное изображение композитного МЭ-материала и принципа работы при воздействии внешнего МП и внешнего шума (а). Спектральная плотность шума каждого из МЭ-образцов и при подключении их последовательно в диапазоне частот $125 \text{ МГц} < f < 100 \text{ Гц}$ (б) [102].

две составляющие и осуществлять частичную компенсацию вибрационного шума.

Было проведено сравнение предельной чувствительности единичного МЭ-сенсора с предложенной асимметричной МЭ-структурой. На рис. 29б представлено измерение МЭ-отклика единичного сенсора на резонансной частоте при последовательном уменьшении амплитуды модулирующего МП. Предельная чувствительность составила 5 пТл при частоте 958 Гц , тогда как для асимметричной МЭ-структуры чувствительность увеличилась до значения 500 фТл (рис. 29б). При приложении внешнего широкополосного белого шума из динамика (рис. 29б, 29в) асимметричный МЭ-сенсор показал чувствительность в 4 раза больше, чем единичный.

Недостатком такого устройства является необходимость согласования физических параметров используемых отдельных МЭ-структур для эффективного подавления вибрационного шума. В частности, высокие требования предъявляются к идентичности размеров, массы, электромеханических и магнитомеханических характеристик функциональных слоев, качества закрепления в держателе. В связи с необходимостью применения нескольких технологических процессов при изготовлении структур точный контроль согласования пары МЭ-кантилеверов по указанным параметрам затруднителен.

В [104] было предложено использовать массив МЭ-датчиков для увеличения чувствительности к МП. Четыре датчика были подключены последовательно друг к другу. Детектируемый сигнал подвергался амплитудной и фазовой коррекции, а сигнал обрабатывался методом обратной дисперсии, что позволило достичь чувствительности $8.2 \text{ пТл/Гц}^{1/2}$ на частоте 1 Гц . Недостатками метода

являются массивные размеры измерительной системы, трудоемкая и долгая постобработка сигнала.

Применение ВШ-электрода на поверхности сегнетоэлектрического материала в композитном МЭ-материале позволяет увеличить выходной сигнал, тем самым повышая чувствительность к МП [105].

Существенный потенциал улучшения параметров МЭ-устройств на основе метгласа и LN кроется в использовании бидоменных и биморфных кристаллов LN [106, 107] в качестве пьезоэлектрической компоненты. Известно, что асимметричные двухслойные системы, основанные на биморфных пьезоэлектриках, состоящие из двух противоположно поляризованных слоев вдоль направления толщины (рис. 30), генерируют особенно большие МЭ-коэффициенты при изгибном резонансе [26, 108]. При этом для значительного увеличения МЭ-эффекта можно использовать низкочастотный изгибный электромеханический резонанс. Схематичное сравнение монодоменного и биморфного МЭ-композита под действием изгибающей силы показано на рис. 30. Кроме увеличения чувствительности на низких частотах и повышения МЭ-коэффициента такая конфигурация способна частично компенсировать вибрационные и тепловые шумы [17, 30].

Применение бидоменного кристалла LN в качестве пьезоэлектрической части композитного мультиферроика исключает любые потери, связанные с границей спекания или склеивания. Также бессвинцовые кристаллические пьезоэлектрики обладают малыми диэлектрическими потерями и множественными модами анизотропного электромеханического резонанса с высокой механической добротностью [31, 110]. Кроме того, недавно было показано, что бидоменные кристаллы LN имеют линейную деформацию изгиба

