

В.С. Бушкова, О.В. Копаєв

Процеси перемагнічування ферит-п'єзоелектричних композитів складу $(1-x) \text{MgFe}_2\text{O}_4 - x \text{BaTiO}_3$

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: bushkovavira@rambler.ru*

Експериментально досліджені процеси перемагнічування матеріалів системи $(1-x) \text{MgFe}_2\text{O}_4 - x \text{BaTiO}_3$ при кімнатній температурі. Виявлено, що для магнієвого фериту максимальна магнітна проникність дорівнює 58, а намагніченість насичення становить $11,7 \cdot 10^4$ А/м. Показано, що при збільшенні концентрації сегнетоелектрика в композиті зменшується залишкова індукція та змінюється коерцитивна сила внаслідок збільшення розмагнічуючої дії немагнітних включень. Процес перемагнічування досліджуваних композитів описується в рамках моделі Керстена.

Ключові слова: ферит, магнітоелектричний композит, петля гістерезису, основна крива намагнічування.

Стаття поступила до редакції 15.10.2011; прийнята до друку 15.03.2012.

Вступ

В сучасній фізиці важливе місце займають дослідження взаємодії різних підсистем магнітоелектричних (МЕ) матеріалів, яким притаманна одночасна наявність магнітного та електричного впорядкування. Останнім часом при дослідженні магнітоелектриків основну увагу приділяють багатофазним матеріалам, оскільки однофазні МЕ речовини в порівнянні з композитами володіють набагато меншим значенням МЕ ефекту [1 - 4]. Серед багатофазних матеріалів об'ємні МЕ композити представляють собою механічні суміші магнітних і електричних компонент. Завдяки простоті виготовлення та низькій собівартості об'ємні композити залишаються на сьогоднішній день перспективними матеріалами для використання в МЕ пристроях [5].

Сучасний розвиток електронної техніки, особливо таких її нових областей як твердотільна електроніка надвисоких частот та спінтроніка спонукає до створення нових МЕ матеріалів з широким діапазоном фізичних властивостей. Пошук нових матеріалів з високим МЕ ефектом призводить до необхідності створення композитів на основі феритових та сегнетоелектричних компонент. В ферит-п'єзоелектричних структурах МЕ ефект пов'язаний з механічною взаємодією феритової та п'єзоелектричної систем [6 - 11]. В магнітному полі внаслідок магнітострикції в феритовій компоненті виникають механічні напруження, які передаються в п'єзоелектричну фазу і завдяки п'єзоэффекту викликають поляризацію. Варіюючи хімічним

складом фериту, концентрацією п'єзоелектричної фази та режимом технологічного процесу виготовлення можна вплинути на МЕ властивості композитних матеріалів.

Новітні технології отримання матеріалів з покращеними магнітними властивостями, які призначені для подальшого їх практичного використання при розробці різних пристроїв та приладів, повинні базуватися на більш глибокому вивченні механізмів перемагнічування композитів з немагнітними включеннями, умов їх формування та стабілізації їх динамічної стійкості при циклічному перемагнічуванні.

Метою даної роботи являється вивчення процесів, які відбуваються при динамічному перемагнічуванні магнітоелектричних композитів системи $(1-x) \text{MgFe}_2\text{O}_4 - x \text{BaTiO}_3$, де $x = 0.0, 12.5, 25.0, 37.5, 50.0, 62.5$ об.%. .

I. Експериментальна частина

МЕ композити системи $(1-x) \text{MgFe}_2\text{O}_4 - x \text{BaTiO}_3$ були створені за допомогою керамічної технології шляхом спікання суміші порошків феромагнітного та сегнетоелектричного матеріалів в різному об'ємному співвідношенні. Для синтезу фериту магнію була використана технологія золь-гель з участю автогоріння [12 - 13]. Цей метод являється одним із перспективних способів отримання наноматеріалів. Відомо, що більшим значенням МЕ ефекту володіють неоднорідні композитні системи, наприклад, багатошарові матеріали. В даних

композитах неоднорідність досягнута за рахунок різниці у формі частинок кожного компоненту, де більші за розміром частинки сегнетоелектрика оточені феритовими наночастинками.

