

# PZT5/(Mg<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合材料的电磁性能

陈江丽, 徐卓, 屈绍波, 刘小辉, 魏晓勇

(西安交通大学电子材料与器件研究所, 陕西 西安 710049)

**摘要:** 以 PZT5 和 (Mg<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 为原料, 合成了不同配比的铁电/铁磁复相材料。XRD 和 SEM 研究结果表明复相材料中只含有钙钛矿结构的 PZT5 和尖晶石结构的 (Mg<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 无杂相生成, 这说明共烧过程中两者没有发生明显的化学反应。介电频谱表明, 相对介电常数随 PZT5 含量的增加而增加 (测试频率在 30 MHz 以下), 介电温谱表明, 居里温度随频率升高而向高温移动 (其值分别为 250, 300, 326, 372 °C)。电滞回线呈现了材料的漏电流较大的特点。磁滞回线表明, 这种复相材料具有亚铁磁性, 饱和磁化强度随铁氧体含量的增加而增加。性能测试表明, 这种由 PZT5 和 (Mg<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 共同组成的复相材料对外同时表现出铁电性和铁磁性。

**关键词:** 复相材料; 锆钛酸铅; 镁锌铁氧体; 电磁性能

中图分类号: TM 22; TM 27

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2007)10-1793-04

随着移动通讯和计算技术的飞速发展, 推动电子元器件向高度集成化、多功能化、小型化和快速响应化的方向发展, 这使得近年来, 功能复合材料得到越来越多的关注, 铁电磁体就是一种非常重要的功能复合材料, 它是当今的研究热点。铁电材料具有较高的介电常数, 而被广泛的应用于电容器材料, 具有压电效应而用于驱动器和换能器上。铁磁材料是另一类非常重要的功能材料, 广泛应用于滤波器、磁记录、磁读写、传感器、多层片式电感及量子计算机中。

将铁电材料和铁磁材料进行复合, 使复合材料同时具有铁电相和铁磁相, 这种复合材料除有单一材料的各种性能外, 可能因电极化和磁极化间的耦合作用而出现一些新的性能, 如磁电效应<sup>[1]</sup>、磁光效应等, 另外这种复合材料应兼有铁电材料的较大电滞损耗和铁磁材料的较大磁滞损耗的特点, 因而可用于电磁屏蔽领域<sup>[2]</sup>。

基于以上背景, 材料工作者对磁电复合材料做了大量的研究工作, 制备出许多磁电复合材料<sup>[3-5]</sup>, 大多数铁电材料为 PZT, BaTiO<sub>3</sub> 等, 铁磁材料为 Ni 铁氧体、Co 铁氧体、TERFENOL-D 等磁性材料, 并对这些复合材料的性能进行了大量的研究工作<sup>[6-8]</sup>。为进一步寻找新的磁电复合材料, 本实验将具有铁电性的 PZT5 和具有铁磁性的 (Mg<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 利用固相烧结的方法复合在一起, 并研究了复合物的铁电性和铁磁性。

## 1 实验

以 PZT5 和 (Mg<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 为原料, 分别按照  $x:(1-x)$  的摩尔比称好粉料 (其中  $x$  分别为 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 mol), 装入放有  $\phi 5$ ,  $\phi 3$ ,  $\phi 2$  mm 锆球的球磨罐中, 以酒精为介质在行星球磨机中湿磨 10 h, 然后烘干, 过筛。混合粉体用 5% 的 PVA 造粒后, 压成直径为 10 mm 的圆片, 在 1100~1250 °C 条件下, 保温 2 h, 炉冷, 制得样品。

利用 X 射线衍射仪 (Rigaku D/Max-2400, CuK $\alpha$ , Japan) 研究烧结样品的相结构, 显微形貌采用扫描电镜 (JSM-6360, Japan) 进行观测。铁电性能采用 TF ANALYZER 2000 测试样品的电滞回线。利用测试频率为 0~100 MHz 的阻抗频率分析仪 (HP4294A) 测量样品介电常数。利用阻抗分析仪 (HP4284A) 测量样品的介电温谱, 测试频率为: 0.1, 1, 10, 100 kHz。铁磁性能的测量采用振动样品磁强计 (VSM, Lakeshore7307, USA)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1 是各种配比的 PZT5/(Mg<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 烧结样品的 XRD 图谱。其中每一个样品的烧结温度都是 1150 °C。从图中可以看出, 复相材料中仅含有钙钛矿结构的 PZT5 和尖晶石结构的 (Mg<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。这说明在

收稿日期: 2006-09-31

基金项目: 国家自然科学基金(10474077)资助

作者简介: 陈江丽, 女, 1971 年生, 博士, 西安交通大学电子材料与器件研究所, 陕西 西安 710049, 电话: 029-82668679, E-mail: cj1427@mail.xjtu.edu.cn

