

DOI: <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2021.10.8>

УДК: 537.633.9

## МАГНИТОДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ФЕРРИТ-ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Ю. А. Лупицкая, Е. М. Филоненко, П. Е. Ромазев

Челябинский государственный университет  
454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129

Статья поступила в редакцию 19 октября 2021 г.

**Аннотация.** Синтезированы керамические композиционные материалы на основе соединений цирконата-титаната свинца и феррита кобальта с различным содержанием массовой доли исходных компонентов. С помощью комплекса физико-химических методов изучены микроструктура и магнитодиэлектрические свойства синтезированных керамик. Полученные частотные зависимости магнитодиэлектрического коэффициента для композитной системы  $(1 - x)\text{PZT} + x\text{CF}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.5$ ) во внешнем магнитном поле имеют резонансный вид во всем исследуемом концентрационном интервале. Наибольшие изменения величины комплексной диэлектрической проницаемости наблюдаются для образца состава  $0.6\text{PZT} + 0.4\text{CF}$ .

**Ключевые слова:** гетерогенные мультиферроики, композиты, цирконат-титанат свинца, феррит кобальта, диэлектрические и магнитные свойства.

**Abstract.** Ceramic composite materials based on compounds of lead zirconate-titanate and cobalt ferrite with different content of the initial components mass fraction have been synthesized. Using a complex of physicochemical methods, the microstructure and magnetodielectric properties of the synthesized ceramics have been studied. The resulting frequency dependences of the magneto-dielectric coefficient for the composite system  $(1 - x)\text{PZT} + x\text{CF}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.5$ ) in an external magnetic field have

a resonance form in the entire concentration range investigated. The largest changes in the value of the complex permittivity are observed for the sample with the composition of 0.6PZT + 0.4CF.

**Key words:** heterogeneous multiferroics, composites, lead zirconate-titanate, cobalt ferrite, dielectric and magnetic properties.

## **Введение.**

В настоящее время особый интерес представляют исследования свойств материалов, обладающих свойствами мультиферроиков. В связи с этим большое внимание уделяется поиску материалов, сочетающих традиционные (магнитные, пьезоэлектрические, диэлектрические) и принципиально новые (гибридные) свойства.

В мультиферроидных композитах, содержащих пьезоэлектрические и ферромагнитные компоненты, магнитоэлектрический эффект возникает в результате комбинации магнитострикции и пьезоэффекта посредством механической связи между компонентами, а в случае применения переменных полей наблюдается резонансное усиление на частоте электромеханического резонанса [1-3]. В отличие от однофазных магнитоэлектрических материалов [4] эффективность магнитоэлектрических взаимодействий в гетерогенных структурах (мультиферроидных композитах) можно повысить за счет подбора компонентов магнитных материалов с большим пьезомагнитным коэффициентом и высокой намагниченностью насыщения, а также электрических материалов с высоким пьезомодулем и малыми диэлектрическими потерями.

Так, к числу хорошо изученных и широко применяемых на практике в качестве пьезоэлектрической компоненты в мультиферроиках относятся соединения на основе цирконата-титаната свинца [5], характеризующиеся высокими диэлектрическими и пьезоэлектрическими свойствами при комнатной температуре. В качестве магнитной компоненты в основном используют

материалы семейства  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$  (Me – Co, Ni, Cu, Zn) с высокими значениями магнитоэлектрических констант [6].

Одним из перспективных направлений практического использования композиционных феррит-пьезоэлектрических материалов является разработка необходимых в современной СВЧ- и микроэлектронной технике [7] функциональных устройств (датчиков магнитных полей, фазовращателей, модуляторов электромагнитных волн), способных работать в широком частотном диапазоне. Получить такие материалы возможно методом твердофазной реакции по типу статистической смеси в системе  $(1 - x)\text{PZT} + x\text{CF}$  в интервале мольного изменения ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ) исходных компонентов при спекании на воздухе. Совмещая магнитоэлектрические и пьезоэлектрические характеристики соединений, входящих в состав исследуемой системы, следует ожидать формирования композита с улучшенными электрофизическими свойствами.

## 1. Объекты и методы исследований.

Все исследуемые соединения (исходные компоненты и композиты на их основе) были получены методом твердофазного синтеза с использованием оксидов и карбонатов высокой степени чистоты («химически чистый» и «чистый для анализа» [7]).

