

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ МУЛЬТИФЕРРОИКИ
СОСТАВОВ $(1-x)\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - x\text{BaTiO}_3$ И $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4 - x\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$
С ТЕМПЛАТНОЙ СТРУКТУРОЙ***

В.А. Журавлев¹, Р.В. Минин², В.И. Итин²

¹ *Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия*

² *Томский научный центр СО РАН, г. Томск, Россия*

Методом золь-гель-горения приготовлены магнитоэлектрические композиты, состоящие из ферритмагнитных фаз гексаферрита бария и кобальтового феррита, а порошки сегнетоэлектриков BaTiO_3 и $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ использованы в качестве темплатов. Исследованы фазовый состав, магнитные и магнитоэлектрические характеристики полученных материалов.

Ключевые слова: композиционные мультиферроики, магнитоэлектрический эффект, магнитокристаллическая анизотропия, диэлектрическая проницаемость.

Введение

В последние годы возрастающий интерес привлекает новый класс многофункциональных керамических материалов на основе оксидов металлов – мультиферроики. Это кристаллические твердые вещества, в которых одновременно сосуществуют несколько взаимодействующих подсистем: электрическая, магнитная, упругая. Наличие хотя бы первых двух взаимодействующих подсистем проявляется в виде магнитоэлектрического (МЭ) эффекта, который предоставляет возможность управлять магнитными свойствами с помощью приложения электрического поля и, наоборот, осуществлять модуляцию электрических свойств материалов магнитным полем [1–7].

Известны два вида мультиферроиков: гомогенные и гетерогенные, или композитные. Гомогенные мультиферроики, как правило, обладают низкими температурами электрического и магнитного упорядочений, что существенно затрудняет их практическое применение. У композитных мультиферроиков выбор компонентов определяет температуры упорядочения, в результате возникают широкие возможности для создания новых мультиферроидных магнитоэлектрических материалов на основе композиций из ферритмагнетиков, сегнетоэлектриков и т.д. Следует учесть, что магнитоэлектрический эффект может отсутствовать у отдельных составляющих композитного мультиферроика, а его возникновение в композите обусловлено их непосредственным взаимодействием при условии, что они прочно связаны. Так, в системе феррит – пьезокерамика, где МЭ-эффект отсутствует в исходных компонентах композита, его возникновение обусловлено взаимодействием ферритовых и электрических подсистем через упругую подсистему. В результате важным условием создания композитного мультиферроика является связность составляющих, обеспечивающая передачу механических напряжений и деформаций от одной составляющей композита к другой.

Одним из методов создания композиционных материалов, проявляющих МЭ-эффект, является спекание. В качестве компонентов композита выбирают, в частности, порошки феррита $\text{Ni}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$ и сегнетоэлектрика – титаната бария BaTiO_3 , так как эти два вещества слабо взаимодействуют друг с другом при термической обработке [8]. Титанат бария обладает довольно низким пьезоэффектом, поэтому для увеличения магнитоэлектрического эффекта часто используют цирконат-титанат свинца (ЦТС) [9, 10]. В [10] исследована магнитоэлектрическая чувствительность $\Delta E/\Delta H$ для пористой спеченной керамики состава 50 мас.% $\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_2\text{O}_4$ – 50 мас.% ЦТС. Установлено, что пористые композиты обладают меньшей магнитоэлектрической чувствительностью, чем плотные. Однако их продольная пьезочувствительность выше.

Композиционные материалы пьезоэлектрик ЦТС – феррит состава $x\text{PZT850} - (1-x)\text{NiFe}_{1.9}\text{Co}_{0.02}\text{O}_4$, где x изменялся от 0.9 до 0.3 с шагом 0.1, получены методом спекания в работе [11]. Температуры спекания составляли 1140, 1160, 1180, 1200 и 1220 °С, выдержка равнялась 2 ч. Показано, что по-

* Работа выполнена в рамках программы повышения конкурентоспособности ТГУ и в рамках государственного задания ТНЦ СО РАН (проект № 121031800149-2).

сле спекания образцы состоят из керамики ЦТС и феррита никеля, однако при увеличении температуры происходит их перекрестное легирование.

Для характеристики МЭ-эффекта определялись МЭ-коэффициент по напряжению: $\alpha_E = dV / h dH$, где h – толщина образца, dV – величина напряжения и dH – напряженность переменного магнитного поля, и МЭ-коэффициент по поляризации: $\alpha_p = (\epsilon - 1) \epsilon_0 \alpha_E$, где ϵ – диэлектрическая проницаемость, ϵ_0 – электрическая постоянная. Установлено, что максимальными МЭ-коэффициентами по напряжению обладают составы с содержанием феррита 40–50 мас.% после спекания при 1200 °С, а максимальными МЭ-коэффициентами по поляризации – составы с содержанием феррита 20 мас.% после спекания при 1180 °С.

Влияние температуры спекания и величины удельной поверхности порошковой смеси на характеристики магнитоэлектрического эффекта изучено в [12]. Состав композиционного материала соответствует 50 мас.% цирконата-титаната бария – 50 мас.% феррита никеля $\text{NiFe}_{1.9}\text{Co}_{0.02}\text{O}_4$. Допирование феррита кобальтом приводит к повышению удельного сопротивления и улучшению МЭ-характеристик за счет снижения проводимости феррита по сравнению с пьезоэлектриком. Установлено, что использование порошков с высокой удельной поверхностью приводит к двукратному повышению низкочастотных магнитоэлектрических характеристик. Для резонансного магнитоэлектрического эффекта МЭ-коэффициент также существенно повышается. Сделан вывод, что улучшение МЭ-параметров композиционного материала обусловлено повышением плотности, степени однородности распределения фаз и увеличением площади их контакта, а также возрастанием диэлектрических характеристик и снижением размагничивающего фактора.

Магнитоэлектрические композиты $x\text{NiFe}_2\text{O}_4 - (1-x) \text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$ получены в работе [13] методом двойного спекания. Изучена зависимость магнитоэлектрической чувствительности от величины приложенного магнитного поля и диэлектрической постоянной композита от частоты.