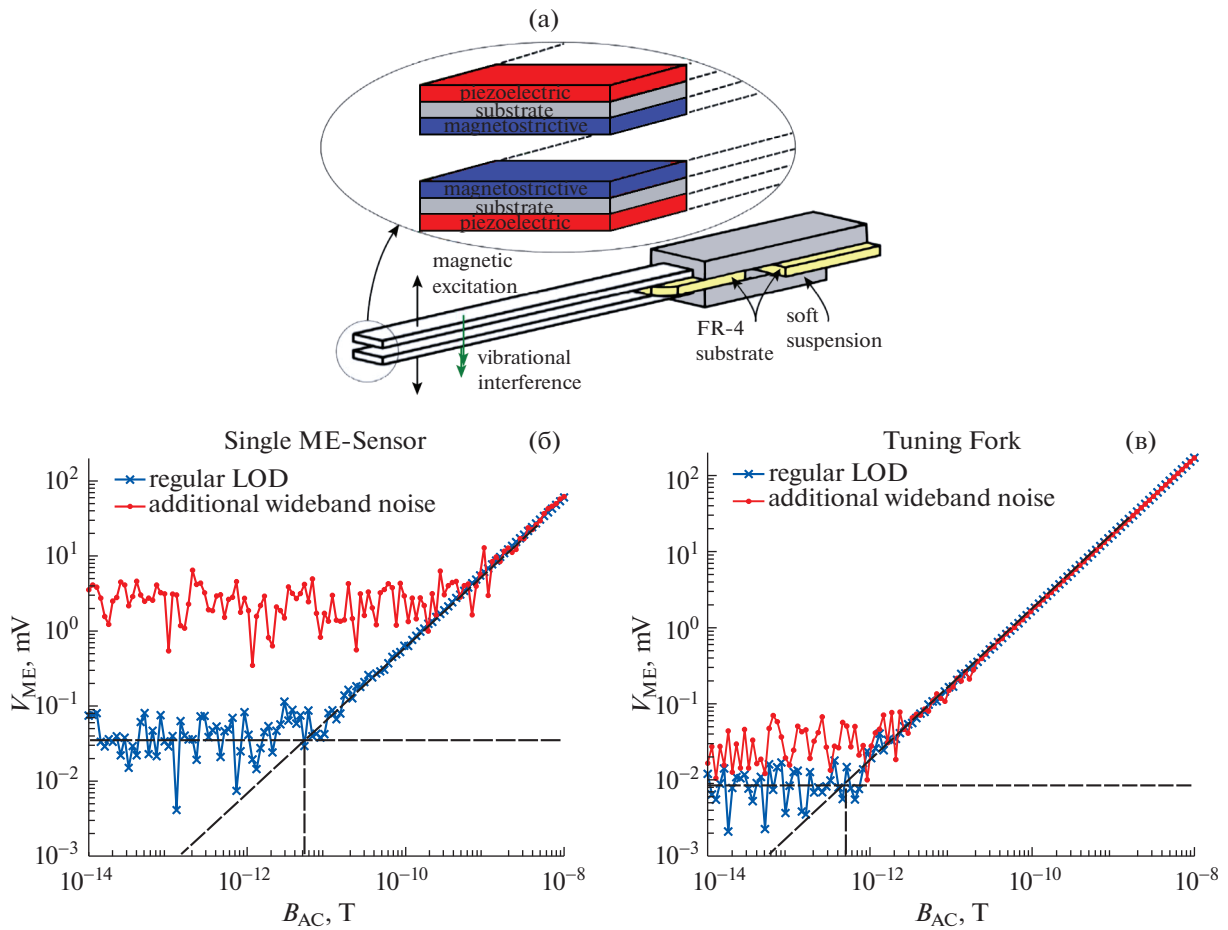


Рис. 29. Схематичное изображение асимметричной МЭ-структуры. Измерение предельной чувствительности в зависимости от амплитуды переменного МП (а) единичного МЭ-сенсора (б) асимметричной МЭ-структуры [103].

в зависимости от приложенного электрического поля [20]. Ожидаемые преимущества основаны на усилении низкочастотных изгибных мод по сравнению с аналогичными модами в монодоменных кристаллах и подавлении высокочастотных контурных мод. Сенсоры МП на основе бидоменных кристаллов LN могут быть использованы для детектирования сверхслабых низкочастотных вариаций МП в широком спектре устройств [30, 31]: для неинвазивных неврологических интерфейсов, магнитоэнцефалографии, магнитокардиографии, детектирования магнитных аномалий и магнитной геологоразведки.

В [109] было проведено изучение бидоменных кристаллов LN, полученных по разной технологии, с целью применения в МЭ-композитах в приложении к сенсорам сверхслабых МП. В качестве исходных структур были взяты квадратные пластинки LN у + 128°-среза размером $10 \times 10 \times 0.5$ мм³, в которых по технологии диффузионного отжига (ТДО) и технологии светового отжига (ТСО) были сформированы бидоменные структуры. Для получения композитного МЭ-ма-

териала на данные структуры при помощи эпоксицидной смолы (Devcon эпоху 14260) был нанесен магнитострикционный аморфный сплав метглас (размер $10 \times 10 \times 0.03$ мм³). Также для сравнения были подготовлены МЭ-образцы на основе монодоменных и биморфных кристаллов LN у + 128°-среза. Биморфные образцы со структурой “голова-к-голове” были получены при помощи соединения двух противоположно поляризован-

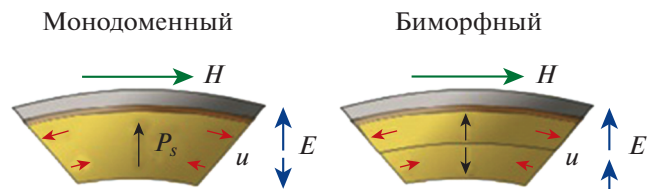


Рис. 30. Принцип действия МЭ-биморфа под действием изгибающей силы. H – напряженность МП, приложенного к композиту, а E – результирующая напряженность электрического поля в пьезоэлектрическом материале [109].

ных кристаллов LN у + 128°-среза толщиной 0.25 мм каждый. МЭ-измерения на низкой частоте показали, что максимальное значение коэффициента $|\alpha_{E32}|$ выше в бидоменных образцах в сравнении с монодоменными. $|\alpha_{E32}|$ в 2 раза больше в образце со структурой “хвост-к-хвосту”, полученном ТДО, чем в биморфном образце, а также в бидоменном образце со структурой “голова-к-голове” (ТДО). Динамические измерения МЭ-эффекта показали, что наибольший МЭ-коэффициент 463 В/(см Э) соответствует бидоменному образцу со структурой “хвост-к-хвосту” (ТДО) на частоте антирезонанса 30.8 кГц. Это согласуется с низкочастотными измерениями МЭ-коэффициента. Минимальное значение эквивалентного магнитного шума составило 524 фТл/Гц^{1/2} на частоте антирезонанса структуры 30.8 кГц и 153 пТл/Гц^{1/2} на частоте 1 кГц. Данные результаты были получены на лучшем МЭ-образце на основе бидоменного (ТДО, “хвост-к-хвосту”) кристалла LN у + 128°-среза/метгласа. Для сравнения был вычислен эквивалентный магнитный шум самого образца, который составил 388 фТл/Гц^{1/2}. Важно отметить, что данные значения сопоставимы с чувствительностями, полученными для МЭ-материалов на основе PZT и других пьезоэлектрических керамик [30, 111–116].

В [117] показана реализация возможного преимущества – анизотропия кристаллов LN в применении к МЭ-сенсорам МП. Были проведены МЭ-измерения структуры на основе бидоменного кристалла LN у + 140°-среза/метгласа. Также измерены эквивалентное значение шума и предельная чувствительность к магнитному полю МЭ-сенсора. Эквивалентный магнитный шум на частоте резонанса составил 92 фТл/Гц^{1/2}, что является рекордом для частот менее 25 кГц [111, 113, 118] среди композитных мультиферроиков. Предел обнаружения МП без дополнительного экранирования составил $\delta H = 200$ фТл на частоте резонанса 6.86 кГц.