Досліджувані композити отримували послідовним змішуванням вихідних компонент з додаванням 10 % ПВС та пресуванням кілець з зовнішнім 2,3 см і внутрішнім 1,4 см діаметрами та висотою близько 0,3 см. Дані зразки піддавалися спіканню при температурі 1300 °С протягом 7 годин в атмосфері повітря з повільним охолодженням. Фазовий склад контролювався за допомогою рентгеноструктурного аналізу, який проводився на дифрактометрі ДРОН-3 з використанням $Cu(K\alpha)$ -випромінювання.

Дослідження магнітних властивостей композитів проводили шляхом вимірювання магнітних петель гістерезису за допомогою електронного цифрового ферометру Ф-5064 при кімнатній температурі.

II. Результати досліджень та їх обговорення

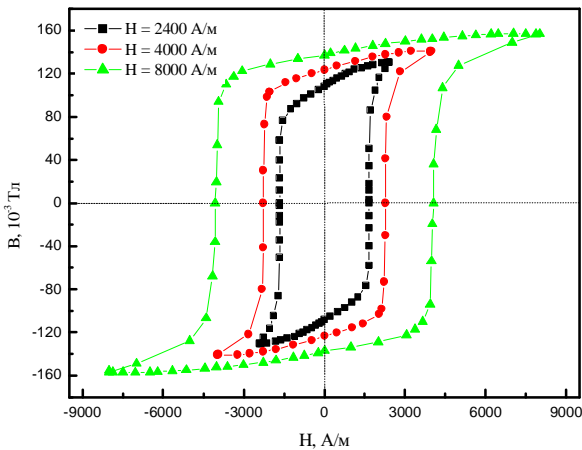


Рис. 1. Перемагнічування магнієвого фериту при $f = 100\text{Гц}$.

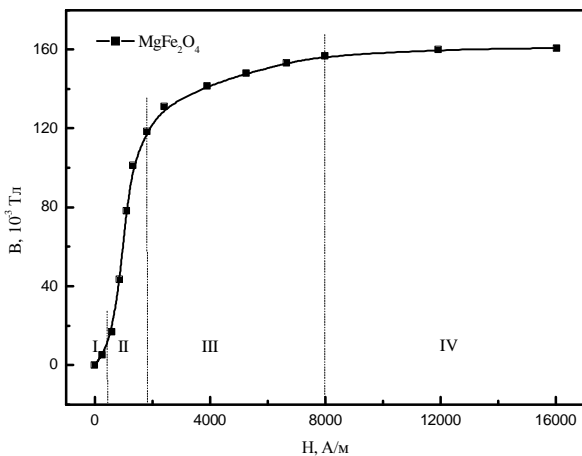


Рис. 2. Основна крива намагнічування фериту $MgFe_2O_4$.

Відомо, що полікристалічні ферити в розмагніченому стані володіють доменною структурою, тобто складаються з окремих однорідно намагнічених областей з різними напрямками намагніченості, розділеними доменними границями [14].

Якщо феромагнітний матеріал перебуває у зовнішньому магнітному полі, то зі збільшенням поля зростає його намагніченість і, відповідно, збільшується магнітна індукція. Процес зміни індукції при збільшенні поля залежить від того, як границі доменів взаємодіють зі структурними особливостями матеріалу.

На рис. 1 приведено сімейство динамічних петель гістерезису кільцевого осердя магнієвого фериту. Якщо послідовно збільшувати напруженість магнітного поля, то крива, утворена вершинами сімейства петель перемагнічування, являє собою основну криву намагнічування, яка представлена на рис. 2.

Для магнітном'яких феритів основну роль в намагнічуванні відіграють процеси зміщення доменних границь [15 - 16]. В процесі зміщення доменної границі окремі її ділянки можуть зміщуватися на різні відстані, тобто плоска доменна границя може вигинатися. На початковій ділянці кривої намагнічування збільшення напруженості зовнішнього поля призводить до незначного росту індукції. При потраплянні феромагнітного тіла у зовнішнє магнітне поле починається ріст сприятливо орієнтованих доменів, а процес намагнічування відбувається за рахунок зміщення міждоменних границь. Однак структурні неоднорідності матеріалу, такі як дислокації і пори, являються точками закріплення границь доменів та запобігають їх зміщенню. Тому границі вигинаються під дією зовнішнього поля, збільшуючи площу своєї поверхні, що є енергетично не вигідним. Якщо відключити зовнішнє магнітне поле, то границі повертаються в своє початкове положення. Отже, при малих значеннях напруженості зовнішнього поля (ділянка I) відбувається зворотне намагнічування феритового зразка.