Композиционные материалы, обладающие магнитоэлектрическим эффектом, и способ их получения представлены в [14]. Сначала исходные реагенты Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , BaTiO_3 , Co_2O_3 и Fe_2O_3 дозируют в заданных отношениях, после чего производят помол и тщательное смешение. Затем в полученную смесь реагентов вводят связку (биндер) и снова тщательно смешивают. Из смеси методом прессования – формования под давлением 10–20 МПа получают лист толщиной (2 ± 0.2) мм. Этот лист размещают в специальном герметизированном контейнере и спекают при температуре 1000–1250 °С в течение 2–3 ч, получая в результате мультиферроик $x\text{CoFe}_2\text{O}_4 - (1-x)(\text{Ba}, \text{Bi}, \text{Na})\text{TiO}_3$, не содержащий свинца. По такому же способу синтезируют композиционный материал феррит висмута – титанат бария в [15].

В работе [16] для получения композиционного материала $0.5\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4 - 0.5\text{BaTiO}_3$ применена многоступенчатая технология. На первом этапе методом золь-гель-горения синтезировали нанопорошок никель-цинкового феррита, используя в качестве исходных реагентов нитрат никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, нитрат железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, нитрат цинка $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и лимонную кислоту. На втором этапе тем же методом синтезировали нанопорошок титаната бария BaTiO_3 , используя в качестве исходных реагентов нитрат бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, тетрабутил титанат $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ и лимонную кислоту. Далее на третьем этапе проводят смешивание нанопорошков никель-цинкового феррита и титаната бария с последующим спеканием при 700 °С в течение 3 ч.

Композиционный материал, состоящий из нанодисперсного кобальтового феррита CoFe_2O_4 , внедренного в матрицу из пьезоэлектрика $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$, исследован в [17]. Магнитострикционная наноразмерная фаза получена методом золь-гель-горения, в качестве исходных реагентов выбраны нитраты кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и лимонная кислота. Фаза $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ с добавкой LiSbO_3 получена твердофазным спеканием. После этого порошки феррита и пьезоэлектрика смешивают в различных соотношениях, прессуют в виде таблеток толщиной 2–4 мм и спекают при 950 °С в течение 12 ч. Установлено, что диэлектрическая постоянная полученного композита уменьшается с ростом содержания феррита при высоких частотах, в то время как тангенс потерь и магнитный момент увеличиваются. Максимальный магнитоэлектрический коэффициент по напряжению, равный $15.01 \text{ мВ} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Э}^{-1}$, наблюдается для состава с 40 моль.% феррита кобальта на частоте 1 кГц.

В работе [18] методом золь-гель-горения синтезировали композитные порошки $x\text{CoFe}_2\text{O}_4 - (1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53})\text{O}_3$, где $x = 10, 20$ и 30 мас.%. Предварительно сегнетоэлектрик получали с использованием реакции в твердой фазе. Порошок сегнетоэлектрика со средним размером частиц

0.71 мкм в дальнейшем используют в качестве темплата для феррита. В качестве реагентов для ферритовой фазы использовали водные растворы кобальта азотнокислого 6-водного $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и железа азотнокислого 9-водного $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Растворы нитратов с лимонной кислотой смешивали с порошком сегнетоэлектрика, а затем нагревали до 80 °С при постоянном перемешивании до образования высоковязкого геля, который воспламеняли при 300 °С. После его сгорания получали пушистый порошок. Для окончательного формирования феррита кобальта на темплатах из частиц порошка сегнетоэлектрика синтезированный порошок спекали при 500 °С в течение 8 ч. Полученный тонкий композитный порошок подвергался помолу. Затем методом изостатического прессования готовили образцы в виде дисков диаметром 30 мм. Образцы спекали при температурах 1100 °С, 2 ч или 1250 °С, 2 ч. Установлено, что в процессе золь-гель-горения с использованием частиц порошка сегнетоэлектрика в качестве темплата сформировались композиционные порошки, состоящие только из двух фаз: феррита и сегнетоэлектрика. Магнитные и диэлектрические свойства композита примерно соответствуют сумме свойств ферритной и сегнетоэлектрической фаз и определяются их содержанием в материале. Таким же способом в работе [19] получали композиционный материал $x\text{CoFe}_2\text{O}_4 - (1-x)[\text{Nb} - \text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3]$.

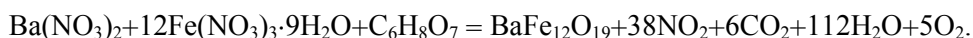
При создании композиционных материалов со свойствами мультиферроика существует ряд важных нерешенных проблем [7]. Основной из них является химическое взаимодействие разнородных фаз, приводящее к неконтролируемому перекрестному взаимному легированию при высокотемпературном спекании. Такое легирование создает в области интерфейса переходную зону, существенно снижающую величину магнитоэлектрического эффекта. Известно также, что для получения высоких значений магнитоэлектрического эффекта необходимо связать составляющие композита, создавая при этом когерентную границу раздела, причем отношение площади поверхности контакта к объему фаз должно быть максимальным.

Наличие трещин, примесных фаз, зон утечки и связанных друг с другом частиц проводящей фазы приводит к резкому снижению сопротивления магнитоэлектрической системы и, соответственно, к отсутствию электрического напряжения. Можно полагать, что проведение химических реакций в режиме горения в условиях, когда реагенты перемешаны на молекулярном уровне, позволит получить материалы с гомогенной структурой и заданным фазовым составом. Об этом, в частности, свидетельствуют исследования по горению реакционных гетерогенных нанопленок.

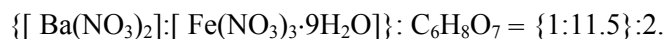
Цель настоящей работы – синтез композиционных материалов ферримагнетик – сегнетоэлектрик $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{BaTiO}_3$ и $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$, определение их фазового состава, структурных параметров и исследование магнитных и мультиферроидных свойств.

