

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ (1 - x) NiAl_{0,5}Fe_{1,5}O₄ — xBaTiO₃

В. С. Бушкова

Аспирант*

Контактный тел.: 097-158-43-53

E-mail: bushkovavira@rambler.ru

А. В. Копаев

Кандидат технических наук, доцент

Контактный тел.: (034) 2596011

E-mail: iskander.vened@rambler.ru

*Кафедра материаловедения и новейших технологий
Прикарпатский национальный университет им. В. Стефаника
ул. Шевченко, 57, г. Ивано-Франковск, Украина, 76025

Визначено величини електропровідності на постійному струмі при різних температурах для досліджуваних композитів. Показано, що температурна залежність логарифму провідності представлена двома відрізками прямих, які сходяться в області температур приблизно 400 К.

Ключові слова: композит, діелектрична проникність, електропровідність.

Определены величины электропроводности на постоянном токе при разных температурах для исследуемых композитов. Показано, что температурная зависимость логарифма проводимости представлена двумя отрезками прямых, сходящимися в области температур примерно 400 К.

Ключевые слова: композит, диэлектрическая проницаемость, электропроводность.

The values of conductivity of direct current at different temperatures for the studied composites have been determined. It is shown that the temperature dependence of logarithm of conductivity is represented by the two straight segments that converge in the range of temperatures of 400 K.

Keywords: composite, dielectric permeability, electrical conductivity.

1. Введение

В настоящее время большое внимание уделяется поиску материалов, которые сочетают в необходимой комбинации традиционные свойства. В связи с этим одним из перспективных направлений материаловедения является создание новых композиционных магнитоэлектрических (МЭ) материалов, которые демонстрируют одновременное наличие электрического и магнитного упорядочения [1]. В этих материалах наблюдается магнитоэлектрический эффект [2–4], обусловленный взаимодействием магнитной и электрической подсистем. Очевидно, что такие материалы отличаются большим многообразием свойств и служат основой в частности для разработки много-функциональных приборов в СВЧ-технике.

В последнее время активно исследуется МЭ-эффект в феррит-пьезоэлектрических структурах [5–6], которые являются композиционными материалами. При этом резко вырос интерес к материалам, которые демонстрируют одновременное наличие сегнетоэлектрического и магнитного упорядочения, — сегнетомагнетикам, поскольку они, в отличие от остальных магнитоэлектриков, характеризуются спонтанным, а не индуцированным МЭ-взаимодействием. Кроме этого, в сегнетомагнетиках МЭ-взаимодействие по величине значительно больше, чем в остальных магнитоэлектриках. Связь между электрической и магнитной подсистемами дает возможность управлять магнитными свойствами сегнетомагнетиков с помощью электрического поля и, наоборот, менять электрические свойства в магнитном поле, что делает сегнетомагнетики актуальными объектами для исследо-

вания и перспективными материалами для разных практических применений [7].

Известен ряд работ [8–11], посвященных исследованиям BaTiO₃, который имеет структуру перовскита и является сегнетоэлектриком. BaTiO₃ характеризуется при снижении температуры последовательностью фазовых переходов, существованием фаз с различным типом дипольного упорядочения в сравнительно широких температурных интервалах. Когда титанат бария проявляет сегнетоэлектрические свойства, то его диэлектрические характеристики становятся аномально высокими, что и предопределяет широкое использование этих материалов и твердых растворов на основе BaTiO₃ [12–13] в современной электронике. На сегодняшний день особый интерес представляет исследование композитных материалов на основе никель-алюминиевых ферритов [14], поскольку они применимы для разработки перспективных материалов с регулируемыми диэлектрическими и магнитными параметрами в широких границах. В частности, композиты системы (1 - x) NiAl_{0,5}Fe_{1,5}O₄ — xBaTiO₃ эффективны для создания датчиков и функциональных устройств.

До настоящего времени диэлектрические параметры никель-алюминиевых ферритов и композитов на их основе остаются мало исследованными в достаточно широких частотном и температурном диапазонах. Расширение одновременно как частотного, так и температурного диапазонов измерений принципиально увеличивает возможности выявления природы наблюдаемых явлений, так как различные физические механизмы характеризуются, как правило, специфическими сочетаниями частотных и температурных зависимостей.

