

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ  
КОМПОЗИТОВ СО СВЯЗНОСТЬЮ 3-(3-0)**

**Шут В.Н., Лалетин В.М., Сырцов С.Р., Трубловский В.Л., Медведева Ю.В.**  
*ГНУ «Институт технической акустики НАН Беларуси», г. Витебск, Беларусь,  
e-mail: [shut@vitebsk.by](mailto:shut@vitebsk.by)*

Мультиферроики – материалы, в которых сосуществуют магнитное и электрическое упорядочение, а взаимодействие электрической и магнитной подсистем проявляется в виде магнитоэлектрического (МЭ) эффекта – возникновении в образце электрического поля при приложении магнитного –  $E = \alpha H$  [1]. С точки зрения практического применения наиболее перспективными являются двухфазные магнитоэлектрические композиты различной связности, состоящие из двух механически связанных друг с другом фаз – магнитоэлектрической и пьезоэлектрической. Хотя МЭ эффект отсутствует в отдельных фазах, в результате взаимодействия пьезоэлектрической и магнитной подсистем через упругие деформационные поля, он наблюдается в композитах – возникает как результат произведения свойств (product property) отдельных фаз структуры. Важными факторами, определяющими характеристики МЭ композитов, являются качественный интерфейс (perfect interface) между магнитной и пьезоэлектрической фазами и тип их связности. Из 10 возможных типов соединения фаз в двухфазных композитах, наибольшее распространение получили объемные композиты со связностью 3-0 (по классификации Newnham [2]). При этом одна фаза композита (обычно пьезоэлектрическая) имеет связность во всех трех направлениях (обозначается индексом 3), а вторая фаза (магнитная) – изолированная и не имеет связности ни в одном направлении (обозначается индексом 0).

Теоретически доказано, что для достижения высоких МЭ характеристик необходимо повышенное содержание (свыше 50 %) магнитной фазы. Задача создания таких систем оказалась практически трудно реализуемой из-за высокой проводимости зерен магнитной фазы, способствующей возникновению в композите перколяционного эффекта. Наличие этого эффекта существенно затрудняет процесс поляризации композита и усиливает проблемы, связанные с токами утечки (leakage problem). Кроме того недостатком многих двухфазных композитов (особенно с металлическим магнитным наполнением) является их недостаточная механическая прочность. Многочисленные попытки решения указанных проблем за счет вариации состава композитов и параметров стандартной керамической технологии, а также использования альтернативных способов изготовления (горячее прессование, СВЧ и SPS спекание и другие) позволили сделать это лишь частично.

Одним из перспективных способов повышения диэлектрических и МЭ характеристик композитов является создание структур с модифицированной связностью (квазисвязностью) [3]. Эффективность данного подхода была продемонстрирована на примере трехфазных квази-0-3(0-3-3) полимерных композиционных систем (polymer lased composites). В них внедрение обеих активных компонент (пьезоэлектрической и магнитной) осуществлялось в полимерную матрицу (сополимеры P(VDF-TrFE)), через которую происходит взаимодействие фаз. Благодаря высокому качеству интерфейса, механические свойства структуры в целом при этом оказываются необыкновенно высокими.

В данной работе нами исследуются характеристики композита на основе ЦТС и феррита никеля с квазисвязностью 3-(3-0). В отличие от полимерных квазиструктур (в которых неактивный полимер используется просто в качестве связующего вещества) в нашем случае в качестве матрицы используется пьезоактивная PZT керамика, вносящая дополнительный вклад в МЭ отклик образца. А в качестве наполнителя PZT матрицы может выступать МЭ композит (0-3) PZT-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> с высоким (до 80%) содержанием феррита никеля. В результате суммарная концентрация магнитной фазы

в образце может превышать ее содержание в образцах с обычной связностью, что также должно способствовать увеличению МЭ характеристик.