Приготовление образцов и методики исследования

Синтез композиционных материалов проводили по методу золь-гель-горения, использующему темплату с последующим спеканием. На первом этапе для получения гексаферрита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (Ba-M) готовили водный раствор в соответствии с формулой



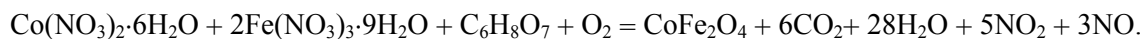
В качестве реагентов использовали водные растворы бария азотнокислого $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, железа азотнокислого 9-водного $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ с концентрацией 1 М, которые смешивали в соответствии с соотношением



Нитраты и лимонную кислоту растворяли в воде по отдельности, затем проводили смешение водных растворов. В полученный раствор вводили 10, 20 и 30 мас.% готового порошка титаната бария BaTiO_3 (ч, ТУ 6-09-3964-84). К полученной смеси по каплям добавляли концентрированный раствор гидроксида аммония NH_4OH при постоянном перемешивании до тех пор, пока не установится pH раствора, равный 7. pH среды измеряли с помощью портативного цифрового pH-метра Checker HI98103 фирмы «HANNA Instruments». Полученный золь выпаривали при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке ES-6120 фирмы «ЭКРОС» при температуре от 80 до 90 °С в течение 3–5 ч. По мере выпаривания он превращался в вязкий гель коричневого цвета, который вспенивался. Дальнейший нагрев пены геля до температуры 150–160 °С вызывал воспламенение и горение, которое протекало в течение нескольких минут. После горения образовывался рыхлый порошок, который растирался в агатовой ступке, превращаясь в тонкий порошок. Полученный

продукт прокаливается в муфельной печи при температуре 450 °С в течение 24 ч для удаления органических примесей, и таким образом получался исходный композит. Далее полученные порошки прессовали при давлении 200 кг/см² в пластинки диаметром 20 мм и толщиной ≈ 1.5 мм и отжигали при температуре 850 °С в течение 6 ч для формирования структуры гексаферрита Ва-М.

Для синтеза порошков феррошпинели кобальта использовали химическую реакцию



В качестве реагентов использовали водные растворы нитратов кобальта азотнокислого $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а., ТУ 6-09-02-504-91), железа азотнокислого 9-водного $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ч, ТУ 6-09-02-553-96) и лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (ГОСТ 3652-69) с концентрацией 1 М, которые смешивали в соответствии с соотношением

$$\{[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] : [\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]\} : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 = \{1:2\} : 2.$$

Порошок сегнетоэлектрика $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ (CAS: 12626-81-2) вводили в качестве темплата в раствор нитратов кобальта, железа, лимонной кислоты и гидроксида аммония в количестве 10, 20 и 30 мас.%. После термической обработки в режиме золь-гель-горения порошки прессовали при давлении 200 кг/см² в пластинки диаметром 20 мм и толщиной ≈ 1.5 мм и отжигали конечный продукт при температуре 800 °С в течение 2 ч. Так были синтезированы композиты феррит кобальта – сегнетоэлектрик ЦТС составов $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4 - x\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$, где $x = 10, 20$ и 30 мас. %.

Рентгенографические исследования проводили в Томском региональном центре коллективного пользования ТГУ (Центр (№ 13.ЦКП.21.0012) поддержан грантом Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-15-2021-693) на поликристалльном дифрактометре SHIMADZU XRD-6000 с реализацией геометрии съемки рентгенограмм в геометрии Брегга – Брентано с фокусирующим пирографитовым кристаллом-монокроматором на вторичном пучке гамма-квантов. Для качественного анализа фазового состава использовали компьютерную базу данных рентгеновской порошковой дифрактометрии PDF4+ Международного центра дифракционных данных (ICDD, Denver, USA). Количественный анализ фазового состава и уточнение структурных параметров обнаруженных фаз проводили при помощи программы полнопрофильного анализа Powder Cell 2.4. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывались по уравнению Шерера. Анализ элементного состава проводили на последовательном волнодисперсионном спектрометре Shimadzu XRF 1800.

Магнитные измерения состояли из исследования кривых намагничивания в импульсных магнитных полях до 30 кЭ, полученных на описанной в работе [20] установке. Определялась величина удельной намагниченности насыщения и значение эффективного поля магнитокристаллической анизотропии.

Измерения зависимостей величины комплексной диэлектрической проницаемости (ДП) $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$ от управляющего магнитного поля проводили конденсаторным методом, основанным на помещении исследуемого образца диэлектрика между обкладками плоского конденсатора [21]. Расчет действительной (ε') и мнимой (ε'') частей ДП осуществлялся на основе эквивалентной схемы замещения, которая в простейшем случае однородного диэлектрика с потерями имеет вид параллельно соединенных емкости C и резистора R . Эквивалентные параметры измерительного конденсатора определялись с помощью измерителя LCR фирмы Agilent E4980A. Действительная часть ДП определялась по формуле

$$\varepsilon' = C / C_0. \quad (1)$$

Здесь C_0 – так называемая геометрическая емкость или емкость измерительной ячейки без образца. В простейшем случае плоского конденсатора без учета паразитных параметров и краевых эффектов она может быть записана как

$$C_0[\text{пФ}] = S[\text{см}^2] / (11.29 \times t[\text{см}]). \quad (2)$$

Здесь S – площадь обкладок, t – расстояние между ними. Величина C_0 может быть определена либо из независимого эксперимента, либо рассчитана для плоского конденсатора по формуле (2), либо по приведенным в [21] формулам с учетом краевых эффектов.

Тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta_\varepsilon$) или мнимая часть ДП рассчитываются из измеренных параметров эквивалентной схемы по формуле

$$\text{tg } \delta_\varepsilon = \varepsilon'' / \varepsilon' = 1 / \omega RC. \quad (3)$$

Измерение диэлектрической проницаемости проводилось на образцах в форме прямоугольных пластинок размерами 20×20 мм и толщиной 1 мм. Боковые поверхности пластинок металлизировались проводящим гелем «Контактол». Магнитное поле величиной 1 кЭ создавалось постоянным магнитом и ориентировалось в плоскости измерительного образца.