Учитывая перечисленные выше преимущества МЭ-материалов, исследование композитов $(1-x)\text{NiAl}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4 - x\text{BaTiO}_3$ и технологий их получения представляется весьма актуальным. Исследование электрических свойств таких композитов удобно проводить методом измерения полного комплексного сопротивления $z = z' - iz''$ (импеданса). Здесь z' и z'' — активная (действительная) и реактивная (мнимая) составляющие вектора импеданса, которые позволяют определять и анализировать как диэлектрические, так и электропроводящие характеристики материалов [15].

Целью данной работы являются синтез и исследование с помощью метода импедансной спектроскопии нанокompозитов системы $(1-x)\text{NiAl}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4 - x\text{BaTiO}_3$. Исследование данных композитов, проводилось с точки зрения выяснения природы наблюдаемых электрических свойств таких материалов и возможности их практического использования.

2. Методика эксперимента

В качестве ферритовой компоненты был использован один из самых высокоомных магнитомягких материалов — никель-алюминиевый феррит, который для усиления магнитоэлектрического эффекта в нанокompозитах был синтезирован с помощью метода золь-гель с участием автогорения. Данный метод включает следующие стадии: приготовление водных растворов нитратов металлов с учетом их стехиометрического соотношения, добавление оптимального количества лимонной кислоты, доведение уровня pH к 7 с помощью 25 %-го раствора NH_4OH , высушивание раствора до образования ксерогеля при невысоких температурах, автогорение ксерогеля с образованием ферритового порошка. В качестве сегнетоэлектрической фазы выбран титанат бария, который был получен с помощью помола смеси порошков диоксида TiO_2 и карбоната BaCO_3 , взятых в стехиометрической пропорции. Смесь порошков реагентов служила исходной шихтой для спекания при температуре 950 °С. После помола проводилось завершающее спекание порошков при температуре 1250 °С в атмосфере воздуха с медленным охлаждением образцов. Композиты были получены последовательным смешиванием исходных компонент и прессованием в кольца при давлении 1,2 т/см³. Данные образцы подвергались обжигу при температуре 1310 °С.

Рентгеновские дифракционные исследования проводились на установке Дрон-3, согласно которым все образцы были двухфазными — имели фазы шпинели и перовскита. Измерение полного комплексного импеданса проводилось на спектрометре Autolab PGSTAT 12/FRA-2 в диапазоне частот 0,01 Гц — 100 кГц в интервале температур 293–673 К с шагом 50 К. Действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости, тангенс потерь, действительная и мнимая части удельной электропроводности при переменном токе, энергия активации электропроводности постоянного тока определялись на базе экспериментальных зависимостей полного комплексного импеданса.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены частотные зависимости действительной ϵ' та мнимой ϵ'' части диэлектрической про-

ницаемости для композита при $x = 0,25$. Видно, что они описываются плавными кривыми, ход которых имеет различный характер в области низких и высоких частот. Нужно отметить, что основной тенденцией для всех образцов является убывание ϵ' та ϵ'' с повышением частоты при разных температурах. Тот факт, что действительная часть диэлектрической проницаемости намного больше единицы, связан со способностью композитных материалов сильно поляризоваться в электрическом поле.

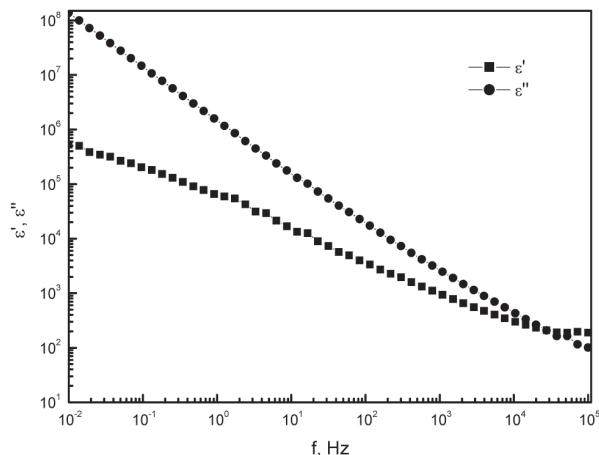


Рис. 1. Частотные зависимости действительной ϵ' и мнимой ϵ'' части диэлектрической проницаемости $x = 0,25$ при $T = 293$ К

