

В.С. Бушкова

Визначення початкової магнітної проникності композитів системи $(1-x) \text{MgFe}_2\text{O}_4 - x \text{BaTiO}_3$

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

В даній роботі композити системи $(1-x) \text{MgFe}_2\text{O}_4 - x \text{BaTiO}_3$ у формі тороїда отримано за допомогою спікання при температурі 1300 °С. Експериментально визначена індуктивність сформованих котушок з сердечником на основі даних зразків при різному вмісті BaTiO_3 . Показано, що при збільшенні концентрації сегнетоелектрика в композиті зменшується початкова магнітна проникність. Встановлено, що магнітна проникність феритової складової композитів становить близько 13.

Ключові слова: магнітоелектричний матеріал, ферит, індуктивність котушки, початкова магнітна проникність.

Стаття поступила до редакції 03.03.2012; прийнята до друку 15.06.2012.

Вступ

В кінці XIX століття такі науковці, як В.К. Рентген і П. Кюрі вперше зробили припущення про існування магнітоелектричних (МЕ) речовин. Через деякий час, у середині минулого століття, видатні вчені Л.Д. Ландау, Е.М. Ліфшиц, працюючи над своїм знаменитим підручником теоретичної фізики, сформулювали необхідні умови існування магнітоелектричного ефекту в речовинах. І вже в 1960 році магнітоелектричний ефект був виявлений у хроміті Cr_2O_3 Д.М. Астровим [1], який зафіксував намагніченість, створену електричним полем. З того часу було знайдено багато магнітоелектриків в природі [2 - 3], але не зважаючи на це, кількість матеріалів, які б проявляли МЕ властивості при кімнатній температурі, залишалася зовсім малою. Саме тому вчені-дослідники взялися за створення штучних МЕ композитів.

Перші спроби створити МЕ композити проводилися в 70-х роках минулого століття. Ці матеріали являли собою виготовлені за керамічною технологією механічні суміші магнітних і п'єзоелектричних компонент [4 - 5], але якість таких композитів була невисокою, також як і величина МЕ ефекту, який в них спостерігався. На даний час з появою нанотехнологій зросла можливість підвищення МЕ ефекту в композитних матеріалах [6], оскільки висока дисперсність складових композиту сприяє підвищенню площі контакту між фазами і, відповідно, росту МЕ коефіцієнту.

У зв'язку з тим, що останнім часом показана широка перспектива практичного використання МЕ

матеріалів [7 - 8], створення та дослідження нових композитів залишається досить актуальним завданням. Наявність у них ряду важливих для техніки властивостей дозволяє на їх основі створювати елементи функціональної електроніки [9 - 10]. Крім того, внаслідок існування взаємозв'язку між діелектричними і магнітними підсистемами, ці речовини можуть знайти принципово нові застосування.

Відомо, що ферити та композити на їх основі широко використовують у височастотній техніці в якості сердечників котушок індуктивності [11]. Індуктивність таких котушок залежить не тільки від кількості витків обмотки та геометричних розмірів сердечника, але й від величини початкової магнітної проникності, яка являється важливим параметром досліджуваних матеріалів.

Метою даної роботи є створення та дослідження 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.%. .

І. Експериментальна частина

Композити системи $(1-x) \text{MgFe}_2\text{O}_4 - x \text{BaTiO}_3$ були створені на основі феромагнітного та сегнетоелектричного матеріалів. Феромагнітним матеріалом даного композиту служив магнітом'який ферит MgFe_2O_4 , який володіє високим значенням питомого опору [12]. Для посилення МЕ - ефекту в композитах феритова фаза була отримана за допомогою методу золь-гель з участю автогоріння

[13 - 14]. В якості сегнетоелектричної фази обраний титанат барію, який було отримано використовувачи порошки оксиду TiO_2 і карбонату BaCO_3 , взятих в стехіометричному співвідношенні. BaTiO_3 являється перспективним п'єзoeлектриком завдяки своїм електро механічним властивостям. Суміш порошків реагентів служила вихідною сировиною для спікання при температурі 950°C . Після подрібнення за допомогою шарового млину проводилося завершальне спікання порошків при температурі 1250°C . Композити були отримані послідовним змішуванням у різному процентному співвідношенні 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°C протягом 7 годин в атмосфері повітря з повільним охолодженням.