PZT5 和  $(\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$  烧结过程中没有明显的化学反应, 这有利于复相材料仍然保持铁电性和铁磁性, 因为在共烧过程中的化学反应可使复合材料的电磁性能降低甚至丧失。

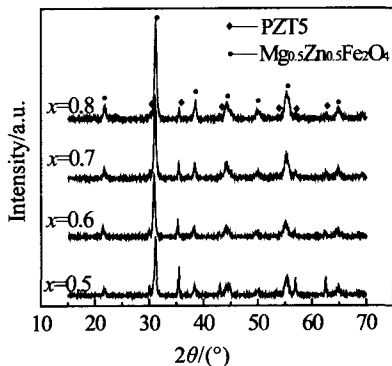


图 1 PZT/ $(\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$  复合材料的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of PZT/ $(\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$  composites

## 2.2 显微结构

图 2 是烧结样品 ( $x=0.7$ ) 断口扫描电镜及背散射电子像。图中 2b 白色部分为 PZT5 晶粒, 黑色部分为  $(\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$  晶粒。从图中可以看出复相材料中含有 PZT5 和  $(\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$  两种物质, 铁氧体  $(\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$  均匀的分布在铁电体 PZT5 当中, 形成复相致密的陶瓷块体。

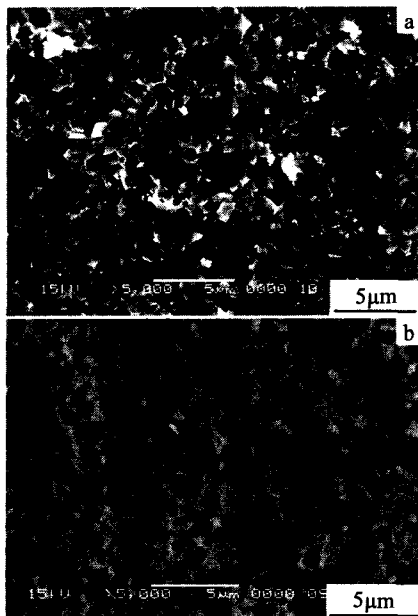


图 2 烧结样品 ( $x=0.7$ ) 断口的扫描电镜及背散射电子像

Fig.2 Scanning electron microscope (a) and backscattered electron image (b) of sintered composites ( $x=0.7$ )

## 2.3 铁磁性能

图 3 给出了  $x=0.5, 0.6, 0.7, 0.8$  的复合材料的磁滞回线。可以看出, 复合材料的磁滞回线表现出软磁铁氧体的  $M-H$  曲线特征, 表明在复相材料中  $\text{MgZn}$  铁氧体的磁有序结构得到了很好的维持, 两相晶粒达微米量级, 在复相材料中铁电相和铁磁相得到很好的保持, 其磁性并没有因为周围非磁性 PZT5 的存在而发生改变。图 4 为 PZT5/ $(\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$  复相材料饱和和磁化强度随组分变化曲线。随 PZT5 含量的增加, 饱和和磁化强度分别为: 191.0, 155.3, 101.7, 66.0  $\text{A}\cdot\text{cm}^2/\text{g}$ 。可以看出, 复相材料饱和磁化强度随 PZT 含量的增多而下降, 这是由于非磁性 PZT5 的存在阻断了  $\text{MgZn}$  铁氧体的连续性, 由于 PZT5 和  $\text{MgZn}$  铁氧体是均匀混合的, 这在图 2 的扫描电镜中可以看出, 这样 PZT5 的含量越多使  $\text{MgZn}$  铁氧体取向一致的区域越小, 从而导致饱和磁化强度减小; 而且铁氧体含量减少也会使磁性降低。