При подальшому збільшенні поля на поверхні доменної границі виникають магнітні заряди, поява яких перешкоджає подальшому вигину доменної границі, тому вони необоротно переміщуються скачками. Даному процесу намагнічування відповідає ділянка II, яку називають областю стрибків Баркгаузена. Тому на вказаній ділянці графічно спостерігається помітний ріст індукції при незначній зміні напруженості магнітного поля.

На ділянці III кривої намагнічування ріст індукції зі збільшенням напруженості поля сповільнюється. Це означає, що процес зміщення границь доменів завершився, а подальше намагнічування зразка відбувається за рахунок повороту магнітних моментів атомів з напрямку легкого намагнічування в напрямку зовнішнього поля. По мірі наближення до напрямку поля цей поворот магнітних моментів становиться енергетично не вигідним, оскільки моменти областей повинні подолати сили анізотропії,

внутрішні напруження та інші. Для здійснення повороту моментів потрібна висока напруженість зовнішнього поля, тому зразок в даній області повільно намагнічується. Очевидно, для даного зразка повний збіг моментів областей з напрямом поля встановлюється при напруженості близько 8000 А/м, при якій отримано стан технічного насичення.

З рис. 2 видно, що на ділянці IV індукція збільшується пропорційно напруженості магнітного поля. Всі магнітні моменти вже напрямлені за зовнішнім полем, а ріст індукції проходить тільки за рахунок росту напруженості поля.

На рис. 3 представлена залежність магнітної проникності магнісного фериту від напруженості зовнішнього магнітного поля. З графіка видно, що магнітна проникність $MgFe_2O_4$ зі збільшенням напруженості поля зростає від початкового значення до максимального, причому $\mu_{max} \approx 58$, після чого починає монотонно зменшуватися.

Таку поведінку магнітної проникності легко пояснити на основі графіка залежності магнітної індукції від поля. При перебуванні феритового осердя в слабкому магнітному полі приріст магнітної індукції значно більший за зміну величини самого поля, тому магнітна проникність зростає і набуває максимального значення при $H = 1300$ А/м. При подальшому намагнічуванні зміна магнітної індукції з ростом поля сповільнюється, тому на рис. 3 спостерігається спад магнітної проникності.

Відомо, що якщо практично всі магнітні моменти орієнтовані за полем, то величина технічного насичення близька до значення спонтанної намагніченості I_s [17]:

$$I_s = \frac{B}{\mu_0} - H_s, \quad (1)$$

де H_s – поле, при якому досягається технічне насичення, B – індукція. На рис. 3 показано, що намагніченість насичення і отже, спонтанна намагніченість магнісного фериту дорівнює $11,7 \cdot 10^4$ А/м. Отримана величина I_s близька до значення спонтанної намагніченості, представленої в

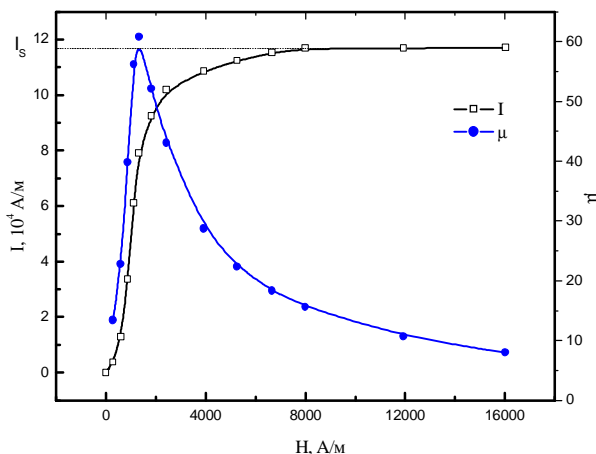


Рис. 3. Залежність намагніченості та магнітної проникності зразка від величини магнітного поля.