Получение МЭ структур проводилось по керамической технологии. В качестве исходных материалов использовали цирконат - титаната свинца марки ЦТС 23 (пьезоэлектрическая фаза) и феррит никеля с добавками кобальта  $\text{NiFe}_{1.9}\text{Co}_{0.02}\text{O}_{4-\delta}$  (магнестрикционная фаза). Из этих компонент синтезировали промежуточный композиционный материал PZT 850 – 20 масс.% и феррит никеля кобальта – 80 масс.%. Спекание проводилось на воздухе при температуре 1180°C в течение двух часов в тиглях со свинецсодержащей засыпкой во избежание нарушения стехиометрии состава пьезокерамики. Далее промежуточный композит перетирали в ступе в течение 1,5 часов в жидкой среде до получения порошкообразного состояния. На следующем этапе промежуточный композит смешивали с порошком PZT 850, прессовали в таблетки и спекали по указанному выше режиму. В результате были получены образцы системы  $(1-x)\text{PZT} - x\text{NiFe}_{1.9}\text{Co}_{0.02}\text{O}_{4-\delta}$  с суммарным содержанием феррита 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 весовых долей. После спекания, образцы (диаметр 8.7 – 9 мм) подвергались плоскопараллельной шлифовке.

Результаты дифракционного анализа композитов различных составов и чистых исходных компонентов свидетельствуют о том, что используемая в настоящей работе технология позволяет получать двухфазные структуры: ферритмагнитная фаза  $\text{NiFe}_{1.9}\text{Co}_{0.02}\text{O}_{4-\delta}$  (со структурой шпинели) и сегнетоэлектрическая фаза PZT (с тетрагональной перовскитной структурой) отдельно сосуществует в композитах всех составов. Других промежуточных или межграницных фаз с помощью рентгеновского дифракционного анализа обнаружено не было. Результаты исследований влияния состава композита на удельное сопротивление представлены на рис.1. Для исследованных композитов величина удельного сопротивления попадает в интервал от  $5 \cdot 10^{12}$  Ом·м до  $1 \cdot 10^{14}$  Ом·м, что позволило провести эффективную поляризацию образцов.

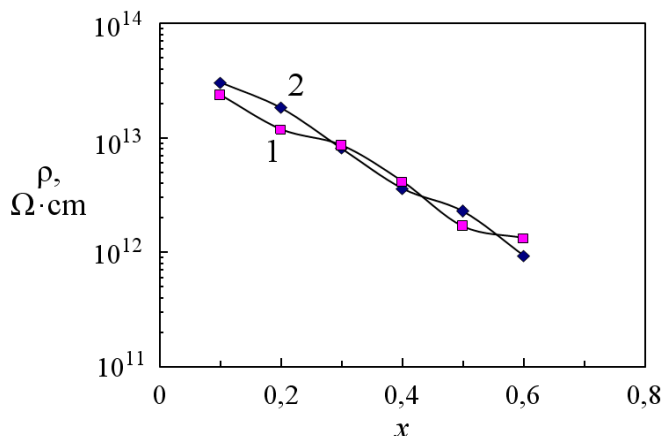


Рисунок 1 - Зависимости удельного сопротивления композиционных материалов от концентрации феррита никеля (1 - образцы с квазисвязностью 3-(3-0), 2 - образцы с «обычной» связностью 0-3)

На рисунке 2 представлены зависимости диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) и тангенса угла потерь ( $\text{tg}\delta$ ) композитов различной связности от содержания фазы феррита в них. Для обоих видов связности наблюдается монотонное уменьшение  $\epsilon$  с увеличением концентрации феррита и рост диэлектрических потерь. Следует отметить, что при всех концентрациях потери при комнатной температуре находятся на удовлетворительно низком уровне ( $\text{tg}\delta \leq 0.02$ ). Изменение поперечного магнитоэлектрического коэффициента в зависимости от концентрации феррита в композитах различной связности представлена на рис. 3.

