

Magnetoelektrische 3-3-Komposite
durch Zonenschmelzen von
 $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ -Eutektika

Dissertation

zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

der Naturwissenschaftlichen Fakultät II
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

M.Sc. Martin Breitenbach

geboren am 09. Februar 1990 in Sangerhausen

Erstgutachter: Prof. Dr. Stefan Ebbinghaus (Halle)
Zweitgutachter: Prof. Dr. Reinhard Denecke (Leipzig)

Verteidigungstermin: 04.12.2020

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	3
2. Material und Methoden.....	6
2.1 Material und Materialeigenschaften	6
2.1.1 Magnetoelektrische Multiferroika.....	6
2.1.2 Ferroische Ordnungsphänomene.....	8
2.1.3 Der magnetoelektrische Effekt.....	11
2.1.4 Bariumtitanat.....	13
2.1.5 Ferritspinelle.....	16
2.2 Methoden.....	19
2.2.1 Das optische Zonenschmelzen	19
2.2.2 Rietveld-Verfeinerung von Röntgenpulverdaten	21
2.2.3 Modifizierte Thermogravimetrie.....	23
2.2.4 Messung des direkten magnetoelektrischen Effekts	24
3. Experimenteller Teil	27
3.1 Verwendete Chemikalien	27
3.2 Fertigung der Komposite.....	27
3.2.1 Herstellung der Grünlinge.....	27
3.2.2 Optisches Zonenschmelzen.....	29
3.3 Verwendete Geräte und Messparameter.....	30
4. Ergebnisse und Diskussion - kumulativ.....	33
4.1 Grundlegende Untersuchungen zur Herstellung von Multiferroika mittels optischem Zonenschmelzverfahren.....	33
4.1.1 Einfluss der Prozessparameter auf Prozessstabilität und Material.....	33
4.1.2 Notwendigkeit und Einfluss des Reoxidationsprozesses	35
4.1.3 Magnetische und erste magnetoelektrische Untersuchungen.....	36
4.1.4 Morphologische Untersuchungen	38

4.2	Weiterführende magnetoelektrische Experimente und detaillierte Untersuchungen der Phasengrenzen und deren Epitaxie	39
4.2.1	Lokale und globale Untersuchung der Kompositmorphologie	39
4.2.2	Material-, Messparameter- und Polarisationsrichtungsabhängigkeit des magnetoelektrischen Effekts.	41
4.3	Auswirkung einer Ni-Substitution (x) in $\text{Co}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ auf Herstellungsprozess, Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften der eutektischen Komposite	44
4.3.1	Herstellungsprozess, Zusammensetzung und Morphologie.....	44
4.3.2	Thermische Analysen und die daraus folgende, notwendige Änderung des Reoxidationsprozesses	45
4.3.3	Einfluss des Ni-Substitutionsgrades auf Struktur und magnetische Eigenschaften des Ferrits.....	46
4.3.4	Einfluss der Substitution auf den magnetoelektrischen Effekt	47
5.	Zusammenfassung / Summary	49
	Literaturverzeichnis.....	53
	Anhang	59
A1.	Phase-pure eutectic $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ composites prepared by floating zone melting	60
A2.	Magnetoelectric and HR-STEM investigations on eutectic $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ composites	69
A3.	Magnetoelectric Properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ Heterostructures with 3-3 Connectivity Obtained by Eutectic Crystallization	78
A4.	Liste der durchgeführten Zonenschmelzexperimente.....	87
	Publikationsliste.....	93
	Tabellarischer Lebenslauf.....	94
	Eidesstattliche Erklärung.....	95
	Danksagung	96

1. Einleitung

Seit der zweiten Hälfte des zwanzigsten Jahrhunderts ändern sich ständig die Anforderungen, welche Industrie und Privatkunden an Bauteile wie zum Beispiel Festplatten oder Sensoren gestellt werden. Hatte ein Computer im Jahre 1951 noch einen Platzbedarf von ca. 35 m², eine Speicherkapazität von 1000 Wörtern und eine Leistungsaufnahme von bis zu 125 kW [1], so hat ein gewöhnliches Smartphone heutzutage die Größe einer Hand bei Speicherkapazitäten im dreistelligen Gigabytebereich und Leistungsaufnahmen bis zu 5 W. Gerade an diesem Beispiel, vom Industriecomputer über den klassischen PC bis hin zum Notebook oder Smartphone, werden die steigenden technologischen Ansprüche deutlich, die an die einzelnen Komponenten gestellt werden. Es werden immer kleinere und leistungsfähigere Teile benötigt, die zugleich energieeffizient arbeiten und finanziell erschwinglich sein sollen (z.B. lange Akkulaufzeiten beim Smartphone).

Eine bisher industriell wenig genutzte Materialklasse mit einem riesigen Anwendungspotential stellen hier die sogenannten Multiferroika [2–4] dar. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass zwei oder mehr („Multi-“) ferroische Ordnungsphänomene („-ferroika“) kombiniert innerhalb des Materials vorliegen. Besonders interessant ist dabei die Kombination von Ferroelektrizität und Ferro-/Ferrimagnetismus, da sich hierdurch eine Vielzahl potentieller Anwendungsbereiche [5] erschließt. Es gäbe beispielsweise die Möglichkeit zur Entwicklung eines magnetischen Speichermaterials, welches nur mit Hilfe eines elektrischen Feldes, jedoch ohne Leitungsströme, beschrieben werden kann. Ein solcher Schreibprozess wäre deutlich schneller und würde zudem keine, durch den elektrischen Strom bedingte, Abwärme erzeugen. Diese Kopplung von ferroelektrischen und ferromagnetischen Eigenschaften wurde erstmals im Jahre 1960 [6] von D. Astrov experimentell an Cr₂O₃ nachgewiesen und wird als magnetoelektrischer (ME) Effekt bezeichnet. Da nur sehr wenige Substanzen [7,8] existieren, welche diese Eigenschaften aufweisen und das zudem nur bei ungünstigen äußeren Bedingungen (z.B. sehr geringen Temperaturen), liegt der Fokus der Forschung seit einigen Jahren in der Herstellung von Kompositen aus einem Ferroelektrikum und einem Ferromagnetikum [9–11]. Ferroelektrika mit herausragenden ferroelektrischen Eigenschaften sind z.B. Bleizirkonattitanat [12,13] oder Bariumtitanat [14,15], wobei letzteres aus Umweltgründen [16,17] (bleifrei) und aus Gründen der Reproduzierbarkeit (kein unkontrollierter Abdampf von Bleioxid bei Hochtemperaturprozessen) nach Möglichkeit bevorzugt eingesetzt werden sollte. Häufig eingesetzte Ferro-/Ferrimagnetika sind Ferritspinelle wie zum

Beispiel Kobalt- [9,18,19] oder Nickelferrit [20,21]. Die Materialklasse der Multiferroika, der magnetoelektrische Effekt sowie die Eigenschaften und Besonderheiten der eingesetzten Materialien Bariumtitanat und Kobaltferrit werden im Kapitel 2.1 im Detail beschrieben.

Zum Thema Multiferroika und ME Effekt sind innerhalb der letzten 50 Jahre eine Vielzahl von Publikationen erschienen. Der Großteil dieser Arbeiten behandelt die Herstellung solcher Komposite mittels klassischer Festkörpersynthese [9,22] und nasschemischer Herstellungsverfahren wie der Sol-Gel-Synthese [7,23], der Polyolsynthese [18] oder der Citrat-Methode. Dünnschichtverfahren wie Spincoating [19,24,25] und pulsed laser deposition (PLD) [26,27] sowie template-basierte Synthesen [28–30] rückten innerhalb der letzten 20 Jahre in den Vordergrund. Je nach gewähltem Herstellungsverfahren unterscheidet sich die Anordnung der beiden Komponenten im Komposit, was als sogenannte Konnektivität ^[31] (Kapitel 2.1.1) bezeichnet wird.

Eine Variante zur Herstellung von Multiferroika, welche sehr wenig untersucht wurde, ist die Rekristallisation des Komposits aus der eutektischen Schmelze der gemischten Komponenten via Zonenschmelzverfahrens [31] (Kapitel 2.2.1) oder der Czochralski Methode. In ersten Experimenten mittels Bridgman Technik [32,33] in den frühen 1970er Jahren von Van Boomgard et al. am Fe-Co-Ti-Ba-System entstanden sehr interessante Strukturen, welche der eher seltenen 3-3-Konnektivität zugeordnet werden konnten. Die untersuchten Proben zeigten einen starken ME Effekt, enthielten jedoch einen hohen Anteil kobalt- und titandotiertes Bariumhexaferrit ($\text{BaFe}_{12-x}[\text{TiCo}]_{0,5x}\text{O}_{19}$). Trotz dieser sehr vielversprechenden Ergebnisse wurde die Kompositsynthese via Schmelzverfahren erst ca. 30 Jahre später erneut untersucht. In einer im Jahr 2000 von Echigo et al. publizierten Arbeit [31] wurde die Herstellung eines Multiferroikums aus einer eutektischen Schmelze aus BaTiO_3 und CoFe_2O_4 mittels Zonenschmelzverfahrens unter Variation der Atmosphäre und der Wachstumsgeschwindigkeiten untersucht. Es stellte sich heraus, dass ein weiteres Problem die Entstehung der nicht ferroelektrischen, hexagonalen Modifikation des BaTiO_3 ist. Zudem wurden keine Ergebnisse bezüglich magnetoelektrischer Messungen veröffentlicht.

