

Efekt magnetoelektryczny w kompozycie warstwowym $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.62}\text{Cu}_{0.08}\text{Fe}_2\text{O}_4 - \text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$

Streszczenie. Materiały kompozytowe wykazujące efekt magnetoelektryczny są obecnie szeroko badane zarówno dla celów poznawczych jak i aplikacyjnych. Szczególny nacisk kładzie się na kompozyty ferrytowo – relaksorowe, w których efekt magnetoelektryczny jest znacznie większy niż w materiałach jednofazowych. W opracowaniu przedstawiono technologię wytwarzania wielowarstwowego kompozytu ceramicznego składającego się z magnetycznych warstw ferrytu $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.62}\text{Cu}_{0.08}\text{Fe}_2\text{O}_4$ rozdzielonych warstwami ferroelektryka $\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$. Przedstawiono wyniki badań właściwości magnetycznych otrzymanego kompozytu. Wykonano pomiary efektu magnetoelektrycznego w temperaturze pokojowej w zależności od częstotliwości zmiennego pola magnetycznego oraz natężenia stałego pola magnetycznego. Współczynnik magnetoelektryczny badanego kompozytu rośnie ze wzrostem częstotliwości sinusoidalnego pola magnetycznego osiągając maksymalną wartość około 4,5 mV/(Oe cm).

Abstract. Magnetolectric effect (ME) in multiferroic materials are intensively studied for his fundamental interest and his practical applications. The ME effect observed for single phase materials like Cr_2O_3 , BiFeO_3 , $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ is usually small. Much larger effect can be obtained in composites consisting of two functional phases: magnetostrictive phase, in which a strain is produced by application of a magnetic field and piezoelectric phase, in which a change in electric polarization is produced by an applied stress. In this paper the magnetolectric effect of multilayer structure was investigated. Magnetic and magnetolectric properties were performed for layered composites. Magnetic hysteresis, ZFC - FC curves and dependencies of magnetization versus temperature for nickel ferrite, PFN relaxor and magnetolectric composites was measured by a vibrating sample magnetometer. Magnetolectric effect at room temperature was investigated as a function of static magnetic field (0.3 - 6.5 kOe) and frequency of sinusoidal magnetic field (0.01 - 6.5 kHz). (The magnetolectric effect of a $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.62}\text{Cu}_{0.08}\text{Fe}_2\text{O}_4 - \text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ multilayer composite).

Słowa kluczowe: odlewanie folii, kompozyt magnetoelektryczny, pętla histerezy, krzywe ZFC-FC, efekt magnetoelektryczny.

Keywords: tape casting, magnetolectric composite, magnetic hysteresis, ZFC-FC profiles, magnetolectric effect.

Wprowadzenie

Materiały multiferroiczne są obecnie szeroko badane zarówno dla celów poznawczych jak i aplikacyjnych [1-9]. Są stosowane w technice mikrofalowej, sensorowej, w technice pomiarowej, jako nośniki informacji o bardzo gęstym upakowaniu, jako czynniki informacji, itp. Można przewidzieć dalsze zastosowania typu funkcjonalnego tych materiałów np. w medycynie – małowazyjne rozruszniki serca, w technice – do produkcji prostych przetworników, głośników, siłowników, wzbudników, itp.

Materiały te wykazują równocześnie dwie lub więcej ferroicznych właściwości (ferromagnetyzm, ferroelektryczność, ferroelastyczność). W materiałach tych zewnętrzne pole magnetyczne wywołuje polaryzację elektryczną (efekt magnetoelektryczny), a zewnętrzne pole elektryczne indukuje magnetyzację (odwrotny efekt magnetoelektryczny). Magnetoelektryczne właściwości materiałów charakteryzowane są przez współczynnik magnetoelektryczny α_{ME} , który wyraża się wzorem [1, 2]:

$$(1) \alpha_{ME} = \frac{U}{d \cdot H_{AC}}$$

gdzie U jest napięciem mierzonym pomiędzy powierzchniami próbki, d jest grubością próbki, zaś H_{AC} jest amplitudą natężenia sinusoidalnie zmiennego pola magnetycznego. Wielkość efektu magnetoelektrycznego w multiferroikach jest określona przez właściwości magnetostrykcyjne i piezoelektryczne materiału. Naprężenia generowane w podsystemie piezoelektrycznym są wynikiem mechanicznego sprzężenia pomiędzy podsystemem magnetostrykcyjnym i piezoelektrycznym i w głównej mierze zależą od właściwości mechanicznych podsystemu piezoelektrycznego [1, 2]. Naprężenia powodują wzrost polaryzacji domen w kierunku rozciągania i spadku polaryzacji domen w kierunku ściskania. Zmiana polaryzacji jest związana ze zmianą gęstości ładunków elektrycznych w pobliżu ścian domenowych, co jest przyczyną indukowania pola elektrycznego w całych domenach [1, 2].