Результаты рентгеновского анализа композитов

Методом рентгенофазового анализа установлено, что непосредственно после золь-гель-горения получается многофазный продукт, состоящий из набора окислов целевых фаз гексаферрита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и сегнетоэлектрика BaTiO_3 , а также промежуточных фаз ортоферрита бария со структурой шпинели BaFeO_3 и гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Рентгенограммы синтезированных продуктов с разным содержанием темплата BaTiO_3 и разметкой рефлексов от присутствующих фаз представлены на рис. 1.

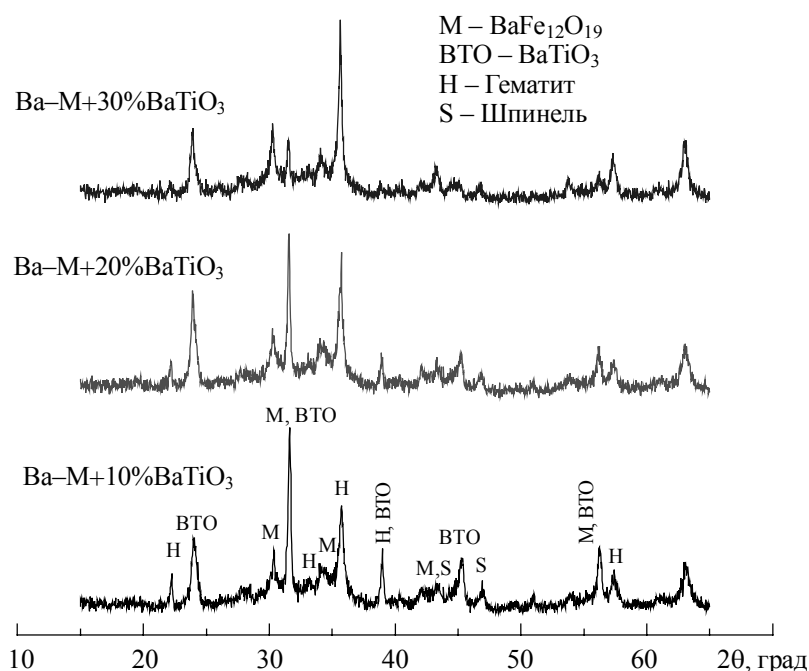


Рис. 1. Рентгенограммы продуктов синтеза композиционных нанопорошков $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}\text{--BaTiO}_3$, полученных методом золь-гель-горения

Результаты рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа сведены в табл. 1.

Таблица 1

Фазовый состав и структурные параметры продуктов синтеза композита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}\text{--BaTiO}_3$ после золь-гель-горения

Состав композита, мас. %	Фазовый состав	Содержание фаз, мас. %	Параметры кристаллической решетки, Å		Средний размер кристаллитов (ОКР), нм	$(\Delta d/d) \cdot 10^3$
			<i>a</i>	<i>c</i>		
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} + 10\% \text{BaTiO}_3$	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	50.3	5.8750	23.5130	15	2.8
	BaTiO_3	24.5	3.9855		130	2.7
	BaFeO_3	5.6	10.0291		19	1.8
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	19.6	5.0066	13.7975	35	4.6
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} + 20\% \text{BaTiO}_3$	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	57.7	5.8807	23.5130	14	2.5
	BaTiO_3	14.9	3.9929		200	0.3
	BaFeO_3	5.6	10.0613		15	2.4
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	21.8	5.0179	13.8400	32	4.7
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} + 30\% \text{BaTiO}_3$	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	61.2	5.8897	23.5730	34	2.4
	BaTiO_3	5.3	4.0024		50	1.4
	BaFeO_3	8.0	10.0998		22	8.3
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	25.5	5.0266	13.8400	20	2.3

Изучение результатов, представленных в табл. 1, позволяет сделать следующие заключения. Содержание гексаферрита Ва-М возрастает с увеличением концентрации фазы темплата BaTiO_3 . Содержание промежуточных продуктов BaFeO_3 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, необходимых для образования гексаферрита Ва-М, также возрастает с увеличением концентрации фазы темплата.

Содержание титаната бария, определенное методом рентгенофазового анализа, «уменьшается» с возрастанием концентрации этой фазы в исходном водном растворе и не соответствует исходным составам композиций. Можно полагать, что после введения нерастворимого в воде темплата в исходные водные растворы нитратов и лимонной кислоты при последующих операциях (термической обработке и горении) реакция образования гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ развивается в основном на частицах темплата BaTiO_3 . В результате содержание конечных и промежуточных продуктов определяется концентрацией частиц темплата в растворе и соответственно возрастает с ее увеличением. Изменение содержания темплата BaTiO_3 по сравнению с таковым в исходном растворе является кажущимся, так как по мере нарастания слоя гексаферрита бария на частицах темплата рентгенофазовый анализ перестает фиксировать фазу титаната бария.

Об этом факте также свидетельствуют данные о фазовом составе композита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}\text{--BaTiO}_3$ после золь-гель-горения, прессования и термической обработки при температуре 850°C в течение 6 ч, представленные на рис. 2 и в табл. 2.