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Herstellung phasenreiner, eutektischer BaTiO_3 - CoFe_2O_4 Komposite via optischen Zonenschmelzens, in denen Bariumtitanat ausnahmslos in der tetragonalen Modifikation vorliegen sollte. Diese Eutektika sollten umfassend bezüglich Zusammensetzung (XRD, Rietveld), Morphologie (REM, HRSTEM) und ihrer physikalischen, vor allem der magnetoelektrischen, Eigenschaften charakterisiert werden. Weiterhin sollte der Einfluss der Variation der Komponenten innerhalb des Stoffsystems auf die physikalischen Eigenschaften untersucht werden.

Die Arbeit ist in drei größere Teilabschnitte gegliedert, deren Ergebnisse bereits publiziert wurden [34–36]. Die Hauptergebnisse sind in Kapitel 4 zusammengefasst und Details können den angehängten Fachartikeln entnommen werden.

2. Material und Methoden

2.1 Material und Materialeigenschaften

Der folgende Abschnitt beinhaltet eine grundlegende Betrachtung der Materialklasse der Multiferroika, ihren Aufbau und Besonderheiten. Es folgen Erläuterungen zu den ferroischen Ordnungen und deren Kombination, welche im magnetoelektrischen Effekt resultiert. Abschließend werden Aufbau und Eigenschaften der ferroischen Komponenten Bariumtitanat und der Ferritspinelle erläutert.

2.1.1 Magnetoelektrische Multiferroika

Wie bereits in der Einleitung beschrieben, weisen magnetoelektrische Multiferroika eine Kombination aus Ferro-/Ferrimagnetismus und Ferroelektrizität auf. Daneben gibt es weitere ferroische Ordnungen, wie zum Beispiel die Ferroelastizität [37]. Eine Beschreibung der verschiedenen ferroischen Effekte folgt in Kapitel 2.1.2, eine detaillierte Betrachtung zum magnetoelektrischen Effekt in Kapitel 2.1.3.

Typen von Multiferroika

Man unterscheidet Typ-I- und Typ-II-Multiferroika [4]. Am längsten bekannt und am häufigsten untersucht sind die Typ-I-Multiferroika. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass Ferroelektrizität und Magnetismus unterschiedliche Ursachen haben und dadurch größtenteils unabhängig voneinander auftreten. Das schließt jedoch eine Kopplung beider Phänomene nicht aus, allerdings ist der resultierende magnetoelektrische Effekt sehr gering, wie z.B. bei BiFeO_3 . Zusätzlich sind die meisten dieser Verbindungen nicht für eine technische Anwendung geeignet, was häufig daran liegt, dass sich die magnetische Curie Temperatur weit unter Raumtemperatur befindet. Ein Beispiel hierfür ist BiMnO_3 [8], dessen ferromagnetische Übergangstemperatur 110 K beträgt. Ferromagnetische Stoffe haben zudem häufig die Eigenschaft, elektrisch leitfähig zu sein, wodurch eine elektrische Polarisation verhindert wird, wogegen magnetische Isolatoren meist eine antiferromagnetische Ordnung aufweisen [5].

Die Besonderheit an Typ-II-Multiferroika ist, dass der Magnetismus das ferroelektrische Verhalten verursacht. Diese starke Abhängigkeit führt zu einer deutlich stärkeren Kopplung

zwischen den ferroischen Effekten, allerdings existiert hier das Problem, dass diese Stoffe häufig eine deutlich schwächere elektrische Polarisation als Typ-I-Systeme zeigen. Die erste Veröffentlichung zum Typ-II aus dem Jahr 2003 befasste sich mit TbMnO_3 [38] und zeigte, dass sich bei Temperaturen kleiner 28 K nicht nur die magnetische Struktur ändert, sondern dass auch nur in diesem Temperaturbereich eine elektrische Polarisation vorliegt. Am interessantesten war jedoch, dass sich bei Anlegen eines genügend starken Magnetfeldes die elektrische Polarisation um 90° drehte. Ein Jahr später wurde eine noch stärkere Abhängigkeit in TbMn_2O_5 [39] beobachtet. Das Anlegen eines alternierenden Magnetfelds zwischen -1,5 und +1,5 Tesla führte zu einer entsprechenden Oszillation der elektrischen Polarisation.

Multiferroische Komposite

Sowohl Typ-I als auch Typ-II-Multiferroika zeichnen sich also einerseits durch gewisse Charakteristika aus, welche Sie für neuartige Applikationen interessant machen, andererseits besitzen sie meist andere Eigenschaften, welche entscheidende Ausschlusskriterien sind, wie beispielsweise zu geringe ME-Effekte oder eine Anwendung bei extrem niedrigen Temperaturen. Um die Schwachpunkte dieser einphasigen Multiferroika zu umgehen, liegt ein Fokus der Forschung auf Kompositen aus ferromagnetischen und ferroelektrischen Substanzen. Dieser Ansatz eröffnet eine Vielzahl an möglichen Materialkombinationen, wie z.B. der Herstellung eines Kompositmaterials aus CoFe_2O_4 und BaTiO_3 [14,19,31,40,41], allerdings muss es sich bei den Substanzen nicht zwingendermaßen um oxidische Festkörper handeln. Es ist ebenso möglich, als Ferromagnetikum beispielsweise Legierungen oder reine Metalle, wie z.B. Nickel [42], zu verwenden. Neben der reinen Auswahl der Komponenten ist ein wesentlicher, wenn nicht gar entscheidender Faktor deren Konnektivität [43,44].

Konnektivitäten multiferroischer Komposite

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, gibt es verschiedenste Möglichkeiten die ferroischen Verbindungen zu verknüpfen. Die finale Konnektivität ist hierbei größtenteils von der gewählten Fertigungsmethode abhängig, wodurch es möglich ist, trotz gleicher Ausgangskomponenten über eine große Anzahl an Herstellungsverfahren Multiferroika mit völlig verschiedenen Eigenschaften zu produzieren. Die Art der ferroelektrischen-ferromagnetischen Anordnung hat einen großen Einfluss auf den resultierenden magnetoelektrischen Effekt (Kapitel 2.1.3). Eine Auswahl der häufigsten genutzten Konnektivitäten ist in Abbildung 1 vergleichend zu der, in dieser Arbeit hergestellten, 3-3-Konnektivität dargestellt.

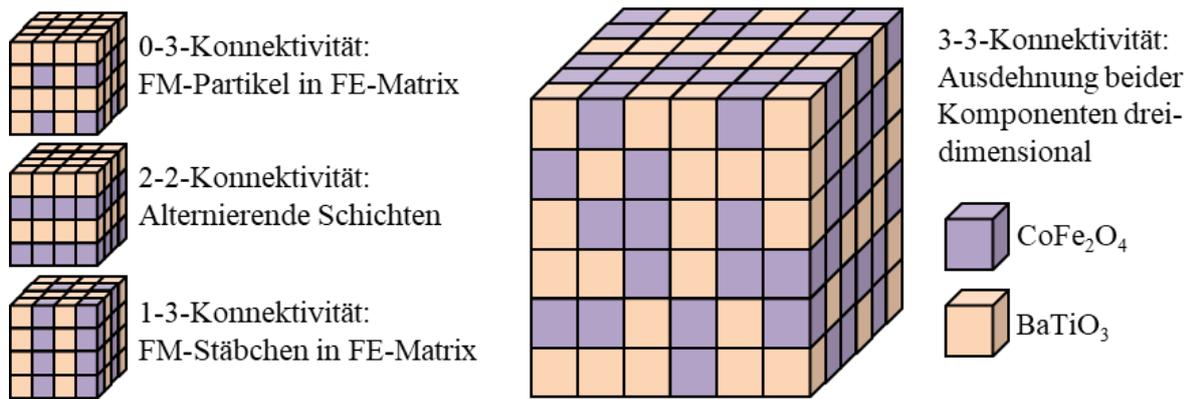


Abbildung 1: Vergleich der häufigsten Komposit-Konnektivitäten (links) mit der 3-3-Konnektivität (rechts).