Однако чувствительность к низкочастотному магнитному полю для композитных МЭ-структур будет лимитироваться внешними акустическими шумами. Данный факт экспериментально изучен в [119]. С целью уменьшения рабочей частоты и увеличения чувствительности МЭ-структур на основе бидоменных кристаллов LN у + 128°-среза/метглас было предложено исследовать прямоугольные структуры длиной 30, 40 и 45 мм, шириной 5 мм и толщиной 0.5 мм. Измерения проводились для двух режимов закрепления: консольное и свободно колеблющаяся структура. МЭ-коэффициент увеличивается с длиной структуры и соответствует значениям 147, 395 и 440 В/(см Э) при консольном режиме работы, такая же зависимость имеет место для режима свободно колеблющейся структуры: 179, 443 и

478 В/(см Э) соответственно. Частотная зависимость эквивалентной плотности магнитного шума композитных МЭ-материалов представлена на рис. 31.

Результаты расчетов хорошо описывают экспериментальные кривые в случае режима свободно колеблющейся структуры с высокочастотными резонансными модами, где собственный тепловой шум является доминирующим на фоне остального шума. В режиме свободно колеблющейся структуры МЭ-образец длиной 45 мм демонстрирует значение эквивалентного магнитного шума всего 1.2 пТл/Гц^{1/2} на резонансной частоте 1335 Гц. Для консольного режима закрепления образцов предел чувствительности МЭ-образцов на порядок выше расчетного из-за дополнительного акустического и низкочастотного шума, вносимого окружающей средой. Тем не менее для МЭ-образца длиной 45 мм измеренный магнитный шум по-прежнему достаточно низкий, 37 пТл/Гц^{1/2} на резонансной частоте 243 Гц.

С целью увеличения чувствительности и уменьшения вклада паразитного вибрационного сигнала в [120] была разработана конструкция МЭ-сенсора на основе бидоменного кристалла LN у + 128°-среза в форме камертона. В отличие от ранее предложенного МЭ-камертона данная конструкция была выполнена на одном кристалле пьезоэлектрического материала. Рисунок 32а показывает чувствительность МЭ-датчика в форме камертона к МП в сравнении с первым зубцом МЭ-структуры в реальных условиях (без экранирования от внешних шумов). Предельная магнитная чувствительность камертона составила 3 пТл, в то время как зубец продемонстрировал чувствительность ~20 пТл. Плотность шума напряжения МЭ-камертона составила 0.2 мкВ/Гц^{1/2}, а для зубца 1.5 мкВ/Гц^{1/2}. На рис. 32б показаны значения спектральной плотности магнитного шума для МЭ-камертона и первого зубца данной структуры.

Способность подавлять шум варьировалась от 7 до 25 раз на нерезонансных частотах для МЭ-камертона в сравнении с единичным МЭ-датчиком.

Сравнение предельной чувствительности изученных МЭ-структур в обзоре, а также с необходимой чувствительностью к МП для техник магнитоэнцефалографии и магнитокардиографии приведено на рис. 33. Сравнение чувствительности к магнитному полю (**EMND**) в зависимости от частоты сигнала представлено для следующих МЭ-структур: бидоменный кристалл LN/метглас (звездочки [109, 117, 119, 120]), PMN-PT/метглас [113] (квадратик, чувствительность на резонансной частоте), асимметричный МЭ-образец PZT/метглас [103] (кружок, чувствительность на резонансной частоте), PZT/метглас [14] (треугольник, методика преобразования частоты измеряемого низкочастотного сигнала), PZT/метглас [10]

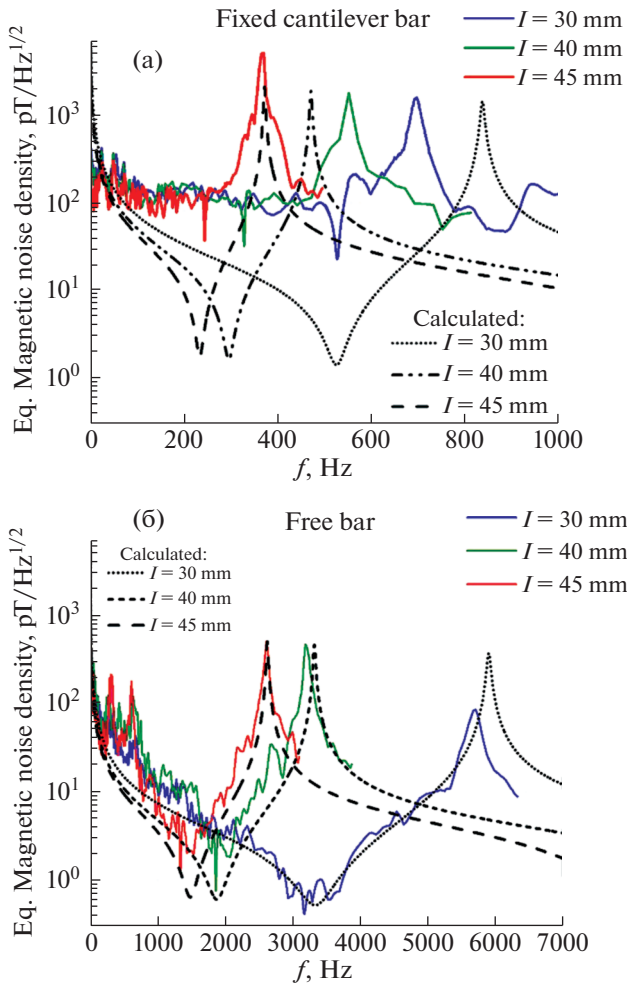


Рис. 31. Эквивалентная плотность магнитного шума композитных МЭ-материалов (длиной $l = 30, 40$ и 45 мм) для двух режимов закрепления: а – консольное закрепление, б – режим свободно колеблющейся структуры. Также представлены вычисления эквивалентной плотности магнитного шума для МЭ-структур по динамической модели, в которой учитывался только тепловой шум образцов и входной шум синхронного детектора [119].