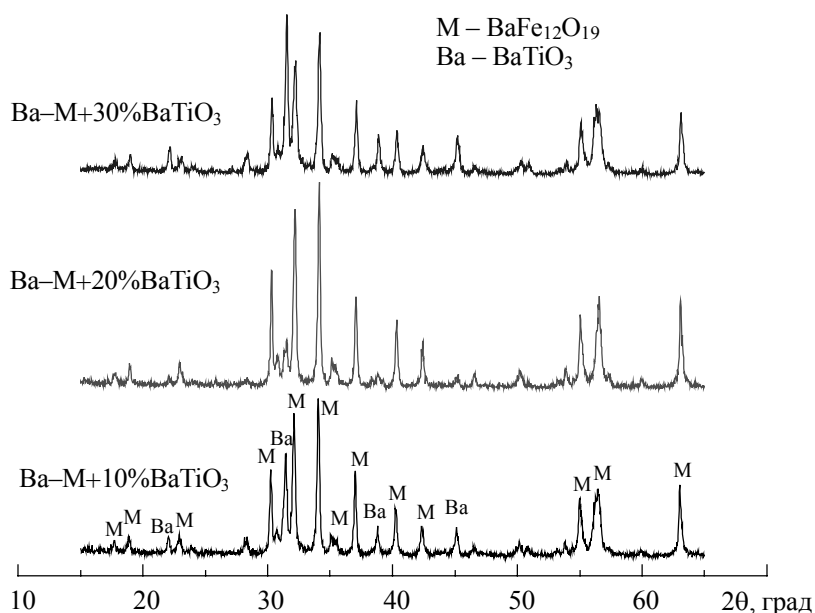


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов синтеза композиционных нанопорошков $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}\text{--BaTiO}_3$, полученных по режиму: золь-гель-горение, прессование + отжиг 850°C , 6 ч

Таблица 2

Фазовый состав и структурные параметры продуктов синтеза композита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}\text{--BaTiO}_3$, полученных методом золь-гель-горения с последующим прессованием и отжигом при 850°C , 6 ч

Состав композита	Фазовый состав продукта синтеза	Содержание фаз, мас. %	Параметры кристаллической решетки, Å		Средний размер кристаллитов (ОКР), нм	$(\Delta d/d) \cdot 10^3$
			a	c		
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ + 10% BaTiO_3	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	87.7	5.9009	23.3130	38	1.1
	BaTiO_3	10.6	4.0225		14	1.6
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	1.7	5.0296		20	8.2
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ + 20% BaTiO_3	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	95.6	5.9001	23.3130	46	0.2
	BaTiO_3	3.8	4.0149		14	1.4
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.6	-		-	-
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ + 30% BaTiO_3	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	89.4	5.9004	23.3130	32	1.7
	BaTiO_3	9.7	4.0224		50	2.3
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.9	-		-	-

Согласно рис. 2, фазовый состав продукта после отжига существенно улучшается и рентгенограммы содержат в основном рефлексы от фаз гексаферрита Ва-М и сегнетоэлектрика ВаTiO₃.

Можно видеть, что концентрация темплата в композите значительно ниже исходной, что невозможно. Это дополнительно указывает на тот факт, что титанат бария обрастает ферритом бария, а методом рентгеноструктурного анализа нельзя установить точные соотношения между составляющими композита, особенно на поздних стадиях образования последнего. В связи с этим предполагается, что составы синтезированных композитов соответствуют заданным исходным шихтовым составам.

Данные по фазовому составу и структурным параметрам композитов на основе кобальтового феррита и керамики $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ (PZT) после термической обработки в режиме золь-гель-горения и прокаливания конечного продукта при температуре 800 °С в течение 2 ч приведены в табл. 3. Как и в случае предыдущих составов композитов, рентгенофазовый анализ в основном обнаруживает феррошпинель кобальта, слой которой в процессе синтеза нарастает на частицах темплата. Очень малое по данным рентгенофазового анализа содержание сегнетоэлектрика свидетельствует о том, что частицы темплата практически полностью закрыты от рентгеновских лучей и, таким образом, будем считать, что конечным продуктом синтеза является композит феррит – сегнетоэлектрик с исходным содержанием сегнетоэлектрической фазы.

Таблица 3

Фазовый состав и структурные параметры композита $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{--Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$

Состав композита	Содержание фаз, об.%			Параметр решетки CoFe_2O_4 , Å	Средний размер частиц CoFe_2O_4 (ОКР), нм	$(\Delta d/d) \cdot 10^3$
	CoFe_2O_4	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	PZT			
$\text{CoFe}_2\text{O}_4 + 10\% \text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$	98	-	2	8.3793	135	2.2
$\text{CoFe}_2\text{O}_4 + 20\% \text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$	96	-	4	8.3831	70	1.5
$\text{CoFe}_2\text{O}_4 + 30\% \text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$	95	1	4	8.3829	30	0.9

При увеличении в композите содержания сегнетоэлектрика уменьшаются средний размер областей когерентного рассеяния и величина внутренних упругих микронапряжений.

Магнитные и магнитоэлектрические свойства синтезированных материалов

Измеренные в импульсных магнитных полях кривые намагничивания композитных материалов $(1-x)\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - x\text{BaTiO}_3$ ($x = 10, 20, 30$ мас.%), полученных после золь-гель-горения и отжига при температуре 850 °С в течение 6 ч, приведены на рис. 4. Величины удельных намагниченностей ($\text{Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$) полученных образцов в намагничивающем поле 20 кЭ составляют: $\sigma_{20\text{кЭ}} = 68.1$ ($x = 10$ мас.%), $\sigma_{20\text{кЭ}} = 64.6$ ($x = 20$ мас.%) и $\sigma_{20\text{кЭ}} = 54.7$ ($x = 30$ мас.%). С уменьшением содержания ферритмагнитной фазы намагниченность образцов уменьшается.

Полевые зависимости $d^2\sigma(H)/dH^2$ для композитов $(1-x)\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - x\text{BaTiO}_3$ приведены на рис. 5. Величины полей эффективной магнитокристаллической анизотропии этих материалов были оценены по положению минимума второй производной ($d^2\sigma(H)/dH^2$) кривой намагничивания [20].

Как и следовало ожидать, величина эффективного поля магнитокристаллической анизотропии у композитов с разным содержанием магнитной и сегнетоэлектрической фазы практически одинакова и составляет $H_a \approx 9.2$ кЭ. Это значение существенно меньше величины поля анизотропии $H_a = 17$ кЭ массивных образцов гексаферрита Ва-М [22]. Подобное уменьшение величины H_a наблюдалось при диспергировании частиц гексаферрита Ва-М в высокоэнергетической мельнице до размеров $\approx 20\text{--}30$ нм в работе [23] и при механохимическом синтезе наноразмерных частиц Ва-М в работе [24]. Оно обусловлено тем, что константа магнитокристаллической анизотропии дефектного поверхностного слоя наночастиц гексаферрита Ва-М имеет знак, противоположный константе анизотропии невозмущенного объема наночастицы. Вклад в суммарную анизотропию от дефектного поверхностного слоя возрастает с уменьшением размеров частиц, и это приводит к уменьшению величины поля анизотропии наночастицы.

