

УДК 548.57

КОМПОЗИТНЫЙ МАГНИТОЭЛЕКТРИК НА ОСНОВЕ КЕРАМИКИ НИОБАТА НАТРИЯ–КАЛИЯ И ФЕРРИТА БАРИЯ[#]

© 2020 г. О. В. Малышкина^{1, *}, Гр. С. Шишков¹, А. И. Иванова¹,
Ю. А. Малышкин¹, Ю. А. Алехина²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования
“Тверской государственный университет”, Тверь, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, физический факультет, Москва, Россия

*E-mail: Olga.Malyshkina@mail.ru

Поступила в редакцию 18.06.2020 г.

После доработки 10.07.2020 г.

Принята к публикации 27.07.2020 г.

Получены и исследованы образцы композита на основе керамики феррита бария и ниобата натрия–калия. Проведен анализ элементного состава полученного композита. На основе исследования пирозлектрических свойств и петель магнитного гистерезиса показано, что полученный композит на основе керамики феррита бария и ниобата натрия–калия обладает магнитными и сегнетоэлектрическими свойствами.

DOI: 10.31857/S0367676520110174

Сегнетомагнитные вещества изучаются с середины XX в. Их главной особенностью является сочетание в себе свойств сегнетоэлектриков и ферро- или антиферромагнетиков [1]. Практическое применение и перспективы использования сегнетомагнетиков определяются их свойствами. У кристаллических сегнетоэлектриков-антиферромагнетиков (одним из самых известных и наиболее хорошо изученных является феррит висмута BiFeO_3 [2]), наблюдается сильная связь электрической (поляризационной) и магнитной подсистем между собой и между упругой подсистемой, в результате чего можно управлять акустическими характеристиками кристалла. Наличие у сегнетомагнитных веществ резонансного магнитоэлектрического эффекта, проявляющегося в виде сдвига линии магнитного резонанса под действием электрического поля, позволяет использовать их при работе на сверхвысоких частотах и создавать электрически управляемые модуляторы, переключатели, фильтры, фазовращатели, датчики мощности [3]. Сочетание радиопоглощающих свойств с высокими значениями действительной части диэлектрической проницаемости и высокими диэлектрическими потерями позволяет использовать такие композиты в радиоэлектронных устройствах, работающих в сверхвысокочастотном (СВЧ) диапазоне.

Для улучшения мультиферроидных свойств, феррит висмута модифицируют различными добавками [4, 5]. В тоже время, для практического применения наиболее перспективными являются композиционные материалы, в которых реализовано объемное сочетание сегнетоактивных и магнитных материалов. Создание таких композитов в настоящее время осуществляется в двух направлениях: слоистые композиты, представляющие собой образцы с чередованием слоев из сегнетоэлектрического и магнитного материалов [6, 7], и полимерные магнитные вещества, в состав которых входит сегнетоэлектрическая керамика [8]. Контролируя состав композитных магнитодиэлектриков, можно создавать образцы с необходимыми для практики значениями диэлектрической и магнитной проницаемости.

В настоящей работе получены и исследованы образцы керамики на основе феррита бария (FB) и ниобата натрия–калия (KNN). Синтез исходных керамик FB и KNN проводился по стандартным технологиям. Образцы FB + KNN спекали при $T = 1100^\circ\text{C}$. Исходные компоненты брали в процентном соотношении: FB 20, KNN 80 и 50/50 об. %. В качестве контрольного образца был использован чистый KNN, спеченный при той же температуре. На первом этапе были проведены исследования структуры и контроль элементного состава на растровом электронном микроскопе (JEOL 6510LV).

[#] Данная статья относится к тематическому выпуску “Упомянутое в минералах и сплавах” (см. № 9, том 84, 2020).

