

# Магнитные, сегнетоэлектрические, упругие и неупругие свойства композитов $x\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4-(1-x)\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$

© С.А. Гриднев, А.Г. Горшков, О.Н. Королевская

Воронежский государственный технический университет,  
Воронеж, Россия

E-mail: goras@box.vsi.ru

По керамической технологии изготовлены магнитоэлектрические композиты  $x\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4-(1-x)\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ , где  $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  и  $1$ . Установлено, что полученные композиты являются двухфазными. Изучены магнитные и сегнетоэлектрические свойства композитов путем измерения петель гистерезиса и температурных зависимостей соответствующих проницаемостей в зависимости от состава композита. Обнаружено сильное влияние содержания фаз, составляющих композит, на изученные свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 06-02-96310 и 07-02-00228).

PACS: 75.60.Ej, 77.84.Lf

Открытие магнитоэлектрического (МЭ) эффекта вызвало большой интерес из-за потенциальных возможностей технических применений [1]. Поиск новых материалов с высоким магнитоэлектрическим откликом привел к необходимости создания композиционных МЭ-материалов на основе ферритов и пьезоэлектриков, обладающих пригодными для практики свойствами. Одним из способов получения МЭ-композитов является изготовление композитов по керамической технологии. Поэтому целью настоящей работы было изучение магнитных, сегнетоэлектрических, упругих и неупругих свойств МЭ-композитов  $x\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4-(1-x)\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$  (далее  $x\text{NZF}-(1-x)\text{PZT}$ ).

Композиты с  $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  и  $1$  были изготовлены по керамической технологии путем спекания смеси порошков промышленных составов пьезокерамики PZT и феррита NZT при температуре, которая изменялась от 1100 для чистого PZT до 1250°C для чистого NZF. На поверхность спеченных образцов наносилась серебряная паста, которая вжигалась при температуре 600°C в течение 1 h.

Изготовленные композиты представляют собой двухфазные гетероструктуры NZF–PZT, о чем свидетельствует рентгеноструктурный анализ, проведенный на рентгеновском дифрактометре „ДРОН-3“ с использованием  $\text{Fe } K_\alpha$ -излучения. Из дифрактограммы для состава с  $x = 0.4$  (рис. 1) видно, что композит содержит только две фазы: ферритовую и сегнетоэлектрическую, и не наблюдаются какие-либо другие фазы, возникшие при высокотемпературном спекании.

Исследование магнитных свойств композитов проводили путем измерения магнитных петель гистерезиса и температурных зависимостей магнитной проницаемости (индуктивности катушки, где в качестве сердечника помещались образцы полученных композитов).

Магнитные гистерезисные петли композитов насыщаются в поле до  $\sim 1\text{кОе}$  и имеют малую величину

коэрцитивного поля от 2.5 до 9.3 Ое в зависимости от содержания феррита. Естественно, что гранулы феррита в композите вносят свой вклад в величины намагниченности насыщения  $M_s$  и остаточной намагниченности  $M_r$ , которые увеличиваются с ростом содержания феррита (рис. 2). Присутствие сегнетоэлектрических гранул между магнитными гранулами нарушает непрерывность магнитных цепочек и приводит к уменьшению магнитных свойств с увеличивающейся концентрацией сегнетофазы. В композитах сегнетоэлектрический материал в присутствии магнитного поля действует как прослойка, вызывающая уменьшение магнитных параметров [2].

Поскольку композиты спекались при высокой температуре, на их свойствах может сказываться взаимное влияние фаз. Для изучения этого влияния были проведены измерения температурных зависимостей индуктивности катушки, в которую помещались образцы композита (рис. 3). Из рисунка видно, что температурные зависимости индуктивности аномально изменяются вблизи температуры магнитного фазового перехода  $T_N$ . С увеличением содержания сегнетоэлектрической фазы происходит

