

06;12

# Толсто пленочные слоистые композитные структуры цирконат-титанат свинца—феррит никеля-цинка: получение методом сеткотрафаретной печати и магнитоэлектрические свойства

© А.А. Буш, В.Я. Шкуратов, И.А. Черных, Ю.К. Фетисов

Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (Технический университет), 119454 Москва, Россия  
e-mail: aabush@yandex.ru

(Поступило в Редакцию 15 января 2009 г. В окончательной редакции 23 июня 2009 г.)

Получены слоистые толсто пленочные композитные структуры, содержащие слой цирконата-титаната свинца (ЦТС), слой феррита никеля-цинка (НЦФ), два слоя ЦТС–НЦФ или три слоя ЦТС–НЦФ–ЦТС толщиной по 40–50 мкм каждый. Слои наносили методом сеткотрафаретной печати на керамическую подложку из оксида алюминия, на которой предварительно был сформирован проводящий контактный слой. Изучены диэлектрические свойства композитных структур в интервале значений температуры 80–900 К и в интервале частот 25 Hz–1 MHz. Поляризованные образцы проявляют пьезоэлектрический, пироэлектрический и магнитоэлектрический (МЭ) эффекты. Коэффициент МЭ преобразования для дву- и трехслойных касательно намагниченных композитных структур составлял 57 kV/(m·T) в области низких частот и достигал 2000 kV/(m·T) на частоте механического резонанса структур.

## Введение

В последние годы показано, что слоистым композитным структурам, состоящим из чередующихся пьезоэлектрических и магнитоэлектрических слоев, свойствен гигантский магнитоэлектрический (МЭ) эффект, намного превышающий эффект в однофазных материалах [1–3]. Величину эффекта характеризует коэффициент МЭ-преобразования, равный отношению возникающего в структуре электрического поля  $E$ , к вызвавшему его внешнему магнитному полю  $H$ :  $\alpha_E = E/H$ . Для однофазных материалов этот коэффициент составляет 1–20 kV/(m·T), как правило при низких температурах, а для слоистых композитных структур может достигать значений  $\sim 1$ –10 kV/(m·T) при комнатных температурах. Слоистые МЭ-материалы весьма перспективны для применений в датчиках, актюаторах, преобразователях магнитных полей, электрически управляемых устройствах СВЧ-электроники. Поэтому слоистые МЭ композиционные структуры привлекают повышенный интерес, было выполнено большое число исследований, посвященных разработке различных технологий их получения и изучению свойств (см. обзоры [1–3]). Однако в литературе имеется значительный разброс по величине МЭ-коэффициента таких структур, что связано, по-видимому, с зависимостью их свойств от различных технологических факторов, и в первую очередь — от метода получения структур.

В настоящей работе описана технология получения толсто пленочных композиционных структур Pb(Ti<sub>0.47</sub>Zr<sub>0.53</sub>)O<sub>3</sub> (ЦТС)—феррит никеля-цинка (Ni<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (НЦФ) методом сеткотрафаретной печати и изучены их электрофизические и магнитные свойства. До настоящего времени использование метода

сеткотрафаретной печати для формирования слоистых композиционных структур в литературе не рассматривалось. Выбор фаз ЦТС и НЦФ в качестве компонент МЭ композиционных структур обусловлен тем, что они проявляют высокую пьезоэлектрическую и магнитоэлектрическую активность, температура сегнетоэлектрического и магнитного фазового переходов этих материалов намного превышает комнатную [4–8]. Частичное замещение атомов Ni атомами Zn в (Ni<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> приводит к уменьшению магнитной анизотропии и повышению магнитной восприимчивости феррита, что увеличивает МЭ-коэффициент [5].

## 1. Изготовление композиционных структур методом сеткотрафаретной печати

Процесс изготовления толсто пленочных слоистых композиционных структур включал следующие стадии.

1. Приготовление порошков ЦТС и НЦФ с размером зерен порядка единиц микрон.
2. Приготовление композиций перемешиванием наполнителей ЦТС или НЦФ и связующей компоненты, представляющей собой раствор этилцеллюлозы в терпентине.
3. Нанесение контактного слоя Ag–Pd на керамическую подложку.
4. Формирование из полученных композиций пленок ЦТС или НЦФ толщиной 10–20 мкм методом сеткотрафаретной печати на поверхности контактного слоя, нанесенного на подложку.
5. Сушка нанесенных пленок.

6. Увеличение толщины пленки до 40–90  $\mu\text{m}$  путем последовательного нанесения методом сеткотрафаретной печати на поверхность высушенной пленки второго, третьего и т.д. слоев. Необходимость утолщения слоя связана с трудностями поляризации композиционных структур с толщиной слоев менее 10  $\mu\text{m}$ .

7. Для получения двухслойных структур на подложку вначале наносили слой ЦТС необходимой толщины, подсушивали его, а затем описанным выше способом на нем формировали второй слой НЦФ.

8. Для получения трехслойной структуры на подложку вначале наносили двухслойную структуру ЦТС–НЦФ со слоями необходимой толщины, подсушивали ее, а затем описанным образом на поверхности структуры формировали еще один слой ЦТС.

9. Высокотемпературная термообработка композиционных структур.

10. Нанесение на поверхность композиционных структур верхнего контактного слоя.

### 1.1. Получение исходных порошков ЦТС и НЦФ

В качестве исходной пьезоэлектрической компоненты композиционных структур использовали порошки ЦТС19 состава  $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3 + 1 \text{ mass.}\% \text{Nb}_2\text{O}_5$  или ЦТС23 состава  $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3 + 3 \text{ mass.}\% \text{PbO} + 0.1 \text{ mass.}\% \text{Co}_3\text{O}_4$ . В качестве магнитострикционной компоненты использовали порошки НЦФ состава  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  с  $x = 0$  или 0.5. Синтез ЦТС, НЦФ ( $x = 0$ ) и НЦФ ( $x = 0.5$ ) был осуществлен при температурах 1473, 1673 и 1773 К соответственно, по обычной керамической технологии путем проведения твердофазных реакций в смесях указанных составов.