Синтез пьезокерамического образца  $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  (PZT) проводили в соответствии с данными термогравиметрического анализа в две стадии при 850 и 870 °С (средняя продолжительность термообработки образца составила 5 ч для каждой стадии).

Для синтеза магнитоэлектрического материала использовали соединение феррита кобальта  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (CF) и образец стехиометрического состава PZT, полученный в процессе двухстадийного отжига. Исходные соединения гетерогенной системы  $(1 - x)\text{PZT} + x\text{CF}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.5$ ) смешивали в агатовой ступке с добавлением небольшого количества этилового спирта в течение 30 мин. Полученную смесь прессовали под давлением 200 МПа в виде

плоскопараллельных дисков диаметром 14 мм и толщиной 1-2 мм, которые впоследствии спекали при 1100 °С в течение 1 ч.

Контроль фазового состава, изучение микроструктуры синтезированных образцов осуществляли методами рентгеновского анализа и растровой электронной микроскопии.

Рентгенографические данные получали при комнатной температуре с помощью дифрактометра ДРОН-3/3М (CuK $\alpha$  – монохроматическое излучение) в заданном диапазоне углов дифракции  $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$  с шагом 0.01 град. и скоростью 1-2 град/мин.

Методом качественного рентгенофазового анализа определяли фазовый состав продуктов реакции в процессе их синтеза после каждого этапа изотермической выдержки.

Для получения электронно-микроскопических изображений и контроля элементного состава синтезированных соединений применяли электронный сканирующий микроскоп JEOL JSM-6510 при ускоряющем напряжении 15 кВ без предварительной подготовки образцов.

Измерения диэлектрических характеристик композитов проводили двухконтактным методом с применением анализатора RLC Aktacom AM-3028. Предварительно на торцевые поверхности (до 1 мм) плоскопараллельных керамических дисков диаметром 14 мм наносили тонкий слой серебряных электродов путем вжигания серебряной пасты при 577 °С в течение 30 мин.

Магнитодиэлектрические свойства композиционных материалов исследовали в диапазоне от 0.5 до 300 кГц при комнатной температуре с помощью экспериментально полученных частотных зависимостей величины комплексной диэлектрической проницаемости во внешнем магнитном поле. При этом действительную и мнимую части магнитодиэлектрического коэффициента определяли по формулам:

$$MD = \frac{\varepsilon_H' - \varepsilon_0'}{\varepsilon_0'} \cdot 100\% , \quad (1)$$

$$ML = \frac{tg\delta_H - tg\delta_0}{tg\delta_0} \cdot 100\% , \quad (2)$$

где  $\varepsilon'_H$  и  $tg\delta_H$  – значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь во внешнем магнитном поле;  $\varepsilon'_0$  и  $tg\delta_0$  – в отсутствии внешнего магнитного поля соответственно.

## 2. Результаты и их обсуждение.

На всех стадиях синтеза образцов проводили рентгенографический контроль фазового состава синтезируемых соединений. Так, на рис. 1 (a, b) приведены рентгенограммы исходных компонентов состава  $PbZr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$  (PZT) и  $CoFe_2O_4$  (CF) соответственно. При этом рентгенограмма образца PZT удовлетворительно описывается в рамках структуры типа перовскита с ромбоэдрическим искажением, а дифракционная картина для образца CF хорошо согласуется с данными, приведенными в работах [7, 8].

Из данных качественного рентгенофазового анализа следует, что в состав композитной системы исходные компоненты (PZT и CF) в заданном диапазоне углов дифракции входят без изменения симметрии кристаллической решетки образцов, при этом интенсивность дифракционных максимумов соответствует объемной доле компонентов гетерогенной системы (рис. 1 c).