Диэлектрические свойства феррита $\text{NiAl}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$ можно объяснить с учетом особенности его поляризации в переменном электрическом поле, согласно которой уменьшение поляризации с ростом частоты связано с приращением электронного обмена между разновалентными катионами в октаэдрических междоузлиях кислородной решетки феррита вследствие влияния приложенного поля. В поликристаллических ферритах может возникать макроскопическая поляризация, которая обусловлена скоплением электрических зарядов на границах включений с отличающимся значением проводимости. Высокие значения низкочастотной диэлектрической проницаемости, которыми часто обладают поликристаллические ферриты, можно объяснить как результат неоднородности вещества.

Характер поведения диэлектрической проницаемости при $x = 0,125$ и $0,25$ объясняется ориентационной поляризацией. При ориентационной поляризации электрические диполи уже имеются в веществе, поскольку они присутствуют в титанате бария, и лишь ориентируются под действием электрического поля. Предположительно, кроме ориентационной поляризации в композитах также присутствует поляризация неоднородных веществ, поскольку они состоят из внутренних областей зерен, разделенных между собой граничными слоями, которые обладают разными свойствами [16].

Известно, что поляризация неоднородных веществ часто приводит к высоким значениям ϵ' при низких частотах, поскольку неоднородности препятствуют свободному переносу электрических зарядов в образце, в результате чего последние скапливаются в некоторых определенных его участках. В переменных полях каждого механизма соответствуют определенные частоты, при которых поляризация не успевает следовать за быстрыми изменениями поля, что и приводит к убыванию ди-

электрической проницаемости. Поскольку, судя из рис. 1, убывание зависимости $\epsilon'(f)$ происходит монотонно, дисперсия диэлектрической проницаемости имеет релаксационный характер.

Как показали исследования, тангенс угла диэлектрических потерь композитов системы $(1-x)\text{NiAl}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4 - x\text{BaTiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0,25$) зависит от частоты и температуры. При высоких температурах частотная характеристика $\text{tg } \delta$ имеет максимум в области низких частот (рис. 2), который с увеличением температуры сдвигается в область более высоких частот и возрастает по величине. Такое поведение $\text{tg } \delta$ указывает на наличие в исследуемых композитах релаксационных процессов, которые, как мы предполагаем, связаны с осцилляцией доменных стенок вблизи дефектов. Частотные изменения диэлектрических потерь исследуемых композитов при разных температурах существенно отличаются. Данная зависимость при комнатной температуре намного меньше единицы и возрастает только при частотах выше $5 \cdot 10^4$ Гц. По нашему мнению, максимум в зависимости $\text{tg } \delta(f)$ возникает, когда частота перескока носителей заряда приблизительно совпадает с частотой внешнего электрического поля.

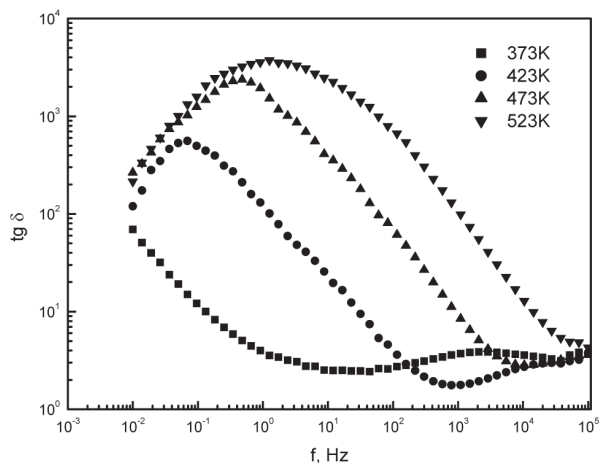


Рис. 2. Частотная зависимость диэлектрических потерь твердого раствора при $x = 0,88\text{NiAl}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4 - 0,12\text{BaTiO}_3$