Neben den dargestellten Varianten gibt es noch andere, jedoch nur sehr selten genutzte Konnektivitäten [43]. Die Bezeichnung der Konnektivität setzt sich entsprechend der Ausdehnung der eingesetzten Substanzen im dreidimensionalen Raum zusammen. Die klassische Festkörpersynthese und die meisten nasschemischen Verfahren führen zu einer 0-3-Konnektivität [7,18], in der ferromagnetische Partikel in einer ferroelektrischen Matrix eingebettet sind. Die 2-2-Konnektivität [19,26] wird über entsprechende Dünn- oder Dickschichtverfahren hergestellt, wogegen ein 1-3-Komposit [30] meist nur durch Strukturvorgabe über ein Templat wie beispielsweise SBA-15 synthetisiert werden kann. Das für diese Arbeit gewählte optische Zonenschmelzverfahren führt hingegen zur Entstehung einer eher seltenen Kompositstruktur, welche am ehesten einer 3-3-Konnektivität zugeordnet werden kann.

2.1.2 Ferroische Ordnungsphänomene

Ein Material wird als Ferroikum bezeichnet, wenn es auch in Abwesenheit eines externen Feldes einen Zustand wie eine spontane Magnetisierung, Polarisation oder auch Deformation aufweist [37,45,46]. Sie zeichnen sich weiterhin dadurch aus, dass innerhalb der ferroischen Phase mindestens zwei Domänenzustände durch ein externes Feld geschaltet werden können. Charakteristisch für solche Substanzen ist das sogenannte Hystereseverhalten, welches schematisch für Ferroelektrizität in Abbildung 2 und für Ferromagnetismus in Abbildung 3 dargestellt ist.

Ferroelektrizität und der piezoelektrische Effekt

Ferroelektrische Substanzen sind dadurch gekennzeichnet, dass sich bei Anlegen eines elektrischen Feldes die Dipole und somit die Domänen im Kristall parallel zur Feldrichtung ausrichten. Je nach Stärke des externen elektrischen Feldes (E) kann es dazu kommen, dass alle Dipole parallel zueinander ausgerichtet sind. In diesem Fall spricht man von der Sättigungspolarisation

(P_S). Nach dem Abschalten des externen Feldes bleibt eine remanente Polarisation (P_R) erhalten, welche durch ein entgegengesetztes Koerzitivfeld (E_C) aufgehoben werden kann [46,47]. Eine ferroelektrische Hysteresekurve inklusive charakteristischer Punkte ist in Abbildung 2 dargestellt.

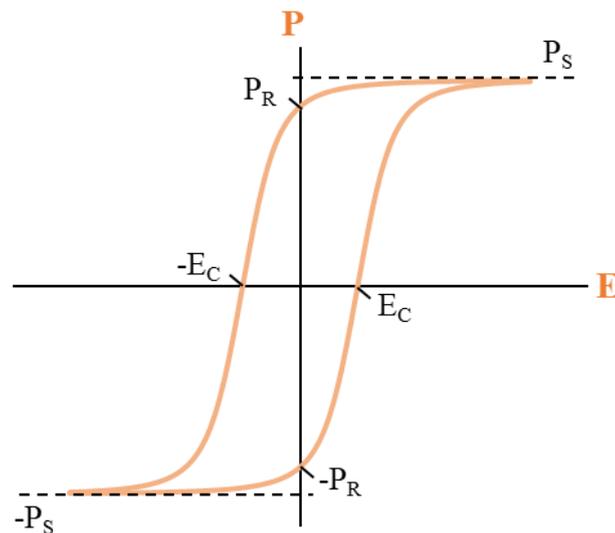


Abbildung 2: Schematische Darstellung einer ferroelektrischen Hysterese. Charakteristische Punkte wie Sättigungspolarisation, Remanenzpolarisation und Koerzitivfeld sind gekennzeichnet.

Jedes ferroelektrische Material zeigt zudem den sogenannten piezoelektrischen Effekt [43,48,49]. Das bedeutet, dass sich durch eine elastische Verformung eines Festkörpers dessen elektrische Polarisation ändert (direkter piezoelektrischer Effekt). Dieser Prozess ist auch umgekehrt durchführbar, das heißt, dass sich Piezoelektrika durch Anlegen eines elektrischen Feldes verformen (inverser piezoelektrischer Effekt). Dieses Verhalten wird für eine Vielzahl technischer Anwendungen, wie z.B. in der Sensorik [50], genutzt.

Ferro-/Ferrimagnetika und Magnetostriktion

Ferromagneten bestehen aus vielen kleinen Domänen, in denen magnetische Momente eine parallele Ordnung aufweisen. Diese werden als Weiss-Bezirke bezeichnet. Das Anlegen eines äußeren Magnetfeldes führt nun dazu, dass sich die magnetischen Spins der einzelnen Weiss-Bezirke in die Richtung des Feldes ausrichtet, was zu einer Magnetisierung des Ferromagnetikums führt. Mit zunehmender Stärke des *Magnetfeldes* (H) wird der Anstieg der Magnetisierung geringer, bis die sogenannte *Sättigungsmagnetisierung* (M_S) erreicht ist, bei der alle magnetischen Domänen der Substanz vollständig in Richtung des angelegten Magnetfeldes ausgerichtet sind. Analog zu den Ferroelektrika, bleibt auch hier nach Ausschalten des Feldes eine

Remanenzmagnetisierung (M_R) zurück, welche durch ein entgegengerichtetes *magnetisches Koerzitivfeld* (H_C) aufgehoben werden kann [51,52]. Eine schematische Magnetisierungskurve sowie eine schematische Darstellung der Weiss-Bezirke für Ferro- und Ferrimagnetismus sind in Abbildung 3 dargestellt.

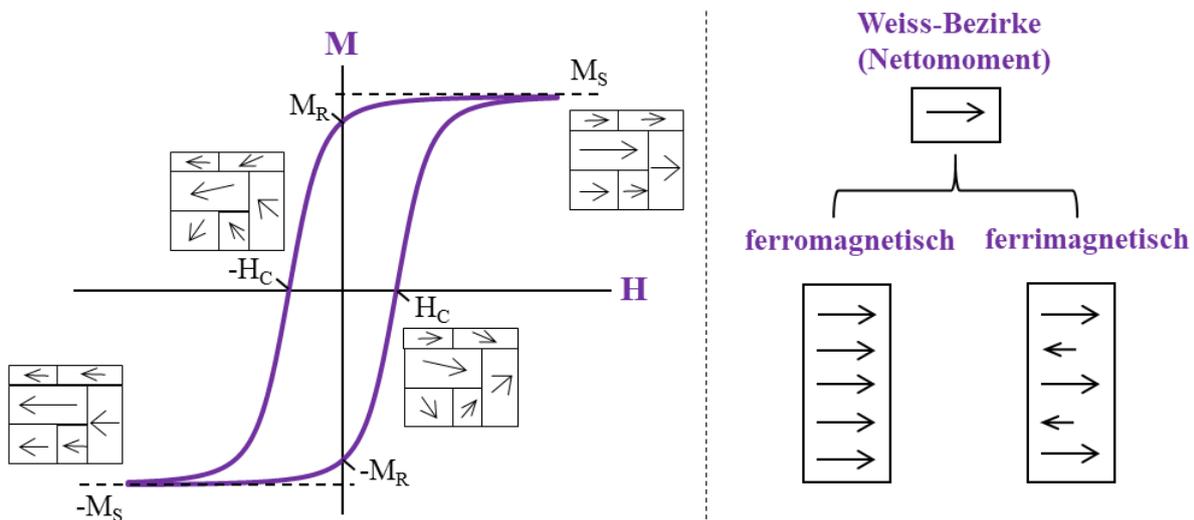


Abbildung 3: Schematische Darstellung einer Hysteresekurve eines Ferromagneten inklusive der Ausrichtung der magnetischen Momente der Weiss-Bezirke in der Sättigung und in der Remanenz (links). Rechts: Darstellung der magnetischen Spins innerhalb eines Weiss-Bezirks für jeweils Ferro- und Ferrimagnetismus.

Im Gegensatz zu einem klassischen Ferromagneten handelt es sich bei einer ferrimagnetischen Ordnung um einen Sonderfall des Antiferromagnetismus. In einem Antiferromagneten heben sich die magnetischen Momente zweier, antiparallel gekoppelter, ferromagnetischer Teilgitter gegenseitig auf [52]. In einem Ferrimagneten besitzen diese Teilgitter allerdings verschieden große magnetische Momente, wodurch die resultierende Magnetisierung zwar abgeschwächt wird, sich die Substanz aber wie ein Ferromagnet in einem äußeren Magnetfeld verhält. Die strukturellen Ursachen für die ferrimagnetische Anordnung werden im Kapitel 2.1.5 am Beispiel der Ferritspinelle genauer erklärt.

