

УДК 538.63

## Влияние удельной поверхности порошков на свойства композиционной керамики ЦТБС – феррит никеля

**В.М. Лалетин\*, В.В. Паньков\*\***

*\* Институт технической акустики НАН Беларуси,*

*\*\* Белорусский государственный университет*

Сочетание индивидуальных свойств пьезоэлектрических и магнитных материалов позволяет создавать композиционные структуры с особыми магнитоэлектрическими (МЭ) свойствами, в которых МЭ эффект является результатом взаимодействия двух фаз [1]. По структурному признаку композиционные материалы подразделяются на три группы:

– слоистые структуры феррит-пьезоэлектрик, металл-пьезоэлектрик;

---

*Адрес для корреспонденции:* 210023, г. Витебск, пр-т Людникова, 13, ГНУ «Институт технической акустики НАН Беларуси», e-mail: [laletin57@rambler.ru](mailto:laletin57@rambler.ru) – Лалетин В.М.

– материалы, полученные направленной кристаллизацией из эвтектического расплава;

– объемные материалы феррит-пьезоэлектрик.

Каждая из этих групп имеет свои преимущества и недостатки. Объемные композиционные материалы, полученные спеканием смесей порошков феррита и пьезоэлектрика, хотя и имеют меньшие значения МЭ параметров, но они просты в изготовлении и обладают хорошими механическими свойствами. Эти особенности делают их наиболее перспективными в практическом применении. МЭ эффект в объемных композитах зависит от целого ряда факторов: состава исходных порошков, размера его частиц, соотношения составляющих фаз, влияния добавок, температуры спекания [2–3]. Однако влиянию удельной поверхности порошка на МЭ эффект должного внимания не уделялось. Данная работа посвящена этому вопросу.

**Материал и методы.** В качестве объекта исследования был выбран объемный композиционный материал, состоящий из 50 масс.% промышленного порошка ЦТБС-3 и 50 масс.% модифицированного феррита никеля  $\text{NiFe}_{1,9}\text{Co}_{0,02}\text{O}_4$ . Смеси порошков размалывали в жидкой среде (изопропанол) в высокоэнергетичной планетарной мельнице РМ-400МА фирмы «Retsch» до удельной поверхности (S), равной 0,8; 2,0; 3,1; 6,5 и 7,6 м<sup>2</sup>/г. Для измерения удельной поверхности использовалась методика, основанная на измерении количества адсорбированного азота на поверхности пробы. Образцы формовали при статическом давлении 200 МПа и спекали в тиглях со свинецсодержащей засыпкой в течение двух часов в интервале температур 1130–1210°C. Скорость охлаждения не превышала 30 градусов в час. Поляризацию материалов осуществляли при температуре 90–100°C в течение четырех часов в электрическом поле 4 кВ/мм, возрастающем при охлаждении до 5 кВ/мм.

Для исследования МЭ взаимодействия использовали два метода. В первом случае МЭ эффект исследовали путем измерения напряжения, возникающего на образце при наложении на него переменного амплитудой 79,6 А/м, частотой 1 кГц и медленно меняющегося от 0 до 183000 А/м магнитных полей [4]. МЭ коэффициент по напряжению (U) определяли исходя из толщины образца (h), величины напряжения (dV) и напряженности переменного магнитного поля (dH):

$$U = dV/(h \cdot dH).$$

С учетом диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) был рассчитан МЭ коэффициент по поляризации:

$$G = \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot U,$$

где  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная, равная  $8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м. Эти параметры характеризуют линейный МЭ эффект.

Во втором случае исследовали нелинейный МЭ эффект. Это осуществлялось путем измерения напряжения, возникающего на образце, при наложении на него переменного магнитного поля частотой 50 Гц, амплитуду которого меняли от 0 до 290000 А/м [5]. Полученные данные позволили определить максимальные значения напряженности электрического поля (E) и наведенной поляризации (P), возникающие в материале. Все исследования были проведены при двух различных ориентациях образца. В одном случае вектор электрической поляризации был перпендикулярен магнитным полям (поперечный эффект,  $U_{\text{попер}}$ ,  $G_{\text{попер}}$ ,  $E_{\text{попер}}$ ,  $P_{\text{попер}}$ ), в другом – параллелен (продольный эффект,  $U_{\text{прод}}$ ,  $G_{\text{прод}}$ ,  $E_{\text{прод}}$ ,  $P_{\text{прод}}$ ).