Одной из основных характерных особенностей электропроводности полупроводников является ее температурная зависимость. При повышении температуры электропроводность полупроводников возрастает. Как известно, температурные изменения электропроводности для чистого полупроводника можно описать экспоненциальным соотношением:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right). \quad (1)$$

Результаты исследований показывают, что частотные зависимости $\sigma'(f)$ и $\sigma''(f)$ композитов зависят как от состава образцов, так и от температуры. В качестве иллюстрации на рис. 3 представлены зависимости $\sigma'(f)$ для композита $0,75\text{NiAl}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4 - 0,25\text{BaTiO}_3$, из которого видно, что при низких температурах проявляются отклонения от линейности частотной зависимости логарифма действительной части электропроводности σ' , а при высоких температурах кривые $\sigma'(f)$ выходят на плато.

Такая зависимость $\sigma'(f)$ является свидетельством того, что в исследуемых композитах имеет место электропроводность на постоянном токе σ_{dc} . Кроме того, вели-

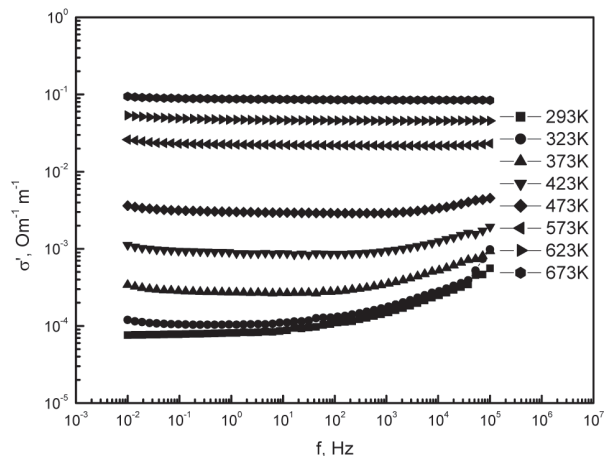


Рис. 3. Частотная зависимость действительной σ' составляющей удельной электропроводности для композита с $x = 0,25$ при различных температурах

чина σ_{dc} в области частот ниже значения порядка 10 Hz, которое увеличивается с температурой (рис. 3), описывается соотношением:

$$\sigma' = \sigma_{dc} + A\omega^n, \quad (2)$$

где второй член является поляризационной компонентой удельной электропроводности, A и n — параметры, которые зависят от температуры и состава. Что касается частотной зависимости мнимой части электропроводности, то следует отметить, что в области низких температур кривые $\sigma''(f)$ являются практически линейными. При высоких температурах с ростом частоты кривые $\sigma''(f)$ начинают возрастать быстрее.

Для оценки величины проводимости при различных температурах были построены диаграммы $\sigma''(\sigma')$, из которых определены величины электропроводности σ_{dc} для исследуемых композитов с помощью экстраполяции зависимостей $\sigma''(\sigma')$ до пересечения с осью абсцисс. Анализ полученных данных электропроводности на постоянном токе показал, что температурная зависимость σ_{dc} для всех составов имеет общий характер. В качестве иллюстрации на рис. 4 представлены диаграммы $\sigma''(\sigma')$ для композитов с $x = 0$ (а) и $0,25$ (б).

Опыт показывает, что как электропроводность, так и ее энергия активации зависят от химического состава композитов. Для характеристики проводимости исследуемых композитов большое значение имеет характер зависимости σ_{dc} от температуры. У ферритов зависимость $\ln \sigma_{dc}(1/T)$ обычно не выражается одной прямой, но определить энергию активации ΔE_{dc} можно для определенного интервала температур. На рис. 5 представлена зависимость $\ln \sigma_{dc}$ от обратной температуры для составов с $x = 0$ и $0,25$.