В качестве исходных реактивов использовали оксиды и карбонаты соответствующих металлов марок чистоты не ниже, ч<sup>4</sup>. После первого отжига составы тщательно перемешивали и проводили второй отжиг с повышением температуры на 373 К. Для доведения размеров частиц до единиц микрометров и улучшения смачивания порошка в полимерной связке, наполнители измельчали в ступке, а затем в течение 4 h перемалывали в шаровой мельнице Fritsch Pulverisette.

### 1.2. Приготовление композиций

Композиции для сеткотрафаретной печати толстых пленок готовили путем смешивания порошка наполнителя ЦТС или НЦФ с полимерным связующим, который представлял собой раствор этилцеллюлозы в терпинеоле, обладающей хорошей термо- и влагостойкостью. Терпениол обеспечивает оптимальную вязкость композиции, в результате чего она просачивается через сеткотрафарет. Весовое содержание наполнителя в композиции составляло около 70 mass.%. Сформированные композиции представляли собой неньютоновскую жидкость, состоящую из мелкодисперсных частиц наполнителя с размерами порядка 1–5  $\mu\text{m}$ , распределенных в диэлектрической полимерной матрице.

### 1.3. Нанесение нижнего контактного слоя

Контактный слой площадью  $9 \times 18 \text{ mm}$  наносили на керамические подложки из оксида алюминия размером  $20 \times 40 \text{ mm}$  и толщиной 0.5 mm с оптически полированной поверхностью. Для изготовления слоя применяли пасту Ag–Pd марки ПП-11 (г. Зеленоград, НПП „Дельта-Пасты“), которую вжигали в подложку при 1373 К в течение 10 min. При более высоких температурах происходило плавление образующейся смеси. Ag–Pd-контактный слой использовали в качестве нижнего электрода при последующих исследованиях электрофизических характеристик структур.

### 1.4. Сеткотрафаретная печать

Процесс сеткотрафаретной печати осуществляли на лабораторном печатном станке ПЦ-40-48. Сеткотрафарет представлял собой металлическую сетку из проволоки толщиной 20  $\mu\text{m}$  с квадратными отверстиями размером  $60 \times 60 \mu\text{m}$ . Открытые участки трафарета представляли собой прямоугольники размером  $9 \times 18 \text{ mm}$ . Расстояние от трафарета до подложки регулировали с помощью микрометрической подачи в пределах 0–100  $\mu\text{m}$ . Это расстояние определяло толщину изготавливаемой пленки.

По мере перемещения ракеля по поверхности сеткотрафарета он изгибается и касается подложки, при этом вязкость композиции под действием давления ракеля резко уменьшается, вследствие чего композиция просачивается сквозь ячейки сеткотрафарета и попадает на подложку, формируя пленку. Таким способом были получены образцы с одним (ЦТС или НЦФ с  $x = 0$  или 0.5), двумя (ЦТС–НЦФ) и тремя (ЦТС–НЦФ–ЦТС) пленочными слоями. Толщина каждого слоя составляла 40–50  $\mu\text{m}$ .

### 1.5. Сушка и высокотемпературная обработка пленок

После нанесения каждого слоя (ЦТС или НЦФ) необходимой толщины он выдерживался в течение 8–10 min для усадки и выравнивания рельефа поверхности, а затем высушивался в термостате при температуре 423 К в течение 30 min. Для получения двухслойных и трехслойных композиционных структур на поверхность высушенного слоя аналогичным образом наносили следующий слой (НЦФ или ЦТС).

Полностью сформированные и высушенные структуры для спекания и придания прочности подвергали термообработке при температуре 1373 К в течение 10 min. Применению более высоких температур, обеспечивающих лучшее спекание слоев, препятствовала низкая температура плавления контактного слоя Ag–Pd.

Контактный слой на верхнюю поверхность структур наносили после их термообработки путем вжигания пасты Ag при температуре 1073 К. Размеры верхнего

контактного слоя выбирали несколько меньшими размерами пленочной структуры для предотвращения закорачивания. Этот слой использовали далее в качестве второго электрода при исследовании электрофизических свойств структур.

Таким образом, в результате последовательного выполнения операций по указанным пунктам были изготовлены однослойные пленки ЦТС и НЦФ, а также двухслойные ЦТС–НЦФ и трехслойные ЦТС–НЦФ–ЦТС композиционные структуры с характерной толщиной каждого слоя 40–50 мкм.

## 2. Рентгенофазовый анализ и поляризация структур

Изготовленные структуры были исследованы на автоматизированном дифрактометре ДРОН-4 с использованием фильтрованного излучения  $\text{Cu-K}\alpha$ . Дифрактограммы полученных порошков ЦТС19, ЦТС23 и НЦФ хорошо совпадали с литературными данными по соответствующим фазам, примесные рефлексы не наблюдались. Дифрактограммы измельченных в порошок слоев синтезированных композиционных структур ЦТС–НЦФ также содержали рефлексы только от составляющих их фаз ЦТС и НЦФ. Заметных рефлексов от других фаз, которые могли образоваться на границах слоев при термообработке, зафиксировано не было.

Поляризацию ЦТС-содержащих толсто пленочных композиционных структур проводили перед изучением их пьезо-, пиро- и магнитоэлектрических свойств. Использовали следующий определенный опытным путем режим поляризации: образцы нагревали до температуры  $T_{\text{max}} = 653\text{--}663\text{ K}$  лежащих выше точки Кюри ЦТС и прикладывали к образцам постоянное электрическое поле напряженностью 1–2 кВ/см. Затем образцы охлаждали в течение 30 мин при этом в процессе охлаждения поле постепенно увеличивали до 6 кВ/см. Степень поляризации образцов определяли, измеряя их пьезо- и пироэлектрические характеристики.

