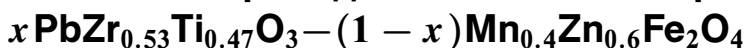


# Фазовые переходы в магнитоэлектрических композитах



© С.А. Гриднев, А.В. Калгин

Воронежский государственный технический университет,  
Воронеж, Россия

E-mail: kalgin\_alexandr@mail.ru

Изучены упругие, неупругие и диэлектрические свойства магнитоэлектрического композита  $x\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 - (1 - x)\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (PZT–MZF) в интервале температур от комнатной до 673 К. Обнаружено влияние сегнетоэлектрической фазы PZT на магнитный фазовый переход и магнитной фазы MZF на сегнетоэлектрический переход. Установлено, что по мере увеличения содержания PZT происходит уменьшение размытия фазового перехода и постепенный переход от ясно выраженного релаксорного к более упорядоченному сегнетоэлектрическому поведению.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-02-00228) и CRDF (проект № PG 05-010-1).

PACS: 61.46.Df, 75.50.Kj

## 1. Введение

Мультиферроичные композиты типа ферромагнетик–сегнетоэлектрик вызывают большой интерес исследователей ввиду широких возможностей и их практического применения, поскольку в них магнитный параметр порядка можно изменять электрическим полем, и наоборот [1]. Для создания композитов, обладающих эффективной магнитоэлектрической связью, используют различные методы: эпитаксиальный рост пленок на подложках [2], лазерную абляцию [3], ионно-лучевое распыление [4], получение многослойных структур [5] и др. Одним из наиболее простых методов является изготовление композитов путем спекания порошков сегнетоэлектрических и ферромагнитных материалов по керамической технологии [6]. Однако в результате высокотемпературного спекания магнитоэлектрических композитов может происходить изменение состава и свойств, а также фазовых переходов (ФП) в магнитных и сегнетоэлектрических гранулах. Существует сравнительно небольшое количество работ, в которых приводятся сведения о влиянии состава композита на магнитные или сегнетоэлектрические ФП в смесевых композитах, что послужило стимулом для проведения экспериментов по изучению сегнетоэлектрического и магнитного ФП в настоящей работе.

## 2. Методика измерения и образцы

Смесевые композиты  $x\text{PZT} - (1 - x)\text{MZF}$  ( $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  и  $1$ ) были изготовлены по стандартной керамической технологии [7]. Спекание смесей промышленных порошков феррита MZF и сегнетоэлектрика PZT, взятых в заданном соотношении, проводилось в атмосфере воздуха при температуре  $1170 - 1200^\circ\text{C}$  в течение 5 ч.

Измерения диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  образцов осуществлялись с помощью измерителя импеданса E7-20 на частотах, лежащих в интервале

100 Hz–200 kHz, при нагреве со скоростью 2 K/min в диапазоне температур от комнатной до 673 К. Измерения модуля упругости  $G$  и внутреннего трения  $Q^{-1}$  были выполнены методом крутильного маятника на частоте  $\sim 30$  Hz. Регулировку и контроль температуры осуществляли с помощью хромель-алюмелевой термопары с погрешностью не более  $\pm 0.5$  К.

Используемые в диэлектрических экспериментах образцы композитов имели размеры  $8 \times 4.5 \times 1.5$  mm. Электроды на наибольшие поверхности образцов наносились вжиганием серебряной пасты при 873 К в течение 30 min. Размеры образцов для измерения  $G$  и  $Q^{-1}$  составляли  $12 \times 2 \times 2$  mm.