**Результаты и их обсуждение.** Результаты исследований линейного МЭ эффекта представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Влияние температуры спекания, удельной поверхности порошков на параметры линейного МЭ эффекта**

S, м <sup>2</sup> /г		0,8	2,0	3,1	6,5	7,6
T = 1130°С	U <sub>попер</sub> , мВ/А	56,3	60,6	64,3	66,5	68,4
	G <sub>попер</sub> · 10 <sup>12</sup> Кл/(м·А)	44,8	74,1	80,2	88,8	91,9
	U <sub>прод</sub> , мВ/А	66,1	65,1	64,5	64,8	65
	G <sub>прод</sub> · 10 <sup>12</sup> Кл/(м·А)	52,4	79,5	80,5	86,5	87,2
	k	1,18	1,07	1,00	0,97	0,95
T = 1170°С	U <sub>попер</sub> , мВ/А	68	72,8	74,9	92,5	94,6
	G <sub>попер</sub> · 10 <sup>12</sup> Кл/(м·А)	76,2	102,2	111,6	112,9	111,2
	U <sub>прод</sub> , мВ/А	77	74,9	77,8	87,9	88,5
	G <sub>прод</sub> · 10 <sup>12</sup> Кл/(м·А)	82,3	105,2	109,2	107,2	103,9
	k	1,13	1,03	0,98	0,95	0,94
T = 1210°С	U <sub>попер</sub> , мВ/А	78,6	90,6	99,1	107,9	104,1
	G <sub>попер</sub> · 10 <sup>12</sup> Кл/(м·А)	88,8	114,6	119,9	113,2	106,5
	U <sub>прод</sub> , мВ/А	89,8	96	98	105,1	100,4
	G <sub>прод</sub> · 10 <sup>12</sup> Кл/(м·А)	101,9	121,6	118,6	110,6	102,9
	k	1,14	1,06	0,99	0,97	0,96

В случае поперечного эффекта с увеличением удельной поверхности исходных порошков наблюдается рост значений МЭ коэффициентов. Для коэффициента по напряжению эта величина достигает 37%, для коэффициента по поляризации – 35%. Только при температуре спекания 1210°С использование порошка с удельной поверхностью 7,6 м<sup>2</sup>/г приводит к их уменьшению. Для продольного эффекта явной закономерности не существует. Хотя использование порошков с удельной поверхностью 3,1–7,6 м<sup>2</sup>/г более предпочтительно, чем применение порошка с удельной поверхностью 0,8 м<sup>2</sup>/г. Это приводит к увеличению МЭ коэффициента по напряжению на 17%, а МЭ коэффициента по поляризации – на 19%. Также установлено, что с увеличением удельной поверхности порошка отношение значений МЭ сигнала при продольном эффекте к значению МЭ сигнала при поперечном эффекте (k) в случае применения порошков тонкого помола составило 0,94–0,96. Для образцов, изготовленных из порошков грубого помола, эта величина оказалась равной 1,13–1,18. Изменение составляет примерно 25%. В то же время для образцов, полученных из порошка с одной удельной поверхностью, изменение коэффициента не превышало 3% при разных температурах спекания. Кроме того, исследование полевых зависимостей МЭ коэффициента по напряжению (рис. 1) позволило установить, что в случае применения порошков тонкого помола, по сравнению с образцами, изготовленными из порошка грубого помола, при поперечном эффекте максимальный сигнал смещается на 4000 А/м в сторону уменьшения подмагничивающего поля, а в случае продольного эффекта – на 8800 А/м в сторону большего подмагничивающего поля.