Подбирать приемлемый режим поляризации образцов со слоями толщиной 10–15 мкм не удалось. Такие образцы или приобретали только очень слабую остаточную поляризацию при низких поляризующих полях, или пробивались при увеличении поля. Трудности поляризации тонких образцов вызваны, по-видимому, неоднородностью толщины пленок ЦТС, когда толщина пленки становится сравнимой с размерами зерен ЦТС.

## 3. Диэлектрические измерения

Измерения температурных зависимостей электрической емкости  $C$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  образцов проведены в области значений температуры  $T = 300\text{--}900\text{ K}$  с помощью LCR-метра MT-4090 фирмы Motech на дискретных частотах 0,1, 1, 10, 100 и 200 кГц при амплитуде измерительного напряжения 1 В. Зависимости емкости  $C$  и  $\text{tg } \delta$  от частоты  $f$

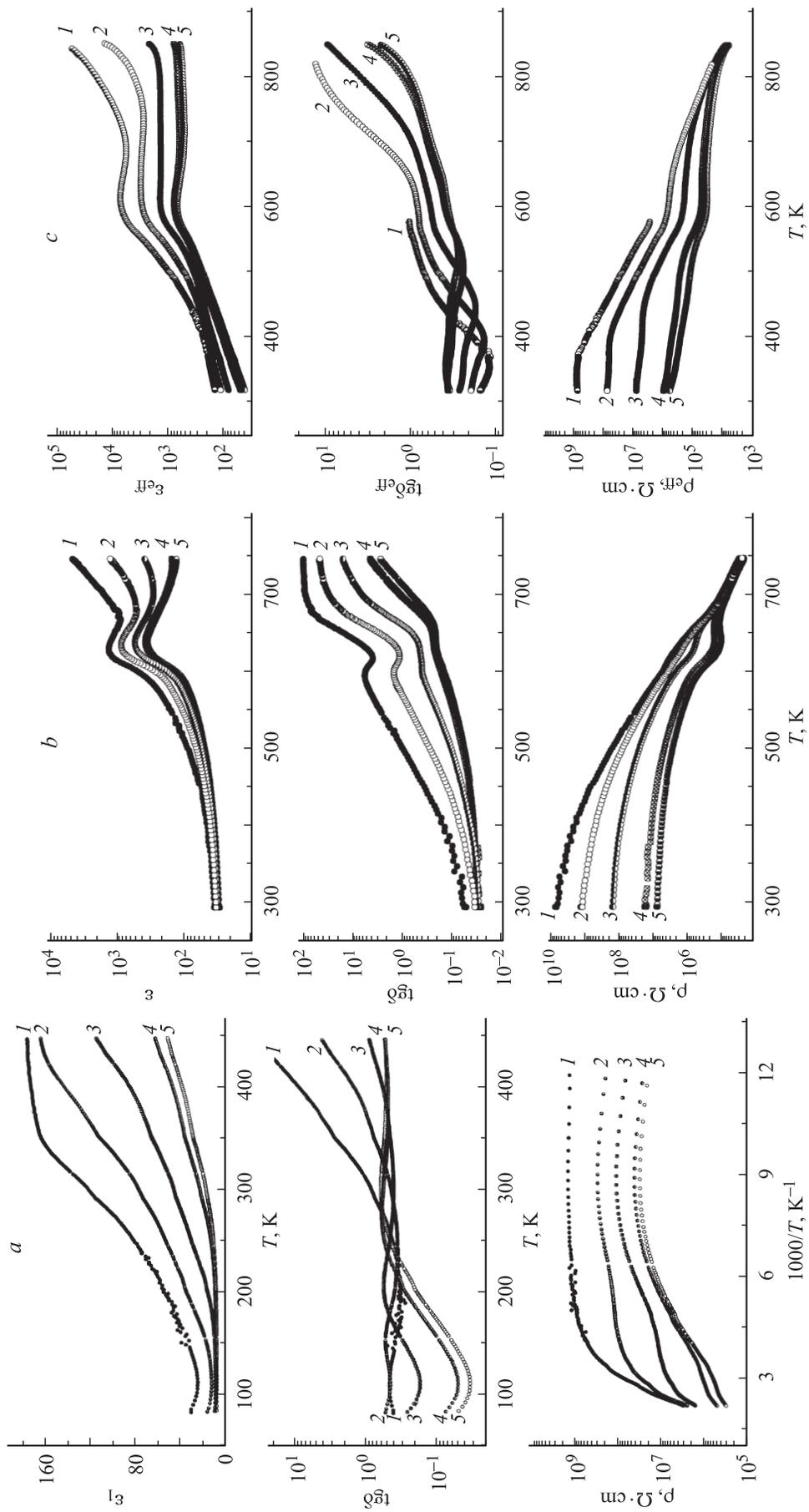
выполнены на измерителе иммитанса E7-20 в диапазоне  $f = 25\text{--}10^6\text{ Hz}$  при напряжении переменного поля 0,2 В. Использовали специальную измерительную ячейку, в которой осуществляли нагрев и охлаждение образцов со скоростью 5–10 К/мин. Эффективные значения диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{1\text{eff}}$ , тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta_{\text{eff}}$ , мнимой части диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{2\text{eff}}$  и удельного электрического сопротивления  $\rho_{\text{eff}}$  композиционных структур определяли из результатов измерений их  $C$  и  $\text{tg } \delta$  с использованием формулы плоского конденсатора  $C = \epsilon_{\text{eff}} \epsilon_0 S/d$ , где  $\epsilon_0$  — электрическая постоянная,  $S$  — площадь электродов,  $d$  — расстояние между электродами, а также формул  $\text{tg } \delta = \text{tg } \delta_{\text{eff}}$ ,  $\epsilon_{2\text{eff}} = \epsilon_{1\text{eff}} \text{tg } \delta_{\text{eff}}$  и  $\rho_{\text{eff}} = S/(d2\pi f C \text{tg } \delta_{\text{eff}})$  [9].