Анализ полученных данных показал, что для данной системы твердых растворов присутствует явно выраженный излом данной зависимости в области температур примерно 400 К. Видно, что отрезки линий зависимости $\ln \sigma_{dc}(1/T)$ имеют разный наклон в области высоких ($T > 400$ К) и низких ($T < 400$ К) температур. В низкотемпературной области для исследуемых композитов энергия активации электропроводности постоянного тока намного меньше по сравнению с ее значением в высокотемпературной области. Так, например, для состава $\text{NiAl}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$ величина ΔE_{dc} составляет 0,50 eV при $T > 400$ К и 0,16 eV

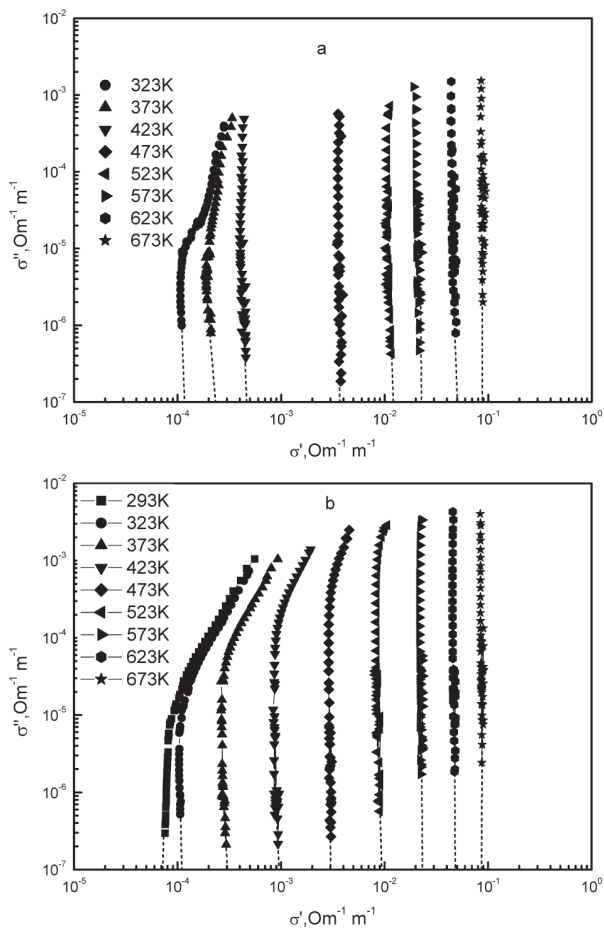


Рис. 4. Диаграммы $\sigma''(\sigma')$ для композитов с $x = 0$ (a) и $0,25$ (b) при различных температурах

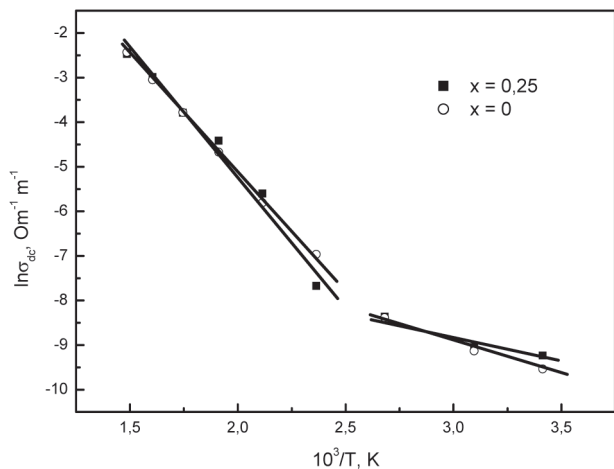


Рис. 5. Зависимость удельной электропроводности постоянного тока от обратной температуры

при $T < 400$ К. Следует отметить, что для магнетита значение энергии активации при температуре, близкой к комнатной, меньше $0,16$ eV и составляет примерно $0,10$ eV. Это объясняется тем, что у магнетита в подрешетке В присутствуют одновременно катионы Fe^{2+} и Fe^{3+} , вследствие чего обмен электронами совершается сравнительно легко.