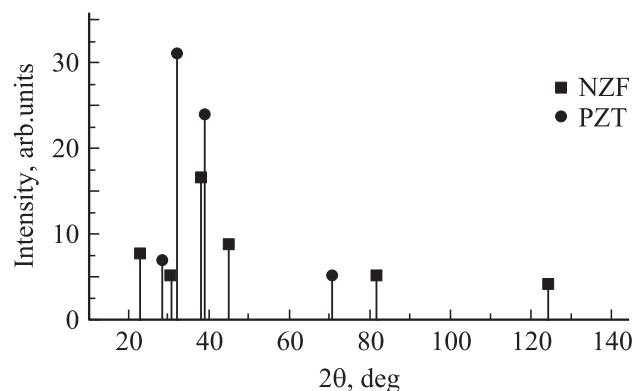
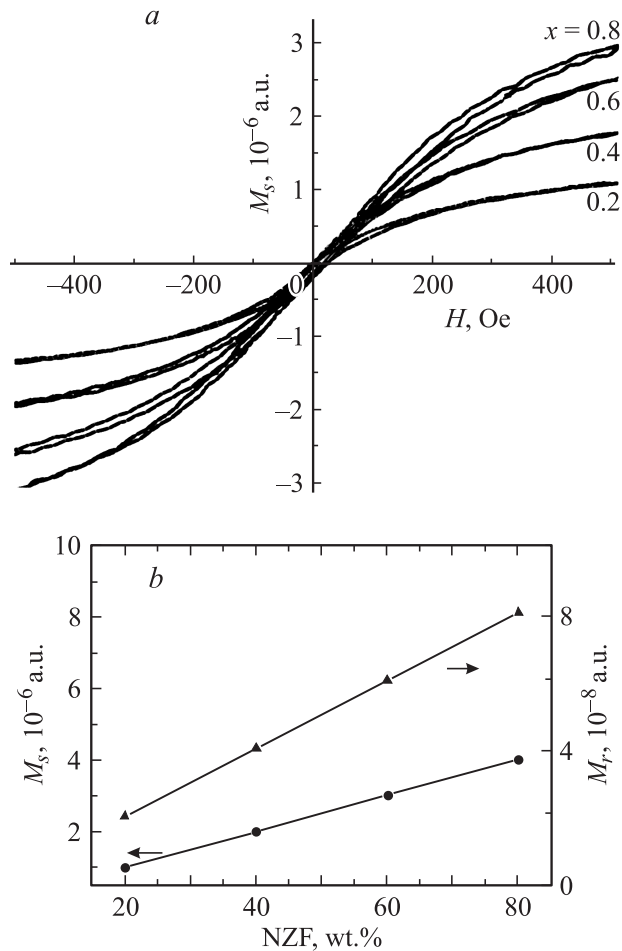


Рис. 1. Рентгеновские штрих-диаграммы для композита  $0.4\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4-0.6\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ .



**Рис. 2.** Зависимости намагниченности насыщения от внешнего магнитного поля (а), а также намагниченности насыщения  $M_s$  и остаточной намагниченности  $M_r$  от содержания NZT (b) в композите.

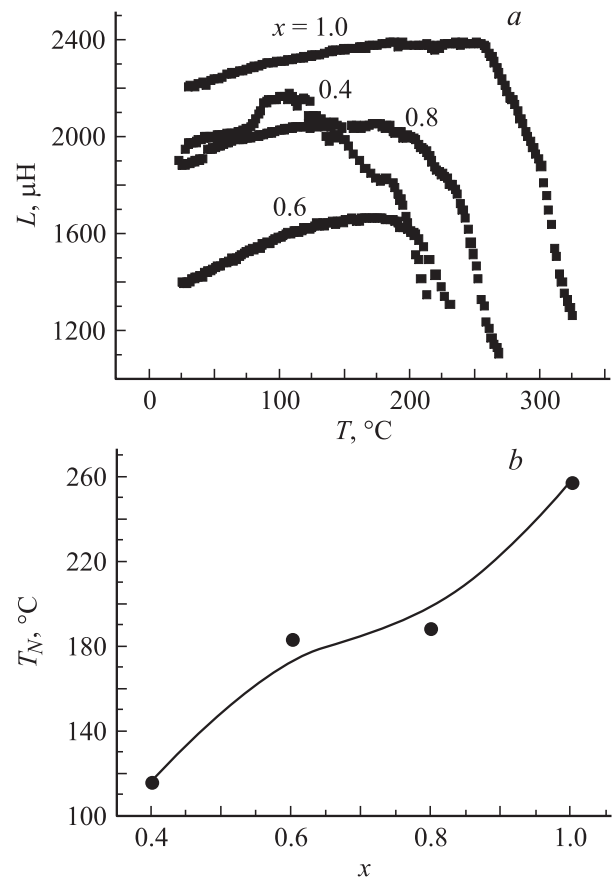
смещение  $T_N$  в сторону низких температур (рис. 3, b). Понижение температуры магнитного фазового перехода с ростом содержания феррита в этих композитах указывает на то, что в процессе высокотемпературного спекания композитов, по-видимому, возникает частичное замещение атомов в структуре шпинели ферромагнетика атомами сегнетоэлектрической перовскитовой фазы, приводящее к изменению „химического давления“ и к смещению  $T_N$ .