### 3.1. Температурные зависимости диэлектрических параметров

На рис. 1, а приведены измеренные температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , параметра потерь  $\text{tg } \delta$  и удельного сопротивления  $\rho$  пленки НЦФ.

Видно, что проницаемость  $\epsilon$  пленки монотонно растет с увеличением температуры, причем более медленно с повышением частоты измерений. На частоте до 1 кГц параметр потерь  $\text{tg } \delta \approx 0,45$ , он практически не зависит от температуры вплоть до комнатной и начинает увеличиваться только в области температур  $T > 300\text{ K}$ , по-видимому, из-за возрастания электропроводности пленки. На частоте измерений 10–200 кГц появляется ярко выраженный минимум потерь в области температур  $T \sim 110\text{ K}$ , переходящий в платообразный участок в области комнатных температур и выше. В области минимума потери уменьшаются до  $\text{tg } \delta \approx 0,03$  с увеличением частоты измерений до 200 кГц. Формирование минимума потерь в этой области температур может быть обусловлено диэлектрическими неоднородностями на границах зерен в пленке НЦФ, приводящими к появлению максвелл-вагнеровской релаксации. Подобные релаксационные минимумы на зависимостях  $\epsilon(T, f)$  и  $\text{tg } \delta(T, f)$  наблюдали ранее в керамических образцах ферритов [10–13]. Из нижнего графика рис. 1, а видно, что сопротивление пленки НЦФ на всех частотах слабо зависит от температуры при  $T < 200\text{ K}$ , а затем довольно резко понижается с ростом температуры на  $\sim 2\text{--}3$  порядка. Последнее свидетельствует о переходе в этой температурной области от прыжкового к термоактивационному механизму переноса заряда.

Аналогичные измеренные температурные зависимости проницаемости  $\epsilon$ , параметра потерь  $\text{tg } \delta$  и удельного сопротивления  $\rho$  для пленки ЦТС приведены на рис. 1, б. На зависимостях  $\epsilon(T, f)$  наблюдаются выраженные максимумы при 640 К, связанные, очевидно, с сегнетоэлектрическим фазовым переходом. На зависимостях  $\text{tg } \delta(T, f)$  образцов однослойных пленок ЦТС не наблюдается релаксационных максимумов, подобных описанным для пленок НЦФ.



**Рис. 1.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , тангенса угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  и удельного электрического сопротивления  $\rho$ , измеренные на частотах 0.1 (кривые 1), 1 (2), 10 (3), 100 (4) и 200 kHz (5), образцов: *a* — толстой пленки НЦФ ( $x = 0$ ) толщиной  $50 \mu\text{m}$  с площадью электродов  $25 \text{mm}^2$ ; *b* — толстой пленки ЦТС23 толщиной  $50 \mu\text{m}$  и площадью электродов  $10 \text{mm}^2$ ; *c* — трехслойной композитной структуры ЦТС19–НЦФ ( $x = 0.5$ )–ЦТС19 общей толщиной  $130 \mu\text{m}$  с площадью электродов  $25 \text{mm}^2$ .

На рис. 1, с показаны типичные зависимости  $\varepsilon_{\text{eff}}(T)$ ,  $\text{tg } \delta_{\text{eff}}(T)$  и  $\rho_{\text{eff}}(T)$  для пленочной структуры, содержащей в своем составе как слой НЦФ, так и слои ЦТС. В области  $T \sim 600$  К для всех частот измерений видны четко выраженные максимумы диэлектрической проницаемости, соответствующие, очевидно, сегнетоэлектрической точке Кюри  $T_c$  слоя ЦТС. Этим максимумам отвечают платообразные участки на зависимостях  $\text{tg } \delta_{\text{eff}}(T)$ . При более высоких температурах наблюдается довольно резкое возрастание величин  $\varepsilon_{\text{eff}}$  и  $\text{tg } \delta_{\text{eff}}$ , связанное, по-видимому, с ростом электропроводности слоя феррита. При температурах  $T < T_c$  на зависимостях  $\text{tg } \delta_{\text{eff}}(T)$  наблюдаются широкие минимумы релаксационного характера, их положение заметно смещается в сторону высоких температур с ростом частоты.

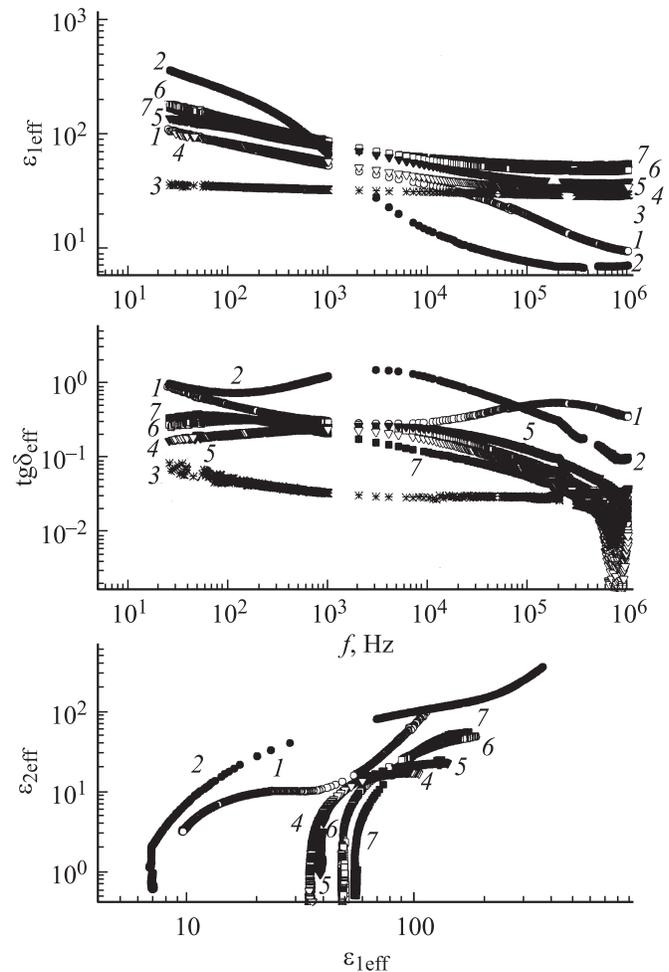
### 3.2. Частотные зависимости диэлектрических параметров