Исследования показали (рис. 5), что в области высоких и низких температур температурная зависимость σ_{dc} хорошо описывается выражением:

$$\sigma_{dc} = \sigma_{dc0} \exp\left(-\frac{\Delta E_{dc}}{kT}\right), \quad (3)$$

где σ_{dc0} — предэкспоненциальный множитель, ΔE_{dc} — энергия активации электропроводности постоянного тока, k — постоянная Больцмана. Температурные кривые электропроводности постоянного тока у никель-цинкового феррита обнаруживают аналогичную тенденцию: с повышением температуры электропроводность несколько возрастает, при этом значения энергии активации изменяются [17]. Исследуя механизм электропроводности NiZn-ферритов, Фервей показал, что их электропроводность может быть объяснена электронными переходами типа $Fe^{2+} + Fe^{3+} = Fe^{3+} + Fe^{2+}$, или дырочными переходами типа $Ni^{3+} + Ni^{2+} = Ni^{2+} + Ni^{3+}$, которые происходят с затратой энергии активации [18]. С увеличением температуры вероятность перехода носителей тока возрастает — электропроводность ферритов увеличивается.

Наблюдаемый рост ΔE_{dc} свидетельствует о различии механизмов электропроводности исследуемых композитов в области низких и высоких температур. В магнетите наблюдалось скачкообразное изменение электропроводности, где при температуре до ~ 120 К катионы Fe^{2+} и Fe^{3+} принимают в подрешетке В упорядоченное расположение, поэтому возникновение электронных переходов затрудняется, и в результате электропроводность понижается. Изменение величины энергии активации в окрестности ~ 500 К наблюдалось при исследовании твердых растворов $BiFeO_3 - BaTiO_3$.

Энергия активации электропроводности постоянного тока ΔE_{dc} при высоких и $\Delta E'_{dc}$ при низких температурах, предэкспоненциальный множитель σ_{dc0} ($T < 400$ К) композитов системы $(1-x)NiAl_{0,5}Fe_{1,5}O_4 - xBaTiO_3$ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость электрических параметров от состава композитов

x	ΔE_{dc} , eV	$\Delta E'_{dc}$, eV	σ_{dc0} , $(\text{Om} \cdot \text{m})^{-1}$
0,00	0,50	0,16	$4,64 \cdot 10^{-2}$
0,12	0,47	0,10	$1,73 \cdot 10^{-2}$
0,25	0,53	0,12	$0,78 \cdot 10^{-2}$

4. Выводы

Таким образом, исследование электрических характеристик, найденных из анализа импеданс-спектров при разных температурах, позволили выявить закономерности их изменения в зависимости от частоты, температуры и состава. Из диаграмм $\sigma''(\sigma')$ оценена величина σ_{dc} как функция от температуры, поведение которой хорошо описывается экспоненциальным законом при температурах $T > 400$ К и $T < 400$ К.

Результаты исследований показали, что энергия активации электропроводности композитов системы $(1-x)NiAl_{0,5}Fe_{1,5}O_4 - xBaTiO_3$ имеет разное значение в областях ниже и выше 400 К. При переходе в область низких температур наблюдается уменьшение энергии активации электропроводности на постоянном токе, которое может быть связано с дефектами кристаллической решетки, образующимися в процессе синтеза. При наличии дефектов при низких температурах проводимость,

вероятно, начинает осуществляться путем перескоков носителей заряда от иона к иону, как следствие, уменьшается энергия активации электропроводности.

Температурная зависимость электрических характеристик твердых растворов в высокотемпературной области, предположительно, связана с процессом термического возбуждения носителей заряда, поскольку

электропроводность постоянного тока σ_{dc} закономерно возрастает с увеличением температуры. Характер поведения частотных зависимостей диэлектрических потерь и электропроводности свидетельствует о том, что в исследуемых композитах влияние электропроводности σ_{dc} на диэлектрические свойства при $T > 400$ К значительно возрастает с температурой.