Рентгеноструктурный анализ изученных образцов был проведен с помощью дифрактометра ДРОН-3 при  $\text{FeK}_\alpha$ -излучении для всех составов композита. Типичная дифрактограмма для композита  $x\text{PZT} - (1 - x)\text{MZF}$  с  $x = 0.6$  представлена на рис. 1, *a*. Рентгеновский анализ подтвердил присутствие в полученных композитах только двух фаз (со структурами перовскита и шпинели). Обнаружено, что увеличение содержания феррита в композиционном материале приводит к уменьшению интенсивности рефлексов для PZT и увеличению интенсивности рефлексов, соответствующих MZF. Согласно [8], по интенсивностям рентгеновских рефлексов, соответствующих фазам перовскита и шпинели, было рассчитано соотношение входящих в композит фаз. Рассчитанное соотношение оказалось близким к массовому соотношению, которое использовалось при расчете шихты для синтеза. Представленное на рис. 1, *b* изображение поверхности композита в сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-6380 LV также свидетельствует о наличии двух фаз в гранулах со средним размером  $\sim 5 \mu\text{m}$ .

## 3. Результаты и обсуждение

Для выявления влияния магнитной и сегнетоэлектрической составляющих изученного композита на ФП

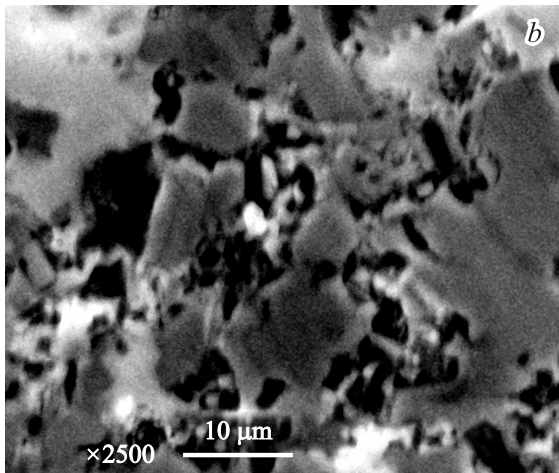
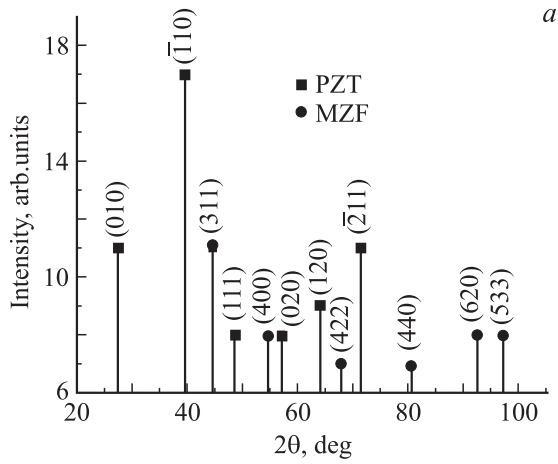


Рис. 1. Рентгеновская штрихдиаграмма (a) и микрофотография поверхности (b) для композита 0.6 PZT–0.4MZF.

был использован метод внутреннего трения, характеризующийся высокой чувствительностью к структурным изменениям. Температурные зависимости  $Q^{-1}$  и  $G$  для образцов с  $x = 0.6$  и  $1$  показаны на рис. 2. Видно, что в чистом PZT ярко выражен сегнетоэлектрический ФП с  $T_C = 593$  К, о чем свидетельствует наличие пика  $Q^{-1}$  и резкого скачка на температурной зависимости  $G$ . Температура  $T_C$  определялась как температура, соответствующая точке перегиба на зависимости  $G(T)$ . Установлено, что она хорошо совпадает с температурой пика  $\epsilon$ . Для объяснения природы аномальных потерь  $Q^{-1}$  вблизи  $T_C$  в сегнетоэлектрической фазе можно использовать механизм релаксации низкочастотных механических колебаний при фазовых переходах первого рода, основанный на термофлуктуационном возникновении зародышей новой фазы и движении фазовой границы через систему стопоров [9]. Под влиянием внешних напряжений изменяются величина и энергия критического зародыша, что приводит к изменению скорости образования новой фазы и к возникновению большой неупругой деформации, т. е. к пику  $Q^{-1}$ . Для случая достаточно малых амплитуд свободных колебаний образца модель [9] дает следующее

выражение для высоты пика внутреннего трения:

$$Q^{-1} = \frac{G\beta a^2 m}{kT \omega}, \quad (1)$$

где  $m$  — скорость фазового превращения,  $\beta$  — эффективное значение объема зародыша новой фазы,  $G$  — модуль сдвига,  $a$  — спонтанная деформация в  $T_C$ ,  $k$  — постоянная Больцмана.