На рис. 2 представлены зависимости диэлектрических характеристик синтезированных образцов от частоты, измеренные при комнатной температуре. Обратим внимание на следующие особенности.

Диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon_1$  пленок НЦФ падает почти на два порядка (от 370 до 10 для пленки толщиной  $90 \mu\text{m}$ ) при увеличении частоты от 25 Hz до 1 MHz. В то же время диэлектрическая проницаемость пленки ЦТС практически не зависит от частоты, ее величина  $\varepsilon_1 \approx 36$  нетипично мала для ЦТС. Это связано, по-видимому, с низкой температурой обработки образцов, следствием которой явилась их недостаточная спеченность. В результате эффективная диэлектрическая проницаемость структур  $\varepsilon_{1\text{eff}}$ , содержащих слой НЦФ и один либо два слоя ЦТС монотонно уменьшается в 2–4 раза с ростом частоты до 1 MHz.

Процессы диэлектрической релаксации в пленках НЦФ проявляются в виде максимумов на зависимостях  $\text{tg } \delta_{\text{eff}}(f)$  в области частот  $5 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^5$  Hz, где имеется ярко выраженная дисперсия  $\varepsilon_{1\text{eff}}$ . Частота, соответствующая максимуму потерь ( $\text{tg } \delta_{\text{eff}} \sim 1$ ), совпадает с областью частот наиболее резкого изменения  $\varepsilon_{1\text{eff}}$  и смещается на два порядка вниз по частоте при увеличении толщины пленки НЦФ от 50 до  $90 \mu\text{m}$ . Для пленки ЦТС потери слабо зависят от частоты и равны  $\text{tg } \delta_{\text{eff}} = 0.05 - 0.1$  в исследованном диапазоне частот. Эти обстоятельства приводят совместно к немонотонному уменьшению потерь многослойных структур в 2–10 раз с ростом частоты. Выраженные особенности на зависимостях  $\varepsilon_{1\text{eff}}(f)$  и  $\text{tg } \delta_{\text{eff}}(f)$  всех образцов, наблюдаемые вблизи частоты  $\sim 0.8 \cdot 10^5$  Hz в виде резких максимумов и минимумов, связаны с возбуждением электромеханического резонанса в структурах.

На зависимостях  $\varepsilon_2(\varepsilon_2)$  (диаграмма Коул-Коула) процессы релаксации проявляются в виде фрагментов дуг окружности, предсказываемых дебаевской моделью релаксации. Наблюдаемые отклонения диаграмм  $\varepsilon_1(\varepsilon_2)$  от окружностей в области больших значений  $\varepsilon_{1\text{eff}}$  вызваны,

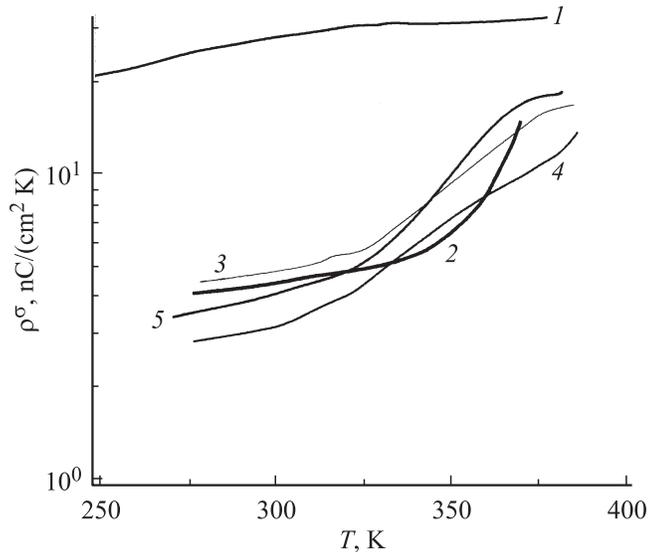


**Рис. 2.** Частотные зависимости диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_{1\text{eff}}$ , тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta_{\text{eff}}$  и диаграммы Коул-Коула  $\varepsilon_{2\text{eff}}(\varepsilon_{1\text{eff}})$  для образцов: 1 и 2 — пленки НЦФ ( $x = 0$ ) толщиной 50 и  $90 \mu\text{m}$ ; 3 — пленка ЦТС19 толщиной  $50 \mu\text{m}$ ; 4 и 5 — двуслойные композитные структуры НЦФ ( $x = 0$ )–ЦТС общей толщиной 80 и  $100 \mu\text{m}$ ; 6 и 7 — трехслойные композитные структуры ЦТС19–НЦФ ( $x = 0$ )–ЦТС19 общей толщиной 120 и  $200 \mu\text{m}$ .

по-видимому, наличием целого набора времен релаксаций, а также вкладом сквозной проводимости в области малых частот.