(треугольник, чувствительность на нерезонансной частоте), градиометр метглас/PZT/метглас [121] (ромбик на графике). Также на рисунке представлены необходимые чувствительности для детектирования биоманнитных сигналов для техник магнитоэнцефалографии (MEG) и магнитокардиографии (MCG) в виде заштрихованных областей. Расчет EMND по динамической модели, представленной в [119], для прямоугольного МЭ-образца (LN $y + 128^\circ$ -срез/метглас) в виде консоли длиной 45 мм соответствует сплошной кривой.

Чувствительность композитных МЭ-структур к МП на основе бессвинцовых пьезоэлектриков не уступает в чувствительности структурам на ос-

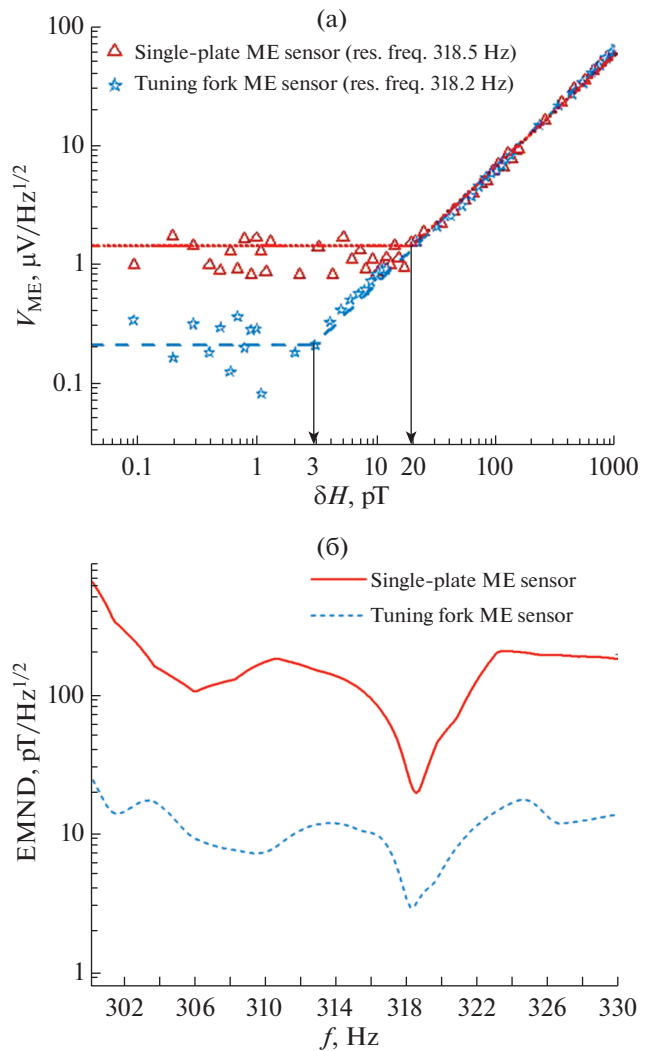


Рис. 32. Линейная зависимость МЭ-напряжения от приложенного переменного МП в диапазоне от 0.1 до 1000 пТл на резонансной частоте первого зубца МЭ-образца (318.5 Гц) и МЭ-камертона (318.2 Гц) при оптимальном постоянном МП. Пунктирные горизонтальные линии показывают уровень шума, которым определяется предел детектирования МП (а). Спектральная плотность магнитного шума в зависимости от частоты (б) [120].

нове PZT и PMN-PT. Также композитные мультиферроики приближаются к необходимой чувствительности для использования данных сенсоров для изучения сверхслабых МП от сердца, мозга и нервной системы человека.

До недавнего времени не было опубликовано ни одной работы, где бы показали применение МЭ-сенсора для детектирования биоманнитных полей от органов человека. Первыми в 2018 г. это продемонстрировала группа ученых из Университета Киля. В [11] было показано одновременное детектирование R-зубца из комплекса QRS (деполяризация желудочков сердца) при измере-

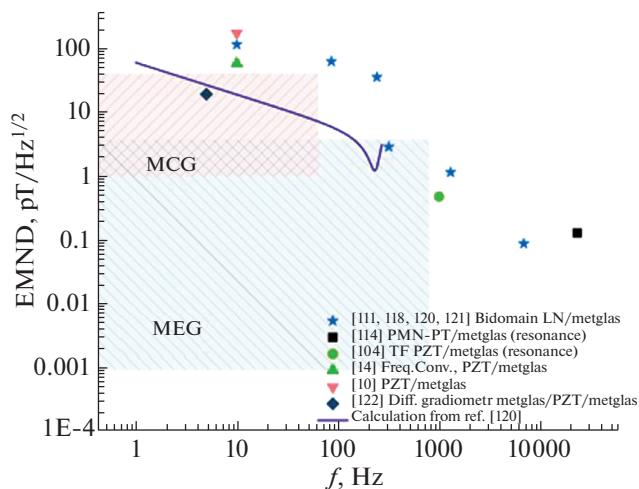


Рис. 33. Сравнение чувствительности к МП (EMND) в зависимости от частоты сигнала для различных МЭ-структур.

нии сигнала электрокардиографом (ЭКГ) и МЭ-датчиком. Общий вид сенсора, фотография эксперимента и результаты проведенных измерений МЭ-сенсором представлены на рис. 34.

Чтобы улучшить отношение сигнал–шум (SNR), измерения проводили методом преобразования частоты и с применением усреднения МЭ-сигнала. Сигнал с МЭ-образца был синхронизирован с сигналом от ЭКГ. Все измерения проводили в магнитоэкранированной комнате. Техника усреднения сигнала не позволяет исследовать пики до и после R-волны сердца, что ограничивает возможности данной методики.

Дальнейшие исследования МЭ-материалов для сенсоров МП должны быть нацелены на поиск новых материалов, способных уменьшить эквивалентный шум, а также новых конструкций и методик измерения для увеличения предельной чувствительности к МП.