Zazwyczaj materiały jednofazowe wykazują niewielkie właściwości multiferroiczne (Cr_2O_3 , BaTiO_3), dlatego znacznie częściej w praktyce stosuje się materiały kompozytowe, złożone na ogół z warstw ferroelektrycznych i ferrimagnetycznych. Typowym, znanym z literatury, rozwiązaniem jest wykorzystanie piezoelektrycznych perowskitów; jak BaTiO_3 , PbTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ jako fazy ferroelektrycznej i ferrytów ($\text{Ni,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$, CoFe_2O_4 jako fazy ferrimagnetycznej. Współczynnik magnetoelektryczny takich kompozytów jest znacząco większy w porównaniu z materiałami jednofazowymi [3-8].

Znacznie mniej zbadanym rozwiązaniem jest zastosowanie relaksorowego ferroelektryka, $\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$, który jest jednofazowym multiferroikiem a jego właściwości magnetoelektryczne są lepsze od właściwości dotychczas znanych materiałów jednofazowych [9].

W przedstawionym artykule omówiono warunki syntezy i spiekania oraz właściwości magnetyczne i magnetoelektryczne wielowarstwowego kompozytu ceramicznego składającego się z magnetycznych warstw ferrytu $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.62}\text{Cu}_{0.08}\text{Fe}_2\text{O}_4$ rozdzielonych warstwami ferroelektryka $\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$. Przeprowadzono badania właściwości magnetycznych kompozytu. Wyznaczono pętle histerezy magnetycznej, zależność namagnesowania w funkcji temperatury oraz krzywe Zero Field Cooling (ZFC) – Field Cooling (FC). Wykonano pomiary efektu magnetoelektrycznego w zależności od częstotliwości zmiennego pola magnetycznego oraz natężenia stałego pola magnetycznego.

Synteza materiałów oraz metodyka badań

Syntezę poszczególnych składników kompozytu magnetoelektrycznego przeprowadzono na drodze konwencjonalnej reakcji w fazie stałej. Syntezę ferrytu $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.62}\text{Cu}_{0.08}\text{Fe}_2\text{O}_4$ przeprowadzono w temperaturze 1050°C przez 4 h. Do syntezy ferroelektrycznego składnika kompozytów multiferroicznych – relaksora $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ (PFT) o strukturze perowskitu zastosowano dwuetapową metodę wolframitową, która pozwala uniknąć tworzenia się niepożądanych faz o strukturze pirochloru. Najpierw

przeprowadzono reakcję Fe_2O_3 i Ta_2O_5 w temperaturze 1000°C przez 5 h, a następnie reakcję PbO z wolframitem FeTaO_4 w temperaturze 850°C przez 5 h. Poszczególne produkty syntezy nieorganicznych związków mielono w młynku kulowym firmy Fritsch w alkoholu izopropylowym przez 8 h. Następnie z otrzymanych materiałów ceramicznych wykonano folie. Opracowano składy gęstw (mas lejnych) przeznaczonych do odlewania folii ferrytowej oraz folii relaksorowej. Gęstwy sporządzono przez zmieszanie w młynku kulowym składników nieorganicznych z dodatkami organicznymi. W skład części organicznej gęstw wchodziły: poliwinylbutyral jako spoiwo, olej rybi jako dyspersant, glikol polietylenowy i ftalan dwubutyłu jako plastyfikatory, toluen i izopropanol jako rozpuszczalniki. Proporcje poszczególnych składników gęstw do odlewania folii magnetycznych i ferroelektrycznych przedstawiono w tabeli 1. Odlewanie folii przeprowadzono przy użyciu urządzenia firmy R. Mistler TTC-1200 stosując zastawkę o szerokości 20 cm. Folie wylewano na taśmę nośną z poliestrowej folii pokrytej silikonem. Folie suszono w temperaturze 50°C . Dobierano szerokość szczeliny w zastawce tak, aby uzyskać grubość surowej folii około 100-130 μm . Otrzymane folie charakteryzują się bardzo dobrą zwartością, gładkością, jednolitą grubością, brakiem pęcherzy i wytrąceń oraz dobrą elastycznością. Szczegółowe parametry wytwarzania, laminowania i spiekania folii ferrytowej przedstawiono w pracy [10]. Z tak otrzymanych folii wykonano warstwowy kompozyt magnetoelektryczny składający się z naprzemiennie ułożonych warstw relaksora $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ oraz ferrytu $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.62}\text{Cu}_{0.08}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Otrzymany stos poddano laminowaniu w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem 10 MPa oraz współspiekaniu w temperaturze 950°C przez 2 h.