## 4. Пьезоэлектрический и пироэлектрический эффекты

Пироэлектрический эффект в структурах исследовали методом колеблющейся нагрузки при комнатной температуре. Измеряли амплитуду переменного электрического напряжения, возникающего между электродами структуры при воздействии на ее грани переменного механического напряжения, создаваемого колеблющимися грузами [14]. Для сравнения аналогичные измерения были проведены на образцах  $x$ -среза кристалла



**Рис. 3.** Температурные зависимости пироэлектрического коэффициента  $\rho^\sigma$  для: 1 — керамического образца ЦТС19; 2 — однослойной пленки ЦТС19 толщиной  $60 \mu\text{m}$ ; 3 — трехслойной композитной структуры ЦТС19–НЦФ ( $x = 0$ )–ЦТС19 общей толщиной  $150 \mu\text{m}$ ; 4 — трехслойной композитной структуры ЦТС19–НЦФ ( $x = 0$ )–ЦТС19 общей толщиной  $250 \mu\text{m}$ ; 5 — трехслойной композитной структуры ЦТС19–НЦФ ( $x = 0.5$ )–ЦТС19 общей толщиной  $130 \mu\text{m}$ . Все измерения выполнены в режиме нагрева образца.

кварца  $\alpha\text{-SiO}_2$ , пьезомодуль которого известен и равен  $d'_{33e} = d_{11}(\alpha\text{-SiO}_2) = 2.3 \text{ pC/N}$ . Значения эффективных пьезомодулей композиционных структур рассчитывали по формуле  $d'_{33} = d'_{33e}(U_{\text{pm}}/U_{\text{pme}})(C_g/C_{ge})$ , где  $U_{\text{pm}}$  и  $U_{\text{pme}}$  — напряжения, генерируемые структурой и кристаллом кварца,  $C_g$  и  $C_{ge}$  — емкости цепи с включенным в нее исследуемым образцом и с кристаллом  $x$ -среза кварца соответственно. Установлено, что все поляризованные структуры в той или иной степени проявляли пьезоэлектрический эффект. Величина пьезомодуля образцов достигала  $d'_{33} \sim 35d_{11}(\alpha\text{-SiO}_2)$ .

Пироэлектрический эффект в структурах исследовали квазистатическим методом [15] в области значений температур  $250\text{--}380 \text{ K}$ . Измеряли ток  $I_p = U_p/R_g$  в цепи структура–электромметр при непрерывном изменении температуры со скоростью  $dT/dt = 2\text{--}8 \text{ K/min}$ . Измерения проводили с использованием вакуумированной измерительной ячейки и электромметра В7-30. Условия измерений соответствовали малой постоянной времени  $\tau \gg R_g C_g$ , что позволило рассчитывать пироэлектрический коэффициент по формуле

$$\rho_K^\sigma = I_p / [S(dT/dt)],$$

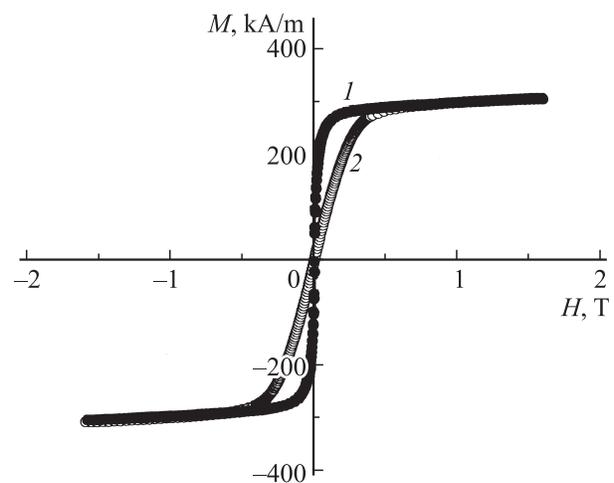
где  $S$  — площадь электродов образца. Пироэлектрическая природа наблюдаемого сигнала подтверждалась тем, что переход от режима нагрева к режиму охлаждения приводил к резкому изменению знака тока.

Результаты пироэлектрических измерений представлены на рис. 3. Для сравнения на том же рисунке приведена температурная зависимость пирокоэффициента для хорошо спеченного керамического образца ЦТС19. Видно, что все поляризованные структуры проявляют заметный пироэлектрический эффект, что свидетельствует о наличии в них остаточной диэлектрической поляризации. Пироэлектрический коэффициент структур, содержащих пленку ЦТС, составлял  $\sim 20\%$  от пирокоэффициента керамики ЦТС19 при комнатной температуре и увеличивался до  $\sim 35\text{--}60\%$  при увеличении температуры до  $375 \text{ K}$ .

## 5. Магнитные измерения

Магнитные характеристики толстопленочных структур исследовали с помощью вибрационного магнитометра PAR-155. Измерения проводили при комнатной температуре в магнитном поле до  $1.6 \text{ T}$ , направленном параллельно либо перпендикулярно базисной плоскости структуры.

На рис. 4 показаны типичные зависимости намагниченности  $M$  от внешнего магнитного поля  $H$  для структуры ЦТС19–НЦФ–ЦТС19 общей толщиной  $130 \mu\text{m}$ . При касательном намагничивании структура насыщалась в поле  $\sim 0.5 \text{ T}$ , а при намагничивании перпендикулярно плоскости — в поле менее  $0.15 \text{ T}$ , что обусловлено эффектами размагничивания. Для всех исследованных структур намагниченность насыщения составляла  $\sim 290 \text{ kA/m}$ , а величина коэрцитивной силы не превышала  $1 \text{ mT}$ . Полученные результаты свидетельствуют о высоком качестве слоев НЦФ, входящих в состав структур, и согласуются с данными о магнитных характеристиках объемных образцов никель-цинкового феррита [5–8].