Рассмотрим возможные причины, вызвавшие такие результаты. Различный дисперсный состав порошков привел к влиянию температуры спекания на плотность (ρ) материала (табл. 2). Установлено, что спекание образцов, полученных из порошков тонкого помола с удельной поверхностью 7,6 м<sup>2</sup>/г, происходит примерно на 80°С ниже, по сравнению с образцами, полученными из порошков грубого помола с удельной поверхностью 0,8 м<sup>2</sup>/г. Кроме того, использование порошков тонкого помола позволило получить образцы с плотностью 5,9 г/см<sup>3</sup>, в то время как образцы, полученные из порошков гру-

бого помола, имели максимальную плотность  $5,7 \text{ г/см}^3$ . Известно, что уменьшение пористости сопровождается увеличением значений МЭ параметров [6].

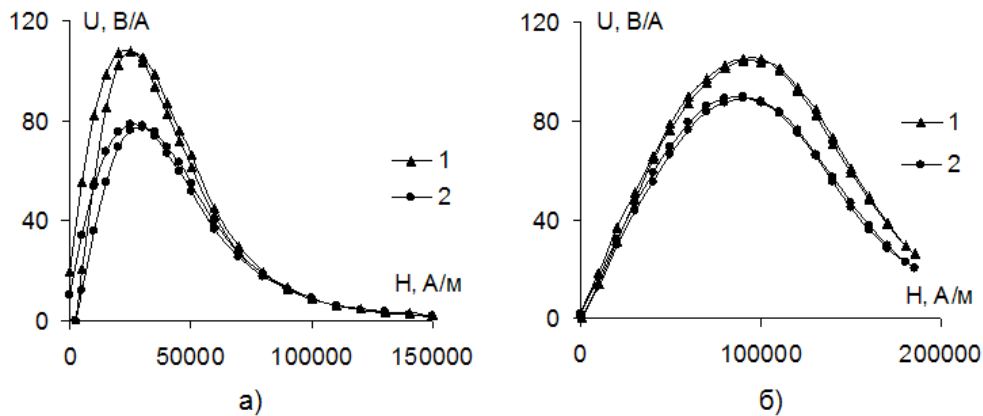


Рис. 1. Полевые зависимости МЭ коэффициента по напряжению для поперечного (а) и продольного эффектов (б), полученные на образцах с различным дисперсным составом порошков:  $S = 6,5 \text{ м}^2/\text{г}$  (1),  $S = 0,8 \text{ м}^2/\text{г}$  (2).

Таблица 2

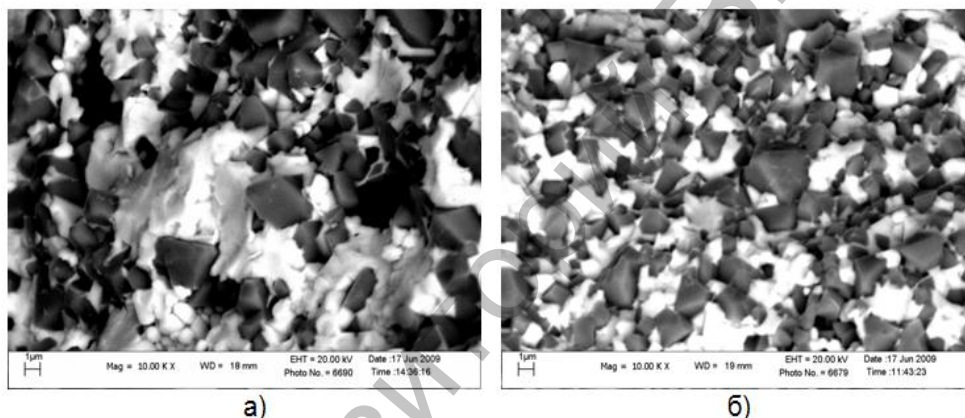
**Влияние режимов спекания, удельной поверхности порошков на плотность и диэлектрические параметры композиционного материала**