Die meisten Ferromagneten besitzen die Eigenschaft der Magnetostriktion, was bedeutet, dass sich dessen Länge beim Anlegen eines Magnetfeldes ändert (direkter magnetostriktiver Effekt). Analog zu den Piezoelektrika gibt es auch hier einen indirekten Effekt, auch als piezomagnetischer Effekt bezeichnet, wodurch sich bei Deformation eines Ferromagneten dessen Magnetisierung ändert [53–56]. Ursache dieses Effektes ist eine spontane Deformation des Kristallgitters in den meisten magnetischen Domänen in deren Magnetisierungsrichtungen, was beim

Anlegen eines äußeren Magnetfeldes zu einer makroskopischen Deformation des magnetisierten Materials führt. Dieses Phänomen ist in Abbildung 4 schematisch dargestellt. Die durch den magnetostriktiven Effekt hervorgerufene Deformation ($\Delta L \cdot L^{-1}$) liegt in der Regel zwischen 10^{-5} und 10^{-6} , sie ist also sehr klein.

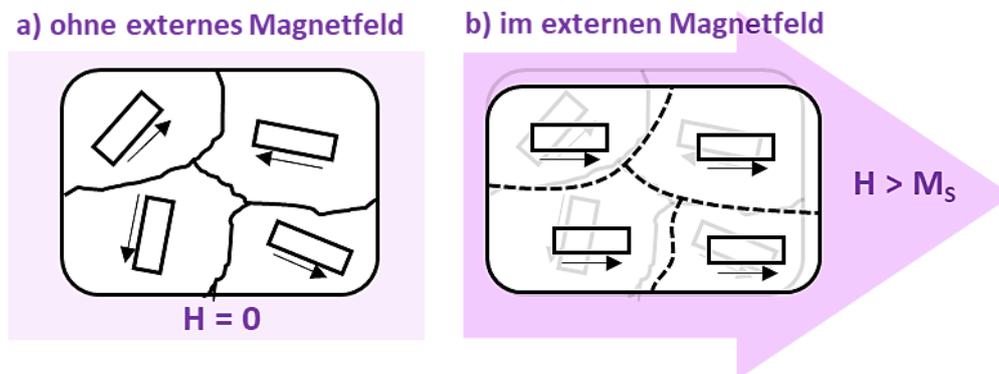


Abbildung 4: a) Die Deformationsachsen (Kästchen) der verschiedenen Domänen sind ohne äußeres Magnetfeld unterschiedlich ausgerichtet. b) Ausrichtung der Deformationsachse mit Magnetisierung (Pfeile) der Domänen entlang des angelegten Magnetfeldes. Die entstehende makroskopische Deformation ist durch Überlagerung des neuen Zustandes mit dem Ausgangszustand (transparent) dargestellt.

2.1.3 Der magnetoelektrische Effekt

Der magnetoelektrische Effekt ist das Resultat einer Kopplung von Ferromagnetismus und Ferroelektrizität, wodurch sich beispielsweise die Magnetisierung mittels eines elektrischen Feldes schalten lässt (Abbildung 5).

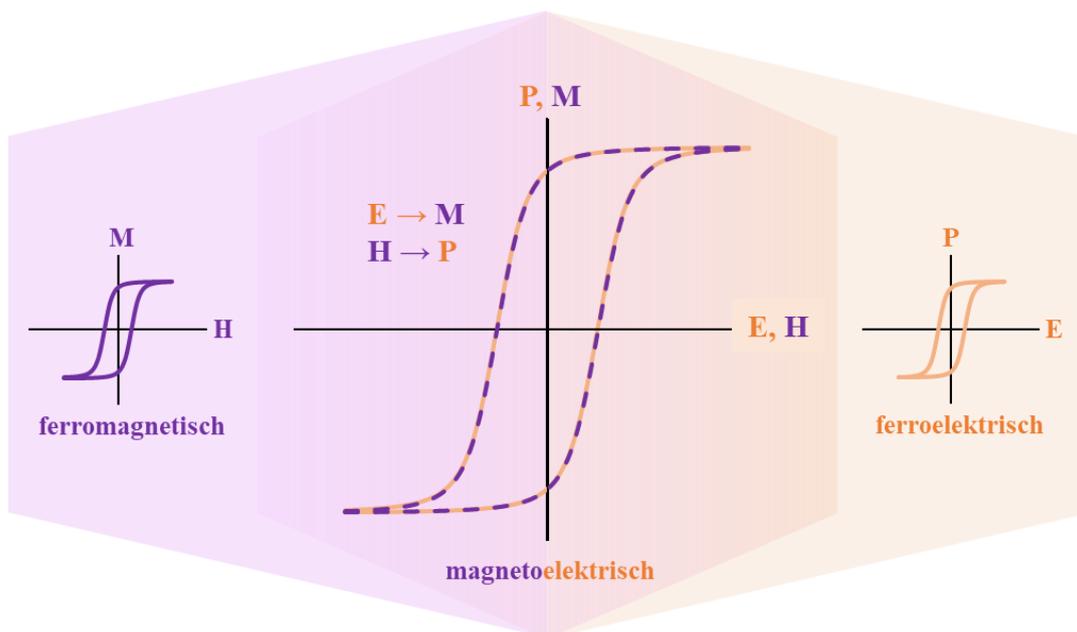


Abbildung 5: Kombinierte Darstellung ferromagnetischer und ferroelektrischer Eigenschaften zu einem magnetoelektrischen Multiferroikum.

Analog zu dem bereits beschriebenen magnetostriktiven und dem piezoelektrischen Effekt existiert der ME-Effekt ebenfalls in der direkten und der indirekten Variante [11,57,58] (Erklärung folgt). Außerdem sind genau diese beiden Effekte der Grund, warum eine magnetoelektrische Kopplung zwischen zwei verschiedenen Komponenten überhaupt funktioniert, da die magnetischen und elektrischen Ordnungen über die Grenzfläche elastisch gekoppelt sind (Abbildung 6 und Abbildung 7).

Der direkte magnetoelektrische Effekt beschreibt dabei die Änderung der elektrischen Polarisation eines Stoffes durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes. Dieses Feld führt in einem Komposit zu einer Deformation des Ferromagnetikums, welche sich durch die elastische Kopplung an den Grenzflächen auf das Ferroelektrikum überträgt. Das hat wiederum zur Folge, dass sich durch den piezoelektrischen Effekt dessen Polarisation ändert. Dieser Sachverhalt ist in Gleichung (1) und Abbildung 6 illustriert.

$$\text{ME - Effekt} = \frac{\text{magnetisch}}{\text{mechanisch}} \times \frac{\text{mechanisch}}{\text{elektrisch}} \quad (1)$$

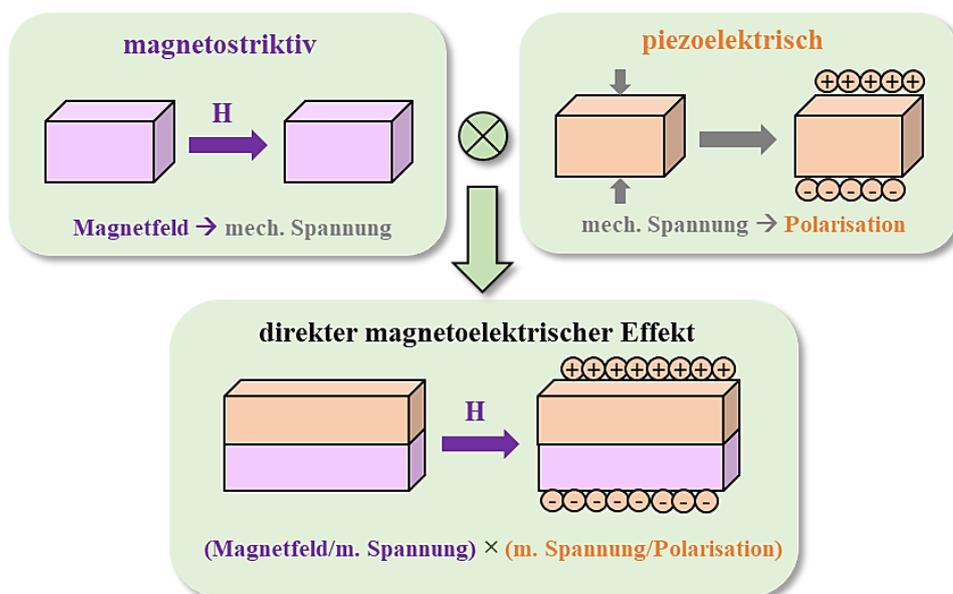


Abbildung 6: Schematische Darstellung des direkten magnetoelektrischen Effektes in einem magnetoelektrischen Multiferroikum (modifiziert nach [44]).