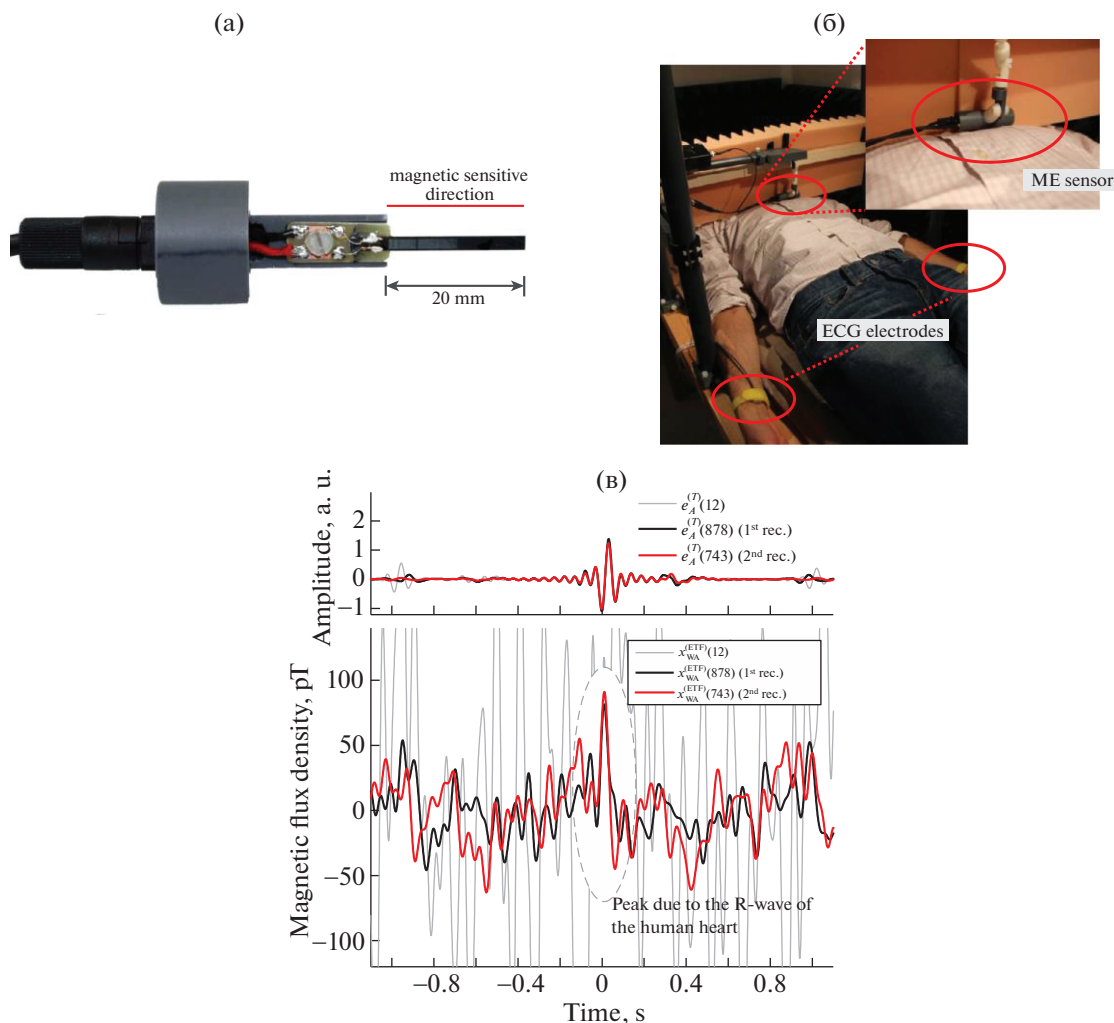


Рис. 34. МЭ-сенсор (а). Измерительная установка с закрепленным МЭ-сенсором и электродами ЭКГ (б). Усредненные результаты измерения R-волны МЭ-сенсором в сравнении с ЭКГ (в). Разные цвета кривых для МЭ-измерений соответствуют разному числу усреднений сигнала [11].

ВЫВОДЫ

Наибольший МЭ-эффект наблюдается в слоистых композитных мультиферроиках. Наиболее популярной конструкцией композитных МЭ-материалов является $L-T$ -конструкция (2–2) и ее производные. Для достижения высоких значений МЭ-коэффициента необходимо выбирать магнетострикционные материалы с большим значением пьезомагнитного коэффициента и пьезоэлектрические материалы с высоким значением отношения пьезоэлектрического коэффициента к диэлектрической проницаемости для выбранного кристаллографического направления и режима работы структуры.

Анализ работ по экспериментальному изучению МЭ-эффекта в композитных мультиферроиках показал, что бессвинцовые пьезоэлектрические материалы с малыми значениями пьезоэлектрического коэффициента могут быть полезны в композитных МЭ-структурах и показывать МЭ-характеристики, превосходящие композитные мультиферроики на основе свинецсодержащих сегнетоэлектриков.

С точки зрения применения композитных мультиферроиков в сенсорах МП немалую роль играют температурная стабильность основных характеристик пьезоэлектрического материала, отсутствие гистерезиса механоэлектрических свойств и относительно низкая цена производства. Практически всем данным требованиям удовлетворяют бессвинцовые кристаллы LN, AlN и LGT. Данные материалы имеют большой потенциал для применения их в МЭ-структурах и приборах на их основе.

Конструкция композитных мультиферроиков играет важную роль в снижении уровня внешних шумов при измерении полезного МЭ-сигнала. Биморфная МЭ-структура способна эффективно подавлять пироэлектрический шум.