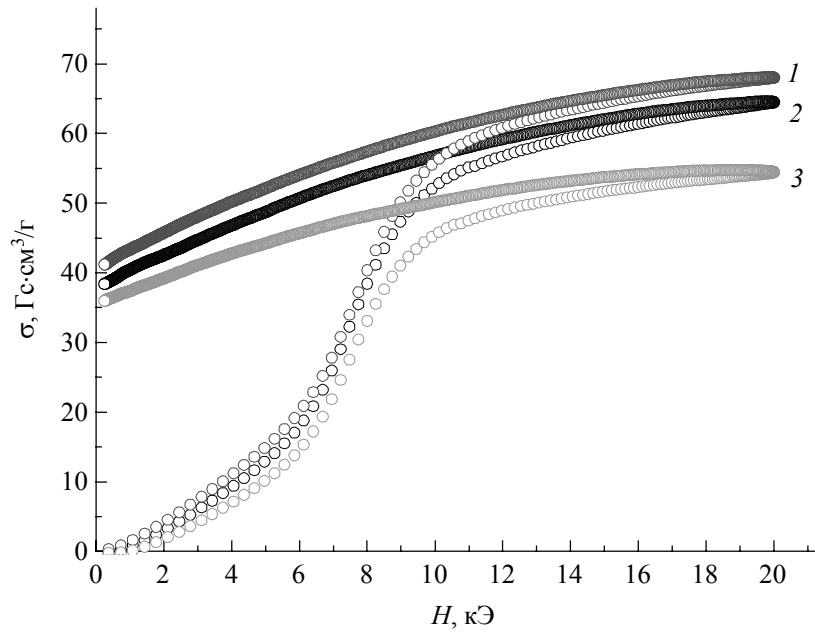


Рис. 4. Кривые намагничивания композитов $(1-x)\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - x\text{BaTiO}_3$:
кр. 1 – $x = 10\%$, кр. 2 – $x = 20\%$, кр. 3 – $x = 30\%$

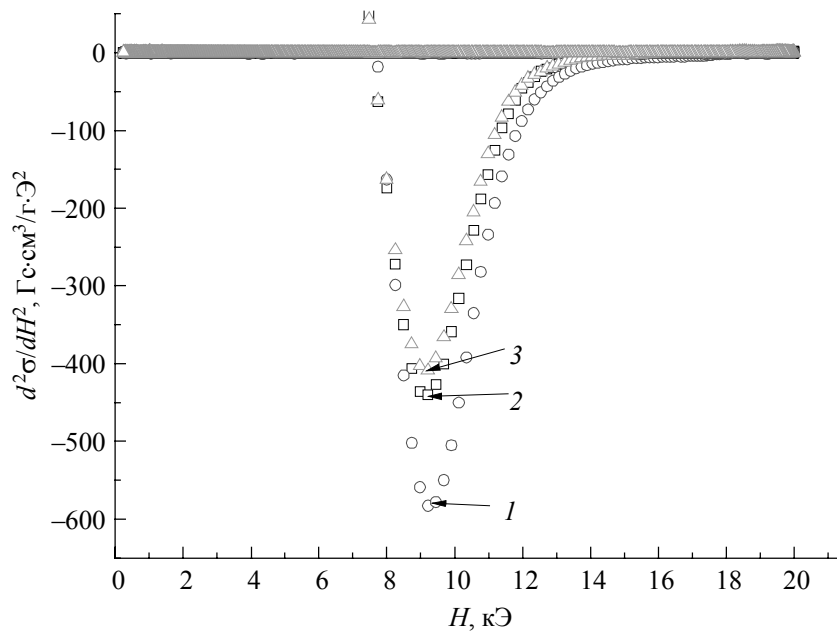


Рис. 5. Вторые производные от кривых намагничивания композитов $(1-x)\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - x\text{BaTiO}_3$: кр. 1 – $x = 10\%$, кр. 2 – $x = 20\%$, кр. 3 – $x = 30\%$

Результаты исследования магнитоэлектрического эффекта у образцов композита 70% $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ – 30% BaTiO_3 представлены на рис. 6 и 7. Переменное зондирующее электрическое поле в измерительном конденсаторе направлено перпендикулярно обкладкам конденсатора и магнитному полю. Величина магнитоэлектрического эффекта в относительных единицах оценивалась по формуле

$$\Delta\varepsilon/\varepsilon = 100[\varepsilon(H) - \varepsilon(0)]/\varepsilon(0).$$

Здесь $\varepsilon(0)$ – величина действительной или мнимой частей ДП без намагничивающего поля, $\varepsilon(H)$ – величина действительной или мнимой частей ДП в поле 1 кЭ.

Согласно рис. 6, приложение магнитного поля приводит к слабому уменьшению менее чем на 0.1% действительной части ДП и более сильному уменьшению мнимой части ДП.