Der indirekte magnetoelektrische Effekt ermöglicht es, durch Anlegen eines elektrischen Feldes die Magnetisierung des Multiferroikums zu verändern, was bereits kurz in der Einleitung am Beispiel von Speichermedien angerissen wurde. Die indirekte Variante des ME-Effektes ist in Gleichung (2) und Abbildung 7 dargestellt.

$$\text{ME - Effekt(indirekt)} = \frac{\text{elektrisch}}{\text{mechanisch}} \times \frac{\text{mechanisch}}{\text{magnetisch}} \quad (2)$$

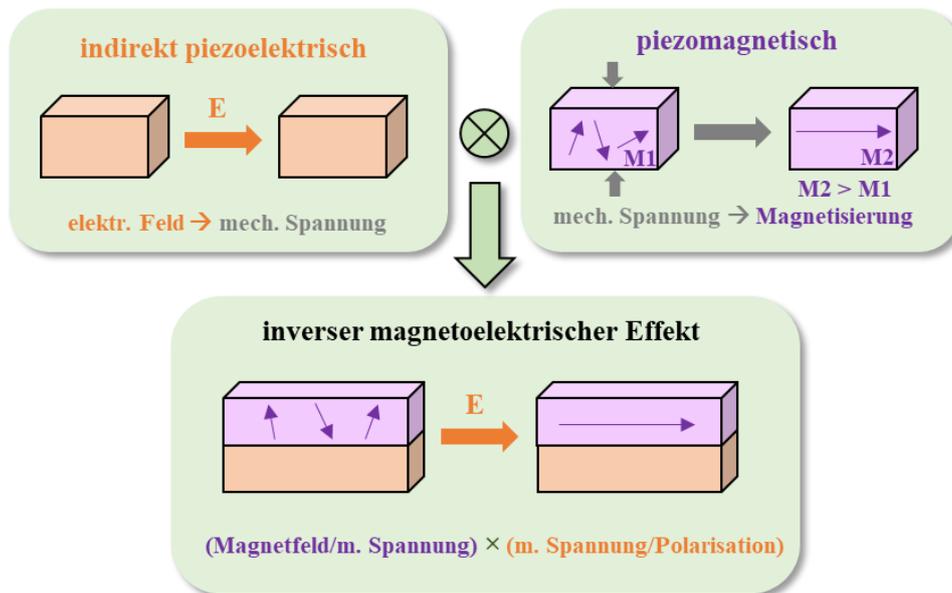


Abbildung 7: Schematische Darstellung des umgekehrten magnetoelektrischen Effektes in einem magnetoelektrischen Multiferroikum (modifiziert nach [44]).

Das Einschalten eines elektrischen Feldes führt in einem Magnetoelektrikum zu einer Deformation der ferroelektrischen Komponente. Diese überträgt sich durch die elastische Kopplung an den Grenzflächen auf das Ferromagnetikum, was in Folge dessen durch den piezomagnetischen Effekt zu einer Änderung des magnetischen Moments führt.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde ausschließlich der direkte magnetoelektrische Effekt der Proben bestimmt. Das Messprinzip und die Grundlagen zur Auswertung der Messdaten werden in Kapitel 2.2.4 beschrieben und dargestellt, die eingestellten Messparameter im experimentellen Part der Dissertation (Kapitel 3.3).

2.1.4 Bariumtitanat

Eine der meistuntersuchten Festkörpermateriale ist das Bariumtitanat, was an seiner Struktur und den daraus resultierenden Eigenschaften und deren technischen Applikationsmöglichkeiten liegt [59–64].

Struktur

Bariumtitanat (BaTiO_3) gehört zur Verbindungsklasse der Perowskite, deren Name sich vom Mineral Perowskit, dem Calciumtitanat [65], (CaTiO_3) ableitet. Perowskite haben die

allgemeine Summenformel ABO_3 , wobei es sich bei A (hier Ba^{2+}) um ein großes ein- bis dreiwertiges Kation und B (hier Ti^{4+}) um ein kleines drei- bis fünfwertiges Kation handelt. Die A-Kationen bilden mit den Sauerstoff-Ionen eine kubisch dichteste Kugelpackung, bei der ein Viertel der entstehenden Oktaederlücken durch B-Kationen besetzt ist. Die B-Kationen bilden folglich über jeweils ein gemeinsames Sauerstoff-Ion in alle Raumrichtungen miteinander verknüpfte BO_6 -Oktaeder [51,64,66]. Die Größe der Oktaederlücken in einem Perowskit ist abhängig von der Größe der A-Kationen. Im Fall des Bariumtitanates sind die Ba^{2+} -Ionen ($r_{Ba^{2+}(XII)} = 1.61 \text{ \AA}$ [67]) sehr groß und die in den Oktaederlücken befindlichen Ti^{4+} -Ionen ($r_{Ti^{2+}(VI)} = 0.61 \text{ \AA}$ [67]) sehr klein. Der Zusammenhang zwischen Packungs- und Lücken-Ion ist in Gleichung (3) dargestellt und wird als Goldschmidtscher Toleranzfaktor (t) bezeichnet [68]. Für Werte von $0,91 < t < 1$ werden in der Regel unverzerrte, kubische Perowskitstrukturen erwartet, für $t > 1$ sind tetragonale oder hexagonale Strukturen zu erwarten.

$$t = \frac{r_A + r_0}{\sqrt{2}(r_B + r_0)} \quad t(BaTiO_3) = \frac{161\text{pm} + 140\text{pm}}{\sqrt{2}(61\text{pm} + 140\text{pm})} = 1,06 \quad (3)$$

$r_A = \text{Radius des A-Kations}$ $r_B = \text{Radius des B-Kations}$ $r_0 = \text{Radius des Anions (meist } O^{2-})$

Die daraus resultierende Bewegungsfreiheit der Ti^{4+} -Ionen innerhalb dieser Lücken führt dazu, dass diese um 10 bis 15 pm aus den Oktaedermittelpunkten verschoben sein können, wodurch Bariumtitanat, je nach Temperatur in vier verschiedenen Perowskit-Modifikationen und einer hexagonalen Hochtemperatur-Modifikation vorliegen kann. Die verschiedenen Modifikationen und deren Übergangstemperaturen sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Modifikation des Bariumtitanats mit Übergangstemperaturen und elektrischen Eigenschaften.

Modifikation	rhomboedrisch	orthorhombisch	tetragonal	kubisch	hexagonal
Raumgruppe	R3m	Amm2	P4mm	Pm3m	P63/mmc
Übergangstemperatur	- 80 °C		5 °C	120 °C	1460 °C
Eigenschaft	ferroelektrisch			paraelektrisch	

Eigenschaften und Anwendung

Die ferroelektrischen Modifikationen unterscheiden sich von der nicht-ferroelektrischen, kubischen Modifikation durch die Auslenkung des Ti^{4+} -Ions und einer damit verbundenen Streckung der Elementarzelle entlang einer Achse (tetragonal), einer Flächendiagonale (orthorhombisch) oder der Raumdiagonale (rhomboedrisch). Diese Auslenkung der Titan-Ionen in den

ferroelektrischen Phasen führt zur Entstehung elektrischer Dipole, welche mit Hilfe eines elektrischen Feldes ausgerichtet werden können. Oberhalb der Phasenübergangstemperatur von 120 °C ist das nicht möglich, nach Ausschalten des Feldes bleibt keine remanente Polarisation bzw. kein Dipolmoment zurück (paraelektrisches Verhalten). Abbildung 8 zeigt eine überspitzte Darstellung dieses Sachverhaltes.

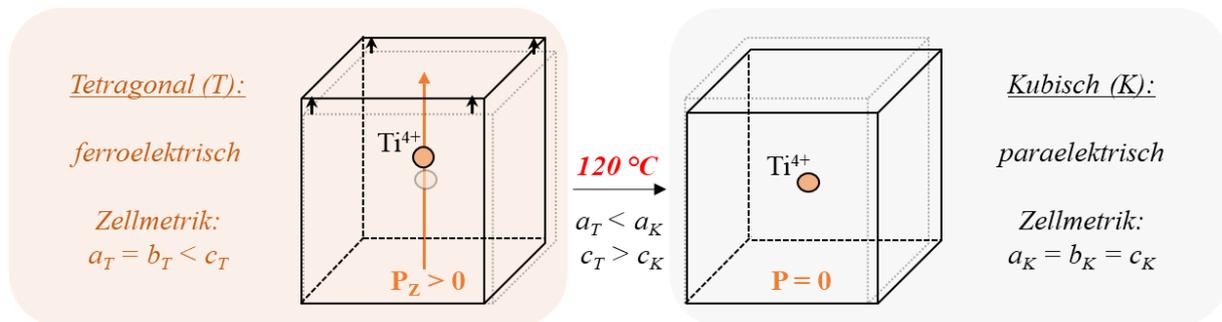


Abbildung 8: Ferroelektrisch-paraelektrischer Phasenübergang in Bariumtitanat bei 120 °C mit der tetragonalen (links) und der kubischen (rechts) Modifikation.