Формула (1) позволяет оценить величину скачка спонтанной деформации  $a$  при ФП в разных по составу композитах, используя известные из эксперимента значения  $Q^{-1}$ ,  $G$ ,  $\omega$  и  $m$  и взяв значение  $\beta = 10^{-23} \text{ m}^3$  равным величине объема Кенцига. Скорость фазового превращения  $m$  определялась методом численного интегрирования кривой  $Q^{-1}$  при известной скорости изменения температуры. Взяв экспериментальные данные  $m = 0.7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,  $f = \omega/2\pi = 30 \text{ Hz}$ ,  $G = 21 \text{ GPa}$ ,  $Q_m^{-1} = 0.03$  и  $T_m = 548 \text{ K}$  из рис. 2, b и подставив их в формулу (1), мы получили  $a = 0.022$  для состава с  $x = 0.6$ . Аналогично были рассчитаны значения спонтанной деформации  $a$  для образцов с  $x = 1.0, 0.8$  и  $0.4$ , которые составили 0.031, 0.027 и 0.020 соответственно. Уменьшение  $a$  с ростом содержания MZF в изученном композите свидетельствует о том, что ФП теряет при-

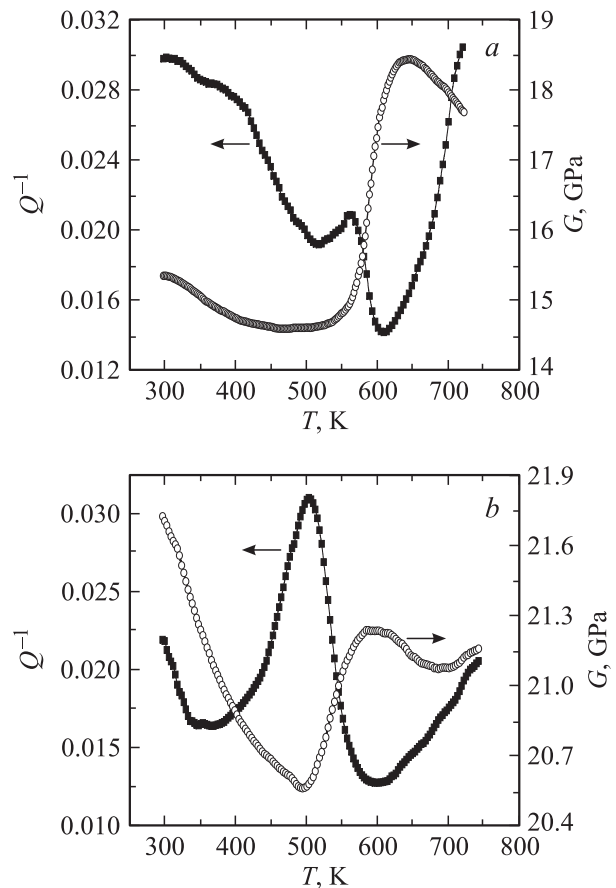
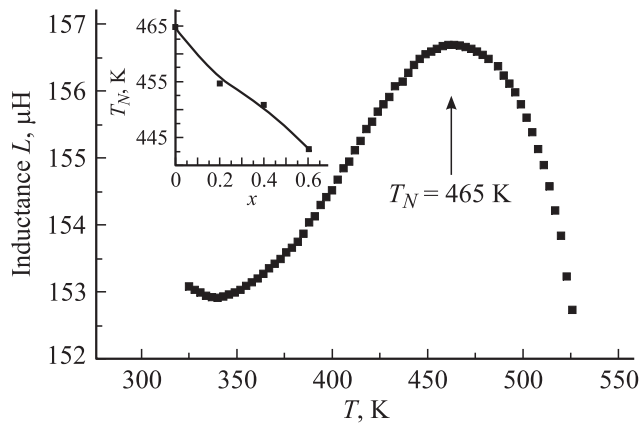
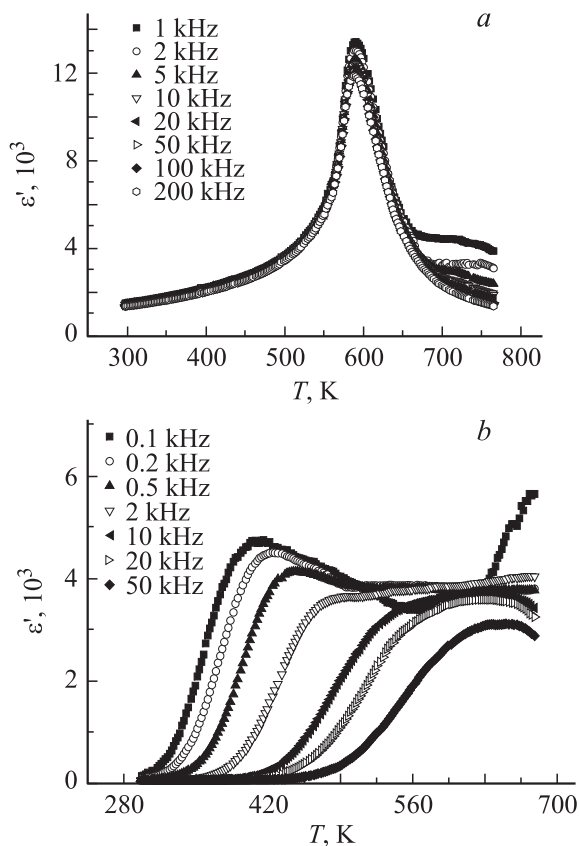