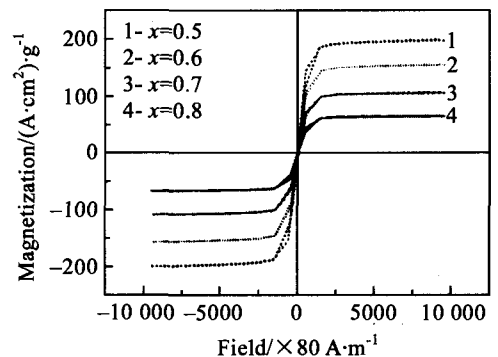


图 3 复合材料的磁滞回线

Fig.3 Magnetic hysteresis loops of composites

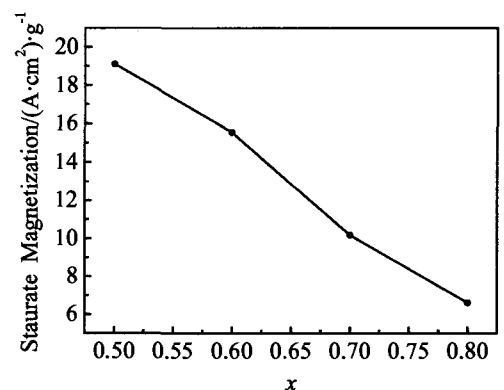


图 4 复合材料饱和和磁化强度随组分变化

Fig.4 The saturation magnetization vs their compositions for composites

## 2.4 介电性能

图 5 给出了复合材料的介电频谱。从图中可以看

出在 30 MHz 以下介电常数随频率缓慢减小, 而 PZT5 含量增加介电常数增大, 其数值约为 290~640 之间。图 6 给出了复合材料 ( $x=0.5$ ) 的介电温谱, 测试频率为 0.1, 1, 10, 100 kHz, 可以看出随频率增加, 居里温度升高, 且居里温度分别为 250, 300, 326, 372 °C, 呈现频率弥散的特点。因此在室温下这种复合材料具有铁电性。在其它不同的铁电、铁磁复相材料中也存在这种特性<sup>[9-13]</sup>。

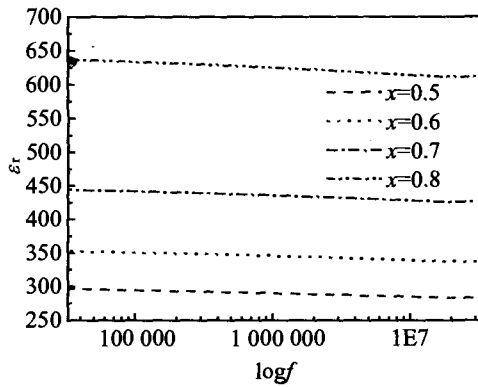


图 5 复合材料的介电频谱

Fig.5 Dielectric constant vs. frequency for composites

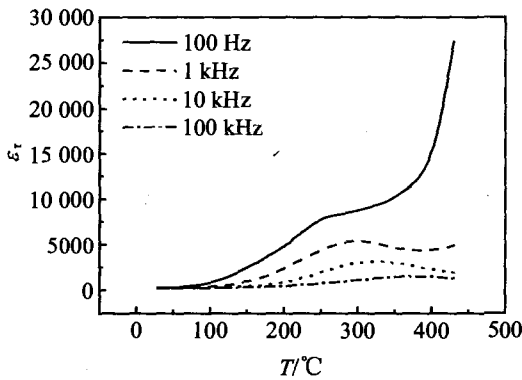


图 6 复合材料的介电温谱

Fig.6 Dielectric constant vs. temperature for composites

### 2.5 铁电性能

图 7 为  $x=0.5, 0.6, 0.7, 0.8$  复合材料的电滞回线, 回线不能达到饱和呈现出漏导电流的贡献。那么漏导的贡献究竟有多大, 则测试了样品的电阻率, 其值分别为  $1.29 \times 10^8, 2.12 \times 10^8, 10.9 \times 10^8, 91.74 \times 10^8 \Omega \cdot m$ 。而一般的铁电材料电阻率可达  $10^{10} \Omega \cdot m$  以上, 可以看出由于铁氧体的掺杂, 使这种复相材料处于半导化的状态, 材料不能被充分极化, 极大的影响了材料的铁电性。这使得电滞回线呈现出不能饱和的特点, 且回线形状较鼓, 损耗较大, 但随着 PZT5 含量的增加, 电阻率增加, 损耗降低, 电滞回线所包围