Weiterhin zeichnet sich undotiertes Bariumtitanat dadurch aus, dass es ein extrem guter elektrischer Isolator ist und zudem eine hohe Elektrizitätskonstante besitzt, wodurch es prädestiniert für eine Anwendung als Dielektrikum in Keramikkondensatoren ist [69]. Aufgrund des ausgeprägten piezoelektrischen Effektes kann es zudem als Drucksensor oder als Schalter eingesetzt werden [50]. Dieses ohnehin schon in reiner Form technisch sehr interessante und vielfältig einsetzbare Material kann zusätzlich durch Dotierung mit anderen Elementen modifiziert werden.

So bietet sich durch den Einbau von Blei und Strontium auf den Bariumplatz die Möglichkeit, den ferroelektrisch-paraelektrischen Phasenübergang zu höheren oder geringeren Temperaturen zu verschieben [70], um so beispielsweise Piezoelektrika herzustellen, die auch bei größeren Temperaturen als 120 °C funktionieren [71]. Durch eine Substitution von Barium mit höherwertigen Kationen, wie z.B. La^{3+} , können entsprechende Defekte innerhalb des Festkörpers erzeugt werden, wodurch das eigentlich isolierende Material elektrisch leitfähig wird. BaTiO_3 zeigt dabei den sogenannten PTCR-Effekt (**p**ositive **t**emperature **c**oefficient of **r**esistivity), was bedeutet, dass der elektrische Widerstand mit steigender Temperatur steigt [59,64,72,73]. Die Besonderheit hierbei ist jedoch, dass dieser Effekt nicht linear ist, sondern der Widerstand bei der Phasenübergangstemperatur sprunghaft um mehrere Größenordnungen steigt. Die Ursache dafür ist, dass sich während des Sintervorganges durch Ba-Fehlstellen eine Sperrschicht an den Korngrenzen bildet (Akzeptoren), welche die z.B. durch La^{3+} ins Korninnere eingebrachten Leitungselektronen an den Korngrenzen wegfangen. Unterhalb des Phasenüberganges führt die

spontane Polarisierung jedoch dazu, dass diese Akzeptorzustände zum Teil kompensiert werden können, wodurch die Leitungselektronen die Korngrenzen überwinden können.

Mit Hilfe der Einbringung von Fehlstellen ins Korninnere und der Verschiebung der Curie-Temperatur können also PTCR-Elemente für verschiedenste Temperaturbereiche hergestellt werden, welche beispielsweise als selbstregelnde Widerstände eingesetzt werden. Ein hochinteressantes und mit zunehmender Elektromobilisierung immer gefragteres Anwendungsgebiet ist der Einsatz einer dotierten Bariumtitanatkeramik als selbstsicherndes PTC-Heizelement in elektrischen Fahrzeugheizungen [74]. Eine solche Technologie wird bereits seit vielen Jahren unter anderem in elektrischen Zusatzheizern in Dieselfahrzeugen eingesetzt, da diese aufgrund ihrer hohen Effizienz zu wenig Abwärme zum Aufheizen des Fahrzeuginnenraumes erzeugen.

2.1.5 Ferritspinelle

Ferritspinelle sind elektrisch nichtleitende, ferrimagnetische keramische Werkstoffe („Ferrit“), welche in der sogenannten Spinellstruktur („Spinell“) kristallisieren, deren Name sich vom Mineral Spinell ($MgAl_2O_4$) ableitet [20,52].

Struktur

Ferritspinelle sind gewöhnlich aus zweitwertigen Kationen wie Co^{2+} oder Ni^{2+} , Fe^{3+} -Ionen und Sauerstoff mit der allgemeine Summenformel $A^{II}Fe^{III}_2O_4$ aufgebaut. In der Spinellstruktur bilden die Sauerstoff-Ionen die kubisch dichteste Kugelpackung mit zur Hälfte von Kationen besetzten Oktaeder- und zu einem Achtel besetzten Tetraederlücken [51,75]. Die beiden Lückenarten sowie deren Anordnung innerhalb der Elementarzelle eines Spinells sind in Abbildung 9 illustriert. Eine Abbildung der kompletten Elementarzelle ist beispielsweise in [76] zu finden.

Je nach eingesetzten Metallionen ist es nun möglich, dass ein Spinell normaler, inverser oder teilinverser Struktur vorliegt. Bei der normalen Spinellstruktur befinden sich die Fe^{3+} -Ionen ausschließlich in den besetzten Oktaederlücken, die A-Kationen in den entsprechenden besetzten Tetraederlücken. Ist ein Spinell vollständig invers, so befinden sich in dem Achtel der Tetraederlücken ausschließlich die Fe^{3+} -Ionen, wogegen die Oktaederlücken zu je einem Viertel von zweitwertigen Ionen und Fe^{3+} -Ionen besetzt werden.

Ob ein Spinell in der normalen, der partiell-inversen oder der inversen Struktur vorliegt, ist hauptsächlich von zwei, im Folgenden erklärten, Faktoren abhängig.

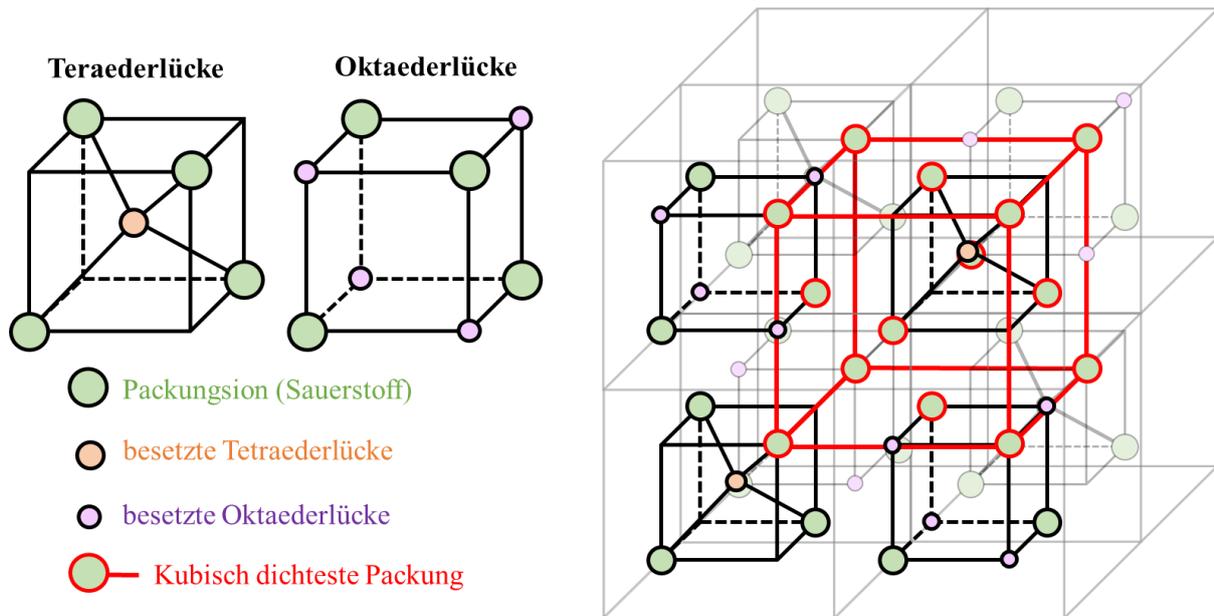


Abbildung 9: Tetraeder- und Oktaederlücken und die kubisch dichteste Kugelpackung (rot) aus Sauerstoff. Schematische Anordnung der besetzten Lücken innerhalb der Elementarzelle (rechts).

1. Dem Anionenparameter, welcher die Lage (x,x,x) der Anionen im Oxidgitter wieder spiegelt. Diese sind größtenteils abhängig von den Ionenradien der Kationen im Spinell. Aus einer Abweichung vom Idealwert $x = 0,375$ folgt eine strukturelle Verzerrung. Ist dieser Wert zum Beispiel größer als der Idealwert, so werden die Oktaederlücken kleiner und die Tetraederlücken größer.
2. Die Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE), welche je nach Elektronenkonfiguration der Kationen im oktaedrischen und tetraedrischen Ligandenfeld variiert. Die Übergangsmetalle besitzen in Oxiden meist eine high-spin-Konfiguration. Da die Energieaufspaltung im oktaedrischen Ligandenfeld unter vergleichbaren Bedingungen größer ist als im tetraedrischen Feld, resultiert für nahezu jede mögliche Elektronenkonfiguration eine größere LFSE für die oktaedrische Koordination. Eine Ausnahme sind Ionen mit high-spin- d^5 -Konfiguration (wie high-spin Fe^{3+}) und d^{10} -Konfiguration, da für diese Konfiguration die LFSE sowohl im tetraedrischen als auch im oktaedrischen Feld 0 Dq beträgt. Diese Ionen, welche auch als kugelsymmetrisch bezeichnet werden, sind hinsichtlich der Ligandenfeldeffekte präferenzlos und können sowohl Tetraeder- als auch Oktaederlücken besetzen. Beispiele hierfür sind Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} und In^{3+} . Somit bilden zweiwertige kugelsymmetrische Ionen mit anderen Übergangsmetallen normale Spinelle ($ZnCr_2O_4$), wogegen die inverse Spinellstruktur im Falle dreiwertiger kugelsymmetrischer Ionen entsteht ($NiFe_2O_4$).