$S \text{ м}^2/\text{г}$		0,8	2,0	3,1	6,5	7,6
$T = 1130^\circ\text{C}$	$\rho, \text{ г/см}^3$	5,01	5,47	5,58	5,8	5,83
	$\epsilon$	90	138	141	151	152
	$\text{tg}\delta$	0,027	0,0163	0,013	0,0071	0,0064
$T = 1170^\circ\text{C}$	$\rho, \text{ г/см}^3$	5,52	5,78	5,86	5,91	5,90
	$\epsilon$	122	159	159	138	133
	$\text{tg}\delta$	0,023	0,0124	0,0105	0,0063	0,0056
$T = 1210^\circ\text{C}$	$\rho, \text{ г/см}^3$	5,72	5,75	5,77	5,76	5,83
	$\epsilon$	128	143	137	119	114
	$\text{tg}\delta$	0,0159	0,0106	0,0094	0,0061	0,0068

МЭ эффект в композиционных материалах является результатом взаимодействия двух фаз – магнестрикционной и пьезоэлектрической и проявляется в виде изменения электрической поляризации. Поэтому на МЭ параметры большое влияние оказывает также диэлектрическая проницаемость. В свою очередь величина этого параметра зависит от температуры спекания. Для объемных композитов подбор оптимальной температуры синтеза имеет большое значение, так как процесс спекания сопровождается не только увеличением плотности, но и перекрестным легированием исходных фаз и их взаимным растворением. Влияние этих двух факторов наиболее отчетливо проявляется на образцах, полученных из порошков грубого и тонкого помола (табл. 2). В первом случае увеличение температуры спекания сопровождается ростом плотности материала и, как следствие, увеличением его диэлектрической проницаемости. Во втором – плотность материала практически не меняется и преобладает механизм перекрестного легирования и взаимного раство-

рения фаз, что приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости. Рентгенофазовый анализ подтвердил данное предположение. Проведенные исследования образцов, полученных из порошка с удельной поверхностью  $7,6 \text{ г/см}^3$  при температурах спекания  $1130$  и  $1210^\circ\text{C}$ , указывают на существование в образцах двух фаз: перовскитной и шпинельной. Сравнение рентгенограмм образцов свидетельствует об уменьшении интенсивности основного пика перовскитной фазы с увеличением температуры спекания. Влияние диэлектрической проницаемости на МЭ характеристики носит неоднозначный характер, так как ее рост сопровождается увеличением МЭ коэффициента по поляризации и уменьшением МЭ коэффициента по напряжению.

Возникшие отличия в полевых зависимостях МЭ коэффициента по напряжению и коэффициента  $k$  объясняются изменением влияния размагничивающего фактора [7]. На рис. 2 показана микроструктура композиционных материалов. Светлые участки соответствуют пьезоэлектрической фазе, темные – магнитной. Использование порошков с большей удельной поверхностью и соответственно более длительный помол позволил получить более однородный на уровне кристаллитов композиционный материал, тем самым уменьшить внутреннее размагничивающее поле. Следствием этого явилось смещение полевых зависимостей МЭ сигнала друг относительно друга и изменение коэффициента  $k$ . Кроме того, композиционный материал, полученный из порошка тонкого помола, имеет большую поверхность соприкосновения между фазами, что способствовало увеличению МЭ эффекта.



**Рис. 2. Микроструктура композиционных материалов, полученных из порошков с удельной поверхностью (а)  $0,8 \text{ м}^2/\text{г}$  и (б)  $3,1 \text{ м}^2/\text{г}$  при температуре спекания  $1210^\circ\text{C}$ .**

Интересный результат был получен при исследовании тангенса угла ( $\text{tg}\delta$ ) диэлектрических потерь (табл. 2). В образцах, изготовленных из порошков тонкого помола, тангенс угла диэлектрических потерь оказался примерно в 2–4 раза меньше, чем в композиционном материале, полученном из порошка грубого помола. Увеличение температуры спекания также приводит к уменьшению тангенса потерь. Это объясняется тем, что в материалах, изготовленных из порошка тонкого помола, увеличивается поверхность взаимодействия между фазами и тем самым возрастает роль межфазной прослойки, которая в свою очередь оказывает большое влияние на МЭ свойства объемного композита [8].