роботі [18], яка становить $11,9 \cdot 10^4$ А/м.

Відомо, що для феромагнітних речовин, крім намагніченості насичення, характерними параметрами являються такі величини як постійна обмінної взаємодії A та перша константа магнітної кристалографічної анізотропії K_1 . В якості ще однієї характеристики матеріалу виступає товщина доменної границі, яку часто оцінюють за допомогою параметра d_w [19]:

$$d_w = \sqrt{\frac{A}{K_1}} \quad (2)$$

Однак, згідно літературних даних, постійна обмінної взаємодії, для багатьох складів феритів невідома. Тому доцільно скористатись наступним виразом [20] для визначення параметра товщини доменної границі:

$$d_w = \sqrt{\frac{Ja^2 n_0}{|K_1|}}, \quad (3)$$

де J – значення обмінної енергії на один атом, a – параметр ґратки, n_0 – число магнітних моментів в одиниці об'єму. Якщо взяти до уваги [21], що:

$$J = \frac{1}{2} k_B T_k, \quad (4)$$

$$n_0 = \frac{I_s}{\mu_B}, \quad (5)$$

де k_B – стала Больцмана, T_k – Температура Кюрі, μ_B – магнетон Бора, то врахувавши співвідношення (4) та (5), отримано наступну формулу:

$$d_w = a \sqrt{\frac{k_B T_k I_s}{2 \mu_B |K_1|}}, \quad (6)$$

за допомогою якої (при умові, що $K_1 = -3,9 \cdot 10^{-5}$ Дж/м³ і $T_k = 713$ К) знайдено параметр товщини доменної границі, який становить $1,06 \cdot 10^{-7}$ м. Згідно [22] мінімальна товщина доменної границі визначається енергією анізотропії і обмінною енергією, для феритів вона складає близько 10^{-7} м, що узгоджується з отриманою величиною. Використовуючи

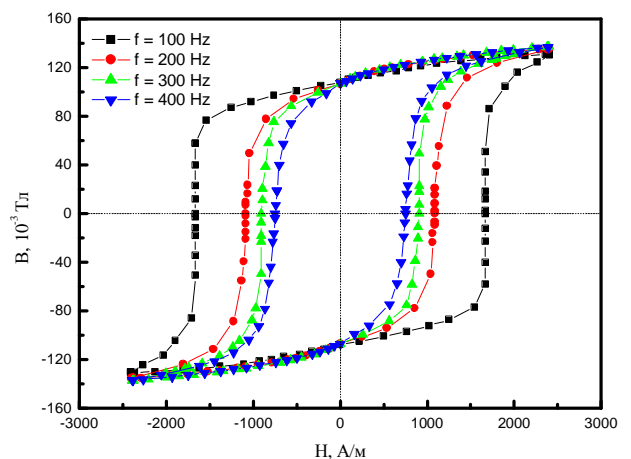


Рис. 4. Перемагнічування $MgFe_2O_4$ при різних частотах.

співвідношення (2), знайдено постійну обмінної взаємодії $A = 4,38 \cdot 10^{-19}$ Дж/м.

На рис. 4 зображено частинне перемагнічування магнісного фериту при різних частотах. Зі збільшенням частоти петля магнітного гістерезису звужується, коерцитивна сила зменшується, при цьому залишкова магнітна індукція залишається сталою. Оскільки з ростом частоти зменшується площа петлі гістерезису, то, відповідно, зменшуються втрати магнітного поля при перемагнічуванні зразка. Таким чином, втрати на гістерезис за цикл перемагнічування магнісного фериту залежать від частоти поля.

На рис. 5 приведені залежності індукції від напруженості магнітного поля для різних складів композитів. Видно, що криві $B(H)$ відрізняються за формою і при цьому не виходять на ділянку насичення у всьому інтервалі полів, доступних в експерименті. Така поведінка залежності $B(H)$ являється характерною для матеріалів, які містять немагнітні включення.