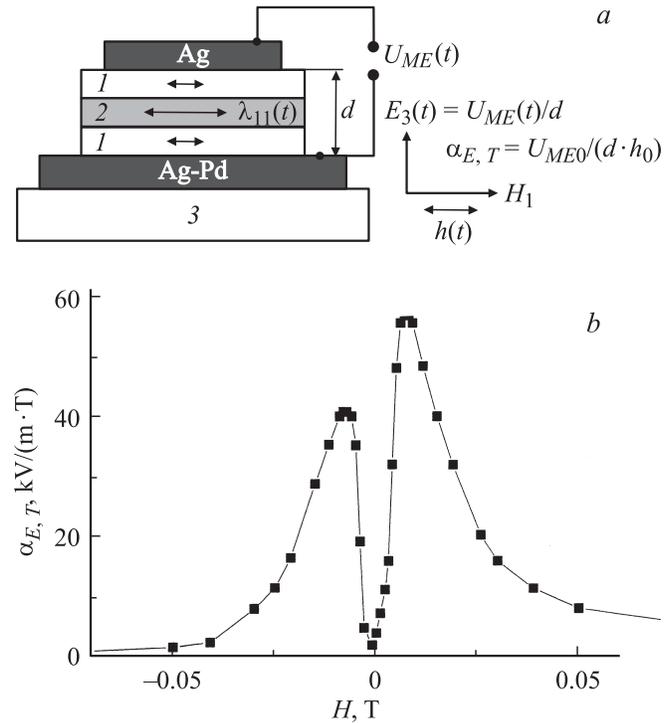
**Рис. 4.** Зависимости намагниченности  $M$  композитной структуры ЦТС19–НЦФ ( $x = 0.5$ )–ЦТС19 от напряженности магнитного поля  $H$ , направленного параллельно (кривая 1) и перпендикулярно (кривая 2) плоскости композитной структуры.

## 6. Магнитоэлектрический эффект

Исследование МЭ-эффекта в изготовленных структурах проводили стандартным методом низкочастотной модуляции магнитного поля при комнатной температуре. Образец помещали между полюсами электромагнита в постоянное магнитное поле смещения  $H = 0-0.4$  Т, направленное по касательной к плоскости структуры. Одновременно с помощью модулирующих катушек к образцу прикладывали переменное магнитное поле того же направления  $h(f) = h_0 \cos(2\pi ft)$  с амплитудой  $h_0 = 0-1$  мТ и частотой  $f = 0.02-200$  кГц. С помощью осциллографа с входным сопротивлением более  $1\text{M}\Omega$  регистрировали переменное напряжение  $U \cos(2\pi ft)$ , генерируемое на электродах структуры.

МЭ-эффект в композитных структурах возникает в результате совместного действия магнитострикции и пьезоэффекта из-за механической связи между слоями. Переменное магнитное поле приводит к магнитострикционной деформации пленки НЦФ, деформация передается слою ЦТС и возбуждает в нем переменную поляризацию, в результате чего на электродах структуры и генерируется переменное напряжение. Величину эффекта характеризует МЭ-коэффициент  $\alpha_E = U/(h_0 d)$ , где  $d$  — суммарная толщина всех слоев структуры. При касательном намагничивании структуры величина МЭ-коэффициента дается формулой [1–3]  $\alpha_E \approx Aq d_{13}/\epsilon_{\text{eff}}$ , где  $A$  — постоянный коэффициент, зависящий только от размеров и механических параметров слоев, пьезомагнитный коэффициент равен  $q = q_{11} + q_{13}$ ,  $q_{11} = \partial\lambda_{11}/\partial H$ ,  $q_{12} = \partial\lambda_{12}/\partial H$ , где  $\lambda_{11}$  и  $\lambda_{12}$  — продольная и поперечная магнитострикции касательно намагниченного ферромагнитного слоя,  $d_{13}$  — пьезомодуль пьезоэлектрического слоя,  $\epsilon_{\text{eff}}$  — эффективная диэлектрическая проницаемость структуры.

На рис. 5 для композитной структуры ЦТС19–НЦФ–ЦТС19 толщиной  $d = 130\ \mu\text{m}$  приведена зависимость МЭ-коэффициента  $\alpha_E$  от напряженности  $H$  постоянного поля смещения, направленного по касательной к плоскости структуры, при частоте модуляции  $f = 1$  кГц. При увеличении  $H$  от нуля  $\alpha_E$  растет, достигает максимума  $57\ \text{kV}/(\text{m}\cdot\text{T})$  при  $H = 8$  мТ, а затем вновь монотонно уменьшается при дальнейшем повышении поля. Особенности полевой зависимости МЭ-коэффициента целиком объясняются видом зависимости  $\lambda(H)$  магнитострикции НЦФ от напряженности поля  $H$ . Как показали измерения, пьезомагнитный коэффициент пленки НЦФ  $q = q_{11} + q_{13}$  равен нулю в слабых полях, достигает максимального значения в области полей  $H \sim 8$  мТ, а затем вновь спадает до нуля при насыщении магнитострикции пленки. Из приведенной выше формулы для  $\alpha_E$  следует, что полевая зависимость МЭ-коэффициента качественно повторяет полевую зависимость пьезомагнитного коэффициента. Во всем исследованном диапазоне частот величина коэффициента не превышала  $60\ \text{kV}/(\text{m}\cdot\text{T})$  и возрастала до  $\sim 2\ \text{kV}/(\text{m}\cdot\text{T})$  вблизи частоты 8.1 кГц. Резонансное увеличение эффективности МЭ-взаимодействия происходит из-за возбуждения на



**Рис. 5.** *a* — схематическое изображение трехслойной композитной структуры ЦТС (1)–НЦФ (2)–ЦТС (1) с верхним и нижним электродами на керамической подложке (3); взаимная ориентация полей  $H$ ,  $h(t)$ ,  $E(t)$  и магнитострикции  $\lambda(t)$  для случая поперечного МЭ-эффекта. *b* — зависимость МЭ-коэффициента  $\alpha_E$  от напряженности  $H$  постоянного касательного магнитного поля для композитной структуры ЦТС19–НЦФ ( $x = 0.5$ )–ЦТС19 толщиной  $d = 130\ \mu\text{m}$ , измеренная на частоте 1 кГц.