Demzufolge liegt der Großteil der Ferritspinelle partiell bis nahezu vollständig invers vor. Ein Maß für die Inversion eines Spinells ist der sogenannte *Inversionsparameter* i , welcher sich zwischen $i = 0$ (normal) und $i = 1$ (invers) bewegt und am besten in $(A^{II}_{1-i} Fe^{III}_i)_{tet}(A^{II}_i Fe^{III}_{2-i})_{okt}O^4$ beschrieben werden kann [51]. Die Auswirkung des Inversionsparameters auf die Eigenschaften des Ferrits werden im folgenden Abschnitt genauer erläutert.

Eigenschaften

Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebene Struktur ist die Ursache den Ferrimagnetismus. Der Grund für diese spezielle magnetische Ordnung sind die, durch den Superaustausch induzierten, antiferromagnetischen Kopplungen zwischen den Kationen in den Tetraeder- mit den Kationen in den Oktaederlücken [51,52]. Das führt zu einer Ausbildung zweier, antiparallel zueinander ausgerichteter, ferromagnetischer Teilgitter, was in der folgenden Abbildung 10 illustriert ist.

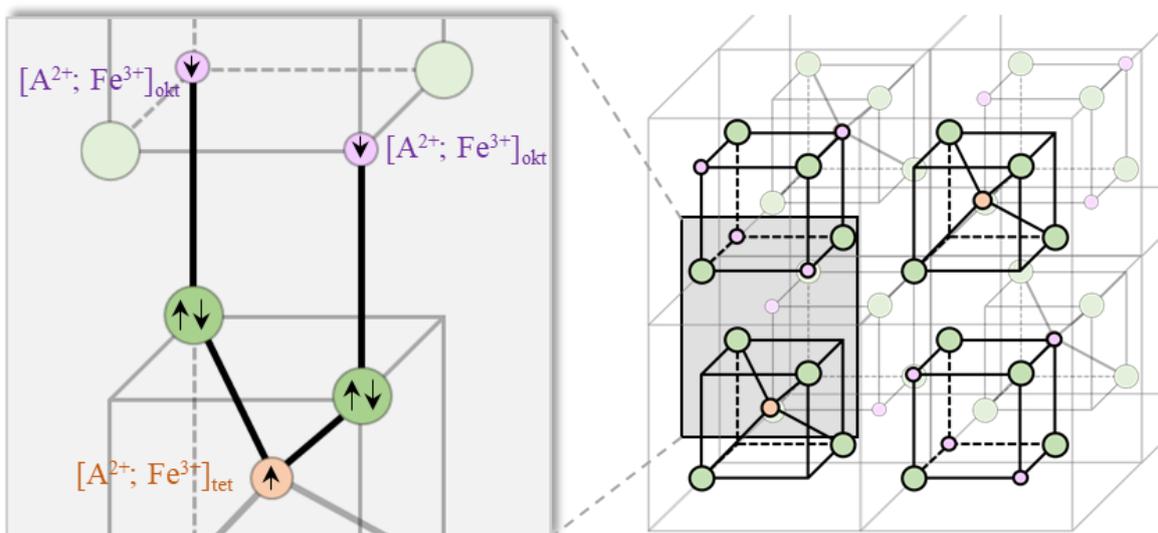


Abbildung 10: Schematische Darstellung der durch den Superaustausch induzierten, antiferromagnetischen Kopplung. In diesem Falle zeigt das magnetische Moment der Kationen in auf der Oktaederposition nach unten, der Spin des Kations in der Tetraederlücke zeigt in die entgegengesetzte Richtung. Das resultierende, ferrimagnetische Moment ist nach unten gerichtet.

Anhand der gezeigten Abbildung wird der starke Einfluss der Inversion auf die Stärke des resultierenden Ferrimagnetismus deutlich. So wirkt bei einem normalen Spinell das magnetische Moment der eingesetzten A-Kationen dem magnetischen Moment des Ferrimagneten entgegen, wogegen sich bei vollständig inversen Ferritspinellen die Spins der Eisen(III)-Ionen in den Tetraederlücken mit denen in den Oktaederlücken kompensieren. Das bedeutet, dass für die ferrimagnetischen Eigenschaften des inversen Spinells allein das Spinnmoment der zweiwertigen

Kationen ausschlaggebend ist. Am einfachsten lässt sich das am Spin-only-Wert eines Beispiels wie CoFe_2O_4 verdeutlichen. In den vorliegenden high-spin-Konfigurationen besitzt Fe^{3+} fünf ungepaarte Elektronen ($3d^5$ -Konfiguration), für Co^{2+} sind es drei ($3d^7$ -Konfiguration). Der sich daraus ergebende Spin-only-Wert liegt zwischen $3 \mu\text{B}$ (invers) und $7 \mu\text{B}$ (normal).

2.2 Methoden

In diesem Kapitel werden neben dem optischen Zonenschmelzen insbesondere solche Analyse- und Charakterisierungsmethoden beschrieben, die einen speziellen oder modifizierten Messaufbau benötigen (ME und TG [77])

Andere in der Arbeit genutzte Messverfahren wie Röntgenpulverdiffraktion (XRD) [78–80], Rasterelektronenmikroskopie (REM) [81], Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) [81], Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) [82], Impedanzspektroskopie und die Messung der Magnetisierungskurven werden hier nicht erklärt. Die eingesetzten Geräte sowie die detaillierten experimentellen Parameter zu allen eingesetzten Methoden werden im experimentellen Teil in Kapitel 3.3 beschrieben.

2.2.1 Das optische Zonenschmelzen

Beim Zonenschmelzen („floating-zone melting“) handelt es sich um ein sehr spezielles Kristallzuchtverfahren, welches ursprünglich unter anderem für die Hochreinigung von Substanzen, z.B. für Halbleiter, entwickelt worden ist. Im Gegensatz zu anderen Kristallzuchtmethoden [83,84], wie der Verfahren nach Czochralski, Bridgman oder Verneuil, besteht hier der große Vorteil, dass es sich um ein tiegelfreies Verfahren handelt, wodurch Verunreinigungen durch das Tiegelmaterial vermieden werden.

Beim Zonenschmelzen wird ein beidseitig gehaltener, zylindrischer Stab in einem Quarzrohr in einer sehr schmalen Zone aufgeschmolzen und diese Schmelzzone wird dann durch die Probe von unten nach oben gefahren. Die Schmelze wird dabei nur durch ihre eigene Oberflächenspannung zwischen den beiden Stabenden gehalten, sie schwebt sozusagen. Zur Erzeugung eines Einkristalls wird am unteren Ende bevorzugt ein einkristalliner Keim, der „Seed“, des zu züchtenden Materials befestigt und an der oberen Halterung wird der zuvor aufgereinigte, polykristalline Stab („Feed“) angebracht. Feed und Seed werden an ihren Enden

zusammengeschmolzen und die Schmelze wird durch das polykristalline Material bewegt. Das langsame Erstarren der Schmelze auf Seite des Keimkristalls führt nun zu dessen Wachstum. Der wachsende Kristall wird quasi mit Material des Polykristalls „gefüttert“, weshalb dieser auch als „Feed“ bezeichnet wird. Als Heizvorrichtung dient beispielsweise eine Induktionsheizung, jedoch ist es auch möglich, ein optisches Heizsystem aus Hochleistungs-Halogenlampen in Verbindung mit Ellipsoidspiegeln zu verwenden (optisches Zonenschmelzen). In dieser Arbeit wird das optische Zonenschmelzverfahren genutzt, dessen Aufbau in Abbildung 11 dargestellt ist.