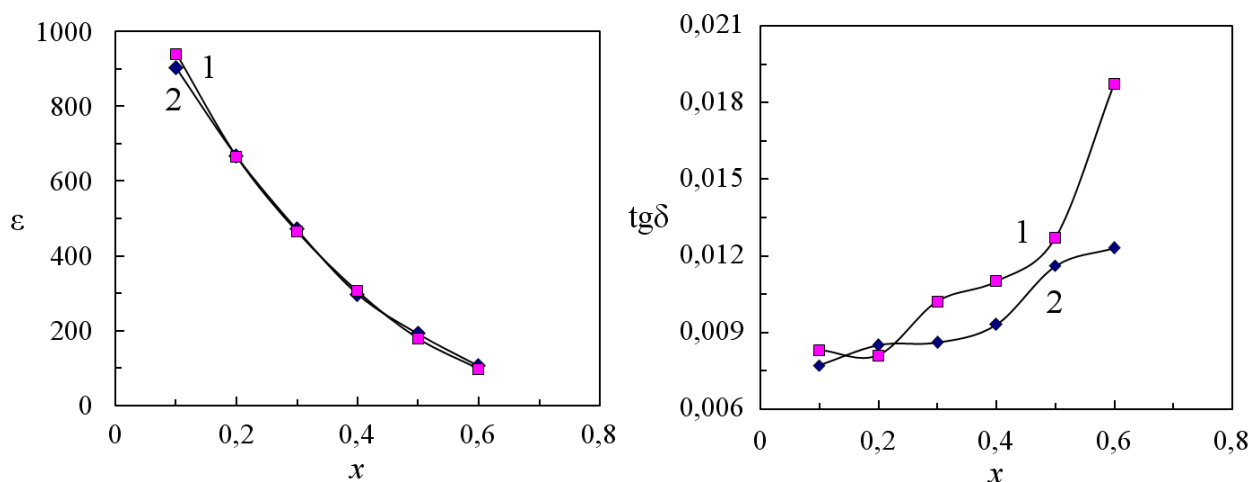


Рисунок 2- Зависимости  $\epsilon$  и  $\text{tg}\delta$  композитов различной связности от концентрации феррита никеля (1 - связанность 3-(3-0), 2 - 0-3)

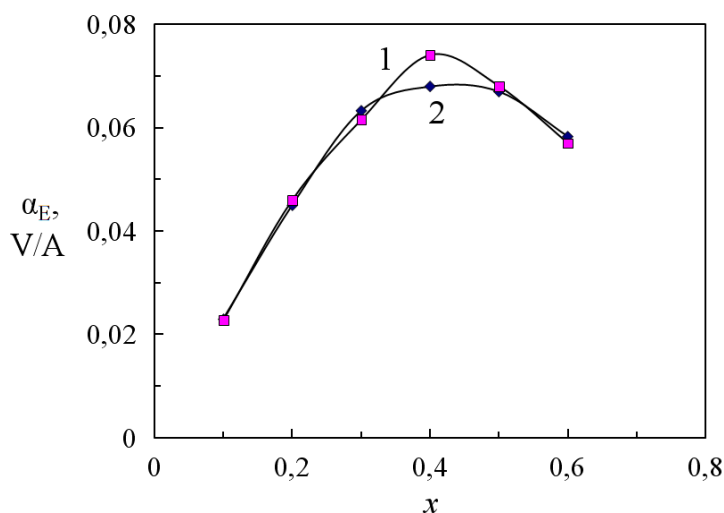


Рисунок 3 - Зависимости поперечного МЭ коэффициента от концентрации феррита для композитов различной связности (1 - связанность 3-(3-0), 2 - 0-3)

Видно, что максимальное значение МЭ коэффициента достигается при концентрациях феррита 40-50 вес.%. Причем для композитов со сложным типом связности  $\alpha_E$  на ~10% выше по сравнению с «классическими» образцами. Следует отметить, что разработанный метод изготовления объемных композиционных материалов с новым типом связности 3-(3-0) имеет дальнейшую перспективу развития за счет оптимизации состава и температурных режимов синтеза.

#### Список литературы:

- [1] J. Ma, J. Hu, Z. Li, C.-W. Nan. Adv. Mater. 23, 1062 (2011).
- [2] R.E. Newnham, D.P. Skinner, L.E. Cross. Mat. Res. Bull. 525 (1978).
- [3] Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions / C.-W. Nan [et al.] // J. Appl. Phys. – 2008. – Vol. 103, Is. 3. – P. 031101–031101-35.