Литература

1. Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals [Text]: textbook / Eds. A. I. Freeman, H. Schmid. — London: Gordon and Breach, 1975. — 228 p.
2. Дзялошинский И. Б. К вопросу о магнитоэлектрическом эффекте в анти-ферромагнетиках [Текст] / И. Б. Дзялошинский // ЖЭТФ. — 1959. — Т. 37. — С. 881–882.
3. Астров Д. Н. Магнитоэлектрический эффект в окиси хрома [Текст] / Д. Н. Астров // ЖЭТФ. — 1961. — Т. 40. — С. 1035–1041.
4. Folen V. J. Anisotropy of the magnetoelectric effect in Cr₂O₃ [Text] / V. J. Folen., G. T. Rado, E. W. Stalder // Phys. Rev. Lett. — 1961. — V. 6. — № 11. — P. 607–608.
5. Zhou J. Magnetoelectric CoFe₂O₄ / Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O₃ double-layer thin film prepared by pulsed-laser deposition [Text] / Zhou J., He H., Shi Z., Nan C. W. // App. Phys. Let. — 2006. — V. 88. — P. 103–111.
6. Исупов В. А. Магнитно-сегнетоэлектрическая керамика [Текст] / В. А. Исупов, С. А. Кижаяев, В. В. Кириллов // Неорганические материалы. — 1973. — Т. 9. — № 10. — С. 1854–1855.
7. Смоленский Г. А. Сегнетомагнетики [Текст] / Г. А. Смоленский, И. Е. Чупис // Успехи физических наук. — 1982. — Т. 137. — № 3. — С. 415–448.
8. Ramamanohar Reddy, N. Dielectric, elastic, anelastic and conductivity behaviour of ferroelectromagnetic composites, Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{1,95}O_{1- δ} — Ba_{0,8}Pb_{0,2}TiO₃ [Текст] / N. Ramamanohar Reddy, M. Venkata Ramana, K. Krishnaveni, K. V. Siva Kumar, V. R. K. Murthy // Bull. Mater. Sci. — 2007. — V. 30. — № 4. — P. 357–363.
9. Shen X. Synthesis and magnetic properties of nanocomposite BaTiO₃ — Ni_{1-x}CoxFe₂O₄ fibers by organic gel-thermal decomposition process [Text] / X. Shen, Z. Zhou, F. Song, X. Meng // J. Sol-Gel Sci Technol. — 2010. — V. 53. — P. 405–411.
10. Chae S. C. Growth and Characterization of Epitaxial Barium Titanate and Cobalt Ferrite Composite Film [Text] / S. C. Chae, P. Murugavel, J. H. Lee, H. J. Ryu, T. W. Noh // Journal of the Korean Physical Society. — 2005. — V. 47. — P. 345–348.
11. Mahajan R. P. Magnetoelectric effect in cobalt ferrite-barium titanate composites and their electrical properties [Text] / R. P. Mahajan, K. K. Patankar, M. B. Kothale, S. C. Chaudhari, V. L. Mathe, S. A. Patil // Pramana. — 2002. — V. 58. — P. 1115–1124.
12. Leibler K. New two- and three- phase ferroelectric-ferromagnetic materials [Text] / K. Leibler, V. A. Isupow, H. Bielska-Lewandowska // Acta Phys. Polonia. — 1971. — V. 40. — P. 815–827.
13. Zheng H. Multiferroic BaTiO₃ — CoFe₂O₄ Nanostructures [Text] / 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 // Science. — 2004. — V. 303. — № 5658. — P. 661–663.
14. Копаев А. В. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования [Текст] / А. В. Копаев, Б. К. Остафийчук, И. П. Яремий, И. Я. Вилка // Поверхность. — 2007. — Т. 10. — С. 79–83.
15. Barsoukov E. Impedance spectroscopy: theory, experiment and application [Text] / E. Barsoukov, J. R. Macdonald. — N. Y.: Wiley, 2005. — 595 p.
16. Koops C. G. On the dispersion of resistivity and dielectric constant of some semiconductors at audifrequencies [Text] / C. G. Koops // Phys. Rev. — 1951. — V. 33. — № 1. — P. 121–124.
17. Ситидзе Ю. Ферриты [Текст]: пер. с япон. под ред. И. И. Петрова. — М.: Мир, 1964. — 408 с.
18. Крупицка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов [Текст]: пер. с нем. под ред. А. С. Пахомова. — М.: Мир, 1976. — Т. 2. — 504 с.