Одним из наиболее перспективных и близких к практической реализации направлений является создание на основе композитных мультиферроиков высокочувствительных сенсоров сверхслабых МП. Отсутствие необходимости охлаждения таких сенсоров является значительным техническим преимуществом перед альтернативно применяемыми сейчас для этих целей сверхпроводящими квантовыми интерферометрами. При достижении высокой чувствительности МЭ-сенсоров к МП с амплитудами от единиц $\text{фТл}/\text{Гц}^{1/2}$ до $100 \text{ пТл}/\text{Гц}^{1/2}$ в диапазоне частот от мГц до 300 Гц станет возможным изучение магнитных сигналов от сердца и мозга человека.

Чувствительность МЭ-датчика лимитируется, с одной стороны, собственным шумом, в котором

доминируют тепловой шум Найквиста и компонента $1/f$ -шума, а с другой стороны, внешними шумами, вызванными вибрациями пьезоэлектрика, пироэлектрическим эффектом и магнитными источниками. В обзоре были рассмотрены приемы борьбы с данными источниками шума и стратегии по достижению высокой чувствительности на низкой частоте.

Одним из способов увеличения чувствительности к МП для МЭ-структур является использование пьезоэлектрических материалов с минимально возможным значением тангенса угла диэлектрических потерь. Чтобы исключить влияние низкочастотного вибрационного шума на МЭ-сенсор, можно использовать технику преобразования низкочастотного сигнала. Также данная техника позволяет использовать более компактные МЭ-структуры для измерения МП. При измерении МП с помощью модуляции низкочастотного сигнала возможно достичь чувствительности к МП в 20 пТл на частоте 1 Гц. Однако техника преобразования низкочастотного сигнала имеет следующие недостатки: необходимо подавать на МЭ-сенсор модулирующий сигнал с большой амплитудой (от 2 до 10 Э); нужно заранее знать, какую частоту будет иметь полезный сигнал, или постоянно сканировать область допустимых частот для данного сигнала, что приведет к большому времени измерения и обработки сигнала. Уменьшить вклад внешнего вибрационного шума возможно с использованием дифференциальной структуры с симметричным откликом МЭ-композита на шум и антисимметричным на полезный сигнал. Для этого была разработана конструкция МЭ-сенсора на основе бидоменного кристалла LN $y + 128^\circ$ -среза в форме камертона. Такая структура МЭ-композита позволила достичь чувствительности к МП, в 7 раз большую, чем при использовании единичной МЭ-структуры.

При помощи метода преобразования частоты и с применением усреднения МЭ-сигнала от композитного мультиферроика, а также с синхронизацией сигнала от МЭ-датчика с ЭКГ впервые был зарегистрирован магнитный сигнал от сердца человека при помощи МЭ-структуры.