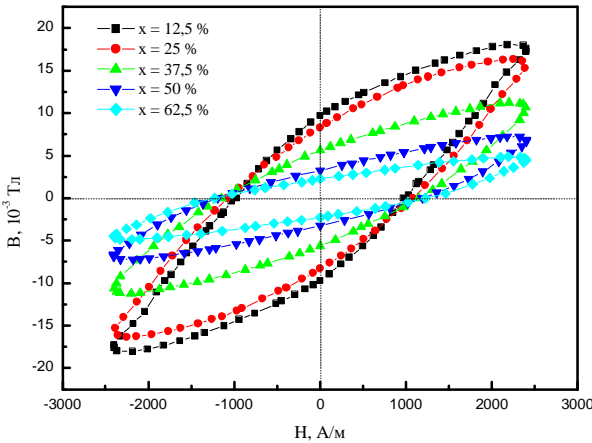


Рис. 5. Перемагнічування композитів системи $(1-x)\text{MgFe}_2\text{O}_4 - x\text{BaTiO}_3$ при $f = 300$ Гц.

Вияснення природи процесу зміщення границь композитів з чужорідними включеннями досліджував Ф. Блох, який показав, що при наявності в матеріалі структурних неоднорідностей зміщення границь почнеться тільки тоді, коли зовнішнє магнітне поле досягне певної величини критичного поля [23]. Іншими словами, при переміщенні границі через перешкоди, які створюють немагнітні включення, її потенціальна енергія підвищується за рахунок зовнішнього поля і після подолання перешкоди, границя переміщується в зону з меншою енергією. Згідно теорії Е.І. Кондорського [24], якщо на шляху зміщення граничних шарів зустрічаються включення, то границя між доменами повинна обтікати включення, що змінює величину поверхні границі, енергію граничного шару і, відповідно, характер намагнічування. Як показали дослідження Кондорського, на процес зміщення границь доменів суттєво впливають внутрішні магнітні поля розсіяння, створені магнітним полюсами, що появляються на поверхні пір та включень. Однак,

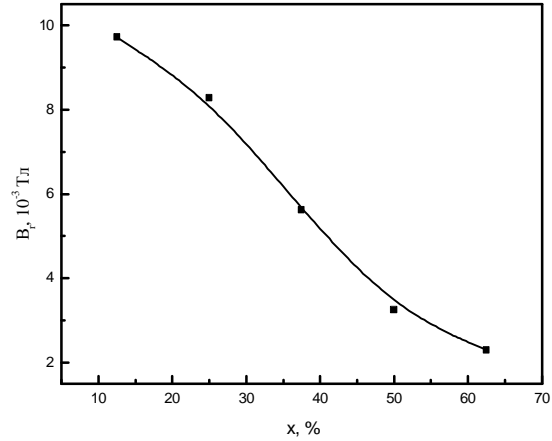


Рис. 6. Залежність залишкової індукції від складу композитів при частинному перемагнічуванні.

теорія Кондорського знаходить якісне підтвердження в матеріалах з малою кількістю немагнітних включень, для яких характерне низьке значення коерцитивної сили.

Проаналізувавши залежність залишкової індукції від складу композитів (рис. 6), потрібно відмітити, що B_r з ростом x монотонно спадає. Зменшення залишкової індукції зі збільшенням концентрації BaTiO_3 пов'язане з ростом розмагнічуючих полів, які виникають на границях магнітної та сегнетоелектричної фаз. Тому коерцитивна сила досліджуваних зразків змінюється внаслідок збільшення розмагнічуючої дії немагнітних включень. Оскільки зростання H_c в порівнянні зі спадом B_r є незначним, то це свідчить про те, що кількість дефектів у феритовій матриці практично не залежить від концентрації сегнетоелектрика в композитах. Таким чином, можна зробити висновок, що BaTiO_3 практично не розчиняється в магнітній матриці.