的面积越来越小, 电滞回线逐渐趋于饱和。

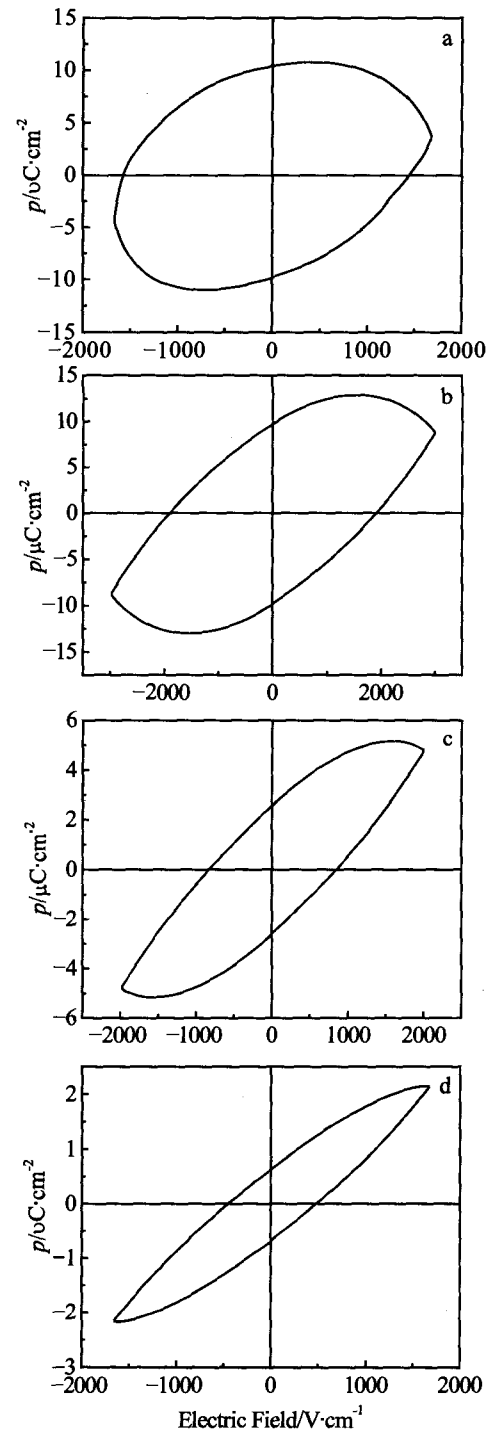


图 7 复合材料的电滞回线

Fig.7 Electric hysteresis loops of composites: (a)  $x=0.5$ , (b)  $x=0.6$ , (c)  $x=0.7$ , and (d)  $x=0.8$

### 3 结 论

1) 所制备的材料中只含有 PZT5 和 (Mg<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 两相。

2) 这种复相材料具有较明显的亚铁磁性,且随着铁氧体含量的减少,饱和磁化强度线性下降。

3) 铁氧体本身的电导率较大,因此铁氧体的加入,使这种复相材料的电阻率降低,材料处于半导化的状态,这会影响到材料的铁电性。但随 PZT5 的增加,这种复相材料的铁电性增强。

4) 30 MHz 以下,介电常数具有良好的频率稳定性,这种复相材料的居里温度较高,随组分的不同分别为: 250, 300, 326, 372 °C。

#### 参考文献 References

- [1] Patankar K K, Mathe V L, Mahajan R P *et al. Mater Chem Phys*[J], 2001, 72: 23  
 [2] Huang Wanxia(黄婉霞), Chen Jiazhao(陈家钊). *Functional Materials(功能材料)*[J], 1996, 27(5): 431  
 [3] Kulkarni S R, Kanamadi C M, Chougule B K. *Materials Research Bulletin*[J], 2005, 40: 2064  
 [4] Patankar K K, Mathe V L, Patil R N *et al. Materials Chemistry*

*and Physics*[J], 2006, 96: 197

- [5] Patankar K K, Joshi S S, Chougule B K. *Physics Letters A*[J], 2005, 346: 337  
 [6] Zeng M, Wan J G, Wang Y *et al. J Appl Phys*[J], 2004, 95(12): 15  
 [7] Kadam S L, Patankar K K, Mathe V L *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2003, 78: 684  
 [8] Cai N, Zhai J, Nan C W *et al. Physical Review*[J], 2003, B68: 224103  
 [9] El-Hiti M A. *J Magn Magn Mater*[J], 1996, 164: 187  
 [10] Patankar K K. *Synthesis and Characterization of Magnetoelectric Composites*[D]. Kolhapur: Shivaji University, 2001  
 [11] Lupeiko G, Lopatina I B, Kozyrev I V *et al. Inorg Mater*[J], 1992, 28: 481  
 [12] Patankar K K, Mathe V L, Mahajan R P *et al. Mater Chem Phys*[J], 2001, 72: 23  
 [13] Patankar K K, Joshi S S, Chougule B K. *Physics Letters*[J], 2005, A346: 337

## Ferroelectric and Ferromagnetic Properties of PZT5/(Mg<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Composites

Chen Jiangli, Xu Zhuo, Qu Shaobo, Liu Xiaohui, Wei Xiaoyong

(Electronic Materials Research Laboratory, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** A series of Ferroelectric and Ferromagnetic composites were synthesized by the conventional solid-state route using PZT5 and (Mg<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>)-Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as starting materials. XRD and SEM studies indicated that the composites comprised of PZT5 phase with perovskite structure and (Mg<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phase with spinel structure, no any impurity phase existed. Dielectric constant increased with increasing of PZT5 content under 30 MHz. The Curie temperature was shifted to higher temperature side with increasing of frequency (250, 300, 326, 372 °C). The magnetic hysteresis loop showed that the composites had ferrous magnetic properties. The saturation magnetization increased with increasing of (Mg<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>)-Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> content. These test properties showed that the composites exhibited both ferroelectric and ferromagnetic properties.

**Key words:** composites; PZT5; (Mg<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; electricmagnetic properties

**Biography:** Chen Jiangli, Ph. D., Electronic Materials Research Laboratory, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China, Tel: 0086-29-82668679, E-mail: cj1427@mail.xjtu.edu.cn