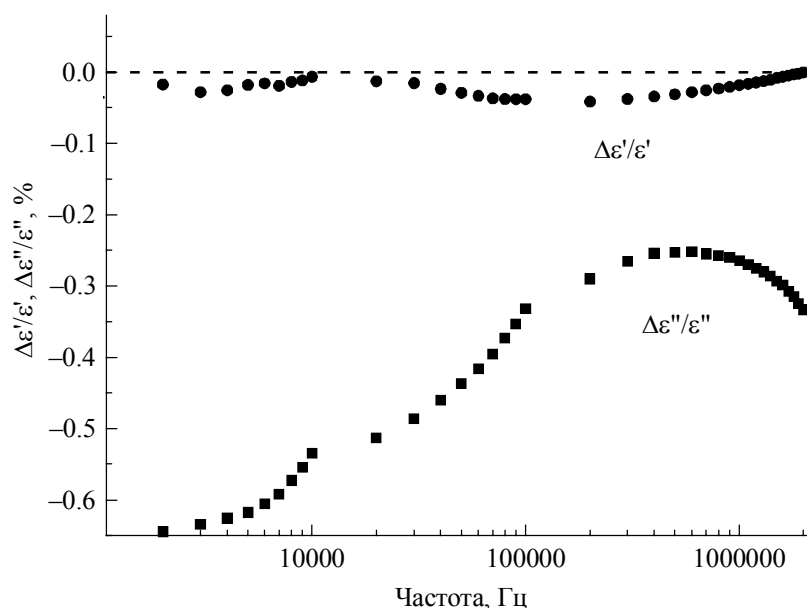


Рис. 6. Магнитоэлектрический эффект на образце композита 70% $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ – 30% BaTiO_3

Поскольку величина магнитоэлектрического взаимодействия зависит от механического контакта между магнитной и сегнетоэлектрической фазой, было проведено дополнительное горячее прессование полученных образцов композитов при температуре 1000 °С в течение 2 ч. Результаты измерений МЭ эффекта представлены на рис. 7. Видно, что дополнительная обработка приводит к заметному увеличению МЭ эффекта.

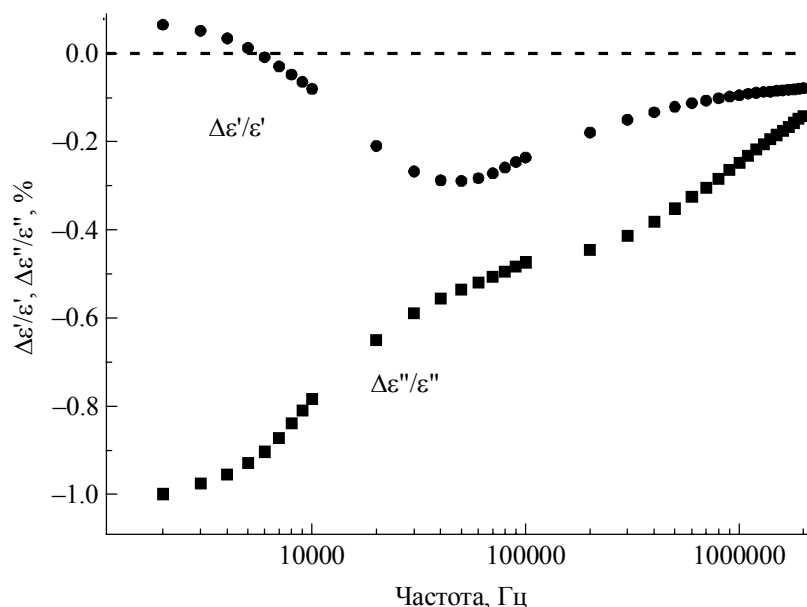


Рис. 7. Магнитоэлектрический эффект на образце композита 70% $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ – 30% BaTiO_3 после отжига 850 °С, 2 ч и горячего прессования при 1000 °С, 2 ч

Таким образом, у содержащих гексаферрит Ва-М и титанат бария композитов приложение магнитного поля приводит к уменьшению величины комплексной диэлектрической проницаемости, причем более сильное влияние оно оказывает на мнимую часть диэлектрической проницаемости на низких частотах.

Результаты исследования магнитоэлектрического эффекта на образцах синтезированных композитов $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4 - x\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ приведены на рис. 8 и 9.