Tabela 1. Składy gęstw przeznaczonych do odlewania folii magnetycznych i ferroelektrycznych

Składnik gęstwy	Zawartość gęstwy (% wag.)	
	ferryt	ferroelektryk
Proszek ceramiczny	56,8	63,5
Poliwinylbutyral	5,1	5,9
Olej rybi	0,4	0,7
Glikol polietylenowy	1,8	1,6
Ftalan dwubutyłu	1,8	1,6
Izopropanol	16,1	13,3
Toluen	18,0	13,4

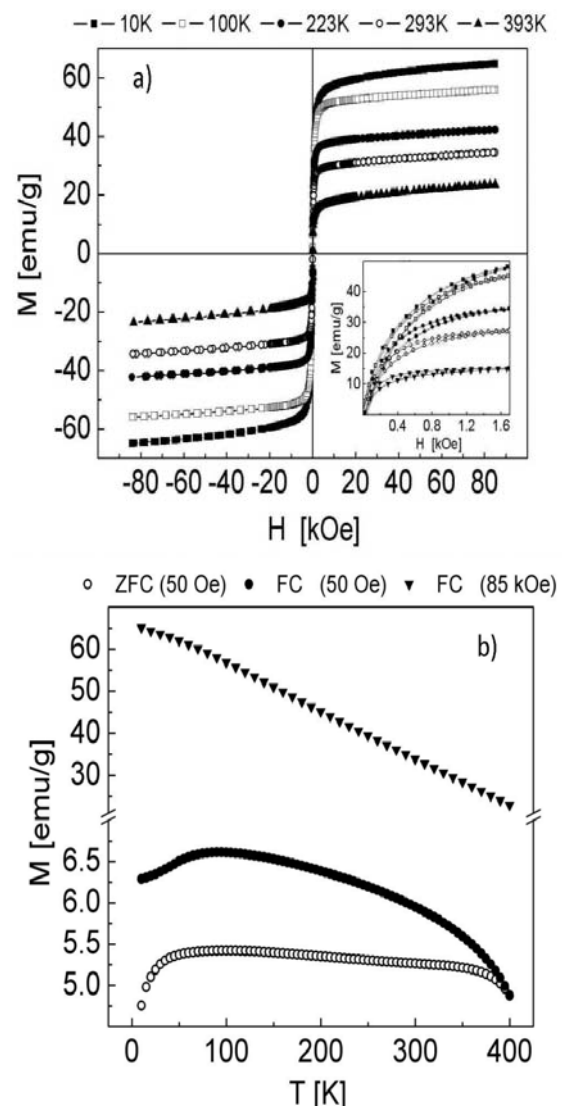
Otrzymany kompozyt poddano badaniom właściwości magnetycznych przy użyciu magnetometru wibracyjnego Quantum Design PPMS6000 w szerokim zakresie temperatur (10K- 400K) oraz w polu magnetycznym dochodzącym do 85 kOe. Wyznaczono pętle histerezy magnetycznej w różnych temperaturach, zależność namagnesowania w funkcji temperatury oraz krzywe ZFC - FC. Przebieg pomiaru krzywych ZFC-FC był następujący. Najpierw rozmagnesowaną próbkę chłodzono od temperatury pokojowej do 10 K w zerowym polu magnetycznym, a następnie przykładano zewnętrzne pole magnetyczne 50 Oe i mierzono magnetyzację próbki w trakcie ogrzewania do temperatury 400 K, wyznaczając krzywą ZFC. Następnie utrzymując przyłożone zewnętrzne pole magnetyczne próbkę ponownie chłodzono do temperatury 10 K i mierzono zmiany namagnesowania w funkcji temperatury w trakcie ogrzewania do 400 K. W ten sposób wyznaczano krzywą FC.