Возможные шаги в развитие композитных МЭ-структур для применения их в сенсорах МП: уменьшение линейных размеров чувствительных элементов, поиск новых эффективных конструкций для подавления паразитных сигналов, использование МЭМС-технологии для создания массива сенсоров для картирования МП, совершенствование детектирующей электроники.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-12-50229).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Eerenstein W., Mathur N.D., Scott J.F.* // Nature. 2006. V. 442. № 7104. P. 759.
2. *Fiebig M.* // J. Phys. D. 2005. V. 38. № 8. P. R123.
3. *Vopson M.M.* // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 2015. V. 40. № 4. P. 223.
4. *Nan C.-W., Bichurin M.I., Dong S. et al.* // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. № 3. P. 31101.
5. *Bichurin M., Viehland D., Srinivasan G.* // J. Electroceram. 2007. V. 19. № 4. P. 243.
6. *Tu C., Chu Z.-Q., Spetzler B. et al.* // Materials (Basel). 2019. V. 12. № 14. P. 2259.
7. *Palneedi H., Annapureddy V., Priya S. et al.* // Actuators. 2016. V. 5. № 1. P. 9.
8. *Ma J., Hu J., Li Z. et al.* // Adv. Mater. 2011. V. 23. № 9. P. 1062.
9. *Srinivasan G.* // Annu. Rev. Mater. Res. 2010. V. 40. P. 153.
10. *Röbisch V., Salzer S., Urs N.O. et al.* // J. Mater. Res. 2017. V. 32. № 6. P. 1009.
11. *Reermann J., Durdaud P., Salzer S. et al.* // Measurement. 2018. V. 116. P. 230.
12. *Lin H., Page M.R., McConney M. et al.* // MRS Bull. 2018. V. 43. № 11. P. 841.
13. *Sternickel K., Braginski A.I.* // Supercond. Sci. Technol. 2006. V. 19. № 3. P. S160.
14. *Salzer S., Röbisch V., Klug M. et al.* // IEEE Sens. J. 2018. V. 18. № 2. P. 596.
15. *Annapureddy V., Palneedi H., Yoon W.-H. et al.* // Sensors Actuators A. Phys. 2017. V. 260. P. 206.
16. *Reermann J., Elzenheimer E., Schmidt G.* // IEEE Sens. J. 2019. P. 1.
17. *Xing Z., Zhai J., Li J. et al.* // J. Appl. Phys. 2009. V. 106. № 2. P. 24512.
18. *Timopheev A.A., Vidal J.V., Kholkin A.L. et al.* // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. № 4. P. 44102.
19. *Vidal J.V., Timopheev A.A., Kholkin A.L. et al.* // Vacuum. 2015. V. 122. P. 286.
20. *Bykov A.S., Grigoryan S.G., Zhukov R.N. et al.* // Russ. Microelectron. 2014. V. 43. № 8. P. 536.
21. *Xing Z.P., Zhai J.Y., Dong S.X. et al.* // Meas. Sci. Technol. 2008. V. 19. № 1. P. 15206.
22. *Jahns R., Greve H., Woltermann E. et al.* // IEEE Trans. Instrum. Meas. 2011. V. 60. № 8. P. 2995.
23. *Zhuang X., Cordier C., Saez S. et al.* // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. № 12. P. 124512.
24. *Jahns R., Greve H., Woltermann E. et al.* // Sensors Actuators A. Phys. 2012. V. 183. P. 16.
25. *Petrie J.R., Fine J., Mandal S. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. № 4. P. 043504.
26. *Fetisov L.Y., Perov N.S., Fetisov Y.K. et al.* // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. № 5. P. 53908.
27. *Zhang Y., Liu G., Li M. et al.* // J. Alloys Compd. 2015. V. 641. P. 188.
28. *Fetisov Y.K., Chashin D.V., Segalla A.G. et al.* // J. Appl. Phys. 2011. V. 110. № 6. P. 066101.
29. *Petrov V.M., Bichurin M.I., Lavrentyeva K.V. et al.* // J. Electron. Mater. 2016. V. 45. № 8. P. 4197.
30. *Zhai J., Xing Z., Dong S. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. № 6. P. 62510.
31. *Wang Y.J., Gao J.Q., Li M.H. et al.* // Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci. 2014. V. 372. № 2009. P. 20120455.
32. *Gao J., Das J., Xing Z. et al.* // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. № 8. P. 84509.
33. *Kubasov I.V., Timshina M.S., Kiselev D.A. et al.* // Crystallography Reports. 2015. V. 60. № 5. P. 700.
34. *Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Turutin A.V. et al.* // Russ. Microelectron. 2021. V. 50. № 8. P. 1.
35. *Debye P.* // Z. Phys. 1926. B. 36. № 4. S. 300.
36. *Wang Y., Hu J., Lin Y. et al.* // NPG Asia Mater. 2010. V. 2. № 2. P. 61.
37. *Lupascu D.C., Wende H., Etier M. et al.* // GAMM-Mitt. 2015. V. 38. № 1. P. 25.
38. *Ryu J., Priya S., Uchino K. et al.* // J. Electroceram. 2002. V. 8. № 2. P. 107.
39. *Nan C.-W.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. № 9. P. 6082.
40. *Kleemann W.* // J. Phys. D. 2017. V. 50. № 22. P. 223001.
41. *Newnham R.E., Skinner D.P., Cross L.E.* // Mater. Res. Bull. 1978. V. 13. № 5. P. 525.
42. *Newnham R.E.* // Ferroelectrics. 1986. V. 68. № 1. P. 1.
43. *Xu T., Wang C.A., Wang C.* // Ceram. Int. 2015. V. 41. № 9. P. 11080.
44. *Lisnevskaya I.V., Lupeiko T., Myagkaya K.* // J. Compos. Mater. 2017. V. 51. № 4. P. 507.
45. *Alyeksyei A., Jiang N., Jiang Y. et al.* // Phys. Status Solidi – Rapid Res. Lett. 2019. V. 13. № 5. P. 1800691.
46. *Dong S., Li J.-F., Viehland D.* // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. № 11. P. 2265.
47. *Zhuang X., Sing M.L.C., Dolabdjian C. et al.* // IEEE Sens. J. 2015. V. 15. № 3. P. 1575.
48. *Li M., Matyushov A., Dong C. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2017. V. 110. № 14. P. 143510.
49. *Sreenivasulu G., Qu P., Petrov V. et al.* // Sensors. 2016. V. 16. № 2. P. 262.
50. *Bichurin M.I., Petrov V.M., Petrov R.V. et al.* // High Sensitivity Magnetometers / Ed. Mukhopadhyay A.G.M.J.H.-S.S.C. Springer International Publishing, 2017. P. 127.
51. *Lu C., Li P., Wen Y. et al.* // IEEE Trans. Magn. 2014. V. 50. № 11. P. 1.
52. *Leung C.M., Or S.W., Ho S.L. et al.* // IEEE Sens. J. 2014. V. 14. № 12. P. 4305.
53. *Bichurin M., Petrov R., Leontiev V. et al.* // Sensors. Multidisciplinary. 2017. V. 17. № 6. P. 1271.
54. *Zhang M., Or S.* // Sensors. 2018. V. 18. № 2. P. 588.