Рис. 2. Зависимость внутреннего трения  $Q^{-1}$  и модуля упругости  $G$  от температуры в композиционном материале  $x\text{PZT}-(1-x)\text{MZF}$  с  $x = 1$  (a) и  $0.6$  (b).



**Рис. 3.** Температурная зависимость магнитного отклика композита  $x\text{PZT}-(1-x)\text{MZF}$  с  $x = 0$ . На вставке — изменение  $T_N$  с массовой долей феррита  $x$ .



**Рис. 4.** Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для композита  $x\text{PZT}-(1-x)\text{MZF}$  с  $x = 1$  (a) и 0.4 (b).

знаки ФП первого рода и что сегнетоэлектрический ФП последовательно размывается.

Анализ данных, приведенных на рис. 2, b для композита с  $x = 0.6$ , выявил, что в нем  $T_C = 540$  К, т.е. ФП смещен вниз по шкале температур по сравнению с чистым PZT. Отметим, что последовательное понижение  $T_C$  наблюдалось также для композитов с  $x = 0.2$  и 0.8, где  $T_C$  составила 455 и 580 К соответ-

ственно. Смещение  $T_C$  в сторону низких температур можно объяснить изменением „химического давления“, связанным с замещением ионов Ti сегнетоэлектрической фазы ионами Fe из магнитной фазы, имеющими больший ионный радиус.

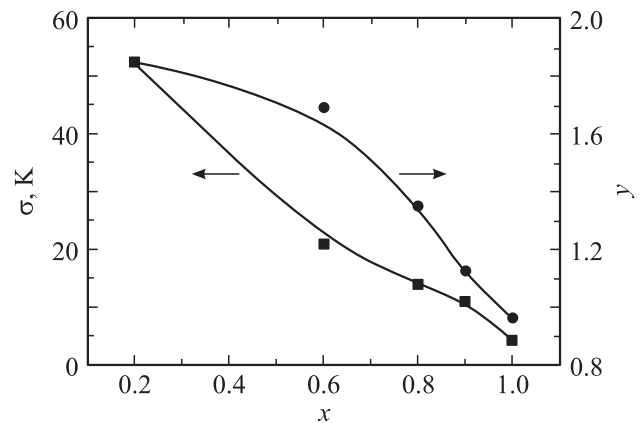
Обнаружено, что сегнетоэлектрическая компонента также влияет на магнитный фазовый переход в гранулах феррита, который определялся по измерениям температурных зависимостей индуктивности измерительной катушки  $L$ , намотанной на образец композита. Типичная зависимость  $L(T)$  для чистого MZF приведена на рис. 3. Аналогичные зависимости были получены и для  $x = 0.2, 0.4$  и 0.6. Анализ кривых показал, что температура магнитного фазового перехода  $T_N$  смещается к низким температурам с ростом содержания сегнетоэлектрической компоненты в изученном композите (вставка на рис. 3).