Wykonano pomiary efektu magnetoelektrycznego metodą dynamiczną. Próbką przeznaczoną do pomiarów magnetoelektrycznych umieszczona była w zewnętrznym

polu magnetycznym H_{DC} wytworzonym przez elektromagnes oraz w sinusoidalnie zmiennym polu magnetycznym H_{AC} wytworzonym przez cewki Helmholtza. Napięcie pomiędzy powierzchniami próbki generowane w wyniku efektu magnetoelektrycznego mierzono przy pomocy wzmacniacza fazoczułego typu lock-in (Stanford Research System, model SR 830) pracującego w modzie różnicowym. Pomiar natężenia pola magnetycznego zmiennego H_{AC} i stałego H_{DC} wykonano przy użyciu hallotronowego miernika pola SM 102. Wykonano pomiary efektu magnetoelektrycznego dla różnych wartości natężenia stałego pola magnetycznego i dla częstotliwości zmiennego pola magnetycznego w zakresie od 0,01 do 6,5 kHz.

Wyniki badań

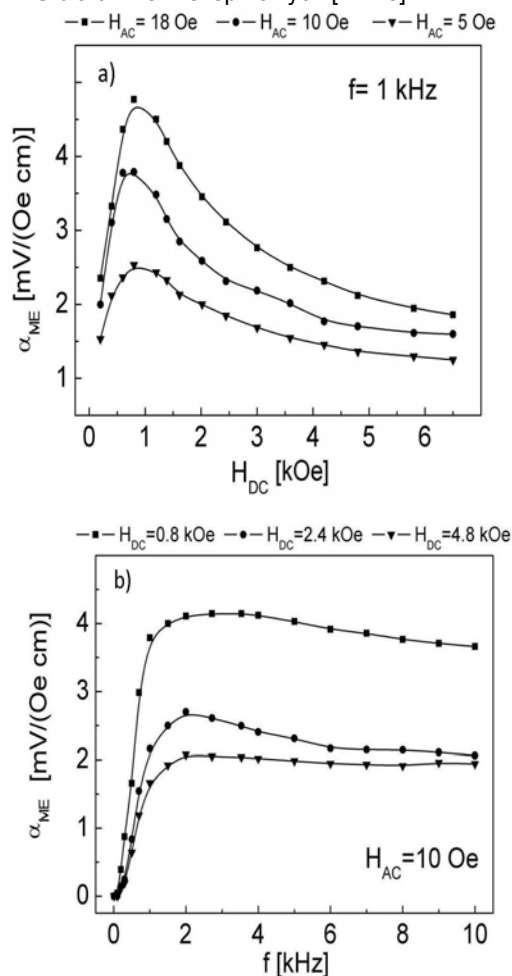
Na rysunku 1a przedstawiono wykresy histerezy magnetycznej dla temperatur z zakresu 10 - 400 K. Otrzymane w wyższych temperaturach pętle histerezy magnetycznej są typowe dla mieszaniny magnetycznie miękkiego ferrytu (gwałtowny wzrost i obszar nasycenia namagnesowania) i paramagnetycznego ferroelektryka (liniowy wzrost namagnesowania w obszarze nasycenia).



Rys. 1. Histerezy magnetyczne w zakresie temperatur 10-393 K (a) oraz zależność namagnesowania M od temperatury T przy dwóch wartościach zewnętrznego pola magnetycznego 85 kOe oraz 50 Oe (krzywe ZFC i FC) dla kompozytu warstwowego

Rysunek 1b przedstawia namagnesowanie M w funkcji temperatury T dla dwóch wartości stałego pola magnetycznego: 85 kOe – obszar nasycenia oraz 50 Oe –