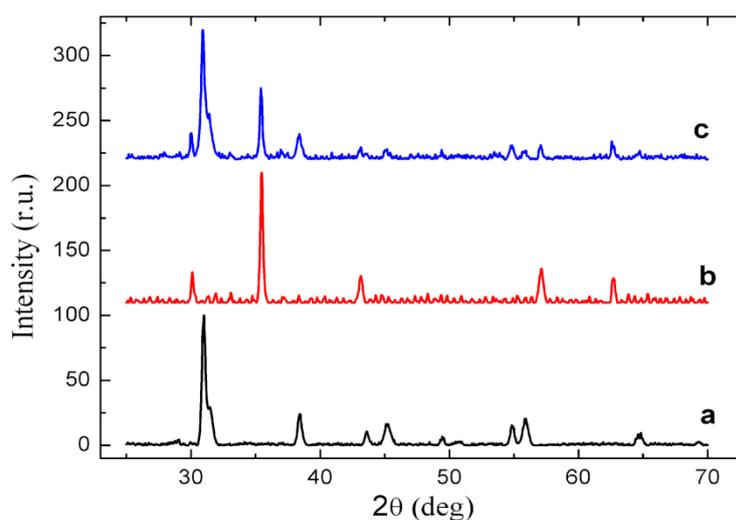


Рис. 1. Рентгенограммы образцов: а)  $PbZr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$  (PZT); б)  $CoFe_2O_4$  (CF); в) композит состава  $0.5PZT + 0.5CF$ .

Анализ рентгенограмм синтезированных соединений PZT, CF и композита состава  $0.5\text{PZT} + 0.5\text{CF}$  (рис. 1) свидетельствует о высокой степени кристалличности и однофазности исследуемых образцов.

С целью аттестации электрофизических свойств соединений (исходных компонентов и композитов на их основе) измеряли диэлектрические и магнитные свойства: диэлектрическую проницаемость поляризованных и неполяризованных образцов PZT, диэлектрические потери, магнитную проницаемость CF и полученных композитов.

На рис. 2 и 3 представлены частотные зависимости диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) и тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) для пьезокерамического образца PZT и композиционного материала состава  $0.9\text{PZT} + 0.1\text{CF}$  в неполяризованном и поляризованном состояниях соответственно. Как видно из экспериментально полученных зависимостей (рис. 2 и 3), значения диэлектрической проницаемости исследуемых образцов в поляризованном состоянии заметно возрастают.

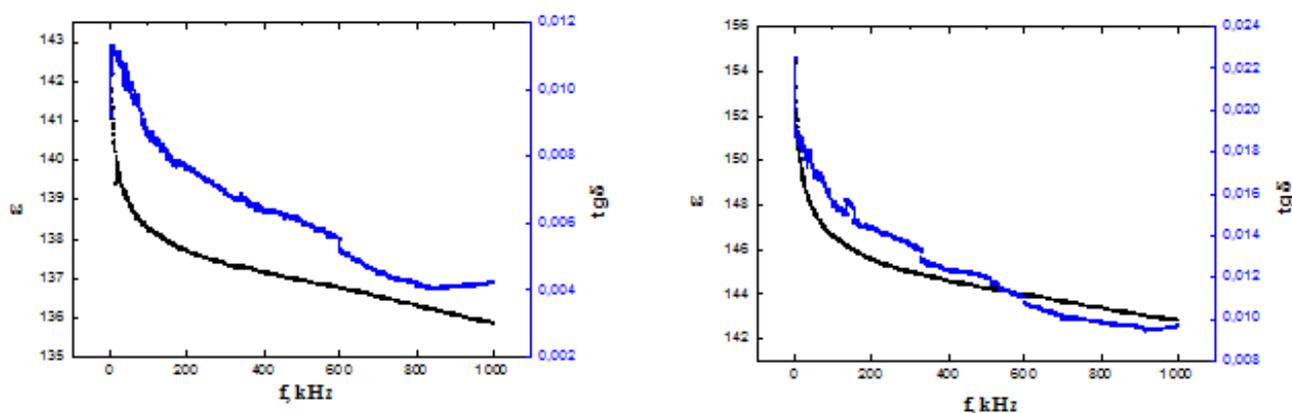


Рис. 2. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) и тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) при комнатной температуре для пьезокерамического образца PZT в неполяризованном (слева) и поляризованном (справа) состояниях соответственно.