На відміну від Кондорського, М. Керстен вияснив механізми взаємодії доменних границь з немагнітними включеннями при великій їх кількості. При відсутності зовнішнього поля границя доменів прагне розміститися так, щоб перетнути якомога більшу кількість включень. Це пов'язано з тим, що чужорідні частинки «вирізають» частину границі домену і, відповідно, площа та енергія границі знижується. Під дією зовнішнього поля границя може зійти з включень, тоді її площа збільшиться і також зросте енергія. Величина H_c визначається максимальним збільшенням граничної енергії при зміщенні границь доменів. При умові, що немагнітні включення мають форму сфери з радіусом r і розміщені в просторі у вигляді кубічної решітки, початкова магнітна проникність визначається виразом [25]:

$$m = \frac{8}{3} \cdot \frac{I_S^2 r^2}{p^{1/3} g_w d} \cdot (6v)^{-2/3}, \quad (7)$$

де d – відстань між доменними границями, γ_w – енергія однієї площі доменної границі, v – об'ємна концентрація немагнітних включень. Згідно

формули (7), початкова магнітна проникність композитів зменшується з ростом концентрації BaTiO_3 , що підтверджується експериментально. При цьому коерцитивна сила описується наступною формулою:

$$H_c = \frac{3}{4} \cdot \frac{P^{1/3} g_w}{I_S r} \cdot (6v)^{2/3}, \quad (8)$$

звідки випливає, що збільшення концентрації сегнетоелектрика в композитному матеріалі призводить до росту коерцитивної сили.

Таким чином, модель Керстена справедлива для композитів складу $(1-x) \text{MgFe}_2\text{O}_4 - x \text{BaTiO}_3$. Для того, щоб намагнітити композит до стану технічного насичення, потрібно прикласти тим більше поле, чим більша кількість сегнетоелектрика міститься в композиті.

Висновки

Отже, за допомогою експериментальних досліджень вивчено процеси намагнічування та перемагнічування композитів системи $(1-x) \text{MgFe}_2\text{O}_4 - x \text{BaTiO}_3$ в залежності від концентрації

сегнетоелектрика. На основі сімейства петель гістерезису побудовано основну криву намагнічування магнієвого фериту. В малих полях намагнічування проходить за рахунок зворотних процесів зміщення доменних границь. В області крутої ділянки залежності $B(H)$ ріст індукції відбувається за рахунок стрибків Баркгаузена. У випадку, коли практично всі магнітні моменти напрямлені вздовж однієї з осей легкого намагнічування, подальший ріст індукції відбувається завдяки процесу обернення векторів магнітних моментів. При повному збігу моментів областей з напрямком поля отримано технічне насичення магнієвого фериту, причому $I_s = 1,17 \cdot 10^5$ А/м. Встановлено, що залежність магнітної проникності та коерцитивної сили композитів від складу $(1-x) \text{MgFe}_2\text{O}_4 - x \text{BaTiO}_3$ описується в рамках моделі немагнітних включень.

Бушкова В.С. – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

Копасєв О.В. – кандидат технічних наук, доцент.