Таблица 1. Элементный состав композита KNN + FB

Хим. элемент	Молярная масса, %											
	боковой скол					поверхность						
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7
O	61.87	72.64	70.13	47.49	66.06	66.91	68.48	55.97	73.17	62.20	62.19	66.76
Na	0.80	0	0	2.64	0	1.27	2.61	0.93	1.62	7.79	10.80	6.12
K	0.47	0.42	0	18.39	0.73	0.26	0.65	1.21	0.33	9.11	4.43	3.80
Fe	35.72	24.20	29.51	5.69	29.82	30.57	25.51	37.46	23.58	1.65	6.95	11.89
Nb	1.14	0.68	0	23.79	0.79	0.99	2.40	1.31	1.31	18.26	14.56	10.24
Ba	0	2.06	0.36	2.01	2.60	0	0.35	3.12	0	0.99	1.07	1.19

У керамики KNN зерна имеют кубическую форму с размерами около 2.5 мкм. Добавление в KNN феррита бария привело к появлению в структуре керамики шестиугольных зерен с размером до 2 мкм. Размеры кубических зерен при этом уменьшились до 0.5–1.0 мкм и их распределение стало более плотным.

Элементный состав определяли методом энергодисперсионного анализа (Oxford INCA Energy 350 Oxford Instruments) в режиме вторичных электронов с ускоряющим напряжением 15 кВ. В ходе эксперимента были измерены и обработаны спектры с поверхности образцов и на сколах в отдельных точках, суммарные по прямоугольной области и по сетке. В табл. 1 представлены результаты измерений молярных концентраций элементов для композита KNN + FB (50/50%), полученные в разных точках на поверхности и бокового скола образца. Как можно видеть, имеет место большой разброс в соотношении элементов, входящих в состав композита. По всему объему присутствуют только атомы кислорода и железа.

Для уточнения вхождения элементов был проведен статистический анализ элементного состава, взятого в 170 точках по сетке на боковом сколе образца (поле 1, 2 и 3) в местах, соответствующих разной структуре зерен (рис. 1). Отдельно анализировались области, содержащие только FB (поле 1) и композит KNN + FB (поле 2 и 3). В результате проведенного анализа установлено, что в области с преобладанием FB (поле 1) содержание кислорода обратно пропорционально содержанию железа, тогда как в двух других областях (поле 2 и 3) его содержание однородно. Для более детального анализа, в предположении, что материалы KNN и FB химически между собой не реагируют, были построены диаграммы вхождения $(K + Na)/Nb$ для KNN, и Ba/Fe для FB (рис. 2). Согласно химической формуле, соотношение $(K + Na)/Nb$ для KNN должно быть 1/1 (кривая 1 на рис. 2а). Как можно видеть, только часть точек соответствует химической формуле, остальные лежат вблизи кривой 2 (рис. 2а) соответствующей

соотношению $(K + Na)/Nb$ 2/3. По всей видимости, это связано с перераспределением атомов калия по объему за счет его летучести. Несмотря на то, что в области 1 элементы Na и Nb присутствуют только в отдельных точках, K распределен равномерно.

Феррит бария может существовать в разных соотношениях Ba/Fe [9]. На диаграмму Ba/Fe (рис. 2б) наложены кривые, соответствующие соединениям $BaFe_{12}O_{19}$ (кривая 1), $BaFe_2O_4$ (кривая 2) и $Ba_3Fe_4O_9$ (кривая 3). Как можно видеть, в чистом виде данные соединения если и присутствуют, то в отдельных точках. В основном имеет место их смесь. О присутствии в составе полученных в работе образцов композита керамики KNN + FB соединения $BaFe_{12}O_{19}$ свидетельствует наблюдаемые в них петли магнитного гистерезиса (рис. 3а), поскольку магнитными свойствами обладает только данное соединение [9]. Измерения петель магнитного гистерезиса проведены на вибрацион-

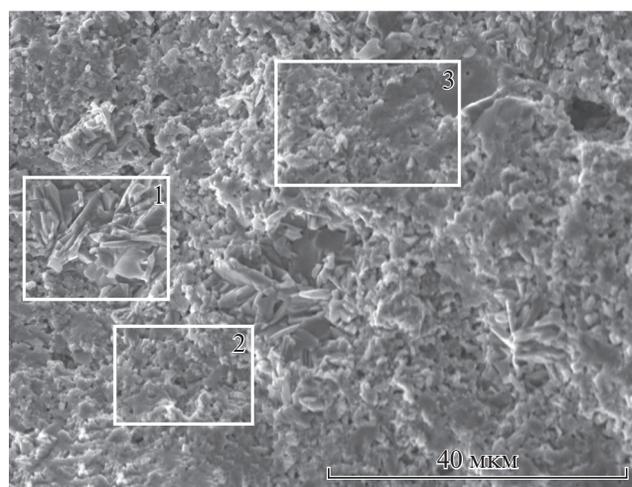


Рис. 1. Структура поверхности KNN + FB. Отдельно отмечены области, по которым снимался спектр при исследовании элементного состава на боковом сколе композита керамики KNN + FB. Масштабная метка 40 мкм.

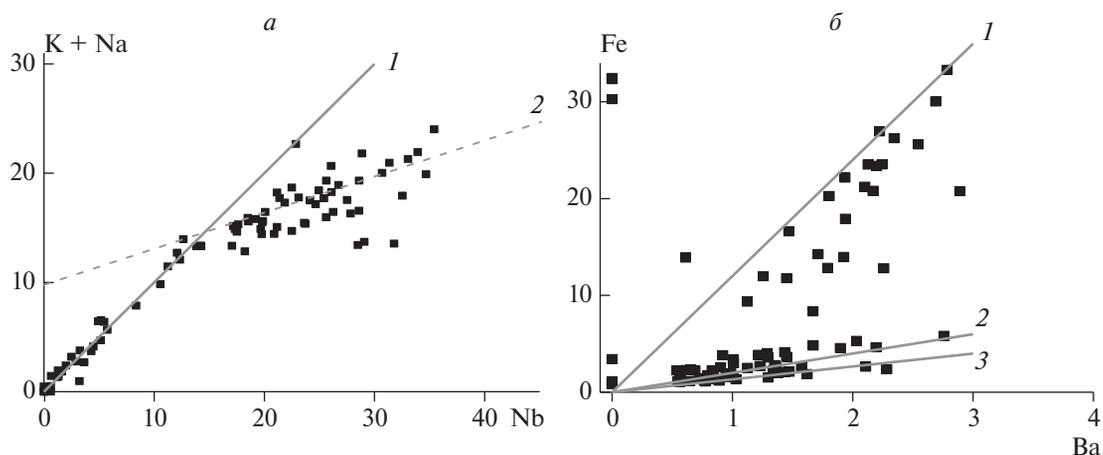


Рис. 2. Соотношение $(K + Na)/Nb$ для KNN (а) и Ba/Fe для феррита бария (б), входящих в состав образца композита KNN + FB.

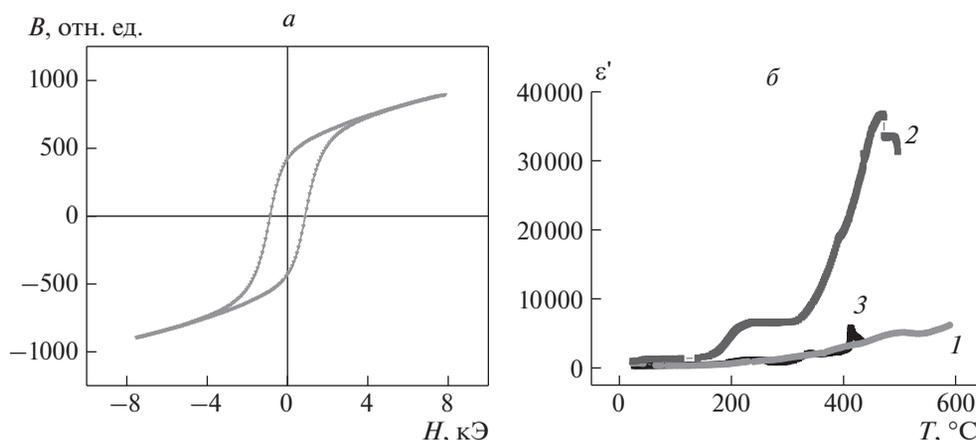


Рис. 3. Петля магнитного гистерезиса (а) и температурные зависимости диэлектрической проницаемости (б) композита керамики KNN + FB в соотношении 80/20 (а; б кривая 1), 50/50 (б, кривая 2), чистый KNN (б кривая 3).

ном магнитометре LaskeShote модель 7404 в полях до 16 кЭ при комнатной температуре.

Для проверки наличия сегнетоэлектрических свойств были исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости (рис. 3б) и пирозлектрический отклик. Измерения пирозлектрика проводились динамическим методом с использованием прямоугольной модуляции теплового потока [10], источником которого являлся ИК-лазер, на частоте модуляции 10 Гц на сторонах, соответствующих положительному ($+P_s$) и отрицательному ($-P_s$) концу вектора поляризации.

Максимум на температурной зависимости диэлектрической проницаемости наблюдался у всех исследуемых образцов. Добавление в керамику KNN 20% FB приводит только к смещению температуры максимума в сторону более высоких температур и увеличению диэлектрических потерь при высоких температурах (кривая 1 на рис. 3б) по сравнению с чистой керамикой KNN (кривая 3 на

рис. 3б). В тоже время добавление 50% FB сильно (в несколько раз) увеличивает значения диэлектрической проницаемости. Такое поведение диэлектрической проницаемости у композита KNN + FB состава 50/50, по всей видимости, связано с наличием у образца проводимости, поскольку при поляризации в постоянном поле наблюдалось падение напряжения на образце.

В тоже время у композита KNN + FB состава 80/20 проводимость на постоянном токе отсутствует. Для исследования пирозлектрика образец был поляризован в электрическом поле 1 кВ/мм. Добавление в состав керамики KNN феррита бария не изменило специфической особенности керамики KNN, у которой пирозлектрик асимметричен: т.е. на стороне, соответствующей $-P_s$ он значительно больше, чем на стороне, соответствующей $+P_s$, но привело к увеличению пирозлектрика в 2.5 раза.

Таким образом, проведенные исследования петли магнитного гистерезиса (рис. 3а), темпера-

турной зависимости диэлектрической проницаемости (рис. 3б) и пиротклика, свидетельствуют о том, что полученные образцы композита керамики феррита бария и ниобата натрия-калия являются сегнетомагнетиками, т.е. обладают как магнитными, так и сегнетоэлектрическими свойствами. В тоже время, поскольку специфические свойства керамики KNN не позволяют получить однородную поляризацию образца, авторами предполагается продолжить исследования в данном направлении с другими сегнетоактивными составами.

Работа выполнена в рамках выполнения базовой части государственного задания Минобрнауки РФ № 3.8032.2017/БЧ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Венеццев Ю.Н., Любимова В.Н.* Сегнетомагнитные вещества. М.: Наука, 1990. 184 с.
2. *Заславский, А.Н., Тутов А.Г.* // Докл. АН СССР. 1960. Т. 135. С. 815.
3. *Лутвинов В.С., Соболев В.П.* // В кн. Сегнетомагнитные вещества. М.: Наука, 1990. С. 22.
4. *Kallaev S.N., Omarov Z.M., Bakmaev A.G. et al.* // J. Alloys Comp. 2017. V. 695. P. 3044.
5. *Kallaev S.N., Omarov Z.M., Mitarov R.G. et al.* // Integr. Ferroelectr. 2019. V. 196. № 1. P. 120.
6. *Karpenkov D.Y., Bogomolov A.A., Solnyshkin A.V. et al.* // Sens. Actuat. A. 2017. V. 266. P. 242.
7. *Grechishkin R.M., Kaplunov I.A., Ilyashenko S.E. et al.* // Ferroelectr. 2011. V. 424. № 1. P. 78.
8. *Makarova L.A., Alekhina Yu.A., Perov N.S. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 470. P. 89.
9. *Slocceari G.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1973. V. 56. № 9. P. 489.
10. *Головнин В.А., Каплунов И.А., Малышкина О.В. и др.* Физические основы, методы исследования и практическое применение пьезоматериалов. М.: Техносфера, 2013. 272 с.