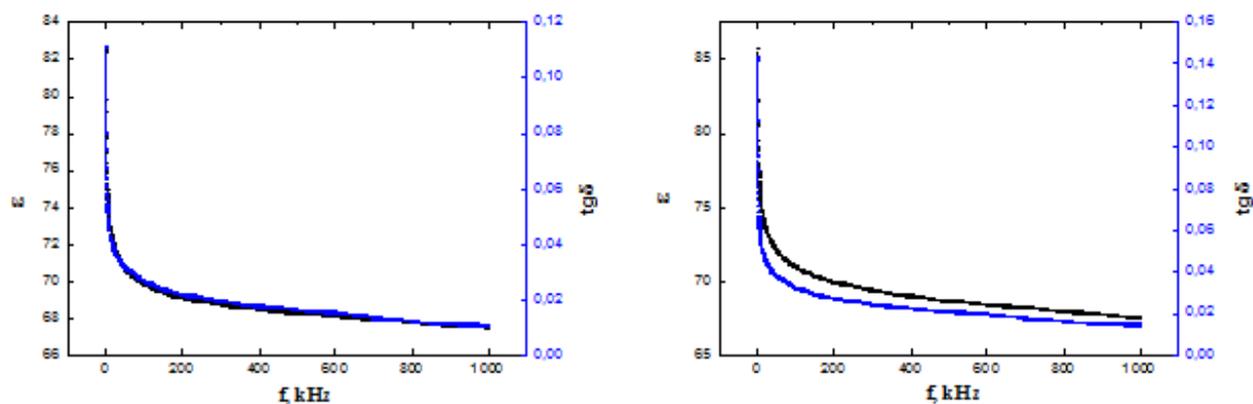


Рис. 3. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости ( $\varepsilon$ ) и тангенса угла диэлектрических потерь ( $tg\delta$ ) при комнатной температуре для композита состава 0.9PZT + 0.1CF в неполяризованном (слева) и поляризованном (справа) состояниях соответственно.

При этом следует отметить, что с увеличением содержания феррита кобальта в композиционном материале наблюдаются уменьшение величины диэлектрической проницаемости и рост значения тангенса угла диэлектрических потерь, что, по-видимому, обусловлено высокой электропроводностью ферритов [9].

Измерения магнитной проницаемости ( $\mu$ ) феррита кобальта и композитов при частоте  $f \approx 10$  кГц, показали, что с увеличением концентрации феррита кобальта в образцах исследуемой системы  $(1 - x)PZT + xCF$  значения  $\mu$  возрастают. Так, наибольшее значение магнитной проницаемости ( $\mu = 82$ ) составляет для образца 0.6PZT + 0.4CF, а наименьшее значение ( $\mu = 71$ ) достигается в композите состава 0.9PZT + 0.1CF. Однако полученные значения величины магнитной проницаемости в исследуемых композиционных материалах оказались уменьшены почти в 1.5 раза по сравнению со значением величины магнитной проницаемости ( $\mu = 119$ ) для соединения  $CoFe_2O_4$ .

Как отмечалось ранее, в мультиферроидных композитах магнитоэлектрический эффект обусловлен взаимодействием магнитной и электрической подсистем, которое осуществляется посредством передачи упругих деформаций на границе зерен (кристаллитов). В связи с этим важную

информацию о типе взаимодействия можно получить, анализируя размеры зерен и распределение частиц в керамическом материале.

Так, для качественной оценки микроструктуры спеченной керамики с применением растровой электронной микроскопии были определены размеры каждого зерна, на основании чего построены гистограммы распределения частиц по размерам и вычислен средний размер зерен. Морфология поверхности образцов различного состава, спеченных при 1100 °С, приведена на рис. 4.