krzywe ZFC i FC. Całkowite pole magnetyczne wewnątrz próbki jest sumą zewnętrznego pola magnetycznego i wewnętrznego pola koercji. Generalnie namagnesowanie zmniejsza się ze wzrostem temperatury ze względu na zwiększone ruchy termiczne momentów magnetycznych ($H = 85$ kOe). Z drugiej strony pole koercji maleje z temperaturą, co ułatwia magnetyczne uporządkowanie. Jest to czynnik istotny w przypadku, gdy zastosowane pole magnetyczne jest zbliżone do pola koercji ($H = 50$ Oe). Stwierdzono silny wpływ natężenia zastosowanego pola magnetycznego na kształt krzywych $M(T)$. Dla pól magnetycznych znacznie silniejszych od pola koercji magnetyzacja maleje ze wzrostem temperatury w całym zakresie. Jest to typowa zależność dla materiałów, w których dominuje sygnał pochodzący od składnika ferrimagnetycznego (feryt) [11-13]. Dla słabszych pól (porównywalnych z polem koercji próbki), magnetyzacja początkowo rośnie ze wzrostem temperatury ze względu na gwałtowny spadek pola koercji (obszar poniżej 60 K), osiąga maksimum, a następnie maleje. Maksimum na krzywej namagnesowania występuje, gdy pole koercji spada ze wzrostem temperatury szybciej niż namagnesowanie. Nieodwracalność procesu namagnesowania podczas chłodzenia próbki bez pola magnetycznego (krzywa ZFC) i chłodzenia próbki w polu magnetycznym (FC) świadczy o znacznej zależności pola koercji od temperatury. Jest to typowy przebieg krzywych ZFC - FC dla tzw. szkieł spinowych [11-13].



Rys. 2. Zależność współczynnika magnetoelektrycznego α_{ME} od natężenia stałego pola magnetycznego H_{DC} przy częstotliwości zmiennego pola magnetycznego 1 kHz (a) oraz zależność współczynnika magnetoelektrycznego α_{ME} od częstotliwości zmiennego pola magnetycznego H_{AC} dla trzech wartości natężenia stałego pola magnetycznego: 0,8 kOe, 2,4 kOe oraz 4,8 kOe

Współczynnik magnetoelektryczny α_{ME} określono w temperaturze pokojowej (20°C) wykorzystując dynamiczną metodę pomiaru [14]. Próbka przeznaczona do pomiarów magnetoelektrycznych umieszczona była w zewnętrznym polu magnetycznym H_{DC} wytworzonym przez elektromagnes oraz w sinusoidalnym zmiennym polu magnetycznym H_{AC} wytworzonym przez cewki Helmholtza. Pomiędzy powierzchniami próbki generowane jest napięcie wywołane efektem magnetoelektrycznym.

Rysunek 2a przedstawia zależność współczynnika magnetoelektrycznego α_{ME} od natężenia stałego pola magnetycznego H_{DC} przy częstotliwości zmiennego pola magnetycznego 1 kHz. Współczynnik magnetoelektryczny najpierw rośnie, osiąga maksimum dla $H_{DC} = 0,8$ kOe, a następnie lekko maleje ze wzrostem natężenia stałego pola magnetycznego. Spadek współczynnika magnetoelektrycznego w zależności od natężenia stałego pola magnetycznego (dla $H_{DC} > 0,8$ kOe) jest spowodowany nieznacznym zmniejszeniem magnetostrykcji materiałów w wyniku zwiększania natężenia pola magnetycznego.

Na rysunku 2b przedstawiono zależność współczynnika magnetoelektrycznego α_{ME} od częstotliwości zmiennego pola magnetycznego H_{AC} ($H_{DC} = 10$ Oe) dla trzech wartości natężenia stałego pola magnetycznego: 0,8 kOe, 2,4 kOe oraz 4,8 kOe. Współczynnik magnetoelektryczny badanego kompozytu szybko rośnie ze wzrostem częstotliwości sinusoidalnego zmiennego pola magnetycznego w zakresie 0,1÷1 kHz, a następnie nieznacznie wzrasta w zakresie częstotliwości 1÷6,5 kHz. Napięcie pomiędzy powierzchniami próbki pojawia się przy częstotliwości około 0,1 kHz. Dla niższych częstotliwości nie obserwuje się napięcia na próbce.

Podsumowanie

W przedstawionym artykule omówiono technologię otrzymywania oraz właściwości magnetyczne i magnetoelektryczne wielowarstwowego kompozytu ceramicznego składającego się z magnetycznych warstw ferrytu $Ni_{0.3}Zn_{0.62}Cu_{0.08}Fe_2O_4$ rozdzielonych warstwami ferroelektryka $PbFe_{0.5}Ta_{0.5}O_3$. Kompozyt wykazywał właściwości magnetyczne typowe dla mieszaniny miękkiego materiału magnetycznego oraz paramagnetycznego ferroelektryka.