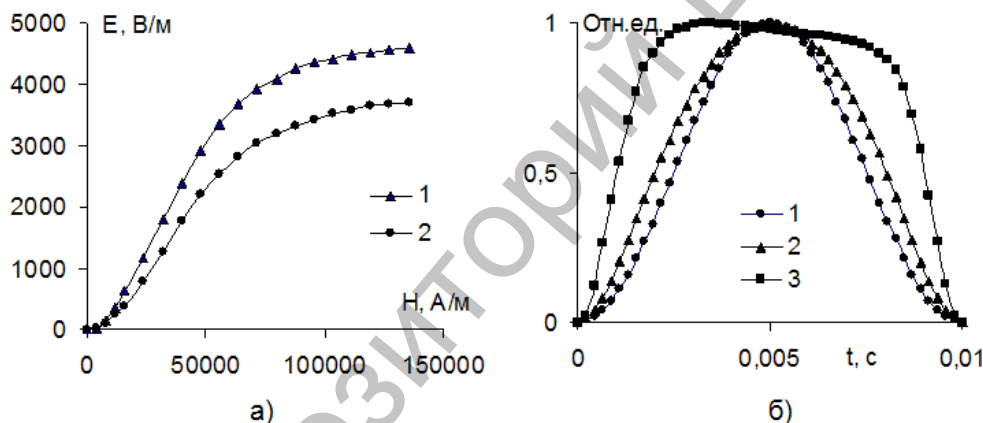
Результаты исследований нелинейного МЭ эффекта представлены в табл. 3.

Таблица 3

**Влияние температуры спекания, удельной поверхности порошков на параметры нелинейного МЭ эффекта.**

$S \text{ м}^2/\text{г}$		0,8	2,0	3,1	6,5	7,6
$T = 1130^\circ\text{C}$	$E_{\text{попер.}}, \text{В/м}$	2300	2900	3000	3100	3300
	$P_{\text{попер.}} \cdot 10^6, \text{Кл/м}^2$	1,8	3,5	3,7	4,1	4,4
	$E_{\text{прод.}}, \text{В/м}$	5300	6000	6200	6400	7000
	$P_{\text{прод.}} \cdot 10^6, \text{Кл/м}^2$	4,2	7,3	7,7	8,6	9,4
$T = 1170^\circ\text{C}$	$E_{\text{попер.}}, \text{В/м}$	3200	3500	3600	4000	4300
	$P_{\text{попер.}} \cdot 10^6, \text{Кл/м}^2$	3,5	4,9	5,1	4,9	5,0
	$E_{\text{прод.}}, \text{В/м}$	6900	7500	7700	8300	9200
	$P_{\text{прод.}} \cdot 10^6, \text{Кл/м}^2$	7,5	10,6	10,8	10,1	10,8
$T = 1210^\circ\text{C}$	$E_{\text{попер.}}, \text{В/м}$	3700	4100	4500	4600	4500
	$P_{\text{попер.}} \cdot 10^6, \text{Кл/м}^2$	4,2	5,2	5,5	4,8	4,5
	$E_{\text{прод.}}, \text{В/м}$	7700	8700	9500	9900	9700
	$P_{\text{прод.}} \cdot 10^6, \text{Кл/м}^2$	8,7	11,0	11,5	10,4	9,8

На рис. 3а приведены графики зависимости генерируемого электрического поля в композите от величины напряженности переменного магнитного поля для поперечного эффекта. В случае продольного эффекта зависимости аналогичны, только в этом случае сигнал выходит на насыщение в магнитных полях, равных 200000–300000 А/м. Проанализируем полученные результаты.



**Рис. 3. Зависимость электрического поля от магнитного для образцов с удельной поверхностью порошка:  $S = 6,5 \text{ м}^2/\text{г}$  (1),  $S = 0,8 \text{ м}^2/\text{г}$  (2) (а).**

Форма сигнала, полученная на начальном участке кривой зависимости напряженности электрического поля от магнитного (1), в области максимального наклона (2) и в режиме насыщения (3) (б).

