

УДК 537.633.9

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
КОМПОЗИТА ЦТС42 – NiFe_{1,9}Co_{0,02}O₄**

*канд. физ.-мат. наук В.М. ЛАЛЕТИН, д-р физ.-мат. наук, проф. В.Н. ШУТ,
канд. физ.-мат. наук, доц. С.Р. СЫРЦОВ, В.Л. ТРУБЛОВСКИЙ
(ГНУ «Институт технической акустики НАН Беларуси»)*

Изготовлены объемные керамические композиты (1-x) ЦТС42 – xNiFe_{1,9}Co_{0,02}O₄ (x = 0,1–0,8) со связностью 3-0. С помощью рентгеноструктурного анализа подтверждено, что используемая технология позволяет получать двухфазные структуры, состоящие из ферромагнитной фазы NiFe₂O₄ (со структурой шпинели) и сегнетоэлектрической фазы ЦТС42 (с тетрагональной перовскитной структурой). Исследованы их электрофизические, сегнетоэлектрические и магнитоэлектрические характеристики в диапазоне температур 20–200°C. Полученные композиты обладают высокими магнитоэлектрическими характеристиками: коэффициент по напряжению для состава x = 0,6 равен 213 мВ/А на частоте 1 кГц и 130 В/А на резонансной частоте (380 кГц).

Ключевые слова: *магнитоэлектрический эффект, керамические композиты, диэлектрические свойства, рентгеноструктурный анализ.*

Введение. В последние годы сохраняется устойчивый интерес к магнитоэлектрикам – классу материалов, в которых сосуществуют магнитное и электрическое упорядочение [1]. Взаимодействие электрической и магнитной подсистем в этих материалах проявляется в виде магнитоэлектрического (МЭ) эффекта. Указанный эффект заключается в возникновении в образце электрического поля при приложении магнитного – прямой МЭ эффект ($E = \alpha_E H$) или магнитного поля при приложении электрического – обратный МЭ эффект ($H = \alpha_H E$). Наиболее перспективными с точки зрения практического применения являются двухфазные МЭ композиты, состоящие из двух механически связанных друг с другом фаз: магнитоэлектрической и пьезоэлектрической. Хотя МЭ эффект отсутствует в отдельных фазах, но за счет проявления механической связи между ними, он наблюдается в композитах на их основе. В качестве материалов для магнитоэлектрической и пьезоэлектрической фаз чаще всего используются различные ферриты и сегнетоэлектрические керамики (в основном ЦТС различной модификации). Достоинством объемных композитов является простота в изготовлении и отсутствие дорогостоящих компонентов. Кроме высоких МЭ коэффициентов, важным фактором, определяющим эффективность использования объемных композитов в различных электронных устройствах, являются их высокие электрофизические характеристики [2–5]. С фундаментальной точки зрения несомненный интерес представляет изучение особенностей сегнетоэлектрического поведения двухфазных МЭ композитов. Целью данной работы является исследование электрофизических и сегнетоэлектрических характеристик объемного 3-0 композита ЦТС42 – NiFe_{1,9}Co_{0,02}O₄ в практически важном диапазоне температур 20–200°C.

Методика эксперимента. Объектом исследования в данной работе являлся МЭ керамический композит со связностью 3-0, при которой частицы феррита никеля внедрены в матрицу сегнетоэлектрического цирконат-титаната свинца (1-x)ЦТС42 – xNiFe_{1,9}Co_{0,02}O₄ (x = 0,1–0,8). Наряду с высокими магнитоэлектрическими параметрами и низким коэрцитивным полем, выбор модифицированного магнитомягкого феррита никеля NiFe_{1,9}Co_{0,02}O₄ в качестве магнитной составляющей композита обусловлен его повышенным удельным сопротивлением ρ (более чем на четыре порядка выше сопротивления NiFe₂O₄) [6]. В качестве материала для пьезоэлектрической фазы композита использовалась ЦТС42 – керамика «средней жесткости» с высокими значениями пьезокоэффициентов ($d_{33} \approx 280 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н) и температурой сегнетоэлектрического фазового перехода ($T_c = 275^\circ\text{C}$).

Объемные композиты были изготовлены путем спекания смесей однофазных компонентов. Образцы системы ЦТС42 – NiFe_{1,9}Co_{0,02}O₄ с содержанием феррита 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 и 80 масс.% спекались в тиглях со свинецсодержащей засыпкой в течение двух часов при температуре 1240°C. Скорость охлаждения образцов не превышала 50°C в час. Образцы имели форму дисков диаметром 8,7–8,8 мм и толщиной 0,8–0,9 мм. Электроды наносили вжиганием серебряной пасты при температуре 650°C в течение 20 мин. Поляризацию материалов осуществляли при температуре 70–100°C в течение двух часов в электрическом поле 4 кВ/мм с последующим охлаждением в поле до комнатной температуры в течение получаса.

Исследования диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ проводились на автоматизированной установке, созданной на базе измерителей импеданса E7-12, E7-14 и универсального LCR-моста E7-8 (на частоте 1 кГц). Кристаллическая структура и фазовый состав исследовались с помощью рентгеновского дифракционного анализа с использованием FeK α -излучения.

Определение остаточной поляризации P_r и величины коэрцитивного поля E_k проводилось путем исследования петель гистерезиса (модифицированная схема Sawyer–Tower). МЭ эффект исследовали путем измерения напряжения, возникающего на образце при воздействии на него переменного и постоянного магнитных полей [6].

Результаты и их обсуждение. Результаты дифракционного анализа композитов различных составов и чистых исходных компонентов, представлены на рисунке 1.

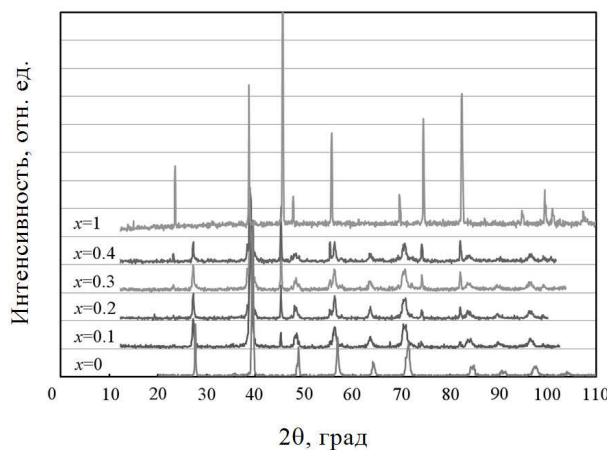


Рисунок 1. – Дифрактограммы композитов $(1-x)\text{ЦТС42} - x\text{NiFe}_{1.9}\text{Co}_{0.02}\text{O}_4$

Они свидетельствуют о том, что используемая в настоящей работе технология позволяет получать двухфазные структуры: ферромагнитная фаза NiFe_2O_4 (со структурой шпинели) и сегнетоэлектрическая фаза ЦТС42 (с тетрагональной перовскитной структурой) разделяемо сосуществует в композитах всех составов. Из дифрактограмм следует, что интенсивности пиков, соответствующих ферритной фазе, увеличиваются с ростом ее концентрации в композите. Других промежуточных или межграничных фаз в системе с помощью рентгеновского дифракционного анализа обнаружено не было. Данные электронной микроскопии подтвердили получение двухфазного композита с однородной структурой и хорошо диспергированной ферритовой фазой в матрице цирконат-титаната свинца. Размер зерен феррита $\text{NiFe}_{1.9}\text{Co}_{0.02}\text{O}_4$ растет с увеличением его содержания в композите и достигает средних значений $d \approx 2$ мкм при $x = 0,5$.

На рисунке 2 представлены температурные зависимости проницаемости ϵ и диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) композитов различных составов в диапазоне температур 20–200°C.

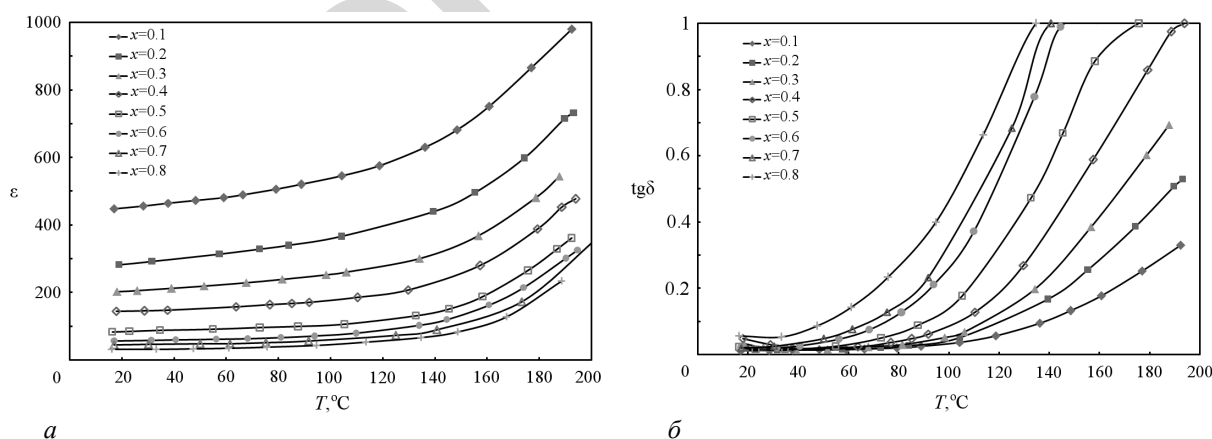


Рисунок 2. – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ (a) и диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ (б) композитов $(1-x)\text{ЦТС42} - x\text{NiFe}_{1.9}\text{Co}_{0.02}\text{O}_4$ (частота 1кГц)

Для композитов всех составов характерно монотонное увеличение ϵ с ростом температуры, усиливающееся по мере приближения к температуре фазового перехода ($T_c = 275^\circ\text{C}$) в сегнетоэлектрической компоненте композита (рисунок 2, a). Разбавление сегнетоэлектрической ЦТС-керамики ($\epsilon > 10^3$) магнитной фазой с низкой проницаемостью ($\epsilon \approx 10$) приводит к уменьшению проницаемости композита во

всем исследуемом диапазоне температур (20–200°C). График изменения диэлектрической проницаемости композита при комнатной температуре (20°C) с увеличением в нем концентрации ферритовой фазы приведен на рисунке 3. Из него видно, что проницаемость композита уменьшается от $\epsilon \approx 420$ (при $x = 0,1$) до $\epsilon \approx 40$ (при $x = 0,8$). Наиболее существенное изменение характеристик композитов происходит при концентрации феррита до 30 масс. %.

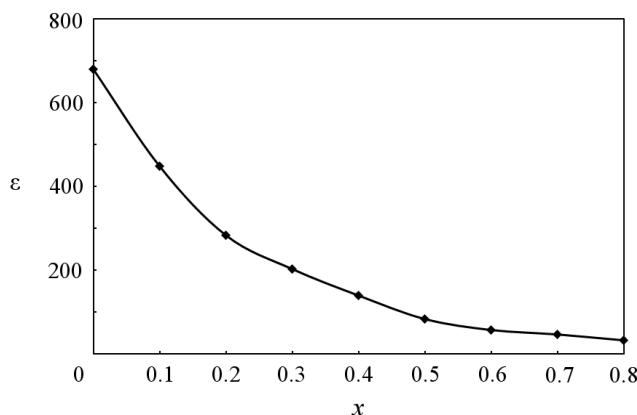


Рисунок 3. – Зависимость диэлектрической проницаемости композитов от содержания ферритовой фазы при комнатной температуре (20°C)

Как следует из рисунка 2, б, диэлектрические потери в композите монотонно увеличиваются с ростом концентрации ферритовой фазы. Следует отметить, что при концентрациях менее 40 масс. % потери в практически важном диапазоне температур 20–80°C находятся на удовлетворительно низком уровне ($\leq 0,05$). Существенный рост потерь в композите при концентрации магнитной фазы свыше 50 масс. % объясняется более высокими потерями в $\text{NiFe}_{1,9}\text{Co}_{0,02}\text{O}_4$ и проявлением перколяционного эффекта. Увеличение диэлектрических потерь с ростом температуры для всех исследуемых составов ($x = 0,1-0,8$) происходит в связи с увеличением проводимости в обоих компонентах системы.

Изменение сегнетоэлектрических характеристик ЦТС-керамики, по мере «разбавления» ее не-сегнетоактивной фазой феррита с низкой диэлектрической проницаемостью, исследовалось с помощью P - E -петель гистерезиса (на частоте $f = 50$ Гц) при комнатной температуре. Характерная P - E -петля гистерезиса (для состава $x = 0,1$) представлена на рисунке 4.

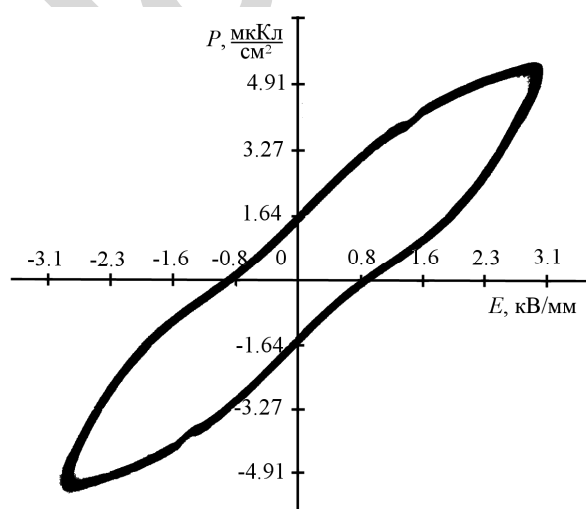


Рисунок 4. – Петля гистерезиса для композита 0,9ЦТС42 – 0,1NiFe_{1,9}Co_{0,02}O₄ (20°C, $f = 50$ Гц)

Композиты всех исследуемых составов демонстрируют отчетливое сегнетоэлектрическое поведение. С ростом количества ферритовой фазы в образце наблюдалось увеличение «сплюснутости» их петель гистерезиса. При увеличении концентрации $\text{NiFe}_{1,9}\text{Co}_{0,02}\text{O}_4$ величина остаточной поляризации P_r существенно уменьшается: от 1,64 мкКл/см² при $x = 0,1$ до 0,03 мкКл/см² при $x = 0,8$ (рисунок 5). Коэрцитивное поле E_k снижается при этом существенно меньше: с 0,85 кВ/мм до 0,44 кВ/мм соответственно.

Заметим, что именно использование в данной работе в качестве магнитной фазы $\text{NiFe}_{1.9}\text{Co}_{0.02}\text{O}_4$, с повышенным удельным сопротивлением ($\rho \approx 10^9 \text{ Ом}\cdot\text{м}$) позволило существенно уменьшить отрицательное влияние эффекта перколяции и исследовать поляризационные характеристики композитов с высоким (более 50 масс.%) содержанием ферритовой фазы.

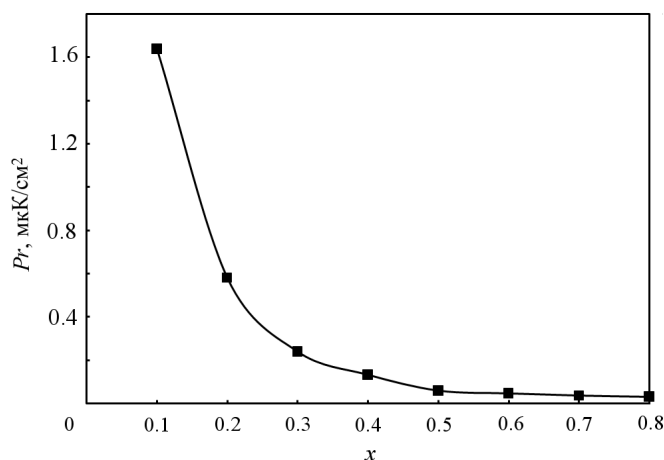


Рисунок 5. – Зависимость остаточной поляризации P_r от содержания ферритовой фазы (20°C)

Изготовленные образцы обладают высокими МЭ характеристиками [6]. Полевая зависимость МЭ коэффициента по напряжению для образца состава ЦТС42 – 40 масс.%, $\text{NiFe}_{1.9}\text{Co}_{0.02}\text{O}_4$ – 60 масс.%, демонстрирующего максимальный МЭ сигнал при продольном и поперечном эффектах, представлена на рисунке 6.

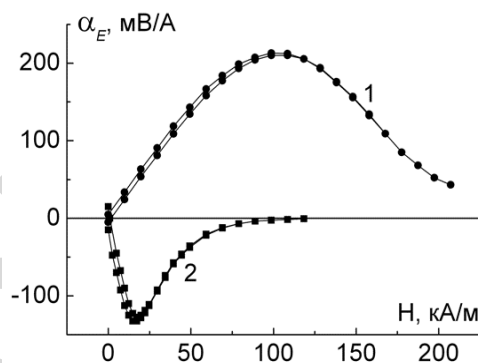


Рисунок 6. – Полевая зависимость продольного (1) и поперечного (2) МЭ коэффициентов (на частоте 1 кГц) для композита 0.4ЦТС42 – 0.6 $\text{NiFe}_{1.9}\text{Co}_{0.02}\text{O}_4$

В случае продольного эффекта (кривая 1) МЭ коэффициент по напряжению достигает максимальной величины 213 мВ/А в магнитном поле, равном 100 кА/м. В случае поперечного эффекта (кривая 2), коэффициент по напряжению принимает максимальное значение 133 мВ/А при 16 кА/м. Магнитоэлектрический сигнал на резонансной частоте 380 кГц в композите данного состава превышает низкочастотный на три порядка и достигает 130 В/А. Полевые зависимости МЭ коэффициентов, полученные для образцов других составов, имеют аналогичный вид, отличающийся величиной сигнала и значением подмагничивающего поля.

Заключение. По керамической технологии изготовлены объемные композиты $(1-x)\text{ЦТС42} - x\text{NiFe}_{1.9}\text{Co}_{0.02}\text{O}_4$ ($x = 0,1-0,8$) со связностью 3-0. С помощью рентгеноструктурного анализа подтверждено, что используемая технология позволяет получать двухфазные структуры, состоящие из ферромагнитной фазы NiFe_2O_4 (со структурой шпинели) и сегнетоэлектрической фазы ЦТС42 (с тетрагональной перовскитной структурой).

При увеличении содержания магнитной фазы ($\text{NiFe}_{1.9}\text{Co}_{0.02}\text{O}_4$) диэлектрическая проницаемость и остаточная поляризация композитов уменьшаются. При этом диэлектрические потери при комнатной температуре остаются на достаточно низком уровне ($\text{tg}\delta < 0,07$), что обусловлено высоким удельным

сопротивлением ($\rho \approx 10^9$ Ом·м) феррита никеля кобальта. В свою очередь низкий уровень потерь позволяет существенно уменьшить отрицательное влияние эффекта перколяции и проводить эффективную поляризацию композитов с высоким (более 50 масс.%) содержанием ферритовой фазы.

Полученные образцы демонстрируют высокие МЭ характеристики – коэффициент по напряжению для $x = 0,6$ составляет 213 мВ/А на частоте 1 кГц и 130 В/А на резонансной частоте, равной 380 кГц.

ЛИТЕРАТУРА

1. Recent Progress in Multiferroic Magnetolectric Composites: from Bulk to Thin Films / J. Ma [et al.] // Adv. Mater. – 2011. – Vol. 23, № 9. – P. 1062–1087.
2. Mitoseriu, L. Intrinsic/extrinsic interplay contributions to the functional properties of ferroelectric-magnetic composites / L. Mitoseriu, V. Buscaglia // Phase Transitions. – 2006. – Vol. 79, № 12. – P. 1095–1121.
3. Ferroelectric Properties of Microwave Processed PZT-NiZn Ferrite Composites / R. Rani [et al.] // Integrated Ferroelectrics. – 2010. – Vol. 122. – P. 45–51.
4. Preparation and magnetolectric properties of NiFe₂O₄-PZT composites obtained in-situ by gel-combustion method / C.E. Ciomaga [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2012. – Vol. 32 – P. 3325–3337.
5. Dielectric, magnetic and magnetolectric properties of Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄+Pb(Zr_{0,48}Ti_{0,52})O₃ composite ceramics / Y. Zhang [et al.] // Ceramics International. – 2014. – Vol. 40. – P. 5853–5860.
6. Лалетин, В.М. Магнитоэлектрические свойства композиционной керамики цирконат-титанат свинца – феррит никеля / В.М. Лалетин // Материалы, технологии, инструменты. – 2014. – Т. 19, №4. – С. 56–60.

Поступила 20.03.2017

DIELECTRIC AND MAGNETOELECTRIC CHARACTERISTICS OF THE PZT42 – NiFe_{1,9}Co_{0,02}O₄ COMPOSITE

V. LALETIN, V. SHUT, S. SYRTSOV, V. TRUBLOVSKY

Bulk ceramic composites (1-x)PZT42 – xNiFe_{1,9}Co_{0,02}O₄ (x=0.1–0.8) with connectivity scheme of 3-0 were fabricated. With the help of X-ray diffraction analysis it was confirmed that the used technology allows one to obtain two-phase structures consisting of ferromagnetic phase of NiFe₂O₄ (with spinel structure) and ferroelectric phase of PZT42 (with tetragonal perovskite structure). Their electrophysical, ferroelectric and magnetolectric characteristics are studied in the temperature range 20–200°C. The resulting composites have high magnetolectric characteristics: for the composition with $x = 0.6$ the voltage coefficient is 213 mV/A at frequency of 1 kHz and 130 V/A at resonance frequency of 380 kHz.

Keywords: magnetolectric effect, ceramic composites, dielectric properties, X-ray structural analysis.