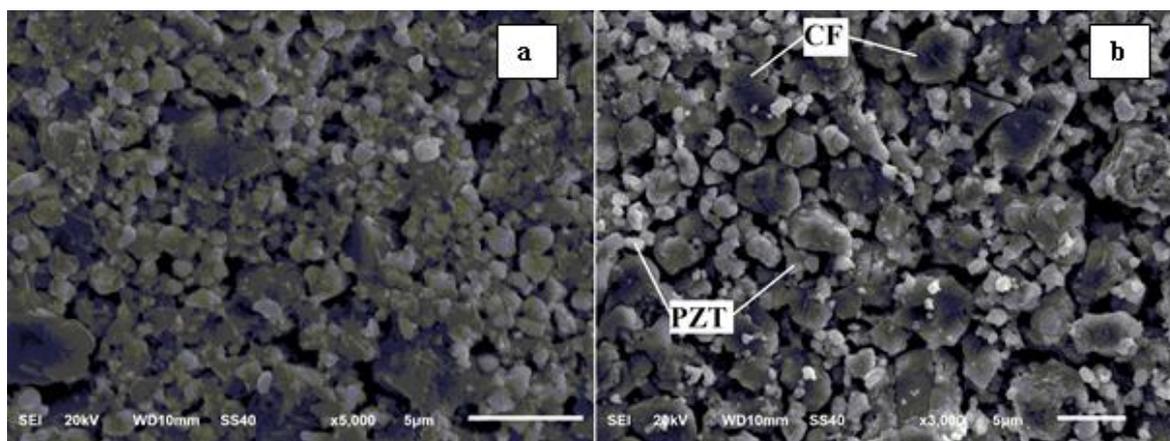


Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения кристаллической структуры образцов состава 0.8PZT + 0.2CF (a) и 0.7PZT + 0.3CF (b).

Анализ электронно-микроскопических изображений показал, что микроструктура керамического образца PZT представлена частицами, имеющими форму многогранников, средний размер которых не превышает ~ 2.3 мкм (рис. 4 а). Как видно из рис. 4 б, в композиционном материале частицы PZT керамики равномерно распределены между кристаллитами CF с размером ~ 7.1 мкм.

Величину магнитодиэлектрического эффекта в исследуемых материалах определяли, анализируя экспериментально полученные частотные зависимости величины комплексной диэлектрической проницаемости в поперечном и продольном направлениях внешнего магнитного поля (рис. 5).

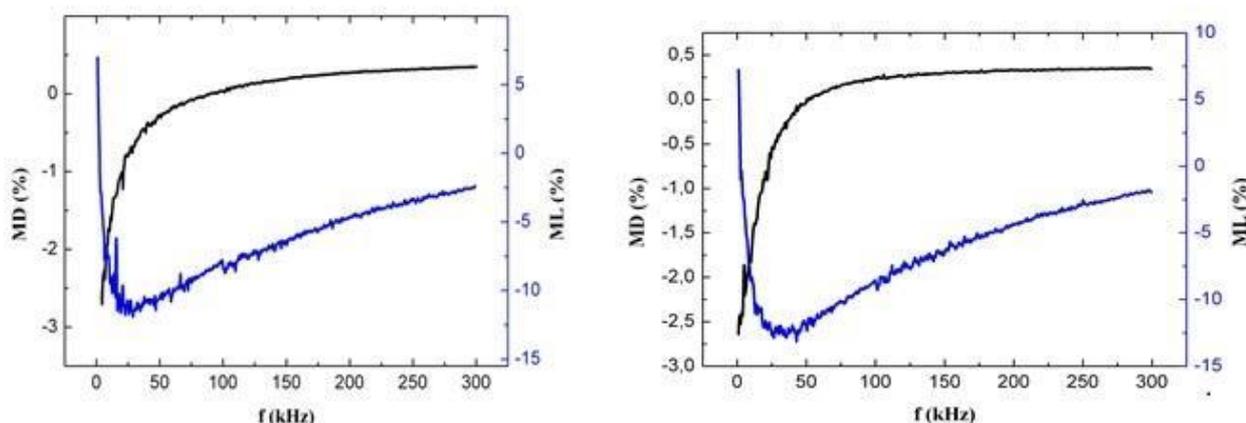


Рис. 5. Частотная зависимость магнитодиэлектрического коэффициента для вещественной (MD) и мнимой (ML) частей величины диэлектрической проницаемости композита состава 0.6PZT + 0.4CF в поперечном (слева) и продольном (справа) направлениях магнитного поля 0.3 Тл соответственно.

Для относительного изменения величины диэлектрической проницаемости при частоте  $f \approx 25$  кГц наблюдается выраженный минимум магнитодиэлектрического коэффициента, соответствующего потерям в образце, положение которого при различных ориентациях внешнего магнитного поля изменяется (рис. 5). Выявленные особенности изменения диэлектрических характеристик во внешнем магнитном поле, по-видимому, обусловлены возникновением магниторезистивного эффекта в композите и максвелл-вагнеровской релаксацией на межкристаллитных контактах [10].