Фазовий склад контролювався за допомогою рентгеноструктурного аналізу, який проводився на дифрактометрі ДРОН-3 з використанням $\text{Cu}(K\alpha)$ -випромінювання. Проведений аналіз підтвердив існування в синтезованих композитах магнітної фази зі структурою шпінелі і сегнетоелектричної – зі структурою перовскиту. Для визначення початкової магнітної проникності створювалися котушки шляхом нанесення на кільця обмотки з тонкого мідного дроту. Вимірювання індуктивності котушок з сердечником на основі композитів системи $(1-x) \text{MgFe}_2\text{O}_4 - x \text{BaTiO}_3$ проведено за допомогою цифрового вимірювача LCR типу Е7-8 в магнітному полі низької частоти.

II. Результати досліджень та їх обговорення

На рис. 1 показана залежність лінійного ущільнення від об'ємної частки BaTiO_3 при спіканні композиційного матеріалу. Експеримент показав, що залежність ущільнення $\Delta L/L$ від концентрації BaTiO_3 являється нелінійною.

Відомо, що атоми барію при високій температурі спікання утворюють з феритом рідку фазу [15], яка

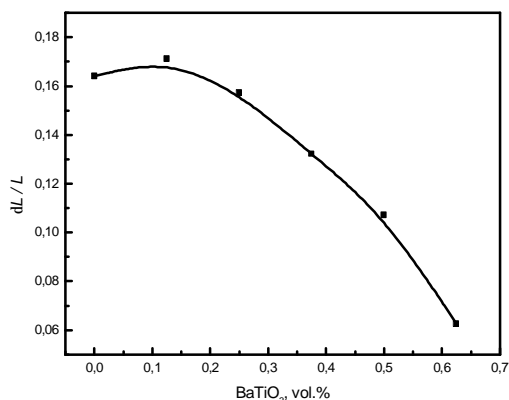


Рис. 1. Залежність лінійного ущільнення від концентрації BaTiO_3 при термообробці композитів.

може збільшувати щільність виробів, завдяки чому зростає їх лінійне ущільнення. З рис. 2 видно, що найбільше ущільнення в процесі спікання мають композити з об'ємною концентрацією BaTiO_3 близько 12,5 %. При подальшому збільшенні сегнетоелектричної фази ущільнення зразків зменшується. Даний ефект можна пояснити за допомогою теорії протікання, використовуючи модель Шкловського-де Жена [16].

У безмежному об'ємі зразків існують кластери атомів рідкої фази, які розподілені хаотично. Розмір кластерів характеризується радіусом кореляції R :

$$R(x) = l|x - x_c|^{-\nu}, \quad (1)$$

де l – критичний індекс, ν – індекс радіуса кореляції, x – концентрація сегнетоелектрика, x_c – поріг протікання. Згідно (1) при збільшенні рідкої фази радіус кореляції зростає. У випадку, коли концентрація BaTiO_3 досягає порогу протікання x_c , радіус кореляції $R \rightarrow \infty$. Для досліджуваних композитів, очевидно, критична концентрація сегнетоелектрика становить близько 12, %, при цьому лінійне ущільнення досягає максимуму.

Відомо, що магнітні властивості матеріалів характеризуються величиною початкової магнітної проникності, яка залежить від мікроструктури та хімічного складу зразків. Магнітна проникність феритів зі збільшенням напруженості поля зростає від початкового значення до найбільшої її величини μ_{max} , після чого починає монотонно зменшуватись. В системі СІ магнітні матеріали характеризуються відносною магнітною проникністю:

$$\mu_r = \frac{B}{\mu_0 H}, \quad (2)$$

де μ_0 – магнітна проникність вакууму.

Початкова магнітна проникність котушки з феромагнітним сердечником у формі кільця залежить від речовини, з якої складається торіод та його геометричних розмірів і визначається зі співвідношення:

$$\mu_r = \frac{d_{cp} \cdot 10^7}{4Sw^2} \cdot L, \quad (3)$$

де S – площа поперечного перерізу, d_{cp} – середній діаметр кільця, w – кількість витків, L – індуктивність котушки. Залежність експериментально отриманої магнітної проникності μ_r від складу композитного кільця показана в таблиці.

Величина початкової магнітної проникності феромагнітної складової композитів системи $(1-x) \text{MgFe}_2\text{O}_4 - x \text{BaTiO}_3$ характеризує магнітні властивості даних матеріалів. Згідно [12] ферит MgFe_2O_4 , отриманий керамічним способом, при температурі 1200°C , володіє незначною початковою магнітною проникністю, яка дорівнює 10. Представляло інтерес, використовуючи співвідношення Легга і Гівена:

$$\lg \mu^* = (1 - \Pi) \lg \mu_{mat}, \quad (4)$$

де μ_{mat} – проникність феромагнітного матеріалу, μ^* – проникність досліджуваного кільця, Π – загальний об'єм немагнітної складової зразка та його пір, визначити та порівняти величину магнітної

Таблиця

Магнітні характеристики композитів складу $(1-x) \text{MgFe}_2\text{O}_4 - x \text{BaTiO}_3$.

Вміст BaTiO_3 , %	Індуктивність L , $\cdot 10^{-6} \text{ Гн}$	Магнітна проникність μ_r	Загальний об'єм Π	Магнітна проникність μ^*	Магнітна проникність μ^{**}
12,5	2,80	5,88	0,234	5,83	5,66
25,0	2,10	4,44	0,402	3,96	4,13
37,5	1,75	3,79	0,514	3,06	3,42
50,0	1,60	3,32	0,633	2,33	2,81
62,5	1,45	2,81	0,786	1,79	2,17

проникності магнітоелектриків складу $(1-x) \text{MgFe}_2\text{O}_4 - x \text{BaTiO}_3$ з її значенням, отриманим експериментальним шляхом. Оскільки вміст сегнетоелектрика BaTiO_3 являється неферомагнітним включенням в композитних матеріалах, то його об'ємну частку слід враховувати при визначенні величини загального об'єму Π .

З іншого боку автори роботи [17], досліджуючи композит на основі нікель-цинкового фериту та смоли, для визначення магнітної проникності даної системи використали співвідношення:

$$m^{**} = \frac{m_B(1+d/D)}{1+m_B \cdot d/D}, \quad (5)$$

де μ^{**} і μ_B – магнітні проникності композиту та фериту відповідно, D – середній розмір феритових частинок, $\delta/2$ – середня товщина немагнітного шару. В нашому випадку в якості немагнітного шару виступає сегнетоелектрик BaTiO_3 . Згідно співвідношення (5) магнітна проникність композитних зразків являється функцією відношення δ/D . Параметр δ/D є близьким до об'ємного вмісту фериту в композитах системи $(1-x) \text{MgFe}_2\text{O}_4 - x \text{BaTiO}_3$ і описується за допомогою формули:

$$(1-d/D)^3 = \frac{1}{a}, \quad (6)$$

де a – об'ємна доля фериту в композитних зразках. З співвідношення (6) випливає:

$$d/D = \frac{1}{\sqrt[3]{a}} - 1. \quad (7)$$

Отримані розрахункові величини μ^* та μ^{**} , використовуючи формули (4) і (5) відповідно, подані в таблиці.

Проаналізувавши табличні дані, потрібно відмітити, що при збільшенні концентрації сегнетоелектрика в композиті, як і очікувалося, зменшується його магнітна проникність. Варто відзначити, що співвідношення (4) являється емпіричним, тому значення магнітної проникності μ^{**} для кожного зразка є більш наближеним до величини

μ_r , отриманої експериментальним шляхом. У зв'язку з цим за допомогою виразів (5) та (7) знайдено величину магнітної проникності магнієвого фериту, що входить до складу композитів, яка приблизно дорівнює 13. Значить, синтез фериту MgFe_2O_4 при більш високій температурі (1300°C) підвищує його магнітну проникність.

Висновки

Таким чином, за допомогою експериментальних досліджень встановлена залежність ущільнення композитів системи $(1-x) \text{MgFe}_2\text{O}_4 - x \text{BaTiO}_3$ від концентрації сегнетоелектрика при температурі синтезу 1300°C . У випадку, коли вміст BaTiO_3 в композиті становить 12,5 об. %, величина лінійного ущільнення являється найбільшою, що може бути зумовлено наявністю рідкої фази, кількість якої близько даної концентрації досягає максимуму. Об'єм рідкої фази, очевидно, впливає на пористість зразків, яка для композиту складу $87,5 \text{MgFe}_2\text{O}_4 - 12,5 \text{BaTiO}_3$ складає 0,124 та зростає зі збільшенням вмісту сегнетоелектрика в досліджуваних композитах.

Крім цього, при зменшенні в композиті магнієвого фериту монотонно спадає початкова магнітна проникність магнітоелектриків. Це пояснюється тим, що на магнітні характеристики досліджуваних матеріалів впливають об'ємний вміст та властивості тільки феромагнітної складової, оскільки BaTiO_3 являється неферомагнітним включенням в даних зразках.

Автор висловлює вдячність канд. техн. наук, доц. Копасєву О.В. за постановку наукової проблеми та цінні зауваження.

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

- [1] Д.Н. Астров. Магнитоэлектрический эффект в окиси хрома // *ЖЭТФ*, **40**, сс. 1035-1041 (1961).
- [2] V.J. Folen., G.T. Rado, E.W. Stalder. Anisotropy of the magnetoelectric effect in Cr_2O_3 // *Phys. Rev. Lett.*, **6**(11), pp. 607-608 (1961).
- [3] Г.А. Смоленский, И.Е. Чупис. Сегнетомагнетики // *Успехи физических наук*, **137**(3), сс. 415 - 448 (1982).

- [4] В. А. Исупов, С. А. Кижаяев, В. В. Кириллов. Магнитно-сегнетоэлектрическая керамика // *Неорганические материалы*, **9**(10), сс. 1854 - 1855 (1973).
- [5] K. Leibler, V. A. Isupow, H. Bielska-Lewandowska. New two- and uhree- phase ferroelectric-ferromagnetic materials // *Acta Phys. Polonia*, **40**, pp. 815 - 827 (1971).
- [6] 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 BaTiO₃ - CoFe₂O₄ Nanostructures // *Science*, **303**, pp. 661- 663 (2004).
- [7] 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).
- [8] S.C. Chae, P. Murugavel, J.H. Lee, H.J. Ryu, T.W. Noh. Growth and Characterization of Epitaxial Barium Titanate and Cobalt Ferrite Composite Film // *Journal of the Korean Physical Society*, **47**, pp. 345-348 (2005).
- [9] М.И. Бичурин. Магнитоэлектрические материалы и их применение // *Материаловедение. Вестник Новгородского государственного университета*, **19**, (2001).
- [10] Д.А. Филиппов, Т.А. Галкина, G. Srinivasan. Инверсный магнитоэлектрический эффект в феррит-пьезоэлектрических структурах // *Письма в ЖТФ*, **36**(21), сс. 23-28 (2010).
- [11] А.А. Преображенский. *Магнитные материалы и элементы*. М., Высшая школа, 336 с. (1976).
- [12] Л.И. Рабкин. *Высокочастотные ферромагнетики*. М., Государственное издательство физико-математической литературы, 528 с. (1960).
- [13] А.В. Копаев, Б.К. Остафийчук, И.П. Яремий, И.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).
- [14] A.V. Kopyayev, B.K. Ostafiychuk, I.Y. Vylka, D.L. Zadnipyannyu Peculiarities of nickelaluminium ferrites nanopowder structure // *Mat.-wiss. u. Werkstofftech*, **40**(4) (2009).
- [15] Hamelin A., Paulcel M. Croissance disconfime dans le ferrite de marganese dope au barium. // *Comptes Rendus. Hebdomadaires des séances de L'academie des sciences*, **266** (23) (1968).
- [16] А.Л. Ефрос. *Физика и геометрия беспорядка*. М., Наука, вып. **19**, 268 с. (1982).
- [17] T. Tsutaoka, M. Ueshima, T. Tokunaga, T. Nakamura, K. Hatakeyama. Frequency dispersion and temperature variation of complex permeability of Ni-Zn ferrite composite materials // *J. of Appl. Phys.*, **78**(6), pp. 3983-3991 (1995).

V.S. Bushkova

Determination of The Initial Magnetic Permeability of (1-x) MgFe₂O₄ – x BaTiO₃ Composite Systems

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

In this paper the (1-x) MgFe₂O₄ – x BaTiO₃ composite systems in the form of toroid were obtained by sintering at temperature 1300 °C. The inductance of coils based on these samples with different contents of BaTiO₃ was determined experimentally at room temperature. It was shown that with increasing concentrations of ferroelectrics in the composite decreases initial magnetic permeability. It was found that magnetic permeability of ferrite component in the composites is about 13.

Key words: magnetoelectric material, ferrite, inductance of coil, initial magnetic permeability.