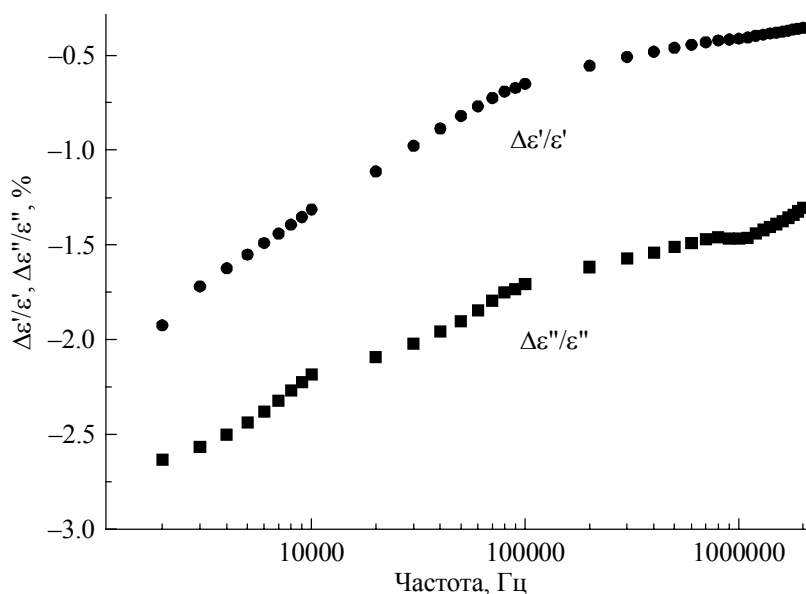


Рис. 8. Магнитоэлектрический эффект на образце композита 90% CoFe_2O_4 –10% PZT

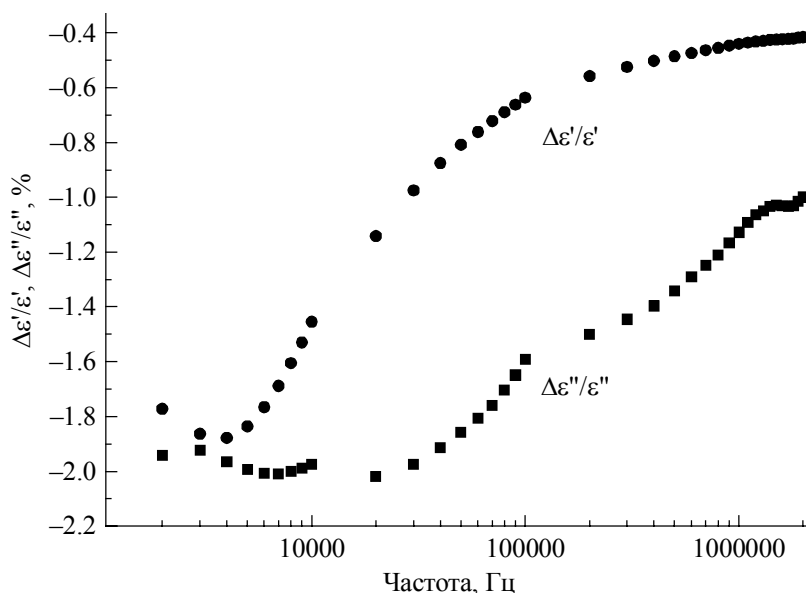


Рис. 9. Магнитоэлектрический эффект на образце композита 80% CoFe_2O_4 –20% PZT

Видно, что помещение образцов в постоянное магнитное поле величиной 1 кЭ приводит к уменьшению действительной и мнимой частей ДП. Причем, как и ранее в композитах $(1-x)\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - x\text{BaTiO}_3$, наблюдается более сильное влияние на мнимую часть ДП, ответственную за потери энергии.

Заключение

Таким образом, проведенный синтез и исследование свойств двух композитных материалов на основе разных видов ферритовой и сегнетоэлектрической фазы показали:

- Использование в качестве темплатов сегнетоэлектрических материалов при золь-гель-синтезе ферримагнетиков $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и CoFe_2O_4 с последующей термообработкой приводит к образованию композитных материалов типа ядро (сегнетоэлектрик) – оболочка (ферримагнетик). На образование именно таких структур неявным образом указывают результаты рентгенофазового анализа.

- Более сильное влияние магнитного поля на величину диэлектрической проницаемости наблюдается в композитах $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4 - x\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суздалев И.П. // Успехи химии. – 2009. – Т. 78. – № 3. – С. 266–301.
2. Martin L.W., Ramesh R. // Acta Mater. – 2012. – V. 60. – P. 2449–2470.
3. Khomskii D.I. // JMMM. – 2006. – V. 306. – P. 1–8.
4. Wang K.F., Liu J.M., Ren Z.F. // Adv. Phys. – 2009. – V. 58. – Iss. 4. – P. 321–448.
5. Пятаков А.П., Звездин А.К. // УФН. – 2012. – Т. 182. – Вып. 6. – С. 593–620.
6. Zheng H., Wang J., Lofland S.E., et al. // Science. – 2004. – V. 303. – P. 661–663.
7. Акбашев А.Р., Кауль А.Р. // Успехи химии. – 2011. – Т. 80. – № 12. – С. 1211–1230.
8. Van den Boomgaard J., Born R.A. // J. Mater. Sci. – 1978. – V. 13. – Iss. 7. – P. 1538–1548.
9. Bunget I., Raetchi V. // Rev. Roum. Phys. – 1982. – V. 27. – Iss. 4. – P. 401–406.
10. Лупейко Т.Г., Лопатина И.Б., Лупейко С.С., Гетман И.П. // Неорган. материалы. – 1991. – Т. 27. – № 11. – С. 2394–2396.
11. Лалетин В.М. // Перспективные материалы. – 2013. – № 11. – С. 48–52.
12. Лалетин В.М., Паньков В.В. // Неорган. материалы. – 2012. – Т. 48. – № 1. – С. 95–101.
13. Partil D.R., Chougule B.K. // J. Alloys Compd. – 2009. – V. 470. – Iss. 1–2. – P. 531–535.
14. CN 101265084. $(1-x)(\text{Ba}, \text{Bi}, \text{Na})\text{TiO}_3-x\text{CoFe}_2\text{O}_4$ composite multi-iron ceramic and preparation method thereof / Linghua Pang, Shantao Zhang. Lei Wang et al. 2008. – 09. – 17.
15. CN 102424572 Preparation method for high resistivity bismuth ferric-barium titanate solid solution magnetoelectricity ceramic material. Yongxing Wei, Xiaoli Wang, Xiaotao Wang et al. 2012. – 04 – 25.
16. Ahmed M.A., Okasha N., Imam N.G. // J. Alloys Compd. – 2013. – V. 557. – P. 130–141.
17. Yun Zhou, Jincang Zang, Li Li, et al. // J. Alloys Compd. – 2009. – V. 484. – P. 535–539.
18. Jordan A.R., Airimioaiei M., Palamaru M.N., et al. // J. Eur. Cer. Soc. – 2009. – V. 29. – P. 2807–2813.
19. Ciomaga C.E., Galassi C., Prihor F., et al. // J. Alloys Compd. – 2009. – V. 485. – P. 372–378.
20. Креслин В.Ю., Найден Е.П. // Приборы и техника эксперимента. – 2002. – № 1. – С. 63–68.
21. Брандт А.А. Исследование диэлектриков на сверхвысоких частотах. – М.: Физматгиз, 1963. – 404 с.
22. Смит Я., Вейн Х. Ферриты. – М.: ИЛ, 1962. – 504 с.
23. Журавлев В.А., Найден Е.П., Минин Р.В., Итин В.И. // Изв. вузов. Физика. – 2014. – Т. 57. – № 9/2. – С. 31–38.
24. Zhuravlev V., Nevmyvaka A., Itin V., Velikanov D. // Key Eng. Mater. – 2018. – V. 781. – P. 119–124.

Поступила в редакцию 23.09.2022,
принята в печать 27.10.2022.

Журавлев Виктор Алексеевич, к.ф.-м.н., доцент НИ ТГУ, e-mail: ptica@mail.tsu.ru;

Минин Роман Владимирович, к.т.н., ст. науч. сотр. ТНЦ СО РАН, e-mail: waserman@yandex.ru;

Итин Воля Исаевич, к.ф.-м.н., ведуш. науч. сотр. ТНЦ СО РАН, e-mail: galitina@mail.ru.