W kompozycie występuje wyraźny efekt magnetoelektryczny. Współczynnik magnetoelektryczny najpierw rośnie, osiąga maksimum a następnie lekko maleje ze wzrostem natężenia stałego pola magnetycznego. Stwierdzono również, że współczynnik magnetoelektryczny badanego kompozytu rośnie ze wzrostem częstotliwości sinusoidalnego zmiennego pola magnetycznego w zakresie 0,1÷6,5 kHz.

Praca naukowa finansowana przez Narodowe Centrum Nauki na podstawie decyzji DEC-2013/11/D/ST5/02990.

LITERATURA

- [1] Fiebig M., Revival of the magnetoelectric effect, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 38, R123–R152, 2005
- [2] Grössinger R., Duong G.V., Sato-Turtelli R., The physics of magnetoelectric composites, *J. Magn. Magn. Mat.*, vol. 320, 1972–1977, 2008
- [3] Fetisov Y.K., Kametsev K.E., Ostashchenko A.Y., Magnetolectric effect in multilayer ferrite - piezoelectric structures, *J. Magn. Magn. Mat.*, vol. 272–276, 2064–2066, 2004
- [4] Kanamadi C.M., Kim J.S., Yang H.K., Moon B.K., Choi B.C., Jeong J.H., Magnetolectric effect and complex impedance analysis of (x)CoFe₂O₄ + (1-x)Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ multiferroics, *J. Alloys Compd.*, vol. 481, 781–785, 2009
- [5] Li Y.J., Chen X.M., Lin Y.Q., Tang Y.H., Magnetolectric effect

- of $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ composites, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 26, 2839-2844, 2006
- [6] Kulawik J., Guzdek P., Szwagierczak D., Stoch A., Dielectric and magnetic properties of bulk and layered tape cast CoFe_2O_4 - $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ composites, *Compos. Struct.*, vol. 92, 2153-2158, 2010
- [7] Venkata Ramanaa M., Ramamanohar Reddy N., Sreenivasulu G., Siva Kumar K.V., Murty B.S., Murthy V.R.K., Enhanced magnetoelectric voltage in multiferroic particulate $\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.15}\text{Cu}_{0.02}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}/\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ composites – dielectric, piezoelectric and magnetic properties, *Curr. Appl. Phys.*, vol. 9, 1134-1139, 2009
- [8] Solopan S.A., V'yunov O.I., Belous A.G., Tovstolytkin A.I., Kovalenko L.L., Magnetoelectric effect in composite structures based on ferroelectric/ferromagnetic perovskites, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, 259-263, 2010
- [9] Bochenek D., Guzdek P., Ferroelectric and magnetic properties of ferroelectro-magnetic $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ type ceramics, *J. Magn. Magn. Mat.*, vol. 323, 369-374, 2011
- [10] Guzdek P., Kulawik J., Zaraska K., Bieńkowski A., NiZnCuFe ferrite applied for LTCC microinductor, *J. Magn. Magn. Mat.*, vol. 322, 2897-2901, 2010
- [11] Joy P.A., Date S.K., Effect of sample shape on the zero-field-cooled magnetization behavior: comparative studies on NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 and $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, *J. Magn. Magn. Mat.*, vol. 222, 33-38, 2000
- [12] Cullity B.D., Graham Jr C.D., Introduction to Magnetic Materials, 2nd ed. Wiley-IEEE Press, 2008
- [13] Rotaru G.M., Roessli B., Amato A., Gvasaliya S.N., Mudry C., Lushnikov S.G., Shaplygina T.A., Spin-glass state and long-range magnetic order in $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ seen via neutron scattering and muon spin rotation, *Phys. Rev. B*, vol. 79, 184430-1 - 184430-5, 2009
- [14] Duong G.V., Grössinger R., Schoenhardt M., Bueno-Basques D., The lock-in technique for studying magnetoelectric effect, *J. Magn. Magn. Mat.*, vol. 316, 390-393, 2007

Autorzy: dr inż. Piotr Guzdek, Instytut Technologii Elektronowej, Oddział w Krakowie, ul. Zabłocie 39, 30-701 Kraków, E-mail: pguzdek@ite.waw.pl; dr inż. Wojciech Grzesiak, Instytut Technologii Elektronowej, Oddział w Krakowie, ul. Zabłocie 39, 30-701 Kraków, E-mail: grzesiak@ite.wawa.pl; dr inż. Marek Wzorek, Instytut Technologii Elektronowej, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa.