УДК 537.633.9

# МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБЪЕМНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ЦИРКОНАТ-ТИТАНАТ БАРИЯ СВИНЦА — ФЕРРИТ НИКЕЛЯ

### В.М.Лалетин

## MAGNETOELECTRIC PROPERTIES OF BULK CERAMIC MATERIALS BARIUM LEAD ZIRCONATE TITANATE — NICKEL FERRITE

#### V.M.Laletin

Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси, laletin57@rambler.ru

Исследовано влияние состава керамики, температуры спекания на магнитоэлектрические параметры в объемных композитах цирконат-титанат бария свинца — феррит никеля. Величина магнитоэлектрического коэффициента по напряжению на частоте 1 кГц составила 119 мВ/А, в области электромеханического резонанса — 81 В/А. Полученные результаты проанализированы.

Ключевые слова: магнитоэлектрический эффект, феррит-пьезоэлектрик, объемные композиты, электромеханический резонанс

Composition and sintering temperature of magnetoelectric parameters have been investigated in bulk composites barium lead zirconate titanate — nickel ferrite. The maximum magnetoelectric voltage coefficient is 119 mV/A at 1 kHz and 81 V/A in the field of electromechanical resonance. The obtained results were analyzed.

Keywords: magnetoelectric effect, ferrite-piezoelectric, bulk composites, electromechanical resonance

## Введение

В последние годы существенно возросло количество работ, посвященных исследованию магнитоэлектрических (МЭ) композиционных материалов. Эти структуры привлекают внимание прежде всего тем, что они могут быть использованы для создания устройств, в которых внешнее электрическое поле используется для управления магнитными параметрами, и наоборот, магнитное поле — для управления электрическими. Объектом исследования чаще всего являются слоистые материалы металл-пьезоэлектрик, имеющие высокие значения МЭ коэффициентов [1,2]. Их получают путем склеивания пластин металла и пьезоэлектрика. Такая технология изготовления позволяет рассматривать структуры металл-пьезоэлектрик только в качестве модельных материалов. В данной работе рассмотрены объемные композиционные МЭ материалы. Их достоинством является простота в изготовлении, отсутствие дорогостоящих компонентов, хорошие механические свойства [3-5].

## Методика эксперимента

Объемные композиционные МЭ материалы получены путем спекания смесей порошков феррита и пьезоэлектрика. С этой целью были приготовлены образцы системы x ЦТБСЗ — (1-x) NiFe<sub>1,9</sub>Co<sub>0,02</sub>O<sub>4</sub>, в которой x представляет массовые доли и меняется от 0,9 до 0,4 с шагом 0,1. Этот выбор был обусловлен тем, что именно на образцах этих составов наиболее отчетливо проявляется МЭ эффект. Образцы спекали в тиглях со свинецсодержащей засыпкой в течение двух часов при температурах 1180°C, 1200°C, 1220°C, 1240°C и 1260°C. Скорость охлаждения не превышала 50 градусов в час. Электроды наносили путем вжигания серебряной пасты при температуре 650°C в течение 20 минут. Образцы имели форму дисков диаметром 8,7-8,8 мм и толщиной 0,8-0,9 мм. Поляриза-

цию материалов осуществляли при температуре  $60-110^{\circ}$ С в течение часа в электрическом поле, равном 4 кВ/мм. МЭ эффект исследовали путем измерения напряжения, возникающего на образце при воздействии на него переменного и постоянного магнитных полей. Постоянное подмагничивающее поле создавалось электромагнитом, а переменное магнитное поле—с помощью катушек Гельмгольца. МЭ коэффициент по напряжению определяли исходя из толщины образца (h), величины напряжения (dV) и напряженности переменного магнитного поля (dH):

$$\alpha_E = dV/(h \cdot dH)$$
.

С учетом диэлектрической проницаемости (є) был рассчитан МЭ коэффициент по поляризации:

$$\alpha_P = \varepsilon \cdot \varepsilon_o \alpha_E$$

где  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость,  $\varepsilon_o$  — электрическая постоянная, равная  $8.85\cdot 10^{-12}$  Ф/м. В случае низкочастотного эффекта напряженность переменного магнитного поля составляла 80 А/м, для резонансного — 0.08 А/м. Исследования были проведены при двух различных ориентациях образца. В одном случае вектор электрической поляризации был перпендикулярен постоянному и переменному магнитным полям (поперечный эффект), в другом случае — параллелен (продольный эффект). Измерения электрического сопротивления и емкости проводились тераомметром E6-13A и прибором E7-8.