этой частоте изгибных акустических колебаний структуры, что приводит к резкому увеличению амплитуды механических деформаций [1–3].

При намагничивании структуры перпендикулярно плоскости коэффициент МЭ-преобразования структуры не превышал значений  $5\ \text{kV}/(\text{m}\cdot\text{T})$  во всем диапазоне частот и увеличивался до  $\sim 1\ \text{kV}/(\text{m}\cdot\text{T})$  на той же резонансной частоте  $\sim 8.1$  кГц. Максимум коэффициента преобразования находился в области полей  $H \sim 0.3$  Т, что обусловлено эффектами размагничивания пленок феррита.

## Заключение

Таким образом, в работе отработана технология изготовления пленок цирконата-титаната свинца и пленок никель-цинкового феррита толщиной  $40-70\ \mu\text{m}$ , а также многослойных структур на их основе с общей толщиной  $130-250\ \mu\text{m}$  методом сеткотрафаретной печати. Установлено, что изготовленные композитные структуры содержат только основные фазы, образования каких-либо дополнительных фаз в результате термообработки структур при температурах до 1373 К не происходит.

Подобран оптимальный температурно-временной режим поляризации структур с помощью постоянного электрического поля.

Изготовленные композитные структуры обладают как сегнетоэлектрическими, так и ферромагнитными свойствами, которые определяются характеристиками слоев ЦТС и НЦФ. В структурах обнаружены пьезо- и пирозффекты, сопоставимые по величине с эффектами в объемных образцах ЦТС. Намагниченность насыщения структур составляет 290 кА/м, а коэрцитивная сила не превышает 1 мТ, что согласуется с данными для керамических слоев НЦФ. Температурно-частотные зависимости эффективной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{\text{eff}}$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta_{\text{eff}}$  структур и в области температур 300–900 К и частот 25–10<sup>6</sup> Hz формируются в результате комбинации свойств пленок ЦТС и НЦФ.

В структурах ЦТС–НЦФ–ЦТС с толщиной слоев 40–70 мкм, синтезированных методом сеткотрафаретной печати, обнаружен МЭ-эффект при комнатной температуре. Величина МЭ-коэффициента составляет ~ 57 кВ/(м·Т) в области частот до 200 кГц и возрастает до ~ 2 кВ/(м·Т) на частотах акустических резонансов структуры, что сравнимо с лучшими данными для более толстых структур из тех же материалов, изготовленных другими методами (методами толстопленочной керамической технологии — doctor-blade technique, методами синтеза слоистой композиционной керамики, путем склеивания отдельно изготовленных пластин).

Результаты исследований свидетельствуют о перспективах применения метода сеткотрафаретной печати для изготовления композитных слоистых структур состава ЦТС–НЦФ, обладающих высокой эффективностью магнитоэлектрического взаимодействия при комнатных температурах и пригодных для создания высокочувствительных датчиков магнитных полей, преобразователей и генераторов электрических сигналов и других устройств микроэлектроники.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 08-02-12151-офи и РФФИ 08-02-00549).

## Список литературы

- [1] *Ryu J., Priya S., Uchino K., Kim H.-E.* // *Electroceramics*. 2002. Vol. 40. N 2. P. 107–119.
- [2] *Fiebig M.* // *J. Phys.* 2005. Vol. 38D. N 2. P. R123–R152.
- [3] *Nan C.-W., Bichurin M.I., Dong S., Viehland D., Srinivasan G.* // *J. Appl. Phys.* 2008. Vol. 103. N 3. P. 031 101.
- [4] *Яффе Б., Кук У., Яффе Г.* Пьезоэлектрическая керамика: Пер. с англ. М.: Мир, 1974. 288 с. (Yaffe B., Cook W.R. and Yaffe R. *Piezoelectric ceramics*. London–NY: Academic Press, 1971).
- [5] *Srinivasan G., Rasmussen E.T., Hayes R.* // *Phys. Rev.* 2003. Vol. B67. N 1. P. 014 418.
- [6] *Srinivasan G., Rasmussen E.T., Bush A.A., Kamentsev K.E., Meshcheryakov V.F., Fetisov Y.K.* // *Appl. Phys.* 2004. Vol. A78. N 5. P. 721–728.
- [7] *Zhai J., Cai N., Shi Z., Lin Y., Nan C.-W.* // *J. Appl. Phys.* 2004. Vol. 95. N 10. P. 5685–5690.
- [8] *Deng C., Zhang Y., Ma J., Lin Y., Nan C.-W.* // *Acta Materialia*. 2008. Vol. 56. N 3. P. 405–412.
- [9] *Jonscher A.K.* *Dielectric relaxation in solids*. London: Chelsea Dielectric Press, 1983. 380 p.
- [10] *Koops C.G.* // *Phys. Rev.* 1951. Vol. 83. N 1. P. 121–124.
- [11] *Pal M., Brahma P., Chakravorty D.* // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1998. Vol. 67. N 8. P. 2847–2851.
- [12] *Yu Z., Ang C.* // *J. Appl. Phys.* 2002. Vol. 91. N 2. P. 794–797.
- [13] *Малышев А.В., Пешев В.В., Притулов А.М.* // *ФТТ*. 2004. Т. 46. Вып. 1. С. 185–188.
- [14] *Буш А.А.* Изучение пьезоэлектрического эффекта методом колеблющейся нагрузки. М.: МИРЭА, 2008. 31 с.
- [15] *Буш А.А.* Пирозлектрический эффект и его применения. М.: МИРЭА, 2005. 212 с.