Поскольку значения диэлектрической проницаемости и потерь в исследуемых материалах существенно зависят от частоты приложенного поля, необходимо исследовать их электродинамические характеристики в СВЧ-диапазоне электромагнитных волн. Результаты проведенных исследований позволят сделать вывод о возможном практическом применении таких материалов.

## Заключение.

Методом твердофазной реакции на воздухе синтезированы однофазные керамические композиционные феррит-пьезоэлектрические материалы с высокой степенью кристалличности.

Установлено, что совмещение пьезоэлектрической и ферромагнитной фаз в образцах композитной системы  $(1 - x)\text{PZT} + x\text{CF}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.5$ ) приводит к появлению гибридных свойств (значения диэлектрической и магнитной проницаемостей) и эффектов (изменению величины комплексной диэлектрической проницаемости во внешнем магнитном поле). В исследованных композиционных материалах выявлен резонансный характер магнитодиэлектрического эффекта, что обусловлено его максвелл-вагнеровским механизмом возникновения.

### Литература

1. Burdin D.A., Chashin D.V., Ekonomov N.A., Fetisov Y.K., Stashkevich A.A. Highsensitivity DC field magnetometer using nonlinear resonance magnetoelectric effect. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2016. V.405. P.244-248. <http://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.12.079>
2. Filippov D.A., Laletin V.M., Firsova T.O. Nonlinear Magnetoelectric Effect in Composite Multiferroics. *Physics of the Solid State*. 2014. V.56. №5. P.980-984. <http://doi.org/10.1134/S1063783414050096>
3. Filippov D.A., Galichyan T.A., Laletin V.M. Influence of an interlayer bonding on the magnetoelectric effect in the layered magnetostrictivepiezoelectric structure. *Applied Physics A*. 2014. V.116. P.2167-2171. <http://doi.org/10.1007/s00339-014-8430-3>
4. Chupis I.E. Progress in studying ferroelectromagnetic crystals. *Low Temperature Physics*. 2010. V.36. №6. P.477. <http://doi.org/10.1063/1.3462535>
5. Noheda B., Cox D.E., Shirane G. Stability of the monoclinic phase in the ferroelectric perovskite  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ . *Physical Review B*. 2000. №63. P.014103-0141112. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.63.014103>
6. Bayrakdar H., Yalcın O., Vural S., Esmer K. Effect of different doping on the structural, morphological and magnetic properties for Cu doped nanoscale spinel type ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2013. №343. P.86-91. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.04.079>

7. Fedii A.A., Kalganov D.A., Filonenko E.M., Yaroshenko F.A., Bezborodova P.A., Lupitskaya Yu.A. Structure and Magnetodielectric Properties of Composite Ceramics Based on Lead Ferroniobate. *Физика твердого тела*. 2021. Т.63. №11. С.1774-1779. <https://doi.org/10.21883/FTT.2021.11.51575.14s>
8. Kania A., Talik E., Kruczek M. X-Ray photoelectron spectroscopy, magnetic and dielectric studies of  $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ . *Ferroelectrics*. 2009. V.391. P.114-121. <http://doi.org/10.1080/00150190903001805>
9. Muthurani S., Balaji M., Gautam S., Chae K.H., Song J.-H., Padiyan D.P., Asokan K. Magnetic and Humidity-Sensing Properties of Nanostructured  $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  Synthesized via Autocombustion. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2011. V.11. P.5850-5855. <http://doi.org/10.1166/jnn.2011.4455>
10. Bush A.A., Sirotinkin V.P. Dielectric properties of  $\text{Sr}_3\text{CuNb}_2\text{O}_9$  perovskite ceramics. *Inorganic Materials*. 2008. V.44. №11. P.1233-1239. <http://doi.org/10.1134/S0020168508110174>

**Для цитирования:**

Лулицкая Ю.А., Филоненко Е.М., Ромазев П.Е. Магнитодиэлектрические свойства композиционных феррит-пьезоэлектрических материалов. *Журнал радиоэлектроники [электронный журнал]*. 2021. №10. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2021.10.8>