55. *Leung C.M., Zhuang X., Xu J. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2017. V. 110. № 11. P. 112904.
56. *Zhai J., Gao J., De Vreugd C. et al.* // Eur. Phys. J. B. 2009. V. 71. № 3. P. 383.
57. *Zhuang X., Leung C.M., Sreenivasulu G. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2017. V. 111. № 16. P. 163902.
58. *Zhang J., Zhu W., Chen D. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 473. P. 131.
59. *Zhai J., Li J., Dong S. et al.* // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. № 12. P. 124509.
60. *Leung C.M., Zhuang X., Li J. et al.* // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1407. P. 012025.
61. *Dong S., Zhai J., Li J.F. et al.* // App. Phys. Lett. 2008. V. 93. № 10. P. 103511.
62. *Liu G., Ci P., Dong S.* // App. Phys. Lett. 2014. V. 104. № 3. P. 32908.
63. *Ryu J., Kang J.-E., Zhou Y. et al.* // Energy Environ. Sci. 2015. V. 8. № 8. P. 2402.
64. *Chu Z., Annapureddy V., PourhosseiniAsl M. et al.* // MRS Bull. 2018. V. 43. № 3. P. 199.
65. *Gao W., Brennan R., Hu Y. et al.* // Mater. Today. 2018. V. 21. № 7. P. 771.
66. *Friedrich R.-M., Zabel S., Galka A. et al.* // Sci. Rep. 2019. V. 9. № 1. P. 2086.
67. *Xue X., Zhou Z., Peng B. et al.* // Sci. Rep. 2015. V. 5. № 1. P. 16480.
68. *Bukharaev A.A., Zvezdin A.K., Pyatakov A.P. et al.* // Uspekhi Fiz. Nauk. 2018. V. 188. № 12. P. 1288.
69. *Lou J., Reed D., Liu M. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94. № 11. P. 112508.
70. *Sun N.X., Srinivasan G.* // Spin. 2012. V. 02. № 03. P. 1240004.
71. *Yan Y., Geng L.D., Tan Y. et al.* // Nat. Commun. 2018. V. 9. № 1. P. 4998.
72. *Tatarenko A.S., Bichurin M.I.* // Adv. Condens. Matter Phys. 2012. V. 2012. P. 1.
73. *Bichurin M.I., Kornev I.A., Petrov V.M. et al.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. № 9. P. 94404.
74. *Yang G.-M., Wu J., Lou J. et al.* // IEEE Trans. Magn. 2013. V. 49. № 9. P. 5063.
75. *Nan T., Lin H., Gao Y. et al.* // Nat. Commun. 2017. V. 8. № 1. P. 296.
76. *Xu J., Leung C., Zhuang X. et al.* // Sensors. 2019. V. 19. № 4. P. 853.
77. *Lou J., Liu M., Reed D. et al.* // Adv. Mater. 2009. V. 21. № 46. P. 4711.
78. *Liu M., Zhou Z., Nan T. et al.* // Adv. Mater. 2013. V. 25. № 10. P. 1435.
79. *Duong G.V., Groessinger R., Schoenhardt M. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2007. V. 316. № 2. P. 390.
80. *Lu J., Pan D.-A., Yang B. et al.* // Meas. Sci. Technol. 2008. V. 19. № 4. P. 045702.
81. *Rivera J.-P.* // Eur. Phys. J. B. 2009. V. 71. № 3. P. 299.
82. *Jahns R., Piorra A., Lage E. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. / Ed. Green D.J. 2013. V. 96. № 6. P. 1673.
83. *Scofield J.H.* // Am. J. Phys. 1994. V. 62. № 2. P. 129.
84. *Zhai J., Dong S., Xing Z. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. № 8. P. 83507.
85. *Cho K.-H., Priya S.* // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. № 23. P. 232904.
86. *Zhai J., Xing Z., Dong S. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. № 2. P. 351.
87. *Dong S., Zhai J., Bai F. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. № 6. P. 62502.
88. *Dong S., Li J.F., Viehland D. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. № 16. P. 3534.
89. *Dong S., Zhai J., Li J.* // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. № 25. P. 252904.
90. *Bowen C.R., Stevens R., Nelson L.J. et al.* // Smart Mater. Struct. 2006. V. 15. № 2. P. 295.
91. *Dong S., Zhai J., Xing Z. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. № 2. P. 022915.
92. *Wang Y., Gao J., Li M. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 101. № 2. P. 022903.
93. *Sreenivasulu G., Fetisov L.Y., Fetisov Y.K.* // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. № 5. P. 52901.
94. *Greve H., Woltermann E., Quenzer H.-J. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. № 18. P. 182501.
95. *Greve H., Woltermann E., Jahns R. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 97. № 15. P. 152503.
96. *Trolier-McKinstry S., Murali P.* // J. Electroceramics. 2004. V. 12. № 1/2. P. 7.
97. *Krupa K., Józwick M., Gorecki C. et al.* // Opt. Lasers Eng. 2009. V. 47. № 2. P. 211.
98. *Bent A.A., Hagood N.W.* // J. Intell. Mater. Syst. Struct. 1997. V. 8. № 11. P. 903.
99. *Murzin D., Mapps D.J., Levada K. et al.* // Sensors. 2020. V. 20. № 6. P. 1569.
100. *Zuo S., Schmalz J., Ozden M.-O. et al.* // IEEE Trans. Biomed. Circuits Syst. 2020. V. 14. № 5. P. 971.
101. *Liu Y., Jiao J., Ma J. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. № 21. P. 212902.
102. *Li J., Viehland D.* // J. Appl. Phys. 2015. V. 118. № 21. P. 214103.
103. *Salzer S., Jahns R., Piorra A. et al.* // Sensors Actuators A. 2016. V. 237. P. 91.
104. *Shen Y., McLaughlin K.L., Gao J. et al.* // Mater. Lett. 2013. V. 91. № 0. P. 307.
105. *Piorra A., Jahns R., Teliban I. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. № 3. P. 32902.
106. *Antipov V.V., Bykov A.S., Malinkovich M.D. et al.* // Ferroelectrics. 2008. V. 374. № 1. P. 65.
107. *Shur V.Y., Baturin I.S., Mingaliev E.A. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 106. № 5. P. 53116.
108. *Kugel V.D., Rosenman G., Shur D.* // J. Appl. Phys. 1995. V. 78. № 9. P. 5592.
109. *Vidal J.V., Turutin A.V., Kubasov I.V. et al.* // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. 2017. V. 64. № 7. P. 1102.

110. *Rajaram Patil D., Chai Y., Kambale R.C. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. № 6. P. 62909.
111. *Zhuang X., Sing M.L.C., Cordier C. et al.* // IEEE Sens. J. 2011. V. 11. № 10. P. 2183.
112. *Yaojin W., David G., David B. et al.* // J. Appl. Phys. 2015. V. 122. № 8. P. 84509.
113. *Zhaoqiang C., Huaduo S., Weiliang S. et al.* // Adv. Mater. 2017. V. 29. № 19. P. 1606022.
114. *Wang Y., Li M., Hasanyan D. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 101. № 9. P. 92905.
115. *Cong F., Jie J., Jiashuai M. et al.* // J. Phys. D. 2015. V. 48. № 46. P. 465002.
116. *Gao J., Shen Y., Wang Y. et al.* // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. 2011. V. 58. № 8. P. 1545.
117. *Turutin A.V., Vidal J.V., Kubasov I.V. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2018. V. 112. № 26. P. 262906.
118. *Fang C., Ma J., Yao M. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 423. P. 106.
119. *Turutin A.V., Vidal J.V., Kubasov I.V. et al.* // J. Phys. D. 2018. V. 51. P. 214001.
120. *Turutin A.V., Vidal J.V., Kubasov I.V. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 486. P. 165209.
121. *Shen Y., Gao J., Shen L. et al.* // Sens. Actuators A. Phys. 2011. V. 171. № 2. P. 63.