Измерения диэлектрических свойств системы PZT–MZF подтвердили предположение о том, что сегнетоэлектрический ФП размывается с ростом  $x$  (рис. 4). На рис. 4, a можно увидеть, что в классическом сегнетоэлектрике PZT переход из сегнето- и параэлектрическую фазу происходит при 593 К. Добавка феррита в композит приводит к тому, что максимум на кривой  $\varepsilon'(T)$  становится более широким; кроме того, он уменьшается по высоте и смещается к более высоким температурам с увеличением частоты измерительного поля (рис. 4, b). Это находится в полном соответствии с изменением величины скачка спонтанной деформации  $a$  в различных по составу композитах. Размытие ФП может быть связано с композиционным разупорядочением катионов в решетке перовскита.

Температурные зависимости диэлектрических свойств в окрестности сегнетоэлектрического ФП в изученных композитах достаточно хорошо аппроксимируются модифицированным законом Кюри–Вейсса [10]

$$\frac{1}{\varepsilon(f, T)} = \frac{1}{\varepsilon_m(f)} \left\{ 1 + \frac{[T - T_m(f)]^y}{2\sigma^2} \right\}, \quad (2)$$

где  $\varepsilon_m$  — диэлектрическая проницаемость при  $T_m$ ,  $y$  — показатель степени, равный 1 для обычных сегнето-



**Рис. 5.** Зависимости  $y(x)$  и  $\sigma(x)$  для композита  $x\text{PZT}-(1-x)\text{MZF}$  с  $x = 0.2, 0.6, 0.8, 0.9$  и 1.0.

электриков и равный 2 для сегнетоэлектриков с сильно размытым ФП,  $\sigma$  — параметр размытия ФП.

Величина коэффициента  $y$  в выражении (2) определялась из зависимости  $\ln(\epsilon_m/\epsilon - 1)$ , построенной на рис. 5 как функция  $\ln(T - T_m)$  для области температур, которую занимает пик  $\epsilon'(T)$ . Нетрудно убедиться, что параметр размытия  $\sigma$  увеличивается от 4 до 52 К с уменьшением  $x$ , свидетельствуя о том, что изучаемая система становится менее динамически гетерогенной. Это же подтверждает зависимость  $y(x)$  на рис. 5.

## Список литературы

- [1] M. Fiebig. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, R (123) (2005).
- [2] C.G. Zhong, Q. Jiang. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 115 002 (2008).
- [3] J.-quo Wan, Y. Weng, Y. Wu, Z. Li, J.-ming Liu, G. Wang. *Nanotechnology* **18**, 465 708 (2007).
- [4] S.A. Gridnev, A.G. Gorshkov, Yu.E. Kalinin, A.V. Sitnikov. *Ferroelectrics* **359**, 86 (2007).
- [5] D.A. Pan, Y. Bai, W.Y. Chu, L.J. Qiao. *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 025 203 (2008).
- [6] R.S. Devan, C.M. Kanamadi, S.A. Lokare, B.K. Chougule. *Smart Mater. Struct.* **15**, 1877 (2006).
- [7] К. Окадзаки. *Технология керамических материалов. Энергия, М.* (1976).
- [8] R.S. Devan, S.B. Deshpande, B.K. Chougule. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 1868 (2007).
- [9] S.A. Gridnev. *Ferroelectrics* **112**, 107 (1990).
- [10] W.C. Liu, C.L. Mak, K.H. Wong, C.Y. Lo, S.W. Or, W. Zhou, A. Hauser, F.Y. Yang, R. Sooryakumar. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 1 (2008).