- [1] W. Erenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott. Multiferroic and magnetoelectric materials // *Nature*, **442**, сс. 759-765 (2006).
- [2] А.К. Звездин, А.П. Пятаков. Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках // *УФН*, **174** (4), сс. 465-470 (2004).
- [3] Д.А. Филиппов, Т.А. Галкина, G. Srinivasan. Инверсный магнитоэлектрический эффект в феррит-пьезоэлектрических структурах // *Письма в ЖТФ*, **36** (21), сс. 23-28 (2010).
- [4] M. I. Bichurin, I. A. Kornev, V. M. Petrov, A. S. Tatarenko, and Yu. V. Kiliba. Theory of magnetoelectric effects at microwave frequencies in a piezoelectric/magnetostrictive multilayer composite // *Phys. Rev. B*, **64**, сс. 094409 (1-6) (2001).
- [5] М.И. Бичурин. Магнитоэлектрические материалы и их применение // *Материаловедение. Вестник Новгородского государственного университета*, **19**, (2001).
- [6] C.W. Nan. Magnetoelectric effect in composites of piezoelectric and piezomagnetic phases // *Phys. Rev. B*, **50**, сс. 6082-6088 (1994).
- [7] V.D. Boomgaard, R.A.G. Born. A sintered magnetoelectric composite materials $\text{BaTiO}_3\text{-Ni}(\text{Co},\text{Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ // *J. Mater. Sci.*, **13**, сс. 1538-1548 (1978).
- [8] J.Y. Zhai, N. Cai, Z. Shi, et al. Coupled magnetodielectric properties of laminated $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ceramics // *J. Appl. Phys.*, **95** (10), сс. 5685-5690 (2004).
- [9] J.Y. Zhai, N. Cai, Z. Shi, et al. Magnetic-dielectric properties of $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PZT}$ particulate composites // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **37** (6), сс. 823-827 (2004).
- [10] H. Zheng, J. Wang, S.E. Lofland, Z. Ma, L. Mohaddes-Ardabili, T. Zhao, L. Salamabca-Riba, S.R. Shinde, S.B. Ogale, F. Bai, D. Viehland, Y. Jia, D.G. Schlom, M. Wuttig, A. Routburd, R. Ramesh. Multiferroic $\text{BaTiO}_3 - \text{CoFe}_2\text{O}_4$ Nanostructures // *Science*, **303**, pp. 661- 663 (2004).
- [11] R. P. Mahajan, K.K. Patankar, M.B. Kothale, S.C. Chaudhari, V.L. Mathe, S.A. Patil. Magnetoelectric effect in cobalt ferrite–barium titanate composites and their electrical properties // *Pramana*, **58**, pp. 1115 - 1124 (2002).
- [12] А.В. Копасєв, Б.К. Остафійчук, І.П. Яремий, І.Я. Вилка. Структура и магнитные свойства Ni-Al-ферритовых порошков, синтезированных золь-гель методом автогорения // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, **10**, сс. 79 - 83 (2007).
- [13] A.V. Kopayev, B.K. Ostafiychuk, I.Y. Vylka, D.L. Zadnipyannyu Peculiarities of nickelaluminium ferrites nanopowder structure // *Mat.-wiss. u. Werkstofftech*, **40** (4), сс. 255-257 (2009).
- [14] С. Круличка. *Физика ферритов и родственных им материалов*. М., Мир, т.2, 504 с. (1976).
- [15] Е.С. Боровик, В.В. Еременко, А.С. Мильнер. *Лекции по магнетизму*. М., Физматлит, 512 с. (2005).
- [16] Л.И. Рабкин. *Высокочастотные ферромагнетики*. М., Государственное издательство физико-математической литературы, 528 с. (1960).

- [17] К.П. Белов. *Упругие, тепловые и электрические явления в ферромагнетиках*. М., Государственное издательство технико-теоретической литературы, 279 с. (1957).
- [18] В.А. Боков. *Физика магнетиков*. Санкт – Петербург, Невский Диалект, 256 с. (2002).
- [19] А. Хуберт. *Теория доменных стенок в упорядоченных средах*. М., Мит, 306 с. (1977).
- [20] В.Т. Барьяхтар, В.А. Попов. К теории доменной структуры ферромагнетиков // *ФММ*, **34** (1), сс. 5-11 (1972).
- [21] Р. Беккер. *Динамика граничного слоя и проницаемость при высоких частотах*. М., Мир, 303 с. (1962).
- [22] Ю. Ситидзе, Х. Сато. *Ферриты*, (пер. с япон. Л.М. Голдина и В.М. Багирова), М., Мир, 408 с. (1964).
- [23] А.А. Преображенский. *Магнитные материалы и элементы*. М., Высшая школа, 336 с. (1976).
- [24] Е.И. Кондорский, В.И. Шахов. Магнитные спектры ферритов системы $Mg_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ и $Mg_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ // *Сб. «Ферриты»*, сс. 458-465 (1960).
- [25] Г.Ж. Ранкис. *Динамика намагничивания поликристаллических ферритов*. Рига, Знатье, 187 с. (1981).

V.S. Bushkova, A.V. Kopyayev

Magnetization Process of Ferrite-Piezoelectric Composites of $(1-x) MgFe_2O_4 - x BaTiO_3$

Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, E-mail: bushkovavira@rambler.ru

The processes of magnetisation of composites $(1-x) MgFe_2O_4 - x BaTiO_3$ were studied experimentally at room temperature. It was found that the maximum magnetic permeability and the saturation magnetization of magnesium ferrite is equal to 58 and $11,7 \cdot 10^4$ A/m respectively. It was shown that with increasing concentrations of ferroelectrics in the composite the residual induction decreases and changes coercive force due to increasing non-magnetic particles. The processes of magnetisation of investigated composites is described in the frame of Kersten model.

Key words: ferrite, magnetoelectric composite, hysteresis loop, the bulk magnetization curve.