

Vilniaus universitetas
Fizikos fakultetas
Taikomosios elektrodinamikos ir telekomunikacijų institutas

Žygimantas Logminas

**Grūdų dydžio poveikis nesukepintuose 0-3 erdvinio pasiskirstymo $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$
kompozituose.**

BAIGIAMASIS MAGISTRO DARBAS

Elektronikos ir telekomunikacijų technologijų programa

Studentas

Žygimantas Logminas

Darbo vadovas

dr. Artyom Plyushch

Instituto direktorius

prof. Robertas Grigalaitis

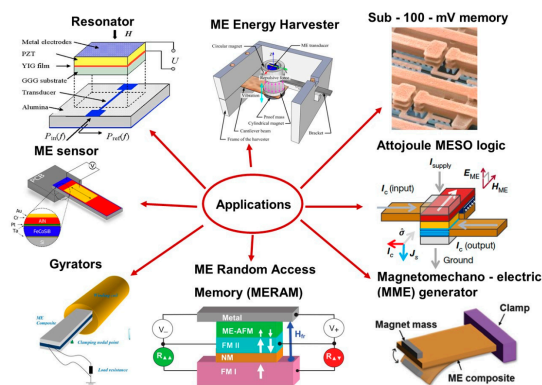
Vilnius, 2024

Turinys

Įvadas	3
1 Kompozitiniai magnetoelektrikai	4
1.1 Bario titanatas BaTiO ₃	5
1.2 Kobalto feritas CoFe ₂ O ₄	7
1.3 Magnetoelektrinis efektas	10
1.4 Aktualios magnetoelektrikų sintezės problemos	11
1.5 Fosfatais klijuotos keramikos	12
2 Medžiagos ir matavimų metodika	13
2.1 Bandinių gamyba	13
2.2 Matavimų metodika	14
2.2.1 Dielektrinės skvarbos matavimai 20 Hz – 1 MHz dažnių diapazone	14
2.2.2 Dielektrinės skvarbos matavimai 1 MHz – 1 GHz dažnių diapazone	14
2.2.3 Magnetoelektrinio efekto matavimai	15
2.2.4 Rentgeno spindulių difraktometrija	15
3 Kristalų struktūros ir grūdų dydžių tyrimas	17
4 Dielektrinės skvarbos temperatūrinės ir dažninės priklausomybės	21
4.1 Kobalto ferito įtaka dielektrinėms savybėms	21
4.2 Bario titanato įtaka dielektrinėms savybėms	24
4.3 ME koeficiento matavimai	24
Išvados	27
Literatūra	28
Santrauka	34
Summary	35

Įvadas

Šiais laikais iškilus modernesnių sensorių ir informacijos laikmenų poreikiui, viena iš daugiausia žadančių medžiagų grupių yra multiferoikai. Multiferoikai turi dvi arba daugiau feroinių savybių – feroelastika, feroelektrika, feromagnetizmas. Dėl sąveikos, šios savybės nėra nepriklausomos – pavyzdžiui: medžiaga gali būti poliarizuota išoriniu magnetiniu lauku ir įmagnetinta elektriniu. Tai yra magnetoelektrinis efektas. Šios medžiagos yra perspektyvios įvairiems praktiniams pritaikymams įrenginiuose, tokiuose kaip kintamojo ir nuolatinio magnetinio lauko jutikliai, srovės jutikliai, energijos surinkėjai, keitikliai, atmintis, spintroninė logika ir mikrobangų trukdžių ekranavimo medžiagos (žr. 1 pav.).



1 pav. Galimos magnetoelektrikų panaudojimo sritys [1]

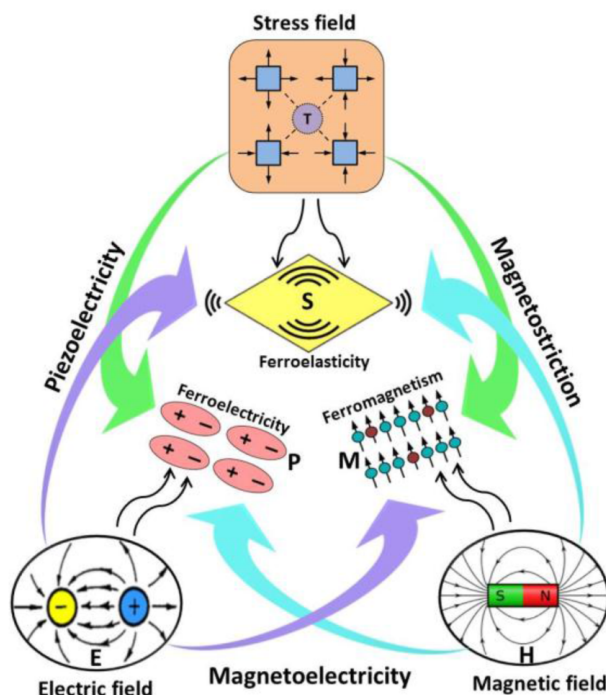
Šio darbo tikslas yra: ištirti fosfatais klijuotas magnetoelektrines keramikas ir nustatyti sąryšį tarp kompozitinių magnetoelektrikų komponentų grūdų dydžių ir jų makroskopinių savybių (dielektrinė skvarba, magnetoelektrinės sąveikos koeficientas). Buvo suformuoti tokie uždaviniai:

- ištirti kepinimo laiko įtaką kobalto ferito grūdų dydžiui
- plačiajuostės spektroskopijos metodais ištyrus medžiagas nustatyti, kaip spektrus veikia bario titanato ir kobalto ferito grūdų dydžiai;
- ištirti, kaip magnetoelektrinis koeficientas priklauso nuo kobalto ferito ir bario titanato grūdų dydžio.

Darbas yra suskirstytas į dvi dalis - pirmoje apžvelgiama aktuali literatūra, apibrėžiamos sąvokos. Antroje yra analizuojami rezultatai ir padaromos išvados.

1 Kompozitiniai magnetoelektrikai

Sudėtiniai magnetoelektrikai yra dviejų fazių kompozitai su feroelektrinėmis (FE) ir feri- arba feromagnetinėmis (FM) medžiagomis. FE ir FM fazių savybės nėra nepriklausomos ir sąveikauja. Tai leidžia įmagnetinti medžiagą išoriniu elektriniu lauku ir atvirkščiai: poliarizuoti išoriniu magnetiniu lauku. Yra keli mechanizmai fazėms sąveikauti, vienas iš pagrindinių – per mechaninį įtempimą (žr. 2 pav.):

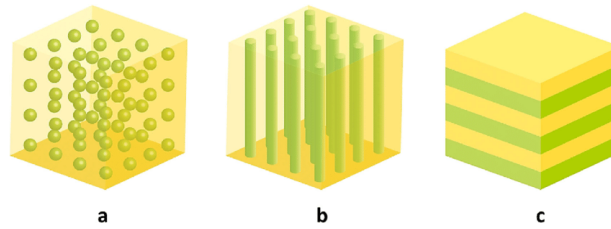


2 pav. Scheminė magnetinių-mechaninių-elektrinių jungčių multiferoikuose iliustracija. Čia M yra įmagnetinimas, S yra mechaninė deformacija, o P yra dielektrinė poliarizacija [2].

Dešinėje (1) lygties pusėje esančios išraiškos atitinka elektrostrikciją (arba pjezoelektrinį efektą) ir magnetostriciją. Ši lygtis reiškia, kad, pavyzdžiui, esant išoriniam magnetiniam laukui, magnetinės fazės grūdėliai keičia savo matmenis, didėja arba mažėja. Tam atsitikus, jie deformuoja feroelektrinės fazės grūdus ir dėl tokio mechaninio įtempimo vyksta elektrinė poliarizacija. Todėl gerai mechaninei sąveikai reikalingas geras pjezomagnetinės (arba magnetostriccinės) medžiagos ir pjezoelektrinės (arba elektrostrikcinės) medžiagos kontaktas ir fazių švarumas. Lyginant su vienos fazės magnetoelektrikais, kaip pavyzdžiui BiFeO₃ [3], kompozicinės medžiagos demonstruoja daug privalumų. Kompozitų komponentai gali būti optimizuoti išlaikyti savo FM/FE savybes norimoje temperatūroje. Magnetoelektriniai kompozitai paprastai pasižymi dideliu magnetoelektriniu koeficientu virš kambario temperatūros, todėl yra tinkami įvairioms technologinėms reikmėms.

$$ME = \frac{\text{Elektrinė}}{\text{Magnetinė}} = \frac{\text{Elektrinė}}{\text{Mechaninė}} \times \frac{\text{Mechaninė}}{\text{Magnetinė}} \quad (1)$$

Diferencijuoti įvairius kompozitus galima ne vien tik skirtingomis medžiagomis, jų koncentracijomis ar grūdų dydžiu, bet ir tų grūdų tarpusavio išsidėstymu. Remiantis erdviu fazių pasi-



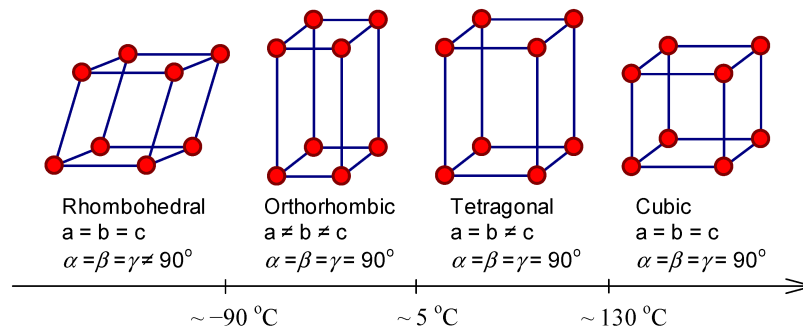
3 pav. Scheminė dažniausiai naudojamų tūrinių kompozitų iliustracija su trimis bendromis erdvinio pasiskirstymo schemomis: (a) 0–3 grūdinis kompozitas, (b) 1–3 strypinis kompozitas ir (c) 2–2 sluoksninis kompozitas [4].

skirstymu, kompozitai skirstomi į kelias grupes – plačiausiai naudojamos iš jų: sluoksnuotos, birių ir pluoštų/strypų (žr. 3 pav.). Keramika, kurios magnetinė fazė atsitiktinai paskirstyta feroelektrinėje matricoje, vadinama kompozitais su 0-3 arba 3-3 ryšiu. Šios medžiagos yra kietųjų dalelių kompozitai, kurių sukepinimo temperatūra yra aukšta, jos pasižymi palyginti paprasta paruošimo procedūra ir vidutine arba didele magnetoelektrine sąveika. Šerdies-apvalkalo struktūros gali būti laikomos 0–3 ryšio potipiu. Tokias struktūras sudaro feromagnetinė šerdis, apsupta feroelektriniu apvalkalu [5]. Šios medžiagos rodo dar didesnę sąveiką.

Tarp skirtingų feroelektrikų ir feromagnetikų kombinacijų verta pabrėžti bario titanato ir kobalto ferito porą. Tokių medžiagų gamyba yra ekologiška, nes nereikalauja švino. Tuo pat metu tokios medžiagos demonstruoja perspektyvų sąveikos koeficientą kambario temperatūroje. Todėl tokia pora pritraukia nemažai mokslininkų dėmesio. Šiame darbe bus tiriamos medžiagos pagamintos BaTiO_3 ir CoFe_2O_4 pagrindu.

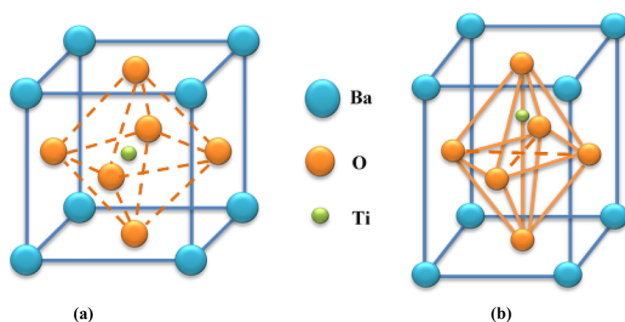
1.1 Bario titanatas BaTiO_3

Bario titanatas (toliau BTO) yra viena iš plačiausiai ištirtų feroelektrinių medžiagų. Jis dažnai naudojamas kondensatoriuose ir mikrofonuose. Pirmasis feroelektrines BaTiO_3 savybes 1946 m. aprašė von Hippel ir kt. [6]. Medžiaga turi tris fazinius virsmus: jos gardelė yra kubinė virš 120°C , tetragoninė tarp 120°C ir 5°C , ortorombinė tarp 5°C ir -90°C ir romboedrinė žemesnėje temperatūroje, kaip parodyta 4 pav. [7, 8].



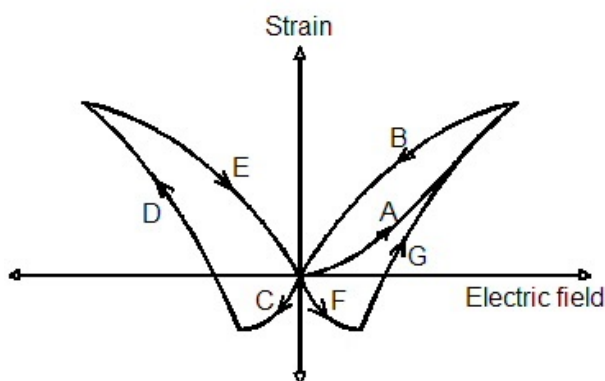
4 pav. Bario titanato fazės. [9]

5a pav. parodytas BaTiO_3 kristalinės gardelės fragmentas paraelektrinėje fazėje. Ba^{2+} jonai yra viršūnėse, o Ti^{4+} jonas – kubo centre. O^{2-} jonai yra išsidėstę ant šešių kubo sienų. Kubinėje fazėje



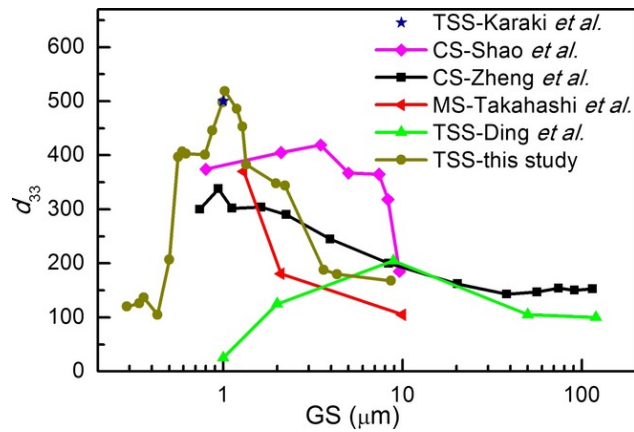
5 pav. Bario titanato perovskitinė gardelė kubinėje fazėje (a) ir tetragoninėje (b) [10].

bario titanatas yra nepoliarizuotas, tačiau elektriniu lauku paveikus bandinį, jame atsiranda spontaniška poliarizacija. Ši poliarizacija dingsta, kai elektrinis laukas yra pašalinamas. Tetragoninės gardelės atveju, Ti⁴⁺ jonas pajuda [001] kryptimi (žr. 4 pav.). Tai sukuria nedidelį dipolinį momentą gardelės fragmente. Taip atsitinka todėl, kad Ti⁴⁺ ir O²⁻ jonų spinduliai yra apie 0,196 nm, o atstumas tarp jų - 0,2005 nm. Tai reiškia, kad titano jonas turi 0,0045 nm vietos judėti laisvai. Ti⁴⁺ poslinkis gali būti išilgai vienos iš šešių [001] krypčių. Tetragoninės fazės gardelės parametrai yra $a = b = 3,992 \text{ \AA}$, ir $c = 4,036 \text{ \AA}$ ir tetragoniškumo konstanta $c/a = 1,011$ [7]. Maža to, kad bario titanatas yra feroelektrikas, tai yra ir pjezoelektrikas.



6 pav. Tipinė pjezoelektriko deformacijos priklausomybė nuo elektrinio lauko [11].

Pjezoelektrikai - medžiagos, kurios pasižymi savybe generuoti krūvį paviršiuje. Pjezoelektrinis efektas atsiranda dėl elektromechaninės sąveikos tarp atomų feroelektrikuose ir kitose medžiagose [12]. Tai yra apgręžiamas procesas: medžiagos, turinčios pjezoelektrinį efektą, taip pat gali keisti savo matmenis išoriniame elektriniame lauke. Pavyzdžiui, švino cirkonato titanato kristalai generuoja išmatuojamą krūvį, kai jų statinė struktūra yra deformuojama maždaug 0,1 % pradinių matmenų. Ir atvirkščiai, tie patys kristalai pakeis apie 0,1% savo pradinių matmenų, kai bus veikiami išoriniu elektriniu lauku. Pjezoeftas naudojamas ultragarso bangoms generuoti, žiebtuvėliuose [13]. Pjezoelektrinio efekto stiprumą nusako pjezoelektrinė konstanta d_{33} . Ši konstanta yra apibrėžiama, kaip tūrio pokytis, kai pjezoelektrinė medžiaga yra veikiamas elektrinio lauko. Bario titanato d_{33} konstanta pasiekia maksimumą, kai grūdai yra $1 \mu\text{m}$ dydžio ir mažėja tiek mažėjant, tiek didėjant grūdams [14, 15]. Priklausomai nuo medžiagos grynumo, grūdų dydžio ir gamybos technologijos bario titanato d_{33} vertė gali siekti 500 pC/N [16].



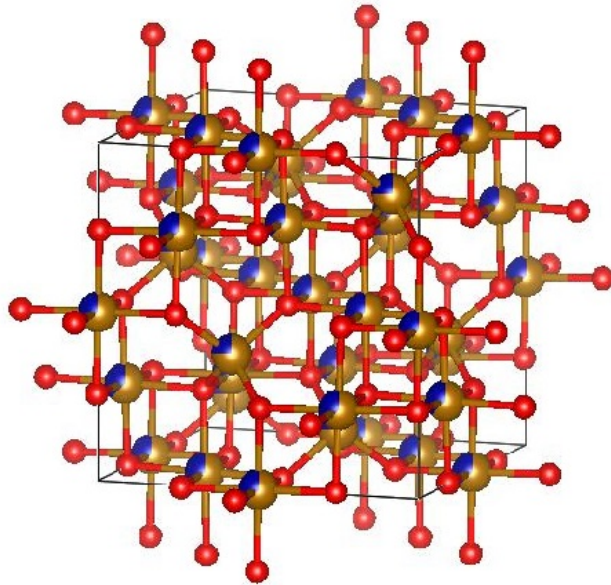
7 pav. Bario titanato d_{33} konstantos dydžio priklausomybė nuo grūdų dydžio [14, 16].

1.2 Kobalto feritas CoFe_2O_4

Kobalto feritas (toliau CFO) turi atvirkštinę špinelio struktūrą su aštuoniais formulės vienetais gardelės vienetė. Jo kristalografinė struktūra atitinka $Fd\bar{3}m$, tai yra kubinė gardelė, kurios parametras yra $8,392 \text{ \AA}$. Špinelio struktūrą galima suskirstyti į aštuonis sienoje centruotus (angl. face centered) deguonies kubus, o kiekviename kube yra aštuonios tetraedrinės (A atomo) ir keturios oktaedrinės (B atomo) vietos AB_2O_4 vienetiniame gardelės fragmente, kurios yra užimtos metalo katijonų. Fe^{3+} jonai užima visas tetraedro vietas su $1/8$ kiekvieno jono indėliu ($8 \times 1/8 = 1$). Oktaedro vietos yra po lygiai padalintos tarp Co^{2+} jonų ir likusių Fe^{3+} jonų, taip pat su $1/8$ indėlio iš kiekvieno jono. Taigi idealaus špinelio formulės vieneta galima apibūdinti taip: $(\text{Fe}^{3+})_A(\text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_B\text{O}_4$. Polikristalinis CFO turi soties įsimgentinimą ties $398 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ pagal literatūrą [17]. CFO magnetinės savybės atsiranda dėl kelių mainų sąveikos tarp skirtingų katijonų mechanizmų, iš kurių svarbiausia yra supermainų sąveika tarp Fe^{3+} ir Co^{2+} atomų 3d orbitalių ir šalia esančių deguonies atomų 2p orbitalių. Kita feromagnetinė sąveika, vadinama dvigubais mainais, vyksta tiesioginiu elektronų perkėlimu iš Co^{2+} (3d7) į tuščius Fe^{3+} d lygius (3d5), tačiau ši sąveika yra gana silpna ir ją užgožia supermainų sąveika. Pagrindinės CFO mainų sąveikos ir jų stiprumai yra apibendrintos Kim ir kt.: [18].

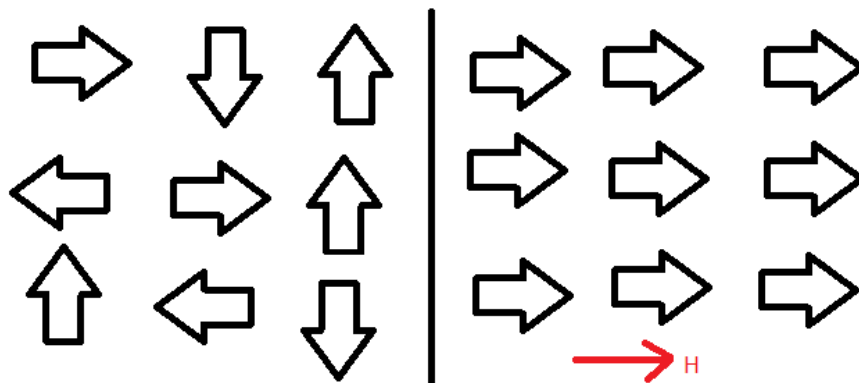
Magnetostrikcija – tai magnetinių medžiagų savybė įmagnetinimo proceso metu keisti savo formą ar matmenis. Magnetostrikcija yra skirtinga skirtingomis kristalo kryptimis ir gali būti ir neigiama.

Kobalto feritas yra feromagnetikas. Tai reiškia, kad jį sudaro daug dalių, vadinamų domenais, kurie yra įmagnetinami atsitiktinėmis kryptimis formuojant medžiagą. Kadangi domenai yra panašaus dydžio, tai bendras medžiagos magnetizacijos vektorius $M=0$. Tačiau patalpinus medžiagą į magnetinį lauką ribos tarp domenų pasikeičia ir patys domenai persiorientuoja pagal magnetinį lauką. Pasiekus tam tikrą magnetinio lauko vertę visi domenai yra persiorientavę ir didinant magnetinį lauką magnetizacija nedidėja. Ši vertė yra vadinama soties magnetizacija (M_s vertė 10 pav.). Panaikinus magnetinį lauką magnetizacija negrįžta į nulinę vertę, o išlaiko dalį, vadinamą liekamąja magnetizacija (M_r vertė 10 pav.). Kvadratiškumas kuris apibrėžiamas kaip M_r/M_s , paprastai yra naudojamas nusakyti kilpų kvadrato dydį ir liekamosios magnetizacijos dydį. Kvadratiškumas taip pat gali suteikti informacijos apie magnetokristalinę anizotropiją ir atomų mainus. Kobalto feritui



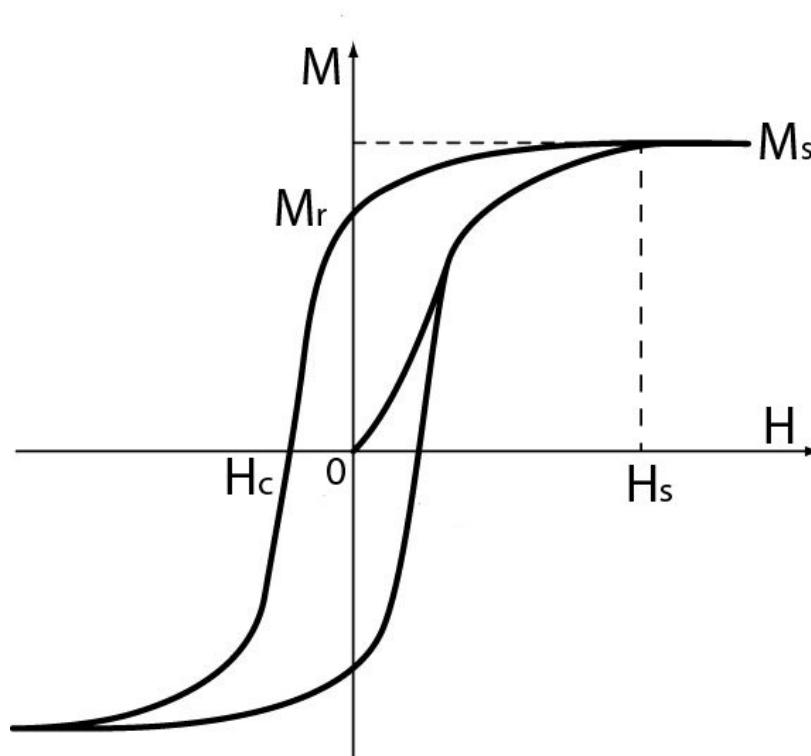
8 pav. Kobalto ferito kristalas.

įmagnetinti viena kryptimi reikia daugiau energijos nei kita - jei magnetinis laukas veikia medžiagą kampu į lengvą įmagnetinimo ašį, medžiaga bus linkusi pertvarkyti savo struktūrą taip, kad ši ašis būtų suderinta su lauku. Kadangi kristalinės gardelės skirtingomis kryptimis yra skirtingų ilgių, šis poveikis sukelia medžiagos įtempimą. [19]. Bhame ir kt. parodė, kad magnetostrikcija priklauso tik nuo grūdų dydžio [20].



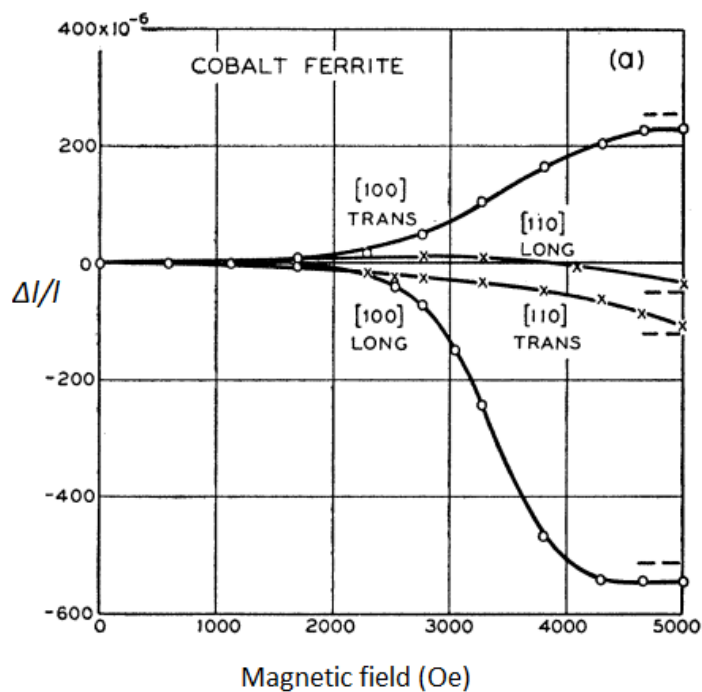
9 pav. Schematinis domenų atvaizdavimas, prieš patalpinant medžiagą į magnetinį lauką (kairėje) ir po to (dešinėje).

Toks domenų persiorientavimas sukelia makroskopinius medžiagos pokyčius ir pasikeičia medžiagos matmenys. Magnetostrikcija yra apibrėžiama kaip $\lambda = \delta_l / \delta$. Pirmą kartą kobalto ferito



10 pav. Tipinės magnetizacijos kilpa [21].

magnetostrikcija išmatuota R. M. Bozorth'o ir kt. 1952 m. [22].



11 pav. Kobalto ferito magnetostrikcijos priklausomybė nuo magnetino lauko [22].

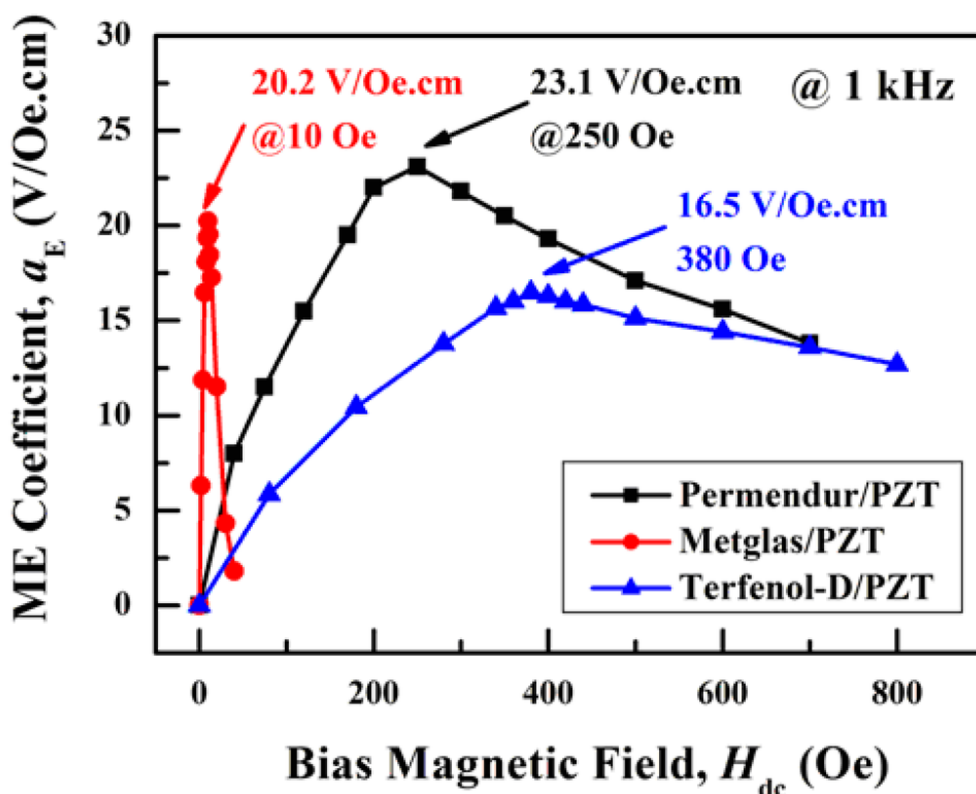
Kobalto feritui magnetostrikcija tada buvo išmatuota kaip pakankamai didelė $\delta_l/\delta = -540 \cdot 10^{-6}$ [100] kryptimi žr. 11 pav. [22]. 11 pav. taip pat pavaizduotos skersinės ir išilginės magnetostrikcijos vertės [100] ir [110] kryptimis. Skersinė magnetostrikcija čia matuojama kai laukas yra statmenas

matmenų pokyčiui, o išilginė - kai laukas lygiagretus matmenų pokyčiui.

Magnetrostrikcija taip pat įsistina, o šis sotes laukas tiesiogiai koreliuoja su magnetizacijos sotes lauku.

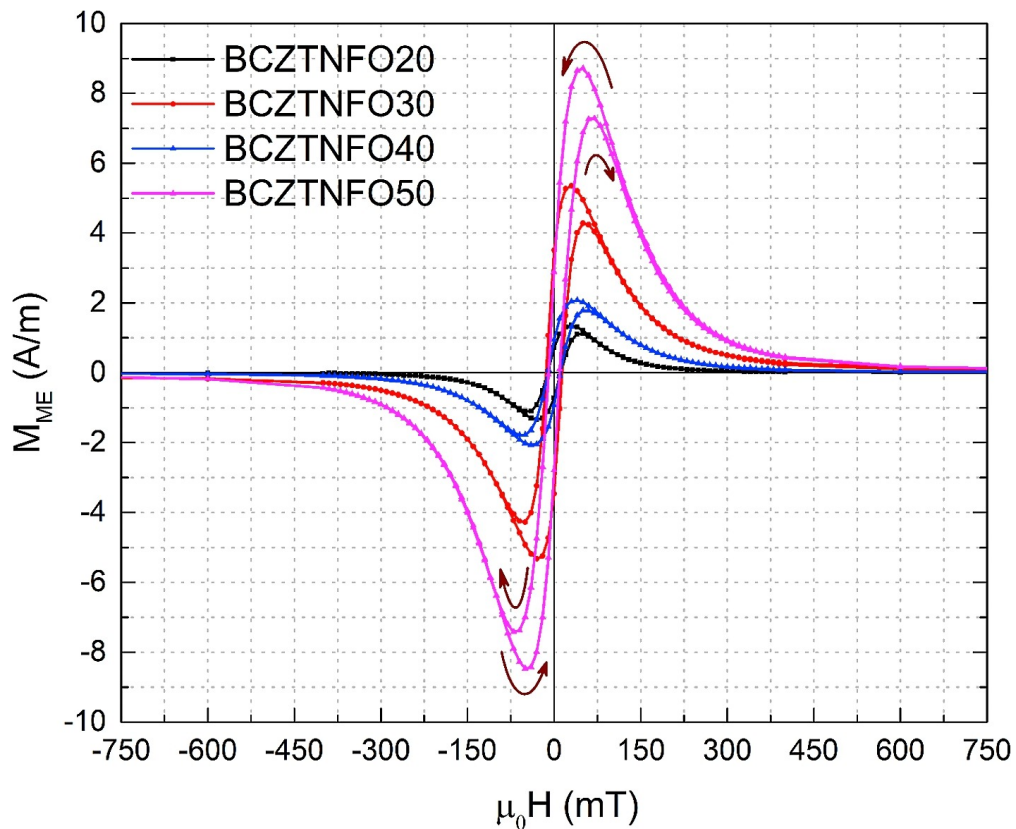
1.3 Magnetroelektrinis efektas

Norint sukurti medžiagą, kuri turėtų ir pjezoelektrinių, ir magnetrostrikcinių savybių yra svarbu iširti, kaip tarpusavyje yra susijusios elektrinės, mechaninės ir magnetinės savybės. Šie ryšiai yra iliustruojami 2 pav. Elektrinės savybės nusako medžiagos gebėjimą poliarizuotis (Poliarizacija - P), kai medžiaga patalpinama į elektrinį lauką E. Mechaninės savybės apibūdina medžiagos įtempimą (S), kai ji veikiama išorine jėga (T). Magnetinės savybės nusako medžiagos gebėjimą magnetizuotis (M), kai ji patalpinama į magnetinį lauką. Elektrinis ir magnetinis laukai ir įtempis gali būti susiję ir tokiu atveju apibūdinami sąveikos koeficientais. Pavyzdžiui, pjezoelektrike, mechaninis įtempis gali priversti medžiagą poliarizuotis - tai yra tiesioginis pjezoelektrinis efektas. Jei medžiaga keičia matmenis dėl elektrinio lauko, tai yra atvirkštinis pjezoelektrinis efektas. Kitos medžiagos magnetrostrikcijos efekto pagalba gali keisti matmenis magnetiniame lauke. Galiausiai, kai medžiagos poliarizacija yra kontroliuojama magnetiniu lauku turime tiesioginį magnetroelektrinį efektą, o kai magnetizacija kontroliuojama elektriniu lauku - atvirkštinį magnetroelektrinį efektą.



12 pav. Terfenol-D, Permendur ir Metglas junginių su švino cirkonio titantu tiesioginio magnetroelektrinio koeficiento priklausomybė nuo magnetinio lauko [23].

Iš 12 pav. galima matyti, kad skirtingų medžiagų ME koeficientas pasiekia maksimumą prie skirtingo magnetinio lauko verčių. Taip atsitinka todėl, kad skirtingos medžiagos pasiekia magnetrostrikcijos išvestinės maksimumą prie skirtingo magnetinio lauko.



13 pav. Tipinė atvirkštinio ME koeficiento priklausomybė nuo magnetinio lauko $(\text{Ba,Ca})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ - NiFe_2O_4 bandiniuose [24].

13 pav. yra vaizduojama tipinė magnetoelektrinio koeficiento priklausomybė. Ir 12, ir 13 pav. buvo matuoti medžiagą talpinant į pastovų magnetinį lauką H_{dc} . Tik matuojant tiesioginį ME koeficientą žadinimas buvo atliekamas mažesniu kintamuoju magnetiniu lauku H_{ac} ir matuojama bandinio poliarizacija, o matuojant atvirkštinį ME koeficientą - medžiaga žadinta kintamuoju elektriniu lauku E_{ac} ir matuojama medžiagos magnetizacija.

1.4 Aktualios magnetoelektrikų sintezės problemos

Nepaisant pastarųjų metų pasiekimų šioje srityje, vis dar yra daug atvirų klausimų, problemų ir niuansų. Vienas iš pagrindinių yra susijęs su neišvengiamu technologiniu procesu – keramikos sukepinimu. Pagrindinės problemos kurias kelia sukepinimas yra dvi: interdifuzija ir mažai kontroliuojamas grūdų augimas.

Jei išmatuota 0-3 kietųjų dalelių kompozitų sąveika yra žymiai mažesnė, nei teoriškai apskaičiuota, to priežastis gali būti keliai veiksniai: a) dėl šiluminio plėtimosi skirtumų atsirandantis pašalinis įtempis fazių riboje, kuris sumažina tankį; b) dviejų fazių tarpusavio difuzijos ir (arba) cheminės reakcijos sukepinimo aukštoje temperatūroje metu, dėl kurių pablogėja sudedamųjų fazių pjezoelektriškumas ir (arba) magnetostrikcija bei deformacijų įtempio pernaša tarp dviejų fazių; ir c) srovės nutekėjimas dėl mažos varžos magnetinėje fazėje, dėl šios priežasties tokių ME kompozitų elektrinis poliarizavimas yra gana sudėtingas [2]. Svarbiausias magnetoelektrinių medžiagų gamybos žingsnis yra feroelektrinių ir feromagnetinių (FE ir FM) komponentų su-

kepinimas į vieną medžiagą, nes jų cheminės ir struktūrinės savybės labai skiriasi. Dėl tarpusavio cheminių reakcijų prie aukštos temperatūros FE ir FM fazių grynumas gali smarkiai sumažėti [25–27]. Tai sumažina galimas FE ir FM miltelių medžiagų, kuriuos galima sukepininti, kombinacijas iki labai nedaug galimų porų, tokių kaip $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ ir $\text{BaTiO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$. Tačiau net ir dirbant su šiomis medžiagų poromis yra susiduriama su daugybe sunkumų. Pavyzdžiui, Ghosh ir kt. aprašė geležies difuziją į feroelektrinę fazę, dėl kurios susidaro $\text{BaTiFe}_2\text{O}_6$, $\text{BaFe}_4\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ ir $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40-x}$ [26], o S. Mohan ir P.A. Joy parodė šešiakampio ferito ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ir $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}_{13}$) susidarymą sukepinant [27]. Šerdies-apvalkalo struktūrų atveju yra daug problemų, atsirandančių dėl sukepinimo. Visų pirma, sudėtinga išsaugoti šerdies-apvalkalo struktūrą aukštoje temperatūroje, o šerdies-apvalkalo nanodalelių presavimas vis dar yra sudėtingas dėl poringumo. Kitas aspektas, į kurį reikia atsižvelgti, yra tai, kad sukepinimo metu grūdai linkę augti [28]. Viena vertus, tai lemia didelį keramikos tankį, o tai užtikrina geresnį FE ir FM fazių kontaktą. Kita vertus, didesni grūdėliai reiškia mažesnę paviršiaus plotą. Sudėtiniai magnetoelektrikai yra sudėtingos medžiagos, o jų savybes lemia jų struktūra. Kaip buvo minėta viršuje, CoFe_2O_4 [29] arba BaTiO_3 [30] keramikų savybės priklauso nuo grūdelių dydžio. Sumaišius abi medžiagas į kompozitą, ši sistema tampa dar sudėtingesnė dėl minėtų komponentų grūdelių dydžio ir "gaminio savybių" priklausomybių. Literatūroje pateikti rezultatai rodo daug prieštaravimų dėl skirtingų grūdelių dydžių.

Yao ir kt. ištyrė tiek ME, tiek MF fazių grūdelių dydžio poveikį BFO / PZT kompozitui ir parodė, kad didžiausia sąveika buvo pastebėta nano-nano kombinacijoje [31]. Priešingai, Pattanayak ir kt. ištyrė keturis FE-FM kompozito grūdelių dydžių derinius ir parodė, kad smulkiagrūdis FE/stambiagrūdis FM derinys yra geresnis už kitus, kai FM fazės koncentracija yra 10 % [30]. Tačiau padėtis pasikeičia prie 20 % FM fazės koncentracijos - tuomet smulkiagrūdis FE/smulkiagrūdis FM derinys turi didesnę, o stambiagrūdis FE/smulkiagrūdis FM derinys yra antaras [32]. Labai skirtingi rezultatai gauti $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3\text{-Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ su skirtingų dydžių FE fazėmis nuo 111 iki 830 nm [33]. Kompozito ME sąveikos koeficientas rodė greitą pokytį žemiau 200 nm grūdelių dydžio ir buvo nustatyta, kad virš 600 nm įsisotina ties 155 mV/cm-Oe. [14] buvo nustatyta, kad didžiausią d_{33} vertė yra pasiekama, kai vidutinis grūdų dydis yra $1\ \mu\text{m}$. O štai [34] parodė, kad maksimumas yra pasiekiamas prie dar didesnių grūdų - $2\ \mu\text{m}$. Magnetostrikcija rodo atvirkščią priklausomybę - didžiausia magnetostrikcija yra matoma prie mažiausių grūdų [20]. Sukepinti keramiką su kontroliuojamu grūdelių dydžiu yra sudėtinga, be to, problemų atsiranda dėl skirtingo šiluminio plėtimosi greičio.

1.5 Fosfatais klijuotos keramikos

Yra keletas būdų, kurie leidžia sutrumpinti temperatūros apdorojimo laiką ir dėl to bendrą sukepinimo poveikį. Tarp jų svarbu paminėti kibirkštinės plazmos sukepinimą (angl. spark plasma sintering) [35], šerdies-apvalkalo gaminius (angl. core-shell) [36], žaibišką sukepinimą (angl. flash sintering) [37], ir karštą suspaudimą (angl. hot pressing) [38]. Visi minėti būdai padaro sintezės procedūrą sudėtingesnę, reikalauja aukštos energijos, sudėtingų įrenginių ir trunka ilgai. Be to, jie visi turi ir technologinių trūkumų: pavyzdžiui šerdies-apvalkalo struktūras sudėtinga išsaugoti

kepent. Žaibiškas sukepinimas dažnai veda prie bandinio pramušimų ir karštų vietų formavimosi. Tačiau yra metodas, kuriuo galima visiškai išvengti sukepinimo.

Terminiškai stabilios nesukepintos fosfatais suklijuotos keramikos (anglų: phosphate-bonded ceramics, PBC) yra perspektyvūs analogai įprastinėms medžiagoms. Fosfatai yra nedegios, netoksiškos ir aplinkai nekenksmingos medžiagos. Jos yra naudojamos medicinoje [39, 40], elektronikoje [41, 42], antikoroziųjų dangų gamyboje [43, 44], taip pat radiacijos ir EM ekranavimo priemonėse [45, 46]. Be kita ko, vienas iš didesnių pranašumų yra tai, kad fosfatinė keramika gali atlaikyti iki 1600–1700 °C darbinę temperatūrą. Palyginti, kietėjimas galimas kambario temperatūroje arba ne aukštesnėje kaip 300 °C temperatūroje (temperatūros kėlimu daugiausia siekiama padidinti kietėjimo greitį).

Fosfatinės keramikos yra sudėtingi kompozitai, susidedantys iš rišiklio ir užpildo. Užpildas gali būti korundo (Al_2O_3) ir aliuminio nitrido mišinys, kurio masės santykis yra 9:1. Rišiklis yra metalo ir fosfato junginys, kuris gali būti kieto arba skysto pavidalo. Skystas aliuminio-fosfato rišiklis gaunamas ištirpinant aliuminio hidroksidą fosforo rūgšties tirpale, kurio masės dalis yra 60 %. Molių santykis tarp H_3PO_4 ir $Al(OH)_3$ yra lygus 3. Keramika su kietu rišikliu, pvz., magnio fosfatu, gaminama sauso maišymo būdu, kuris leidžia paruošti fosfato/MWCNT kompozitus su tiksliais visų dedamųjų dalių kiekiais ir junginių koncentracijomis. Rišiklis ir užpildas sumaišomi ir po presuojami. Paruošimo etape gali būti pridėtas kietas funkcinis užpildas. Tai gali būti laidžios arba puslaidininkinės dalelės, skirtos laidumui ir elektromagnetiniam ekranavimui [47, 48], arba boro junginiai, skirti neutronų ekranavimui [49].

Anksčiau buvo parodyta, kad fosfatais surištos keramikos metodas suteikia daug žadančių rezultatų tiek grūdiniam [50, 51], tiek sluoksniuotiems [52] kompozitams. Paprastas užpildas buvo visiškai pakeistas funkciniu, tai yra FM ir FE fazių mišinys buvo sumaišytas su nedideliu kiekiu skysto aliuminio-fosfato rišiklio ir po homogenizacijos presuojamas. Įrodyta, kad kietėjimo metu FM ir FE fazės nesąveikauja, o gauta kompozicija išlieka stabili iki 1300 K. Išmatuotos tiesioginės magnetoelektrinio koeficiento vertės yra palyginamos su tradiciniu būdu sukepintos keramikos koeficientais.

2 Medžiagos ir matavimų metodika

2.1 Bandinių gamyba

Norint pagaminti skirtingų grūdų didžiųjų feromagnetinius miltelius, kobalto feritas (773352, Sigma-Aldrich, grūdų dydis 30 nm) buvo supresuotas į tabletes ir jo tabletės buvo kepinamos krosnyje 1100 °C temperatūroje. Išbandyti 4 kepinimo laikai - 2 val., 4 val., 6 val. ir 8 val. Po to šios tabletės buvo sumalamos, o su milteliais padarytos elektroninio mikroskopo nuotraukos.

Trys komponentai - $BaTiO_3$ (208108, Sigma-Aldrich, grūdų dydis $< 1 \mu m$ arba $< 200 nm$) ir $CoFe_2O_4$ (toliau CFO) bei fosfatinis rišiklis buvo pasverti tiksliais proporcijomis ir mišinys homogenizuotas agato grūstuvėje kambario temperatūroje 5 – 10 minučių. Bario titanato grūdų dydis buvo fiksuotas, o kobalto ferito grūdai buvo kepinami krosnyje, tikintis, jog kepinimo laikas tiesiogiai koreliuos su grūdų dydžiu. $CoFe_2O_4$ sumaišomi su bario titanatu 1:1 santykiu ir suklijuojami

5% fosfatinio rišiklio. Milteliai, juos spaudžiant 5443 kg masės svarsčiais, buvo suspausti į 10 mm skersmens ir 1,5 mm storio tabletes. Po 24 val. laikymo kambario temperatūroje (298 K), mėginiai buvo įkaitinti iki 600 K, kad pagreitėtų kietėjimo procesas.

Iš viso buvo padarytos dvi serijos bandinių - viena serija maišant CoFe_2O_4 , kepintą nurodytomis valandomis ir su BaTiO_3 , kurio grūdų dydis $< 1 \mu\text{m}$ ir kita serija - maišant CoFe_2O_4 su 200 nm dydžio BaTiO_3

2.2 Matavimų metodika

Iš kiekvieno bandinio buvo išpjauti apie 2 mm^2 dydžio bandiniai ant kurių tuomet uždėtas sidabro kontaktas. Kontaktas prikepintas bandinį laikant 12 val. $500 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje. Tuomet išmatuoti bandinio plotas ir storis ir su bandiniu atlikti dielektrinės skvarbos matavimai.

Dielektrinės skvarbos matavimai buvo atlikti plačiame dažnių intervale nuo 20 Hz iki 1 GHz. Matavimo metu, bandinys šildytas 2 K/min greičiu iki 500 K. Pasiekus 500 K, temperatūra buvo leidžiama 1 K/min greičiu iki kambario temperatūros. Tuomet bandinys būdavo šaldomas skystu azotu tuo pačiu 1 K/s greičiu iki apytiksliai 120 K.

2.2.1 Dielektrinės skvarbos matavimai 20 Hz – 1 MHz dažnių diapazone

Preciziniu LCR matuokliu 4284A matavimai daryti 20 Hz - 1 MHz diapazone. LCR matuoklis matuodavo bandinio talpą ir nuostolių kampo tangentą $\tan(\delta)$. Pasinaudodamas šiais duomenimis ir plokščiojo kondensatoriaus formulėmis (2), kompiuteris apskaičiuodavo realią ir menamąją dielektrinės skvarbos dalis:

$$\begin{cases} \varepsilon' = \frac{(C_s - C_o)d}{\varepsilon S} + 1 \\ \text{tg}(\delta) = \frac{C_s \text{tg}(\delta_s) - C_o \text{tg}(\delta_o)}{C_s - C_o} \end{cases}, \quad (2)$$

Kur C_s ir $\text{tg}(\delta_s)$ yra sistemos talpa ir nuostolių kampas su bandiniu, atitinkamai C_o ir $\text{tg}(\delta_o)$ – be bandinio, d – bandinio storis ir S – jo plotas.

2.2.2 Dielektrinės skvarbos matavimai 1 MHz – 1 GHz dažnių diapazone

1 MHz - 1 GHz dažnių diapazone buvo naudojamas koaksialinis dielektrinis spektrometras su vektorinio tinklo analizatoriumi Agilent 8714ET. Mėginys talpintas koaksialinės linijos gale, tarp vidinės šerdies ir trumpo stūmoklio, taip sudarydamas darinį, panašų į kondensatorių. Tuomet matuota nuo šio kondensatoriaus atsispindėjusio signalo fazė ϕ ir modulis R . Daugiau informacijos galima rasti [53]. Bendru atveju, lauko pasiskirstymą galima aprašyti Beselio funkcijomis:

$$E = A_k J_0 \left(\frac{2\pi r}{\lambda(\varepsilon_0 \varepsilon' \mu)^{1/2}} \right), \quad (3)$$

kur A_k yra konstanta, į kurią įeina bandinio dydis ir storis, r yra spindulio koordinatė. Bangos mazgai aprašomi taip:

$$r_1 = \frac{2.405\lambda}{2\pi(\varepsilon_0\varepsilon'\mu)^{1/2}}. \quad (4)$$

Jei bandinio spindulys yra mažesnis nei $0,1r_1$, tada vidinis elektrinis laukas gali būti laikomas vienodu visame bandinyje. Iš to išplaukia, kad kondensatoriaus talpa yra tokia:

$$C = \frac{\varepsilon'^{1/2}rJ_1\left(\frac{2\pi}{\lambda}\varepsilon'^{1/2}r\right)}{\frac{2\pi}{\lambda}dJ_0\left(\frac{2\pi}{\lambda}\varepsilon'^{1/2}r\right)}. \quad (5)$$

2.2.3 Magnetoelektrinio efekto matavimai

ME efektas buvo matuotas Esene Daniil'o Lewin'o, Vladimir'o Shvartsman'o ir Doru'o Lupascu'o iš Duisburgo-Eseno medžiagų mokslo ir nanointegracijos instituto. ME efekto matavimo stendo diagrama parodyta (14) pav. [54]. Elektromagneto pagalba yra sukuriamas pastovus magnetinis laukas, kurio stiprumas yra kontroliuojamas galios šaltiniu. Kintamasis magnetinis laukas yra kuriamas Helmholtz'o ritėmis, o jo stiprumas - kontroliuojamas srovės stipriu, kuris teka ritėmis. Pastovaus magnetinio lauko stiprumas yra matuojamas gausmetru. Kintamojo magnetinio lauko stiprumas yra skaičiuojamas pagal srovės stiprį Helmholtzo ritėse ir tada yra patvirtinamas teslametru. Bandinys yra patalpinamas elektromagneto centre taip, kad bandinio paviršius būtų lygiagretus elektromagneto paviršiui ir statmenas H_{ac} arba H_{dc} [55]. Tuomet yra matuojamas ME signalo atsakas į kintamąjį magnetinį lauką. Kai kuriais atvejais priimamas signalas, gali būti labai mažas, tuomet, kad sumažinti triukšmą, naudojamas stiprintuvas. Prieš matavimus bandinys buvo poliarizuotas 500 kV/m elektriniame lauke, pašildytas virš Kiuri taško (120 C°) ir tame pačiame lauke atvėsintas iki kambario temperatūros. Magnetoelektrinis koeficientas apskaičiuojamas pagal šią formulę:

$$\alpha_E = \frac{\partial U}{d \cdot \partial H}. \quad (6)$$

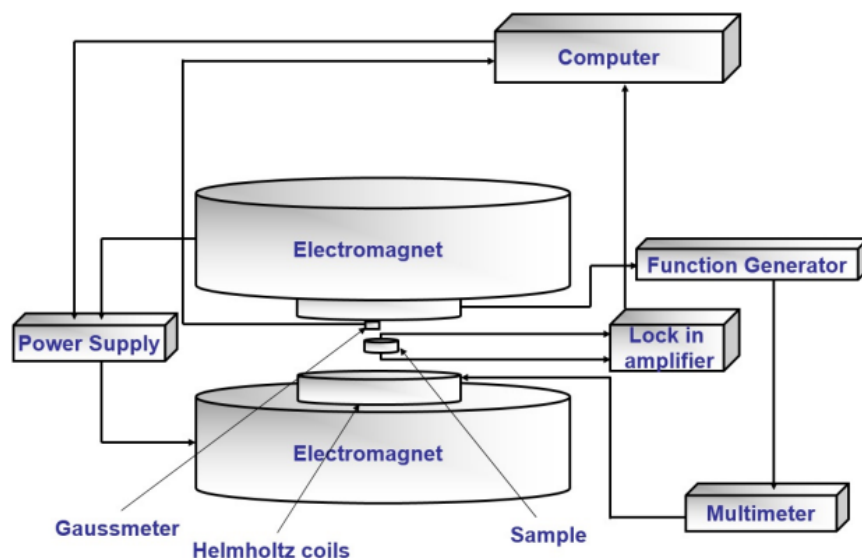
Kur U yra išmatuota įtampa, t - bandinio storis, H - kintamojo magnetinio lauko dydis.

2.2.4 Rentgeno spindulių difraktometrija

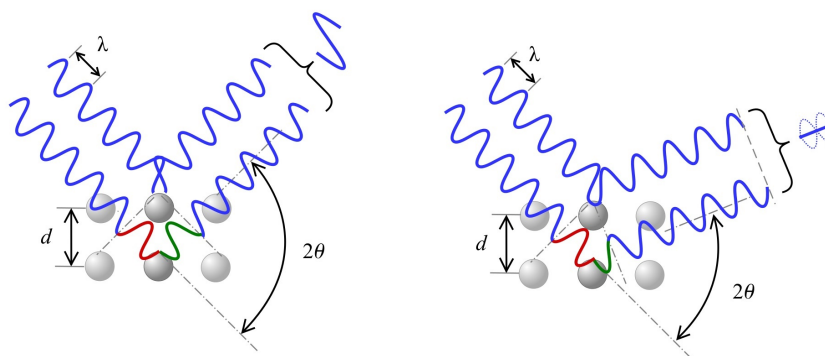
Rentgeno spindulių difraktometrija (arba XRD) yra greitas kristalinių medžiagų analizės metodas, skirtas identifikuoti kristalo medžiagas ir jo struktūrą. Be tikslių medžiagų, taip pat galima sužinoti ir gardelės matmenis. Rentgeno spindulių šaltinis yra katodinis vamzdis su filtrais monochromatinei spinduliuotei išgauti ir kolimatorius, skirtas koncentruoti spindulius į mėginio paviršių. Difraguoti spinduliai interferuoja teigiamai tada, kai yra išpildomas Brego dėsnis (7). Čia λ yra rentgeno bangos ilgis, θ yra difrakcijos kampas, o d yra gardelės konstanta.

$$n\lambda = 2d \cdot \sin(\theta) \quad (7)$$

Difraguoti spinduliai detektuojami, skenuojant mėginį 2θ kampų $5\text{-}120^\circ$ diapazone, kadangi daugiausia atspindžių krenta būtent čia. Amorfinių medžiagų atveju spinduliai yra difraguojami atsitiktinai ir jokie maksimumai nebus aptikti. Kristalinių medžiagų atveju, atomai difraguoja tam



14 pav. ME koeficiento matavimo schema [56].



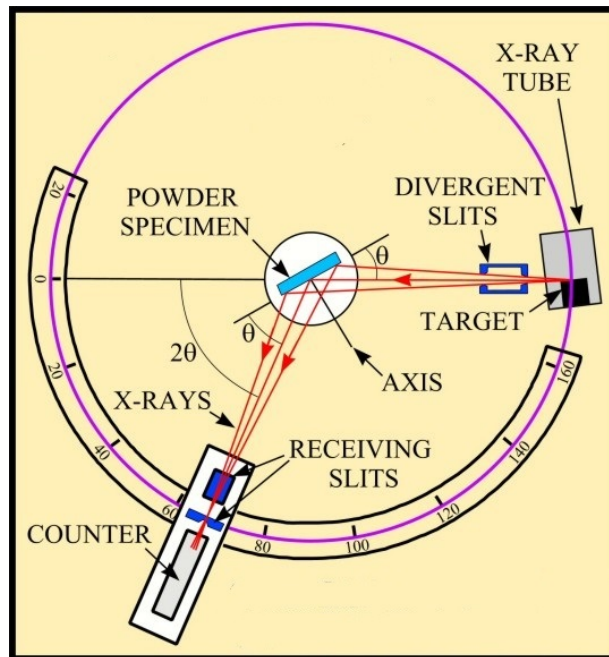
15 pav. Bragg'o dėsnio vizualizacija. Priklausomai nuo 2θ atsirandantis eigos skirtumas sukeltis konstruktyvią (kairėje) arba destruktivią (dešinėje) interferenciją.

tikrais kampais, kurie yra skirtingi įvairioms medžiagoms. Žinant šiuos kampus, prie kurių yra detektuojami maksimumai ir maksimumų lygius, galima nustatyti tiriamos medžiagos sandarą ir kristalo grūdų dydį.

Grūdų dydį galima nustatyti pasinaudojant Scherrer'io lygtimi (8), kur k yra formos faktorius (konstanta, tipiškai tarp 0,89 ir 0,94 priklausomai nuo gardelės formos [57]), λ - rentgeno spindulių bangos ilgis, β - FWHM (angl. full width at half maximum) vertė - vieno iš maksimumų plotis, išmatuotas prie pusinės maksimumo reikšmės (žr. 17).

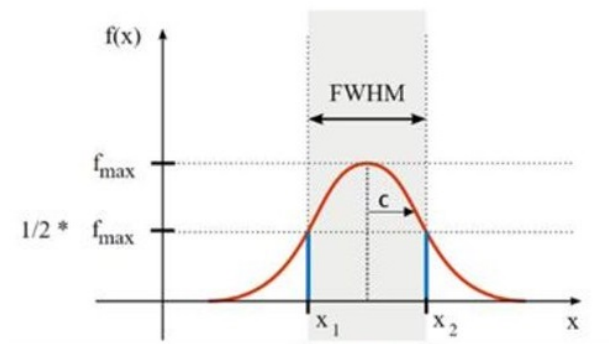
$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)}, \quad (8)$$

Tiesa, šis metodas netinka matuoti daleles, kurių dydis yra $\lambda > 0.1 \mu\text{m}$ [58]. Rentgeno spindulių difrakcija taip pat gali būti naudojama liekamiesiems įtempiams, deformacijoms ir fazių turiniui matuoti. Difraktometrijai buvo naudotas Rigaku SmartLab įrenginys (Co-K spinduliuotė su $\lambda = 1,778 \text{ nm}$) matuojant $20^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ režiuose su $0,01^\circ$ žingsniu ir 1 s laiko konstanta. Naudo-



16 pav. Schematinė difraktometro diagrama.

jant kobalto vamzdį yra generuojama spinduliuotė, turinti du skirtingus bangos ilgius. Todėl nuo kiekvienos plokštumos yra generuojamas dvigubas atspindys. Bandiniai buvo padėti ant stiklinio paviršiaus, taip siekiant sumažinti pašalinius atspindžius.



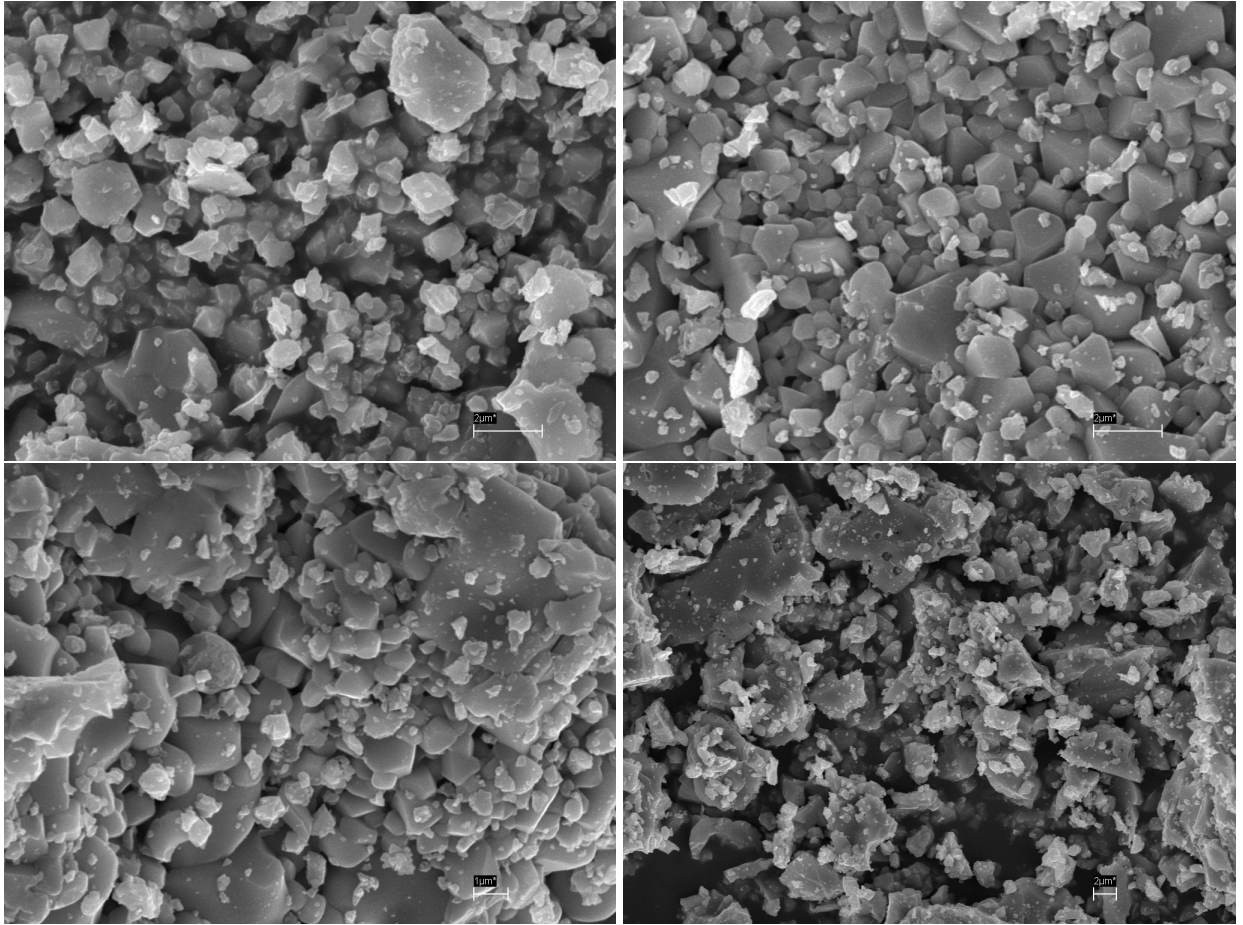
17 pav. FWHM vertės apibrėžimas [59].

3 Kristalų struktūros ir grūdų dydžių tyrimas

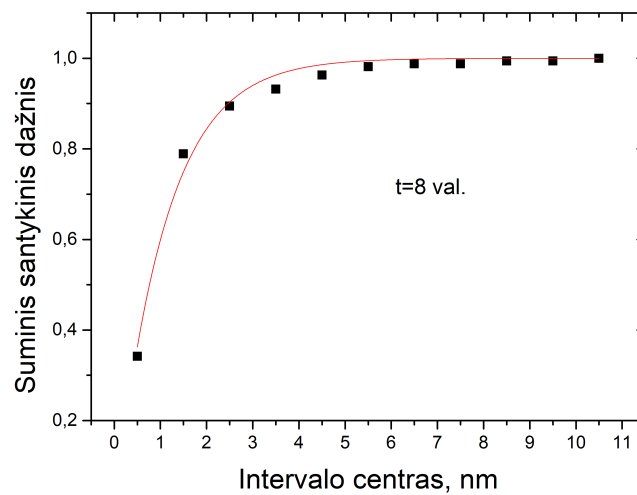
Siekiant nustatyti vidutinį grūdų dydį, kiekvienoje nuotraukoje buvo išmatuoti 150-170 grūdų. Šioje ir panašiose struktūrose grūdų dydis pasiskirsto pagal Weibull'io pasiskirstymą (9):

$$f_X(x; \lambda, m) = \begin{cases} \frac{m}{\lambda} \left(\frac{x}{\lambda}\right)^{m-1} e^{-(x/\lambda)^m} & ; x \geq 0 \\ 0 & ; x < 0 \end{cases} \quad (9)$$

šio pasiskirstymo atveju yra du parametrai - λ , kuris ir yra vidutinis grūdo dydis ir m , kuris yra proporcingas pasiskirstymo dispersijai. Taip pat mūsų atveju, mes matuojame kumuliacinį pasiskirstymą - tai yra (9) funkcijos integralą.



18 pav. Kobalto ferito mikrostruktūra. Iš kairės į dešinę: grūdų, kepintų 2 val., 4 val., 6 val. ir 8 val.



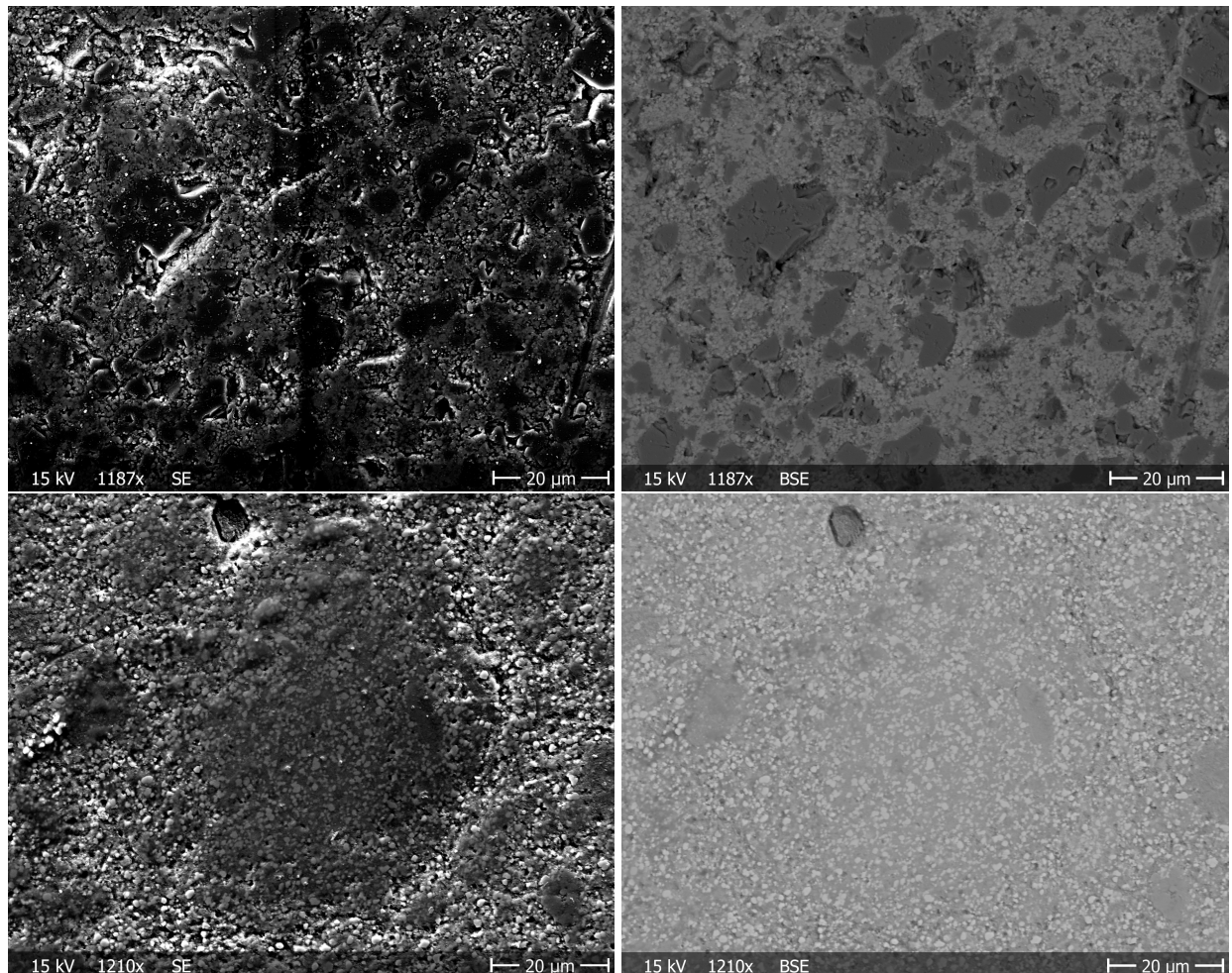
19 pav. 2 valandas kepinto bandinio teorinė aproksimacija pagal Weibull'io pasiskirstymą. Aproksimacijos forma yra tipinė ir labai panaši kituose bandiniuose.

Kaip ir numatyta, didinant kepinimo laiką grūdų dydis didėja, išskyrus kepat 6 val. Ilgėjant kepinimo laikui bandinių dispersija mažėja.

Skirtingai nuo kobalto ferito - bario titanatas nebuvo niekaip papildomai apdirbtas, todėl tarp

1 lentelė. Weibull pasiskirstymo parametrai.

Bandinio kobalto ferito kepinimo laikas	$\lambda, \mu\text{m}$	m
2 val.	0,77	2,2
4 val.	0,81	2
6 val.	0,68	1
8 val.	1,09	1,02

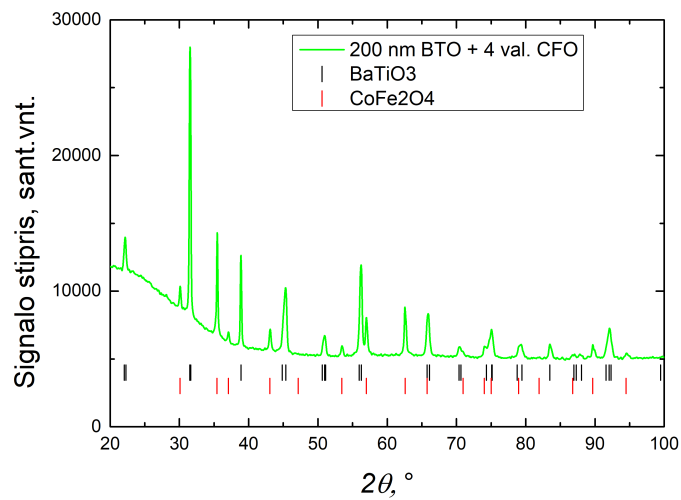


20 pav. 200 nm BTO ir 8 val. kepinto CFO (viršuje) ir 1 μm BTO ir 2 val.(apačioje) kepinto CFO elektroninio mikroskopo nuotraukos. Kairėje - antrinių, dešinėje - atgal atspindėtų elektronų.

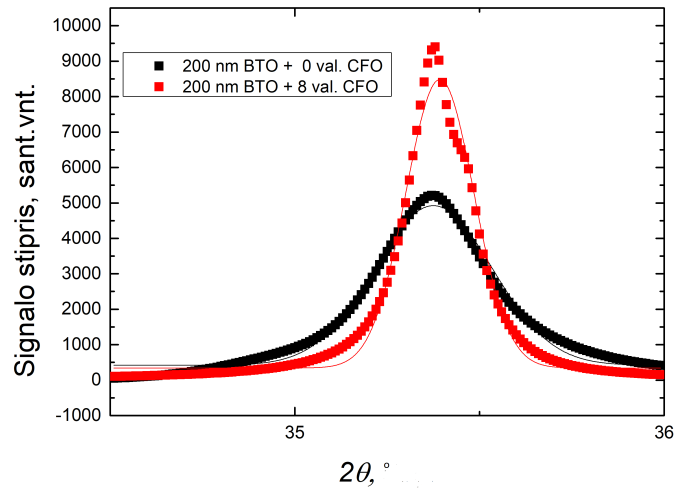
bandinių nesiskiria. Atlikus aukščiau apibūdintą procedūrą bario titanato 1 μm dydžio milteliams, gauti parametrai yra $\lambda = 0.46 \mu\text{m}$, o $m = 2.16$.

Norint giliau patirinėti grūdų augimo dinamiką, Rentgeno spindulių difraktometrijos būdų buvo pamatuoti 200 nm BTO + 0 val. CFO ir 200 nm BTO + 8 val. CFO. Iš 21 pav. galima matyti, kad neatsiranda jokių pašalinių maksimumų. Tai reiškia gamybos proceso metu nesudarė naujų pašalinių junginių ir nei bario titanatas, nei kobalto feritas nereagavo tarpusavyje ar su fosfatiniais klijais. Kadangi yra matomi dvigubi maksimumai, pagal dvigubą Gauso dėsnį buvo aproksimuotas kobalto ferito maksimumas ties $35,4^\circ$ ir gauta FWHM vertė abiemis matavimams. Pasinaudojant Scherer'io lygybe (8) buvo apskaičiuoti grūdų dydžiai: 22 nm (200 nm BTO + 0 val. bandiniui) ir 44 nm (200 nm BTO + 8 val. bandiniui). Tokį neatitikimą su matavimais, gautais tiriant SEM nuo-

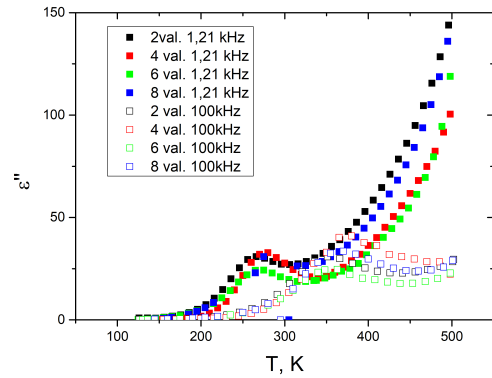
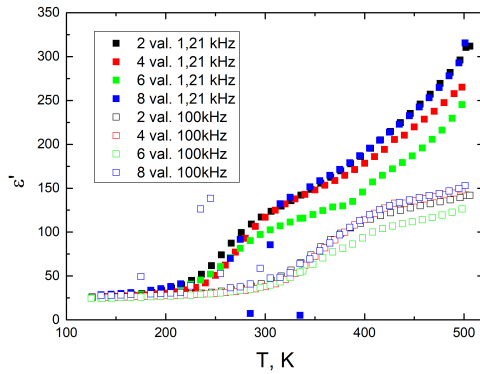
traukas galima paaiškinti tuo, kad kepinami grūdai ne augo, o susiklijavo į dideles grūdų aglomeracijas, kurios vizualiai nesiskiria nuo išaugusių grūdų. Būtent šias aglomeracijas mes ir išmatavome (1).



21 pav. Bandinio su 200 nm BTO ir 4 val. kepintu CFO Rentgeno difraktometrijos matavimas. Taip pat sužymėti dėl kobalto ferito ir bario titanato išskleidymo atsirandantys maksimumai.



22 pav. 0 ir 8 valandas kepintų kobalto feritų [311] plokštumos maksimumas, aproksimuotas dvigubu Gauso dėsnium.

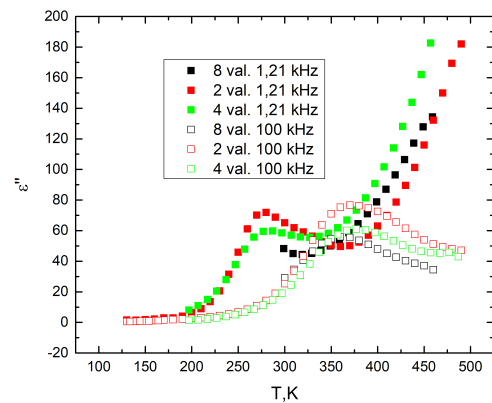
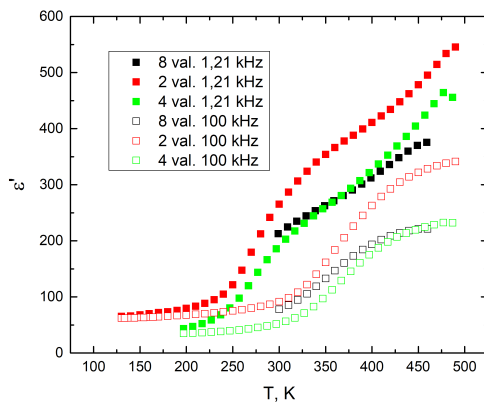


23 pav. Tipinės bandinių su $1 \mu\text{m}$ dydžio bario titanato grūdais dielektrinės skvarbos realiosios ir menamosios dalių, temperatūrinės priklausomybės.

4 Dielektrinės skvarbos temperatūrinės ir dažninės priklausomybės

4.1 Kobalto ferito įtaka dielektrinėms savybėms

Visi bandiniai su $1 \mu\text{m}$ BTO (23 pav.) demonstruoja stiprią dažninę dispersiją, kuri pradingsta prie 200 K ir žemesnės temperatūros. Realioji dalis kyla didėjant temperatūrai. Didėjant dažniui realioji dalis leidžiasi. Prie 100 MHz ir aukštesnių dažnių priklausomybė nuo temperatūros lieka labai silpna arba išvis išnyksta.



24 pav. Tipinės bandinių su 200 nm dydžio bario titanato grūdais dielektrinės skvarbos realiosios ir menamosios dalių, temperatūrinės priklausomybės (10).

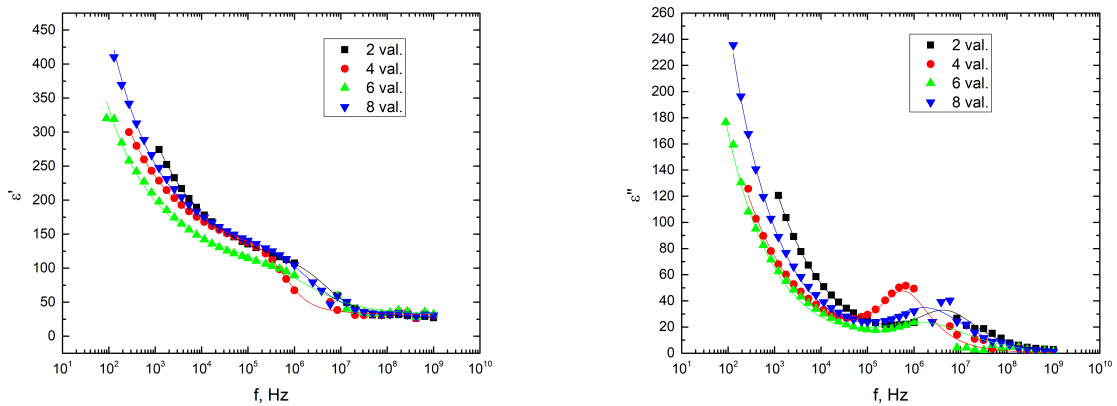
Visi bandiniai su 200 nm grūdais demonstruoja dažninę dispersiją (24 pav.) 129 Hz – 1 MHz ruože. Ši dispersija išnyksta temperatūrai pakankamai nukritus. Bandiniuose su kobalto ferito grūdais, kepintais tiek 2 val., tiek 4 val. ši temperatūra yra 210 K. Didėjant temperatūrai didėja ir dielektrinės skvarbos realioji dalis. Menamoji dalis demonstruoja maksimumą, kuris didėjant dažniui slenkasi link didesnių temperatūrų.

Visi bandiniai rodo realiosios dalies žemėjimą kylant dažniui. Prie tokio paties dažnio, toje

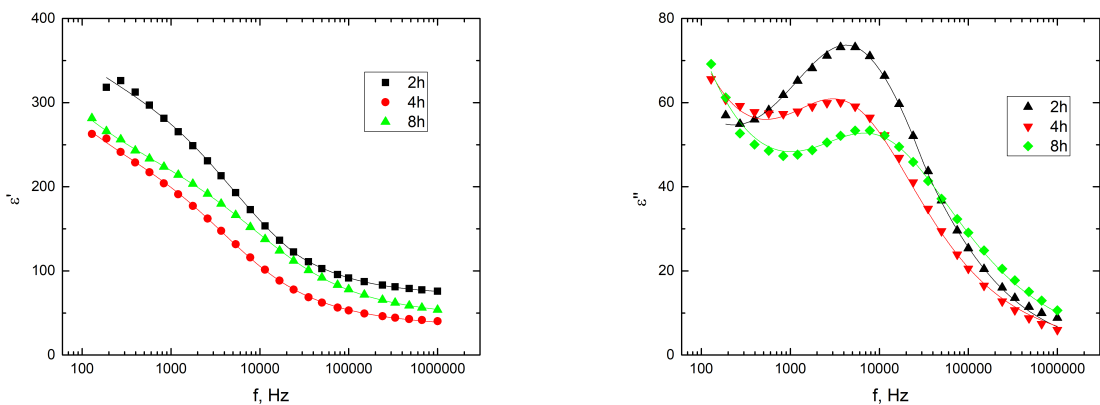
pačioje temperatūroje, menamoji dalis turi maksimumą. Tai yra būdinga Maksvelo-Vagnerio relaksacijai. Siekiant išsamiau panagrinėti šią relaksaciją, per dažnines priklausomybes (25 pav.) buvo nubrėžtos teorinės priklausomybės pagal Cole-Cole formulę (10).

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{(1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha})} + \frac{\varepsilon_{s1} - \varepsilon_{\infty}}{(1 + (i\omega_1\tau_1)^{1-\alpha_1})}, \quad (10)$$

Šioje formulėje ε_s yra dielektrinė skvarba esant pastoviam signalui, ε_{∞} - dielektrinė skvarba esant prie labai aukštų dažnių, τ yra Maksvelo relaksacijos laikas, ω - kampinis dažnis, α - parametras, nurodantis maksimumo plotį. Siekiant tikslesnių rezultatų aproksimuoti buvo du maksimumai - vienas, kuris atsiranda už matavimo ribų (prie 0,1 Hz) ir kitas, kurio τ parametro priklausomybė nuo temperatūros yra parodyta 27 pav.



25 pav. Visų bandinių su 1 μm dydžio bario titanato grūdais dielektrinės skvarbos realioji ir menamoji dalys, aproksimuotos pagal Cole-Cole formulę (10).



26 pav. Tipinė bandinių su 200 nm dydžio bario titanato grūdais dielektrinės skvarbos realioji ir menamoji dalys prie 460 K, aproksimuotos pagal Cole-Cole formulę (10).

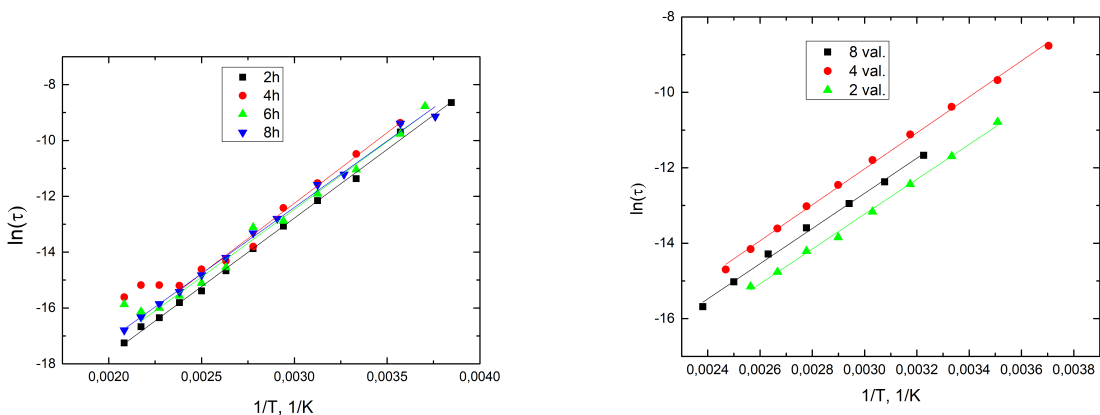
Dažninių priklausomybių realioji dalis (26 pav. kairėje) didėja, didėjant temperatūrai ir mažėja didėjant dažniui. Menamoji dalis (26 pav. dešinėje) demonstruoja maksimumą, kuris slenkasi prie didesnių dažnių, didėjant temperatūrai. Kaip ir su bandiniais su 1 μm BaTiO₃ dydžio grūdais,

per dažnines priklausomybes buvo nubrėžtos teorinės priklausomybės pagal Cole-Cole formulę prie įvairių temperatūrų. Iš šių aproksimacijų buvo paimtos Maksvelo relaksacijos trukmės vertės ir aproksimuotos pagal Arenijaus dėsnį. Aproksimavus šiuo dėsniu buvo sužinotos visų bandinių aktyvacijos energijos E_g .

Visų bandinių relaksacijos laiko priklausomybes nuo temperatūros galima aproksimuoti Arenijaus dėsniu:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_a}{kT}}, \quad (11)$$

kur E_a - aktyvacijos energija, k - Bolcmano konstanta, $k=8.617 \cdot 10^{-5}$ eV/K. Visi bandiniai gali būti aprašyti Cole-Cole dėsniu. Iš šio dėsnio buvo paskaičiuotos aktyvacijos energijos, pateiktos 2 lentelėje.

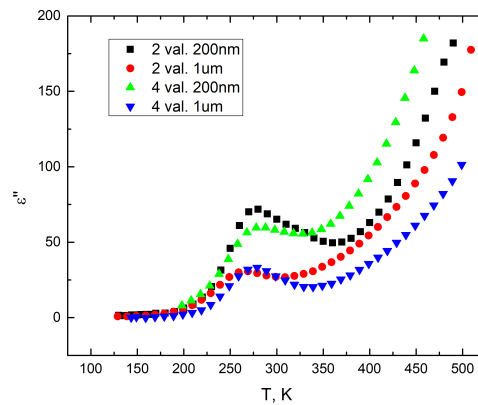
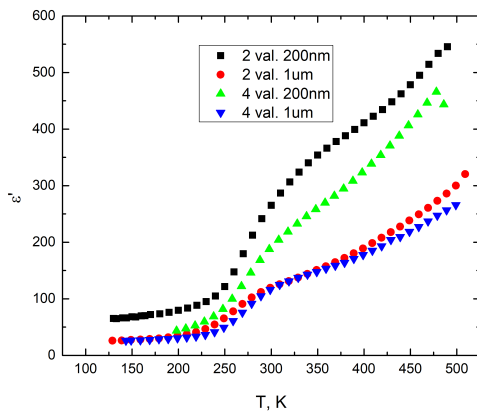


27 pav. Visų bandinių su 1 μm (kairėje) ir bandinių su 200 nm dydžio BTO grūdais (dešinėje) Maksvelo relaksacijos laiko logaritmo priklausomybė nuo dydžio, atvirkščio temperatūrai ir teorinės aproksimacijos pagal Arenijaus dėsnį(10).

2 lentelė. Visų bandinių su 1 μm dydžio bario titanato grūdais paskaičiuotos aktyvacijos energijos.

Bandinio kobalto ferito kepinimo laikas	E_g , eV (1 μm BTO)	E_g , eV (200 nm BTO)
2 val.	$0,42 \pm 0,006$	$0,17 \pm 0,004$
4 val.	$0,44 \pm 0,02$	$0,18 \pm 0,003$
6 val.	$0,41 \pm 0,01$	-
8 val.	$0,41 \pm 0,008$	$0,165 \pm 0,006$

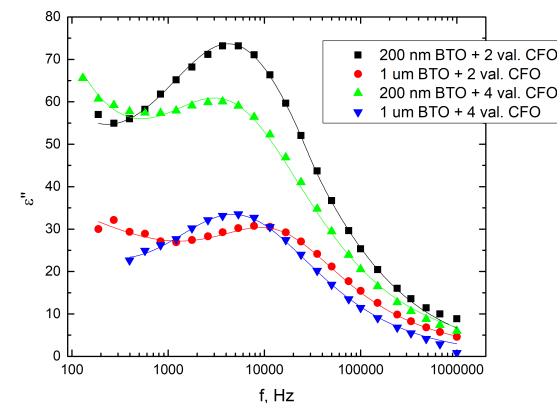
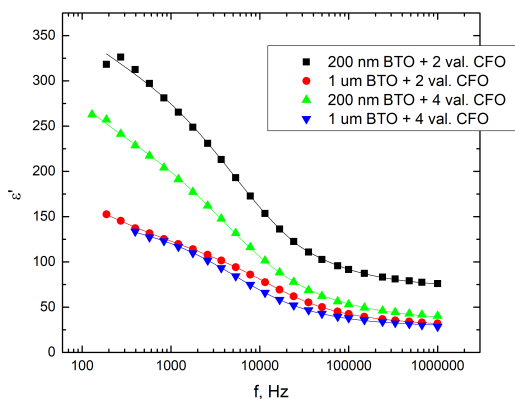
Iš 2 lentelės galima matyti, jog aktyvacijos energija nepriklauso nuo kobalto ferito grūdų dydžio. Tačiau aktyvacijos energija priklauso nuo bario titanato grūdų dydžio - bandiniuose su 1 μm dydžio grūdais ji yra apie 0,42 eV, o bandiniuose su 200 nm dydžio grūdais apie 0,17, daugiau nei dvigubai mažesnė. Dwivedi ir kt. [60] parodė, kad bandiniuose su 5,6 nm ir 3,2 nm CFO ir BTO dydžio grūdais atitinkamai, aktyvacijos energija yra 0,674 eV, kai bandiniuose yra 40% BTO ir 60% CFO ir 0,255 eV, kai yra 60 % BTO ir 40 % CFO.



28 pav. Bandinių su 2 ir 4 val. augintais CFO grūdais, bei 200 nm ir 1 μm dydžio BTO grūdais temperatūrinės priklausomybės prie 1,21 kHz.

4.2 Bario titanato įtaka dielektrinėms savybėms

Iš 28 pav. galima matyti, kad dielektrinė skvarba yra didesnė bandiniuose, kuriuose yra 200 nm dydžio BTO grūdai, lyginant su bandiniais su 1 μm dydžio BTO. Dielektrinės skvarbos realiosios dalies mažėjimas taip pat buvo aprašytas ir Fina'o [61].

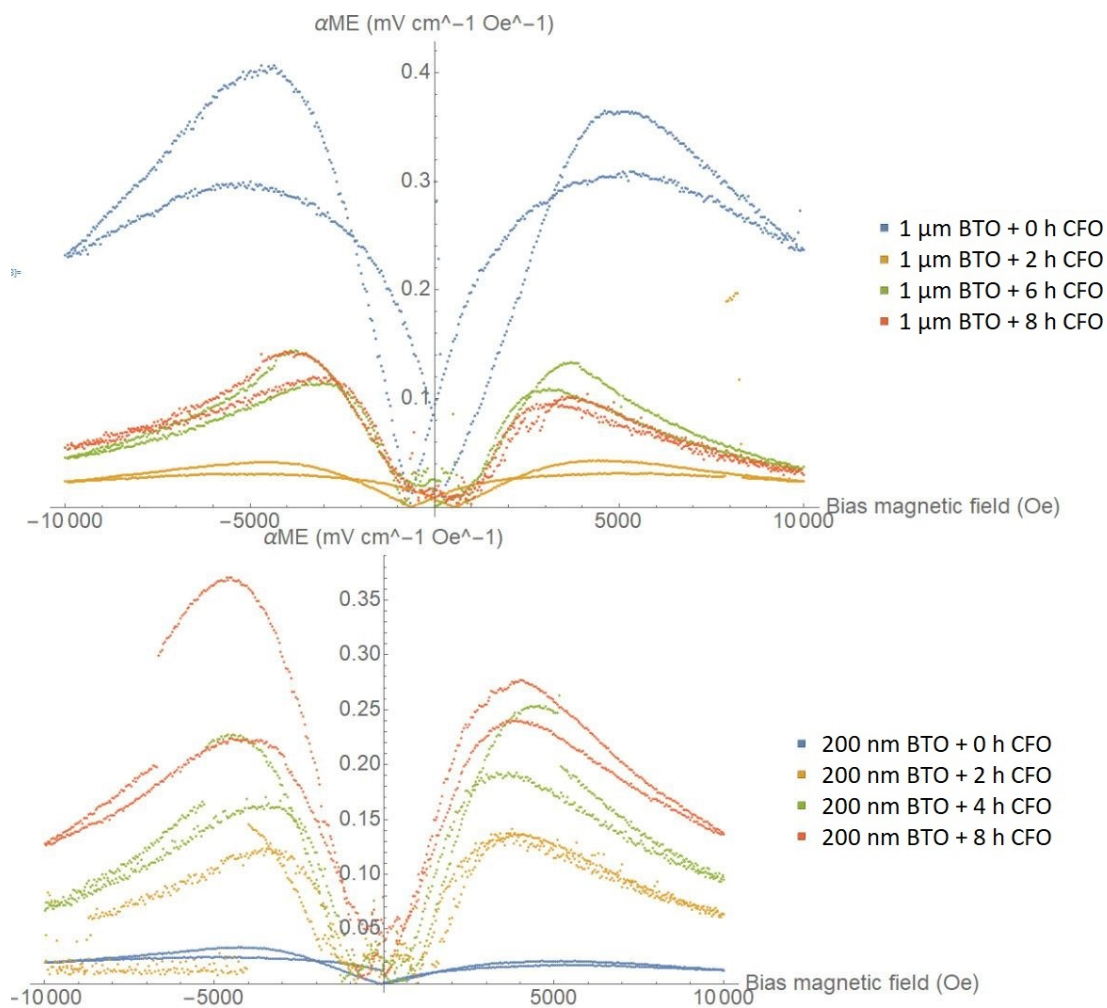


29 pav. Bandinių su 2 ir 4 val. augintais CFO grūdais, bei 200 nm ir 1 μm dydžio BTO grūdais dažninės priklausomybės prie 300 K.

Iš 29 pav. matome, kad dažninėse priklausomybėse tendencija išlieka tokia pati - 200 nm BTO grūdai turi aukštesnę realiąją skvarbos dalį. Menamosios dielektrinės skvarbos maksimumas yra per maždaug pusę dekados pasislinkęs link aukštesnių dažnių.

4.3 ME koeficiento matavimai

30 pav. pavaizduota ME koeficiento priklausomybė nuo j veikiančio magnetinio lauko. Šio grafiko viršutinėje dalyje yra vaizduojamas bandinių su 1 μm dydžio BTO grūdais. Galima matyti, kad didžiausią vertę koeficientas pasiekia, kai 1 μm dydžio BTO yra naudojamas su mažiausiais CFO grūdais. Grafiko apatinėje dalyje yra pavaizduotas ME koeficiento priklausomybė bandiniams



30 pav. Visų bandinių ME koeficiento priklausomybė nuo jų sandaros ir magnetinio lauko.

su 200 nm dydžio BTO grūdais. Čia yra atvirkščiai - didžiausią koeficientą demonstruoja bandiniai, kuriuose yra didžiausi CFO grūdai. Tai yra logiška, kadangi [14, 34] buvo nustatyta, kad d_{33} parametras pasiekia maksimumą ties 1-2 μm . Didžiausią ME koeficientą α turintis bandinys yra $1 \mu\text{m} + 0$ val. keptas CFO, kuris yra iki $0,4 \text{ mV}/(\text{cm}\cdot\text{Oe})$.

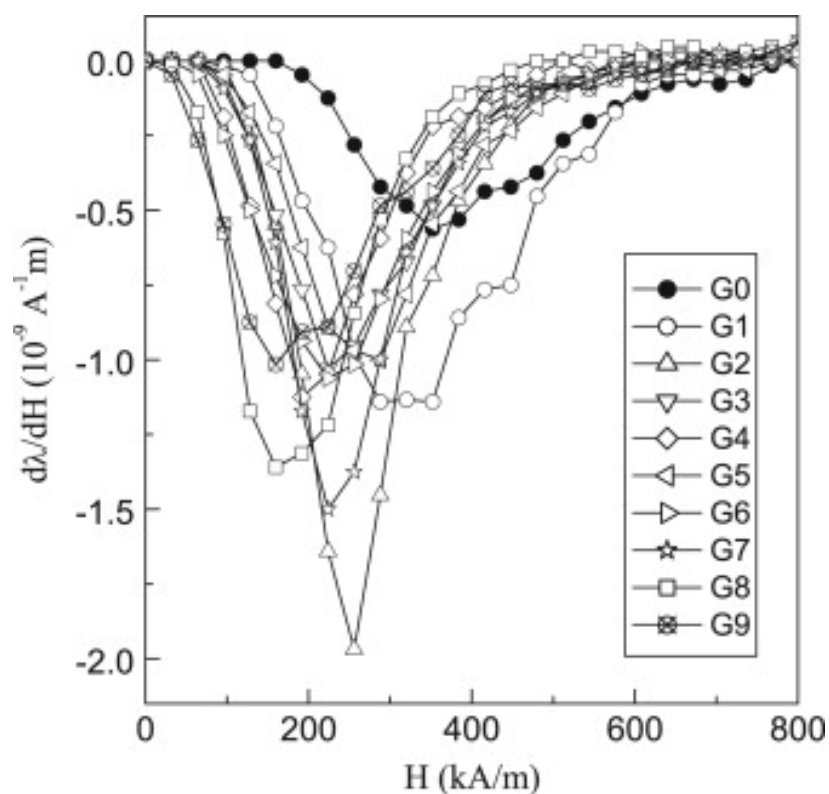
3 lentelė. Visų bandinių maksimalus ME koeficientas ir magnetinis laukas, prie kurio maksimumas yra pasiekiamas žr. (30 pav.)

Bandinys	α , $\text{mV}/(\text{cm}\cdot\text{Oe})$	H, Oe
$1 \mu\text{m}$ BTO + 0 val. CFO.	0,4	4596
$1 \mu\text{m}$ BTO + 2 val. CFO.	0,04	3868
$1 \mu\text{m}$ BTO + 6 val. CFO.	0,15	3870
$1 \mu\text{m}$ BTO + 8 val. CFO.	0,15	4658
200 nm BTO + 0 val. CFO.	0,03	4381
200 nm BTO + 2 val. CFO.	0,15	4325
200 nm BTO + 4 val. CFO.	0,22	4340
200 nm BTO + 8 val. CFO.	0,37	4462

Taip pat, Mohaideen ir kt. parodė, kad $d\lambda/dH$ priklauso nuo kobalto ferito grūdų dydžio (žr. 31 pav.) [68]. ME koeficientas yra $d\lambda/dH$ ir d_{33} konstantų sandauga, todėl vienoje bandinių serijoje su

4 lentelė. Kitų mokslinių grupių sukurti magnetoelektrikai.

α , mV/(cm·Oe)	Kintamojo lauko dažnis, Hz	Literatūros nuoroda
0,151	-	[62]
0,14	-	[63]
0,2	270	[64]
0,3	10 Hz	[65]
3,2	3	[66]
15,6	1000	[67]
1,1	90	[50]
0,4	90	Mūsų rezultatas
0,37	90	Mūsų rezultatas



31 pav. Magnetostrikcijos išvestinės nuo magnetinio lauko priklausomybė nuo grūdų dydžio [68].

pastoviu BTO grūdų dydžiu tikimės skirtingų ME koeficientų. Neskaitant 1 μm BTO + 6 val. CFO ir 1 μm BTO + 8 val. CFO būtent tokį reiškinį ir matome, tai reiškia, kad CFO grūdai kepinimo metu išaugo.

Išvados

- Fosfatais klijuotos CoFe_2O_4 - BaTiO_3 keramikos turi ME koeficientą, kuris yra konkurencingas lyginant su kitais būdais apdirbtomis medžiagomis. Tačiau klijavimas turi privalumą - klijuojant yra išvengiama medžiagų sukepinimo. Taip yra pasiekiamas aukštesnis fazių grynumas ir kontroliuojamas fazių grūdų dydis.
- Bario titanato grūdų dydis daro įtaką dielektrinės skvarbos priklausomybėms. Mažėjant BTO grūdams, didėja dielektrinės skvarbos tiek realioji, tiek menamoji dalys. Taip pat, BTO dydis daro įtaką magnetoelektrinėms savybėms, geriausias magnetoelektrinis koeficientas - 0,4 mV/(cm·Oe) pasiektas kombinacijoje su 30 nm CFO grūdais.
- Nuo CFO kepinimo laiko žymiai priklauso magnetoelektrinės savybės - ypač kombinacijoje su 200 nm dydžio BTO ME didėja nuo 0,03 mV/(cm·Oe) iki 0,37 mV/(cm·Oe) kylant kepinimo laikui nuo 0 val. iki 8 val. atitinkamai. Kobalto ferito grūdų kepinimo laikas labai nežymiai daro įtaką dielektrinėms junginio savybėms.

Literatūra

- [1] D. K. Pradhan, S. Kumari, and P. D. Rack, Magnetolectric composites: Applications, coupling mechanisms, and future directions, *Nanomaterials*, 2020, **10**, 2072.
- [2] H. Palneedi, V. Annapureddy, S. Priya, and J. Ryu, Status and perspectives of multiferroic magnetolectric composite materials and applications, in *Actuators*, vol. 5, 9, MDPI, 2016.
- [3] S. Goswami, D. Bhattacharya, P. Choudhury, B. Ouladdiaf, and T. Chatterji, Multiferroic coupling in nanoscale bifeo₃, *Applied Physics Letters*, 2011, **99**.
- [4] F. Narita and M. Fox, A review on piezoelectric, magnetostrictive, and magnetolectric materials and device technologies for energy harvesting applications, *Advanced Engineering Materials*, 11 2017, **20**, 1700743.
- [5] G. V. Duong, R. Groessinger, and R. S. Turtelli, Effect of structure on magnetolectric properties of cofe₂o₄–batio₃ multiferroic composites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, **310**, e361–e363.
- [6] A. Von Hippel, R. Breckenridge, F. Chesley, and L. Tisza, High dielectric constant ceramics, *Industrial & Engineering Chemistry*, 1946, **38**, 1097–1109.
- [7] F. Jona and G. Shirane, Ferroelectric crystals, (*No Title*), 1962.
- [8] H. F. Kay and P. Vousden, Xcv. symmetry changes in barium titanate at low temperatures and their relation to its ferroelectric properties, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1949, **40**, 1019–1040.
- [9] Q. Wang, H.-Z. Yan, X. Zhao, and C.-M. Wang, Polymorphic phase transition and piezoelectric performance of batio₃-casno₃ solid solutions, in *Actuators*, vol. 10, 129, MDPI, 2021.
- [10] S. Korkmaz and I. A. Kariper, Batio₃-based nanogenerators: fundamentals and current status, *Journal of Electroceramics*, 2022, **48**, 8–34.
- [11] S. (<https://physics.stackexchange.com/users/402870/sita>), “What does strain hysteresis look like in hard piezoelectric materials?.” Physics Stack Exchange. URL:<https://physics.stackexchange.com/q/814684> (version: 2024-05-16).
- [12] G. Gautschi and G. Gautschi, *Piezoelectric sensors*. Springer, 2002.
- [13] J. Krautkrämer, H. Krautkrämer, J. Krautkrämer, and H. Krautkrämer, Ultrasonic testing by determination of material properties, *Ultrasonic Testing of Materials*, 1990, 528–550.
- [14] P. Zheng, J. Zhang, Y. Tan, and C. Wang, Grain-size effects on dielectric and piezoelectric properties of poled batio₃ ceramics, *Acta Materialia*, 2012, **60**, 5022–5030.
- [15] Z.-Y. Shen and J.-F. Li, Enhancement of piezoelectric constant d₃₃ in batio₃ ceramics due to nano-domain structure, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2010, **118**, 940–943.

- [16] Y. Huan, X. Wang, J. Fang, and L. Li, Grain size effects on piezoelectric properties and domain structure of batio 3 ceramics prepared by two-step sintering, *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, **96**, 3369–3371.
- [17] E. D. T. De Lacheisserie, D. Gignoux, and M. Schlenker, *I-FUNDAMENTALS*. Springer Verlag, New York & Heidelberg, 2005.
- [18] S. J. Kim, S. W. Lee, and C. S. Kim, Mössbauer studies on exchange interactions in cofe2o4, *Japanese Journal of Applied Physics*, 2001, **40**, 4897.
- [19] R. D. James and M. Wuttig, Magnetostriction of martensite, *Philosophical magazine A*, 1998, **77**, 1273–1299.
- [20] S. Bham and P. Joy, Enhanced magnetostrictive properties of cofe2o4 synthesized by an autocombustion method, *Sensors and Actuators A: Physical*, 2007, **137**, 256–261.
- [21] A. Arora, *Optical and electric field control of magnetism*. PhD thesis, Universität Potsdam, 2018.
- [22] R. Bozorth and J. Walker, Magnetostriction of single crystals of cobalt and nickel ferrites, *Physical Review*, 1952, **88**, 1209.
- [23] Y. Jia, W. Zhou, K. Ma, and Y. Liu, Enhanced magnetoelectric effect in permendur/pb (zr0.52ti0.48) o3 laminated magnetostrictive/piezoelectric composite, *Applied Sciences*, 2015, **5**, 587–594.
- [24] R. Köferstein, F. Oehler, and S. G. Ebbinghaus, Fine-grained magnetoelectric sr0.5ba0.5nb2o6-cofe2o4 composites synthesized by a straightforward one-pot method, *Materials Chemistry and Physics*, 2022, **278**, 125616.
- [25] C. Gumiel, M. S. Bernardo, P. G. Villanueva, T. Jardiel, J. De Frutos, A. C. Caballero, and M. Peiteado, Solid state diffusion and reactivity in the multiferroic bifeo 3-bi 4 ti 3 o 12 composite system, *Journal of materials science*, 2017, **52**, 4042–4051.
- [26] D. Sallagoity, C. Elissalde, J. Majimel, *et al.*, Synthesis of dense arrays of multiferroic cofe 2 o 4-pbzr 0.52 ti 0.48 o 3 core/shell nanocables, *Rsc Advances*, 2016, **6**, 106716–106722.
- [27] M. Murakami, K.-S. Chang, M. Aronova, *et al.*, Tunable multiferroic properties in nanocomposite pbtio 3-cofe 2 o 4 epitaxial thin films, *Applied Physics Letters*, 2005, **87**, 112901.
- [28] D. Ghosh, H. Han, J. C. Nino, G. Subhash, and J. L. Jones, Synthesis of batio 3-20wt% cofe 2 o 4 nanocomposites via spark plasma sintering, *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, **95**, 2504–2509.
- [29] R. S. Yadav and I. Kuřitka, Recent developments on nanocomposites based on spinel ferrite and carbon nanotubes for applications in electromagnetic interference shielding and microwave absorption, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2023, 1–37.

- [30] K. C. Verma, R. Kotnala, and N. Goyal, Multi-functionality of spintronic materials, in *Nano-electronics*, 153–215, Elsevier, 2019.
- [31] M. Yao, A. Marzouki, S. Hao, S. Salmanov, M. Otonicar, V. Loyau, and B. Dkhil, Grain size and piezoelectric effect on magnetoelectric coupling in bfo/pzt perovskite-perovskite composites, *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, **948**, 169731.
- [32] Enhancement in magnetic and dielectric properties of the ruthenium-doped copper ferrite($\text{RuCuFe}_2\text{O}_4$) nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2019, **476**, 18–23.
- [33] R. Pattanayak, S. Kuila, S. Raut, S. P. Ghosh, S. Dhal, and S. Panigrahi, Observation of grain size effect on multiferroism and magnetoelectric coupling of $\text{Na}_0.5\text{Bi}_0.5\text{Tio}_3\text{-BaFe}_2\text{O}_9$ novel composite system, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017, **444**, 401–409.
- [34] D. Ghosh, A. Sakata, J. Carter, P. A. Thomas, H. Han, J. C. Nino, and J. L. Jones, Domain wall displacement is the origin of superior permittivity and piezoelectricity in BaTiO_3 at intermediate grain sizes, *Advanced Functional Materials*, 2014, **24**, 885–896.
- [35] C. E. Ciomaga, A. Guzu, M. Airimioaei, *et al.*, Comparative study of magnetoelectric $\text{BaTiO}_3\text{-Co}_0.8\text{Zn}_0.2\text{Fe}_2\text{O}_4$ bi-tunable ceramics sintered by spark plasma sintering and classical method, *Ceramics International*, 2019, **45**, 24168–24175.
- [36] P. Wang, E. Zhang, D. Toledo, *et al.*, Colossal magnetoelectric effect in core–shell magnetoelectric nanoparticles, *Nano letters*, 2020, **20**, 5765–5772.
- [37] A. F. Manchón-Gordón, A. Perejón, E. Gil-González, M. Kowalczyk, P. E. Sánchez-Jiménez, and L. A. Pérez-Maqueda, Low temperature magnetic transition of BiFeO_3 ceramics sintered by electric field-assisted methods: Flash and spark plasma sintering, *Materials*, 2022, **16**, 189.
- [38] S. Lopatin, I. Lopatina, and I. Lisnevskaya, Magnetoelectric pzt/ferrite composite material, *Ferroelectrics*, 1994, **162**, 63–68.
- [39] J.-M. Bouler, P. Pilet, O. Gauthier, and E. Verron, Biphasic calcium phosphate ceramics for bone reconstruction: A review of biological response, *Acta biomaterialia*, 2017, **53**, 1–12.
- [40] R. Trombetta, J. A. Inzana, E. M. Schwarz, S. L. Kates, and H. A. Awad, 3d printing of calcium phosphate ceramics for bone tissue engineering and drug delivery, *Annals of biomedical engineering*, 2017, **45**, 23–44.
- [41] B. Key, D. J. Schroeder, B. J. Ingram, and J. T. Vaughey, Solution-based synthesis and characterization of lithium-ion conducting phosphate ceramics for lithium metal batteries, *Chemistry of materials*, 2012, **24**, 287–293.

- [42] L. Pavić, K. Sklepić, Z. Skoko, G. Tricot, P. Mošner, L. Koudelka, and A. Moguš-Milanković, Ionic conductivity of lithium germanium phosphate glass-ceramics, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, **123**, 23312–23322.
- [43] R. Han, J. Li, L. Kong, *et al.*, A novel phosphate-ceramic coating for high temperature oxidation resistance of ti65 alloys, *Ceramics International*, 2019, **45**, 23895–23901.
- [44] Z. Ding, Y.-Y. Li, M.-R. Xu, X. Hong, S.-X. Hong, and B. Dong, Electrochemical properties of aluminum tripolyphosphate modified chemically bonded phosphate ceramic anticorrosion coating, *Construction and Building Materials*, 2020, **251**, 118874.
- [45] H. A. Colorado, J. Gaviria, and C. H. Castano, “Progress in inorganic phosphate cements for the neutralization, stabilization and disposal of radioactive wastes.”
- [46] J. Matyas, T. Ohji, X. Liu, *et al.*, *Advances in Materials Science for Environmental and Energy Technologies II*. John Wiley & Sons, 2013.
- [47] N. Apanasevich, A. Sokal, K. Lapko, *et al.*, Phosphate ceramics- carbon nanotubes composites: liquid aluminum phosphate vs solid magnesium phosphate binder, *Ceramics international*, 2015, **41**, 12147–12152.
- [48] A. Plyushch, P. P. Kuzhir, S. A. Maksimenko, *et al.*, Grain size effect in conductive phosphate/carbon nanotube ceramics, *Ceramics International*, 2017, **43**, 4965–4969.
- [49] P. Kuzhir, S. Maksimenko, K. Lapko, *et al.*, Boron enriched unfired phosphate ceramics as neutron protector, *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 2012, **4**, 1104–1109.
- [50] A. Plyushch, D. Lewin, A. Sokal, *et al.*, Magnetoelectric coupling in nonsintered bulk batio3–xcofe2o4 multiferroic composites, *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **917**, 165519.
- [51] D. Meisak, A. Plyushch, J. Macutkevič, *et al.*, Effect of temperature on shielding efficiency of phosphate-bonded cofe2o4–xbatio3 multiferroic composite ceramics in microwaves, *journal of materials research and technology*, 2023, **24**, 1939–1948.
- [52] A. Plyushch, D. Lewin, P. Ažubalis, *et al.*, Phosphate bonded cofe2o4–batio3 layered structures: Dielectric relaxations and magnetoelectric coupling, *Lithuanian Journal of Physics*, 2022, **62**.
- [53] J. Grigas, *Microwave dielectric spectroscopy of ferroelectrics and related materials*. Gordon and Breach publishers, 1996.
- [54] M. Mahesh Kumar, A. Srinivas, S. Suryanarayana, G. Kumar, and T. Bhimasankaram, An experimental setup for dynamic measurement of magnetoelectric effect, *Bulletin of Materials Science*, 1998, **21**, 251–255.

- [55] G. V. Duong, R. Grössinger, M. Schoenbart, and D. Bueno-Basques, The lock-in technique for studying magnetoelectric effect, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, **316**, 390–393.
- [56] M. Etier, *Preparation and magnetoelectric effect of multiferroic cobalt ferrite-barium titanate composites*. PhD thesis, Duisburg, Essen, Universität Duisburg-Essen, Diss., 2015, 2015.
- [57] M. Ermrich and D. Opper, Xrd for the analyst, *Getting acquainted with the principles. Second. Panalytical*, 2013.
- [58] L. Alexander and H. P. Klug, Determination of crystallite size with the x-ray spectrometer, *Journal of applied physics*, 1950, **21**, 137–142.
- [59] D. Locci-Lopez, R. Zhang, A. Oyem, and J. Castagna, The multiscale fourier transform, in *SEG International Exposition and Annual Meeting*, SEG–2018, SEG, 2018.
- [60] U. Dwivedi, M. Kumari, M. Khan, H. Pawar, R. Singhal, and D. Rathore, Effect of concentration on lattice strain, dielectric properties and activation energy of coFe₂O₄/BaTiO₃ nanocomposites, *Applied Physics A*, 2021, **127**, 431.
- [61] I. Fina, N. Dix, L. Fàbrega, F. Sánchez, and J. Fontcuberta, Effects of morphology and strain on the dielectric response of multiferroic coFe₂O₄–BaTiO₃ nanocomposite thin films, *Journal of Applied Physics*, 2010, **108**.
- [62] A. Chaudhuri and K. Mandal, Large magnetoelectric properties in coFe₂O₄: BaTiO₃ core–shell nanocomposites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2015, **377**, 441–445.
- [63] R. Mahajan, K. Patankar, M. Kothale, S. Chaudhari, V. Mathe, and S. Patil, Magnetoelectric effect in cobalt ferrite-barium titanate composites and their electrical properties, *Pramana*, 2002, **58**, 1115–1124.
- [64] G. V. Duong, R. Groessinger, and R. S. Turtelli, Magnetoelectric properties of coFe₂O₄/BaTiO₃ core-shell structure composite, *IEEE transactions on magnetics*, 2006, **42**, 3611–3613.
- [65] M. Etier, V. V. Shvartsman, Y. Gao, J. Landers, H. Wende, and D. C. Lupascu, Magnetoelectric effect in (0–3) coFe₂O₄-BaTiO₃ (20/80) composite ceramics prepared by the organosol route, *Ferroelectrics*, 2013, **448**, 77–85.
- [66] M. Etier, V. V. Shvartsman, S. Salamon, Y. Gao, H. Wende, and D. C. Lupascu, The direct and the converse magnetoelectric effect in multiferroic cobalt ferrite–barium titanate ceramic composites, *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, **99**, 3623–3631.
- [67] S. Agarwal, O. Caltun, and K. Sreenivas, Magneto electric effects in BaTiO₃–coFe₂O₄ bulk composites, *Solid state communications*, 2012, **152**, 1951–1955.

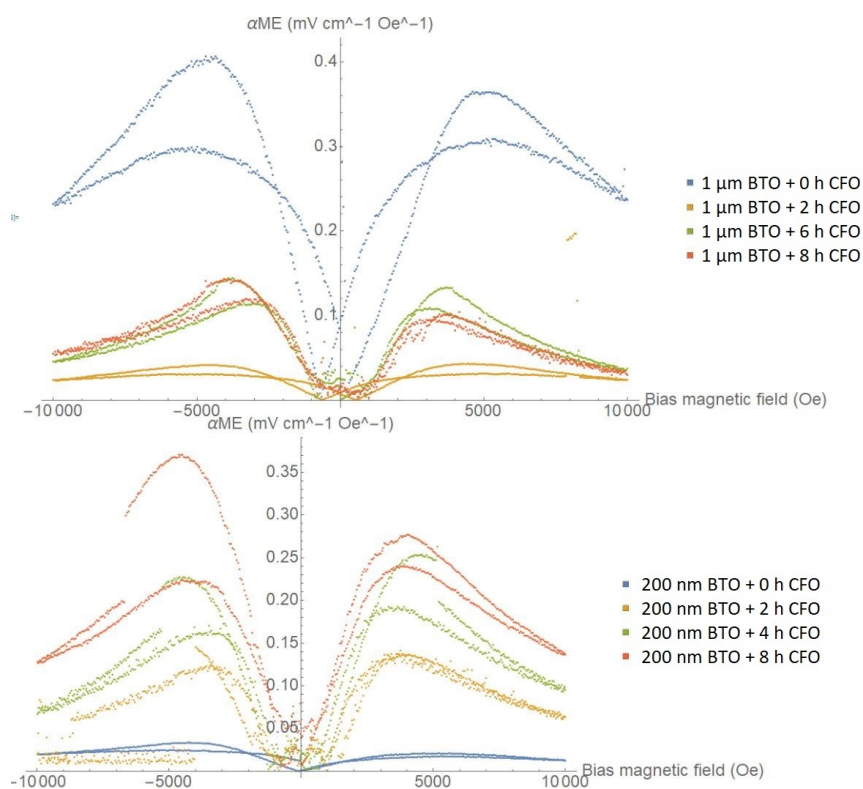
- [68] K. K. Mohaideen and P. Joy, Influence of initial particle size on the magnetostriction of sintered cobalt ferrite derived from nanocrystalline powders, *Journal of magnetism and magnetic materials*, 2013, **346**, 96–102.

Santrauka

ŽYGMANTAS LOGMINAS

Grūdų dydžio poveikis nesukepintuose 0-3 erdvinio pasiskirstymo BaTiO₃-CoFe₂O₄ kompozituose.

Multiferoikai yra medžiagos, kurios turi dvi arba daugiau feroinių savybių – feroelektrika, feromagnetizmas, feroelastika. Dėl mechaninės grūdų sąveikos šios savybės yra priklausomos viena nuo kitos – pavyzdžiui: medžiaga gali būti poliarizuojama magnetiniu lauku arba įmagnetinama elektriniu. Tai – magnetoelektrinis efektas. Šios medžiagos turi perspektyvų būti panaudotos tokiuose įrenginiuose, kaip magnetinio lauko jutikliai, srovės jutikliai, energijos surinkėjai, keitikliai, atmintis, spintroninė logika ir mikrobangų ekranavimo medžiagos. Šio darbo tikslas yra: nustatyti sąryšį tarp kobalto ferito grūdų kepinimo laiko ir grūdų dydžio, bei sąryšį tarp kepinimo laiko ir Maksvelo relaksacijos laiko bei aktyvacijos energijos ir nustatyti, kaip magnetoelektrinis koeficientas priklauso nuo grūdų dydžių. Grūdų dydžio charakterizavimui buvo naudotas elektroninis mikroskopas ir atlikta Rentgeno spindulių difraktometrija. Dielektrinė skvarba buvo matuojama 150 – 500 K temperatūros diapazone, ir 20 Hz – 1 GHz dažnių diapazone.



32 pav. Visų bandinių ME koeficiento priklausomybė nuo jų sandaros ir magnetinio lauko.

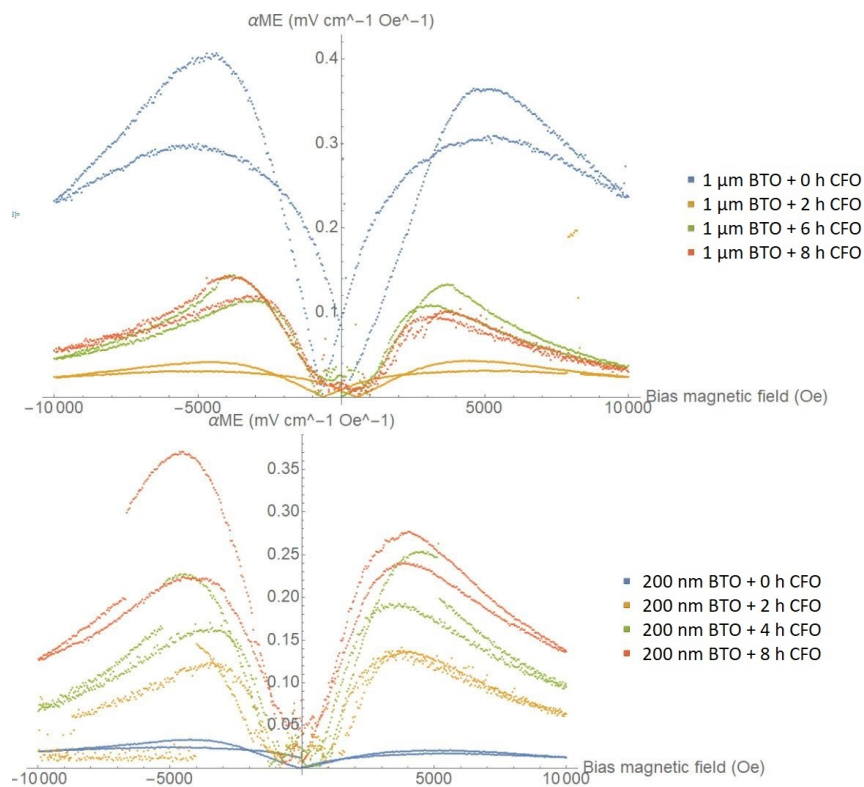
Darbo metu buvo nustatyta, kad pagaminti kompozitai yra konkurencingi su panašiomis, kitų komandų tiriamomis medžiagomis. Nustatyta, kad mažėjant BaTiO₃ grūdams, mažėja ir dielektrinė skvarba, kas atitinka literatūrą. Kobalto ferito kepinimo laikas nežymiai veikia dielektrinės skvarbos priklausomybes, tačiau žymiai nuo CFO kepinimo laiko priklauso magnetoelektrinės savybės - ypač kombinacijoje su 200 nm dydžio bario titanatu.

Summary

ŽYGIMANTAS LOGMINAS

Grain size effect in BaTiO₃-CoFe₂O₄ non-sintered 0-3 connectivity composites.

Multiferroics are materials that have two or more ferroic properties - ferroelectricity, ferromagnetism, ferroelasticity. Due to the mechanical interaction of the grains, these properties are dependent on each other - for example: the material can be polarized by a magnetic field or magnetized by an electric one. This is the magnetoelectric effect. These materials have promising applications in devices such as magnetic field sensors, current sensors, energy harvesters, transducers, memory, spintronic logic, and microwave shielding materials. The purpose of this work is to determine the relationship between the sintering time of cobalt ferrite grains and the grain size, and the relationship between the sintering time and the Maxwell relaxation time and activation energy, and to determine how the magnetoelectric coefficient depends on the grain sizes. An electron microscope and X-ray diffractometry were used to characterize the grain size. The dielectric constant was measured in the temperature range of 150 - 500 K and in the frequency range of 20 Hz - 1 GHz.



33 pav. Dependence of ME coefficient of all samples on their structure and magnetic field.

During the work, it was found that the materials produced are competitive with similar materials studied by other teams. It was found that as the BaTiO₃ grains decrease, the dielectric constant also decreases, which corresponds to the literature. The sintering time of cobalt ferrite slightly affects the dependencies of the dielectric permittivity, but the magnetoelectric properties depend significantly on the sintering time of CFO - especially in combination with 200 nm barium titanate.