Петли диэлектрического гистерезиса ( $P-E$ ) изучались с помощью схемы Сойера–Тауэра. Обнаружено, что полученные композиты обладают нелинейной зависимостью поляризации от электрического поля (рис. 4, a). Изменения наибольшего значения поляризации  $P_m$  в поле  $E = 3$  кВ/см и коэрцитивного поля  $E_c$  в зависимости от содержания  $x$  представлены на рис. 4, b. С ростом концентрации феррита величина  $P_m$  уменьшается, так как обладающий большей электропроводностью ферритовый материал экранирует поле  $E$ , что приводит к уменьшению поляризации гетерогенной структуры.

Для изучения влияния состава на свойства композита были проведены исследования температурной зависимости внутреннего трения  $Q^{-1}$  и модуля упругости  $G$ . В диапазоне температур от комнатной до  $350^\circ\text{C}$  температурный спектр механических потерь в композитах  $x\text{NZF}-(1-x)\text{PZT}$  имеет сложный вид: на кривых наблюдаются два пика вблизи температур  $140$  и  $240^\circ\text{C}$ . Пикам при температурах  $140$  и  $240^\circ\text{C}$  соответствуют изломы на температурных зависимостях модуля сдвига.

Следует отметить, что эти пики являются релаксационными, они характерны для керамики PZT [3].

По-видимому, обсуждаемые максимумы внутреннего трения обусловлены взаимодействием точечных дефектов (вакансий по кислороду и вакансий по свинцу, которые легко возникают в образце при высокотемпературной термообработке) с  $90^\circ$  доменными границами [4]. Согласно данному механизму, заряд на доменных границах возникает вследствие пьезоэффекта, причем величина и знак заряда меняются в течение периода колебаний. После приложения механических напряжений в домене возникает электрическое поле, величина которого определяется пьезоэлектрическим зарядом на границах. Диффузионное перераспределение заряженных точечных дефектов с течением времени



**Рис. 3.** Зависимость магнитного отклика от температуры (а) и зависимость температуры магнитного фазового перехода от содержания NZF в композите (b).

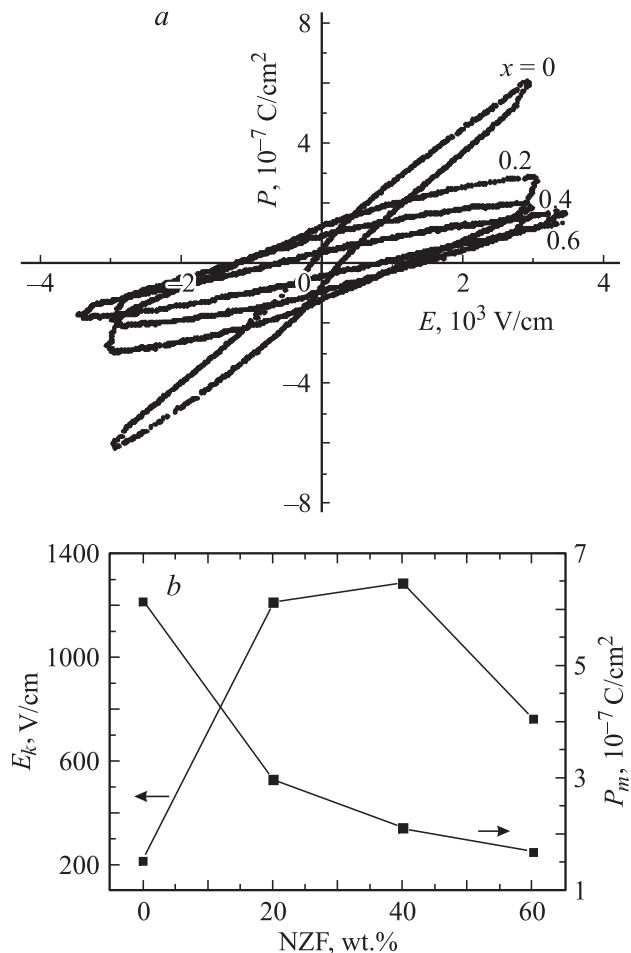


Рис. 4. Зависимости  $P$  от  $E$  (а), а также  $E_k$  и  $P_m$  от содержания NZF в композите (б).

уменьшает это поле. Изменение электрического поля сопровождается добавочной неупругой деформацией кристалла, которая приводит к внутреннему трению. Для случая  $90^\circ$  доменной структуры величина внутреннего трения может быть рассчитана по формуле [3]

$$Q^{-1} = \frac{4q^2(d_{33} - d_{31})^3 c_0 D}{\pi^2 \varepsilon^2 \varepsilon_0^2 k T_s} \frac{\omega \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2},$$

где  $\tau = \frac{1}{D} \left( \frac{\pi^2}{L^2} + \frac{q^2 c_0}{\varepsilon \varepsilon_0 k T} \right)^{-1}$ ,  $d_{33}$  и  $d_{31}$  — пьезоэлектрические модули,  $D$  — коэффициент диффузии точечных дефектов,  $q$  — заряд дефекта,  $L$  — ширина домена,  $s$  — упругая податливость,  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость,  $\varepsilon_0$  — электрическая постоянная,  $k$  — постоянная Больцмана,  $c_0$  — концентрация точечных дефектов,  $\omega = 2\pi f$ ,  $f$  — частота колебаний.