Применение порошков тонкого помола, по сравнению с порошками грубого помола, приводит к увеличению значений напряженности электрического поля в случае поперечного эффекта на 25%, для продольного эффекта – на 28%. Эти результаты составили соответственно 31% и 32% для наведенной поляризации. Причины, приведшие к увеличению характеристик нелинейного МЭ эффекта, аналогичны причинам, вызвавшим рост параметров линейного МЭ эффекта. Однако необходимо отметить, что в случае нелинейного МЭ эффекта происходит удвоение частоты и форма сигнала зависит от величины переменного магнитного поля. На рис. 3б представлены формы сигналов,

полученных в магнитных полях 4000, 32000 и 120000 А/м, что соответствует начальному участку кривой намагничивания, области максимального наклона и режиму насыщения для поперечного эффекта. На начальном участке кривой намагничивания сигнал имеет синусоидальную форму, которая по мере увеличения напряженности переменного магнитного поля переходит в трапециевидную. Небольшой наклон в верхней части кривой обусловлен релаксационными процессами. Эти результаты объясняются поведением магнитострикции феррита никеля [9]. Ее знак не зависит от направления магнитного поля. Следствием является удвоение частоты МЭ сигнала. Изменение его формы объясняется зависимостью магнитострикции феррита никеля от магнитного поля, величина которой с увеличением магнитного поля выходит на насыщение и, тем самым, ограничивает амплитуду МЭ сигнала. Это также объясняет поведение кривых на рис. 3а, отражающих зависимость напряженности генерируемого электрического поля в образце от величины переменного магнитного поля.

**Заключение.** Применение порошков тонкого помола с удельной поверхностью 3,1–7,6 м<sup>2</sup>/г по сравнению с порошками грубого помола с удельной поверхностью 0,8 м<sup>2</sup>/г позволяет улучшить МЭ параметры объемных композитов от 17% до 37%. Это обусловлено получением более однородного по своему составу композиционного материала, улучшением его диэлектрических характеристик, увеличением площади соприкосновения между фазами, уменьшением внутреннего размагничивающего фактора и увеличением плотности образцов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Van Suchtelen.** Product properties: a new application of composite materials / Van Suchtelen // Philips Res. Rep. – 1972. – Vol. 27. – P. 28–37.
2. **Boomgaard van den J.** A sintered magnetoelectric composite material BaTiO<sub>3</sub> – Ni(Co,Mn)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / Boomgaard van den J., Born R.A.J. // Journal of Materials Science. – 1978. – Vol. 13, № 5. – P. 1538–1548.
3. **Ryu, J.** Piezoelectric and Magnetoelectric Properties of Lead Zirconate Titanate/Ni-Ferrite Particulate Composites / J. Ryu [et al.] // Journal of Electroceramics. – 2001. – Vol. 7. – P. 17–24.
4. **Run van A.M.J.G.** An in situ grown eutectic magnetoelectric composite material. Part 2. Physical properties / A.M.J.G. Run van, D.R. Terrel, J.H. Scholing // Mater. Sci. – 1974. – Vol. 9, № 10. – P. 1710–1714.
5. **Boomgaard van den J.** Magnetoelectricity in piezoelectric – magnetostrictive composites / J. Boomgaard van den, A.M.J.G. Run van, J. Suchtelen van // Ferroelectrics. – 1976. – Vol. 10, № 1–4. – P. 295–298.
6. **Petrov, V.M.** Magnitoelectric effects in porous ferromagnetic – piezoelectric bulk composites: Experiment and theory / V.M. Petrov [et al.] // Phys. Rev. B. – 2007. – Vol. 75. – 174422.
7. **Бохан, Ю.И.** Влияние размагничивающих факторов на полевую зависимость магнитоэлектрического эффекта в композиционной керамике феррит-пьезоэлектрик / Ю.И. Бохан, В.М. Лалетин // Неорганические материалы. – 1996. – Т. 32, № 5. – С. 634–635.
8. **Лалетин, В.М.** Частотная зависимость магнитоэлектрического эффекта в керамических материалах на основе цирконата – титаната свинца и феррита никеля / В.М. Лалетин [и др.] // Письма в ЖТФ. – 2008. – Т. 34, вып. 2. – С. 83–89.
9. **Белов, К.П.** Магнитострикционные явления и их технические приложения / К.П. Белов. – М.: Наука, 1987. – 160 с.

## S U M M A R Y

*The research results of influence of powder specific surface on magneto electric effect in ferrite-piezoelectric composites are presented.*

*Поступила в редакцию 11.02.2010*