### Результаты и их обсуждение

-вк хамионных материалах является результатом взаимодействия двух фаз, магнитострикционной и пьезоэлектрической, и проявляется в виде изменения электрической поляризации под действием магнитного поля. Поэтому на МЭ параметры большое влияние оказывает диэлектрическая проницаемость. В свою очередь, величина этого параметра зависит от температуры спекания. Для объемных композитов подбор оптимальной температуры синтеза имеет большое значение, так как процесс спекания сопровождается не только увеличением плотности, но и перекрестным легированием исходных фаз. Действие первого механизма приводит к росту диэлектрической проницаемости, действие второго — к ее уменьшению. Результаты исследований влияния состава композита и температуры спекания на плотность композиционных материалов представлены на рис.1.

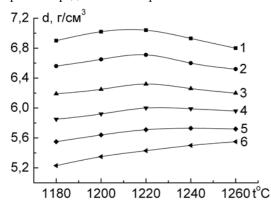


Рис.1. Зависимости плотности композиционных материалов от температуры спекания для составов содержащих 10 масс.% (1), 20 масс.% (2), 30 масс.% (2), 40 масс.% (4), 50 масс.% (5), 60 масс.% (6) феррита

Для образцов с содержанием магнитной фазы от 10 масс.% до 40 масс.% с увеличением температуры спекания от 1180°C плотность растет, достигает максимума при 1220°С и далее уменьшается. Для образца, содержащего 50 масс. % магнитной фазы, максимум имеет место при температуре 1240°C. Для образца, содержащего 60 масс. % магнитной фазы, максимальная плотность достигается при температурах выше 1260°C. Это можно объяснить следующим образом. Каждый состав керамики имеет свою оптимальную температуру спекания, при которой достигается максимальная плотность. При температурах выше оптимальной начинается процесс рекристаллизации, сопровождающийся увеличением размера зерна, разуплотнением керамики и ухудшением ее свойств.

Уменьшение диэлектрической проницаемости с увеличением температуры спекания для составов, содержащих 10-40 масс. % магнитной фазы, объясняется преобладанием механизма перекрестного легирования (рис.2). Для состава с содержанием магнитной фазы 50 масс.% диэлектрическая проницаемость практически не зависит от температуры спекания и равна 136-138. В этом случае увеличение диэлектрической проницаемости за счет роста плотности материала компенсируется ее уменьшением вследствие легирования пьезоэлектрической фазы. Для образцов с содержанием магнитной фазы 60 масс. % увеличение температуры спекания сопровождается ростом диэлектрической проницаемости от 71 до 80 вследствие увеличения плотности материала.

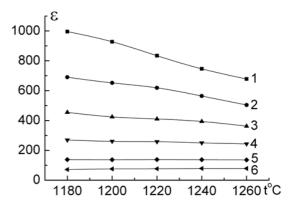


Рис.2. Зависимости диэлектрической проницаемости композиционных материалов от температуры спекания для составов содержащих 10 масс.% (1), 20 масс.% (2), 30 масс.% (2), 40 масс.% (4), 50 масс.% (5), 60 масс.% (6) феррита

Необходимым условием существования МЭ эффекта в объемных композитах феррит — пьезо-электрик является наличие электрической поляризации. Присутствие магнитной фазы снижает удельное сопротивление композита по сравнению с чистым пьезоэлектриком, что ухудшает условия поляризации и снижает величину МЭ эффекта. Поэтому в качестве магнитострикционной фазы использовался модифицированный феррит никеля  $NiFe_{1,9}Co_{0,02}O_4$  [6]. Его удельное сопротивление на четыре порядка превосходит удельное сопротивление феррита нике-

ля NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Результаты исследований влияния состава композита и температуры спекания на удельное сопротивление представлены на рис.3. Для исследованных композитов величина удельного сопротивления попадает в интервал от  $5\cdot10^8$  Ом·м до  $1\cdot10^{11}$  Ом·м. Это позволило провести эффективную поляризацию данных образцов. Необходимо также отметить, что с увеличением температуры спекания от  $1180^{\circ}$ C до  $1260^{\circ}$ C удельное сопротивление образцов возрастает в 3-4 раза. Это подтверждает наличие механизма перекрестного легирования между фазами.

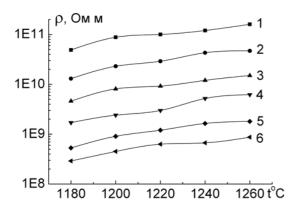


Рис.3. Зависимости удельного сопротивления композиционных материалов от температуры спекания для составов содержащих 10 масс.% (1), 20 масс.% (2), 30 масс.% (2), 40 масс.% (4), 50 масс.% (5), 60 масс.% (6) феррита

Основной характеристикой МЭ эффекта является ее полевая зависимость. На рис.4 представлена полевая зависимость МЭ коэффициента по напряжению для образца состава ЦТБСЗ 60 масс.%, NiFe<sub>1.9</sub>Co<sub>0.02</sub>O<sub>4</sub> — 40 масс.%, демонстрирующего максимальный МЭ сигнал, при продольном и поперечном эффектах. Полевые зависимости МЭ коэффициентов, полученные для образцов других составов, имеют аналогичный вид, отличающийся величиной сигнала и значением полмагничивающего поля. Измерения были сделаны на частоте 1 кГц. В случае поперечного эффекта (кривая 1) МЭ коэффициент по напряжению достигает максимальной величины 97 мВ/А в магнитном поле, равном 35 кА/м. В случае продольного эффекта (кривая 2) МЭ коэффициент по напряжению принимает максимальное значение 119 мВ/А при 90 кА/м. Фазы МЭ сигналов при поперечном и продольном эффектах отличаются на 180 градусов. Полученные результаты объясняются различными значениями поперечной и продольной магнитострикций, а также влиянием размагничивающего фактора образца на МЭ эффект. При поперечном эффекте в формировании сигнала участвует поперечная магнитострикция, имеющая положительный знак. В случае продольного эффекта сигнал формируется продольной магнитострикцией, имеющей отрицательный знак. Это объясняет смещение фазы сигнала на 180 градусов при продольном и поперечном эффектах. Кроме того, продольная магнитострикция по величине в два раза больше попе-

речной. Поэтому продольный эффект должен бы быть в два раза больше поперечного. В данном случае продольный эффект на 20% больше поперечного эффекта. Такой результат является следствием влияния внешнего размагничивающего фактора. При поперечном эффекте плоскость образца располагается параллельно магнитным полям, поэтому влияние размагничивающего фактора незначительно. В случае продольного эффекта плоскость образца находится перпендикулярно магнитным полям, и это приводит к существенному уменьшению МЭ сигнала [5,7]. Влияние размагничивающего фактора хорошо заметно при исследовании влияния состава материала на МЭ эффект (рис.5-8). Для образцов с содержанием магнитной фазы 10 масс.% значение продольного МЭ сигнала примерно в два раза больше поперечного МЭ сигнала. Это объясняется сильным разбавлением магнитной фазы пьезоэлектрической. В таких образцах влияние внешнего размагничивающего фактора незначительно. По мере увеличения содержания магнитной фазы в материалах усиливается взаимодействие между магнитными частицами, что приводит к росту внешнего размагничивающего фактора и, следовательно, к уменьшению МЭ сигнала. В результате для образцов с содержанием магнитной фазы 60 масс. % значения продольного и поперечного МЭ коэффициентов по напряжению примерно совпадают друг с другом.

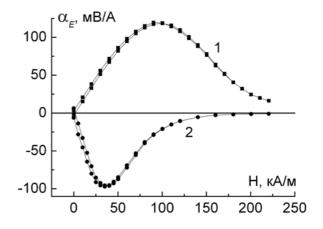


Рис.4. Полевая зависимость продольного (1) и поперечного (2) МЭ коэффициента по напряжению для образца состава ЦТБСЗМ — 60 масс.%, NiFe<sub>1.9</sub>Co<sub>0.02</sub>O<sub>4</sub> — 40 масс.%

Рассмотрим влияние состава образца и его температуры синтеза на МЭ коэффициент по поляризации (рис.5). Видно, что кривые для продольного эффекта качественно повторяют кривые при поперечном эффекте. Максимальный сигнал в обоих случаях наблюдается для образца состава  $0.8 \cdot \text{ЦТБС3M} - 0.2 \cdot \text{NiFe}_{1.9} \text{Co}_{0.02} \text{O}_4$ , полученного при температуре  $1200^{\circ}\text{C}$ . По-видимому, это значение температуры явилось следствием действия двух противоположных механизмов, влияющих на поляризацию образца — роста плотности и уменьшения диэлектрической проницаемости. При продольном эффекте МЭ коэффициент по поляризации составил 510 пКл/(A M), при поперечном — 370 пКл/(A M).

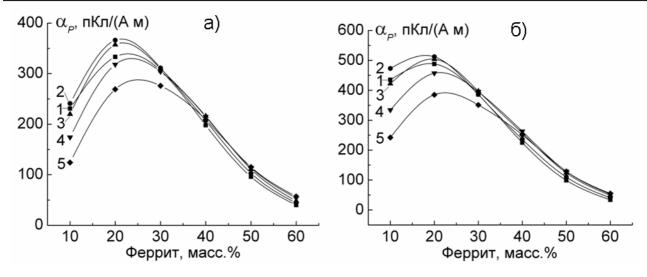


Рис.5. Зависимости поперечного (а) и продольного (б) МЭ коэффициентов по поляризации от состава керамики при температурах спекания 1180°C (1), 1200°C (2), 1220°C (3), 1240°C (4), 1260°C (5)

МЭ коэффициент по напряжению прямо пропорционален МЭ коэффициенту по поляризации и обратно пропорционален диэлектрической проницаемости. Вследствие этого МЭ коэффициент по напряжению растет с увеличением температуры спекания и его максимальная величина имеет место для составов с большим содержанием феррита (рис.6).

Одним из способов повышения эффективности МЭ взаимодействия является использование переменного магнитного поля с частотой, равной частоте механического резонанса исследуемой структуры. Впервые об этом сообщалось в статье [8], где этот подход использовался для выделения полезного сигнала на фоне помех. Для изучения влияния состава материала и температуры спекания на резонансный МЭ эффект были проведены измерения добротности резонансов и поперечного МЭ коэффи-

циента по напряжению на резонансной частоте. Полученные результаты представлены на рис.7. Поведение резонансного МЭ коэффициента по напряжению определяется в первую очередь добротностью материала. Для ее увеличения в резонаторах, изготовленных из пьезокерамики, применяют материалы, имеющие мелкозернистую, плотную структуру [9]. Наличие пор, рост зерна приводит к уменьшению добротности. Поэтому поведение добротности зависит от плотности материала. Для состава, содержащего 60 масс. % феррита, увеличение температуры спекания сопровождается ростом плотности (рис.1) и, соответственно, ростом добротности. Для составов с содержанием феррита 10-30 масс.% плотность с увеличением температуры спекания растет, достигает максимума при температуре спекания 1220°C и далее уменьшается. Аналогично для этих составов ведет себя добротность.

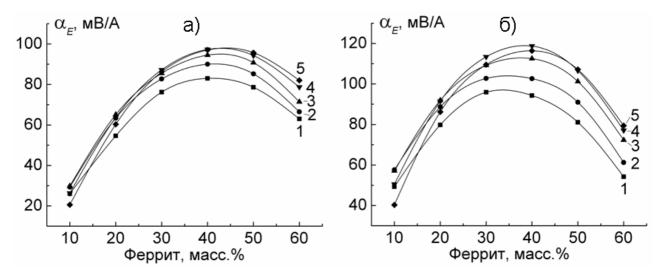


Рис.6. Зависимости поперечного (а) и продольного (б) МЭ коэффициентов по напряжению от состава керамики при температурах спекания 1180°C (1), 1200°C (2), 1220°C (3), 1240°C (4), 1260°C (5)

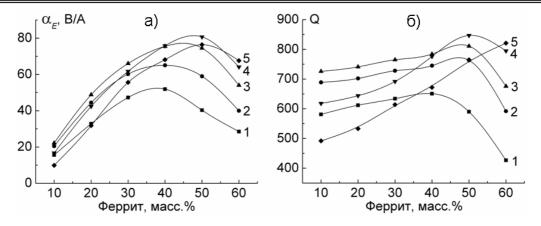


Рис.7. Зависимости резонансного МЭ коэффициента по напряжению (а) и добротности (б) от состава керамики при температурах спекания 1180°C (1), 1200°C (2), 1220°C (3), 1240°C (4), 1260°C (5)

#### Выводы

Получена и исследована композиционная керамика на основе цирконата-титаната бария свинца — феррита никеля. Установлено, что влияние температуры спекания и состава композита на МЭ параметры носит неоднозначный характер. С увеличением температуры спекания МЭ коэффициент по напряжению растет, и его максимальная величина, полученная для образца, содержащего 40 масс.% феррита, составила 119 мВ/А на частоте 1 кГц и 81 В/А на резонансной частоте, равной 380 кГц. Максимальное значение МЭ коэффициента по поляризации получено для образца, содержащего 20 масс.% феррита, и составляет 510 пКл/(А м).

 Ryu J., Priya S., Carazo A.V. et al. Effect of the Magnetostrictive Layer on Magnetoelectric Properties in Lead Zirconate Titanate/Terfenol-D Laminate Composites // J. Am. Ceram. Soc. 2001. V.84. №12. P.2905-2908.

- пьезоэлектрик // Неорганические материалы. 1996. Т.32. No. C. 634-635
- 8. Van Run A.M.J.G., Terrell D.R., Scholing J.H. An *in situ* grown eutectic magnetoelectric composite material // J. Mater. Sci. 1974. V.9. P.1710-1714.
- Пьезоэлектрические резонаторы: Справочник / Под ред. П.Е.Кандыбы, П.Г.Позднякова. М.: Радио и связь. 1992. 392 с.

#### References

- Ryu J., Priya S., Carazo A.V., Uchino K., Kim H.-E. Effect of the Magnetostrictive Layer on Magnetoelectric Properties in Lead Zirconate Titanate/Terfenol-D Laminate Composites. J. Am. Ceram. Soc., 2001, vol. 84, no. 12, pp. 2905-2908.
- Srinivasan G., De Vreugd C.P., Laletin V.M., Paddubnaya N., Bichurin M.I. Resonant magnetoelectric coupling in trilayers of ferromagnetic alloys and piezoelectric lead zirconate titanate: The influence of bias magnetic field. Phys. Rev. B. 2005, vol. 71, p. 184423, (1-6).
- 3. Van Den Boomgaard J., Born R.A.J. A sintered magnetoelectric composite material BaTiO<sub>3</sub>-Ni(Co, Mn) Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. J. Mater. Sci., 1978, vol. 13, pp. 1538-1548.
- Ryu J., Carazo A.V., Uchino K., Kim H.-E. Piezoelectric and Magnetoelectric Properties of Lead Zirconate Titanate/Ni-Ferrite Particulate Composites. J. Electroceram., 2001, vol. 7, pp. 17–24.
- Laletin V.M., Srinivasan G. Magnetoelectric Effects in Composites of Nickel Ferrite and Barium Lead Zirconate Titanate. Ferroelectrics, 2002, vol. 280, pp. 177-185.
- J. Smith and H. Wein, Ferrites [Russian translation], IL, Moscow, 1962. 504 p.
- Bokhan Iu.I., Laletin V.M. Vliianie razmagnichivaiushchikh faktorov na polevuiu zavisimost' magnitoelektricheskogo effekta v kompozitsionnoi keramike ferrit-p'ezoelektrik [The influence of demagnetizing factors on the field dependence of magnetoelectric effect in ferrite-piezoelectric composite ceramics]. Neorganicheskie materially – Inorganic Materials, 1996, vol. 32, no. 5, pp. 634-635.
- Van Run A.M.J.G., Terrell D.R., Scholing J.H. An *in situ* grown eutectic magnetoelectric composite material. J. Mater. Sci., 1974, vol. 9, pp. 1710-1714.
- Kandyba P.E., Pozdniakov P.G. P'ezoelektricheskie rezonatory: Spravochnik [Piezoelectric resonators: Handbook]. Moscow, "Radio i sviaz" Publ, 1992. 392 p.

Srinivasan G., De Vreugd C.P., Laletin V.M., et al. Resonant magnetoelectric coupling in trilayers of ferromagnetic alloys and piezoelectric lead zirconate titanate: The influence of bias magnetic field // Phys. Rev. B. 2005. V.71. P.184423, (1-6).

Van Den Boomgaard J., Born R.A.J. A sintered magnetoelectric composite material BaTiO<sub>3</sub>-Ni(Co, Mn) Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> // J. Mater. Sci. 1978. V.13. P.1538-1548.

Ryu J., Carazo A.V., Uchino K., Kim H.-E. Piezoelectric and Magnetoelectric Properties of Lead Zirconate Titanate/Ni-Ferrite Particulate Composites // J. Electroceram. 2001. V.7. P.17-24.

Laletin V.M., Srinivasan G. Magnetoelectric Effects in Composites of Nickel Ferrite and Barium Lead Zirconate Titanate // Ferroelectrics. 2002. V.280. P.177-185.

<sup>6.</sup> Смит Я., Вейн Х. Ферриты. М.: ИЛ. 1962. 504 с.

Бохан Ю.И., Лалетин В.М. Влияние размагничивающих факторов на полевую зависимость магнитоэлектрического эффекта в композиционной керамике феррит-