С увеличением в композите концентрации ферритовой фазы происходит размытие пиков  $Q^{-1}$  и снижение их интенсивности (рис. 5, а).

Наблюдаемая картина спектра внутреннего трения представляет собой суперпозицию этих пиков. Для выявления природы пиков  $Q^{-1}$  было проведено разделение полученного спектра потерь на два релаксационных пика

и рассчитана их энергия активации. Установлено, что в зависимости от состава энергия активации первого пика изменяется от 0.43 до 0.53 eV, а второго пика от 0.53 до 1.1 eV. Исследование показало, что пик  $Q^{-1}$  вблизи  $140^\circ\text{C}$  обусловлен взаимодействием  $90^\circ$  доменных границ с вакансиями по кислороду, а пик при  $240^\circ\text{C}$  — взаимодействием  $90^\circ$  доменных границ с вакансиями по свинцу.

На температурной зависимости модуля сдвига вблизи  $320^\circ\text{C}$  наблюдается излом  $G$  с последующим ростом (рис. 5, б), который соответствует сегнетоэлектрическому фазовому переходу. Причем с увеличением концентрации феррита излом на кривой  $G(T)$  исчезает, а фазовый переход смещается в область более низких температур. Для чистого PZT фазовый переход наблюдается при  $320^\circ\text{C}$ , а для  $x = 0.6$  — при  $250^\circ\text{C}$ . Обнаруженное смещение  $T_C$  может объясняться тем, что в сегнетоэлектрической перовскитовой фазе произошло частичное замещение атомами, диффузионным образом переместившимися из ферромагнитных гранул при высокотемпературном спекании композита. Вследствие разного размера замещающихся ионов подобное замещение может приводить к изменению „химического давления“ и к смещению  $T_C$ .

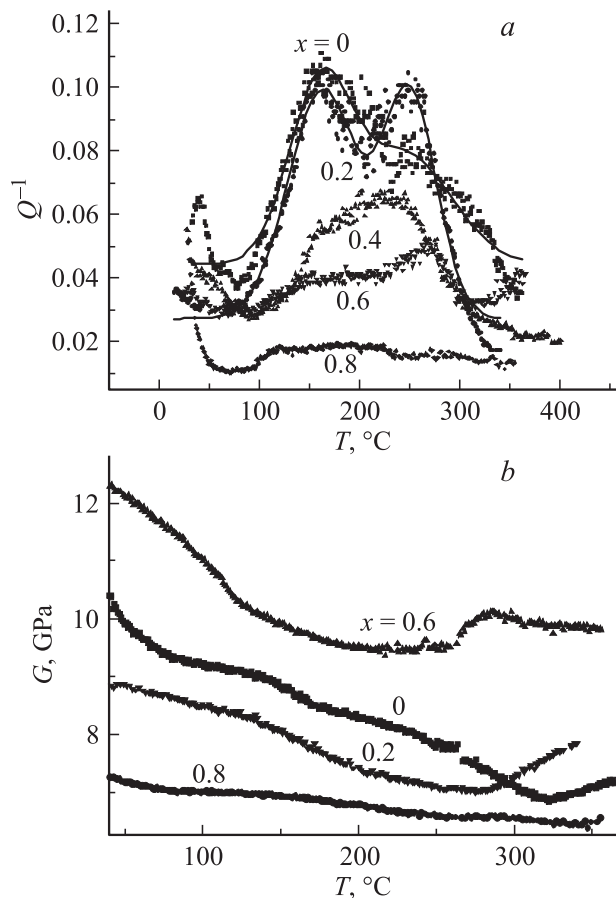


Рис. 5. Температурные зависимости внутреннего трения  $Q^{-1}$  (а) и модуля упругости  $G$  (б) при различных значениях  $x$ .

## Список литературы

- [1] M. Fiebig. J. Phys. D. Appl. Phys. **38**, 123 (2005).
- [2] R.S. Devan, S.B. Deshpande, B.K. Chougule. J. Phys. D. Appl. Phys. **40**, 1864 (2007).
- [3] С.А. Гриднев, В.С. Павлов, В.С. Постников, С.К. Турков.  
В кн.: Аналитические возможности метода внутреннего трения / Под ред. Ф.Н. Тавадзе. Наука, М. (1973). С. 108.
- [4] S.A. Gridnev. Ferroelectrics **112**, 107 (1990).