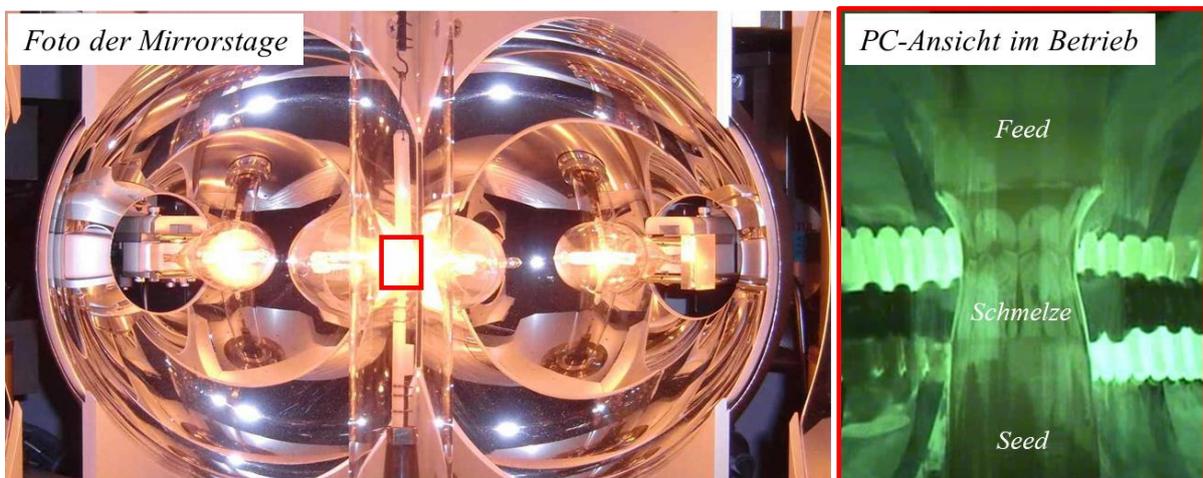


Abbildung 11: Links ist ein Foto der Mirrorstage mit angeschalteten Lampen (ca. 1% Leistung) dargestellt. Die Fokussierung des Lichts der Halogenlampen mit Hilfe der Brennspiegel ist klar zu erkennen. Im Schmelzbetrieb wird dieser Bereich (rot umrandet) mit Hilfe einer Kamera durch ein Kobaltglas gefilmt (rechtes Bild) und über einen PC ausgegeben.

In dieser Arbeit wurden Multiferroika aus Eutektika von BaTiO_3 und CoFe_2O_4 hergestellt. Dabei wurden folgende Versuchsparameter variiert:

1. Die Geschwindigkeit der Mirrorstage:

Über diese sogenannte Zuggeschwindigkeit wird die Kristallisationsgeschwindigkeit der eutektischen Schmelze eingestellt. Je geringer diese ist, desto größere und defektfreiere Kristallite mit qualitativ besseren Phasengrenzen zwischen Ferroelektrikum und Ferrimagnetikum sollten entstehen.

2. Die Rotationsgeschwindigkeiten und -richtungen der Stäbe:

Die Rotation der Stäbe dient zum gleichmäßigen Aufschmelzen und einer besseren Durchmischung der Schmelze. Zu große Rotationsgeschwindigkeiten können zu einem abrupten Abreißen der Schmelze führen, zu geringe zu ungleichmäßigem Aufschmelzen der Stäbe.

3. Die Gasatmosphäre innerhalb des Quarzarbeitsrohres:

Diese hat großen Einfluss auf die sich bildenden Phasen und deren Defektchemie (Sauerstofffehlstellen). Es ist zum Beispiel bekannt, dass Bariumtitanat und Kobaltferrit bei Anwesenheit von Sauerstoff miteinander zu substituiertem Bariumhexaferrit reagieren. Üblicherweise werden Sauerstoff, Stickstoff oder Mischungen aus beiden Gasen eingesetzt. Schmelzvorgänge in Argon, Wasserstoff oder Vakuum sind jedoch ebenfalls durchführbar.

4. Die Leistung der Halogenlampen:

Die Temperatur im Zonenschmelzofen kann durch die Leistungseinstellung der Halogenlampen eingestellt werden. Ist die Temperatur zu gering, so schmilzt die Probe nicht vollständig auf, ist sie jedoch zu hoch, führt das zu einer starken Viskositätsniedrigung der Schmelze, was deren Abtropfen zur Folge haben kann.

Anhand dieser Aufzählung wird deutlich, wie variationsreich dieses Verfahren ist. Die Parameter lassen sich nicht beliebig ändern, da dies zu einer instabilen Schmelze führen kann. Demzufolge liegt das Augenmerk bei der Durchführung nicht nur auf dem Endergebnis, sondern auch auf der Stabilität des Prozesses an sich.

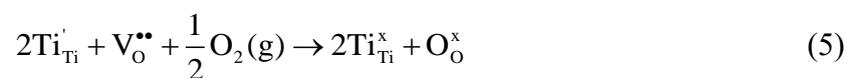
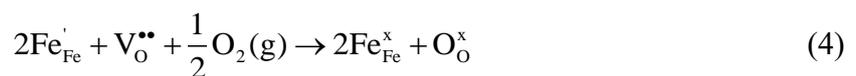
2.2.2 Rietveld-Verfeinerung von Röntgenpulverdaten

Die Rietveld-Verfeinerung ist eine Methode zur Strukturverfeinerung polykristalliner Proben auf Grundlage von Röntgen- oder Neutronenpulverdaten, was insbesondere für solche Festkörper interessant ist, die nicht einkristallin hergestellt werden können (z.B. Sr_2TiO_4). Zudem lässt sich diese Verfeinerung nicht nur bei einphasigen, sondern auch bei zwei- und mehrphasigen Systemen nutzen. Voraussetzung zur Anwendung dieser Verfeinerungsmethode sind ein Röntgenpulverdiffraktogramm hoher Qualität (viele Messpunkte, gutes Signal/Rauschverhältnis), ein vorliegendes Strukturmodell sowie eine passende Profilfunktion (Gauß, Lorenz, pseudo-Voigt usw.). Ausgehend von geeigneten Startwerten können nach und nach Atomkoordinaten, Zellparameter usw. nach einem least-squares Verfahren angepasst werden, um so die Abweichung zwischen dem berechneten und dem aufgenommenen Pulverdiffraktogramm zu minimieren. Es ist mit Hilfe der Rietveld-Verfeinerung u.a. möglich, Zellparameter, Atompositionen, Kristallitgrößen und bei mehrphasigen Substanzen die entsprechenden Phasenanteile zu bestimmen.

Für das in dieser Arbeit untersuchte System aus BaTiO₃ und CoFe₂O₄ sind insbesondere die folgenden Messgrößen interessant:

1. Die *Anteile der jeweiligen Phasen* (sowohl der gewünschten und gegebenenfalls Verunreinigungen), da so festgestellt werden kann, ob nach dem Zonenschmelzvorgang tatsächlich die eutektische Zusammensetzung vorliegt. Dadurch können mögliche Einflussfaktoren wie z.B. Atmosphäre während des Zonenschmelzens auf die finale Zusammensetzung untersucht werden.

2. Die *Zellparameter* beider Komponenten geben nicht nur Aufschluss über die entsprechende Zellmetrik, es lassen sich daraus auch viele weitere Informationen ableiten. So kann für BaTiO₃ eine nur minimale, tetragonale Aufweitung der Elementarzelle ermittelt werden. Des Weiteren kann der, im Verlauf der Arbeit notwendige, Dotierungsgehalt des Sr-substituierten Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ überprüft werden. So führt z.B. eine Erhöhung des Sr-Substitutionsgrades von x = 0,03 und x = 0,05 aufgrund des kleineren Ionenradius des Strontiums (Sr²⁺_(XII) = 1.44 Å, Ba²⁺_(XII) = 1.61 Å [67]) zu einer signifikanten Schrumpfung der Elementarzelle [35]. Durch eine Bestimmung der Zellparameter nach dem Zonenschmelzverfahren und nach einem anschließenden Reoxidationsprozess können außerdem Aussagen über das Vorhandensein von Sauerstoffdefekten sowohl in BaTiO₃ als auch in CoFe₂O₄ getroffen werden. Ein Ausheilen dieser Defekte, in den Gleichungen (4) und (5) mittels Kröger-Fink-Notation dargestellt, führt zu einer Schrumpfung der Elementarzellen, da unter anderem die Ionenradien der betreffenden Ionen mit zunehmender Ladung kleiner werden [34,67].



3. Die *Besetzung der verschiedenen Atompositionen* kann im Prinzip dazu genutzt werden, um den Inversionsparameter zu bestimmen. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Ferriten Co_{1-x}Ni_xFe₂O₄ ist dies jedoch nicht möglich, da sich die Formfaktoren der Metallionen nur sehr geringfügig voneinander unterscheiden.

Die Sauerstoffdefekte führen nicht nur zu einer Vergrößerung der Elementarzellen, sondern haben auch großen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit und die magnetischen Eigenschaften der Komposite. Eine zusätzliche Quantifizierung ist beispielsweise über die Beeinflussung der magnetischen Übergangstemperaturen möglich, wie im Folgenden dargelegt.

2.2.3 Modifizierte Thermogravimetrie

Bei der Thermogravimetrie wird die Masseänderung einer Substanz temperatur- und zeitabhängig gemessen. Da der Ablauf und das Messprinzip einer klassischen thermogravimetrischen Analyse in der Literatur [77] ausführlich beschrieben sind und es sich um ein sehr geläufiges Verfahren handelt, wird dieses hier nicht detailliert erläutert.

Durch das Anbringen eines Magneten unterhalb des Probenraumes kann die Thermogravimetrie auch dazu genutzt werden, um die Änderung der Magnetisierung der Probe temperaturabhängig zu verfolgen. Der entsprechende Aufbau ist in Abbildung 12 gezeigt.

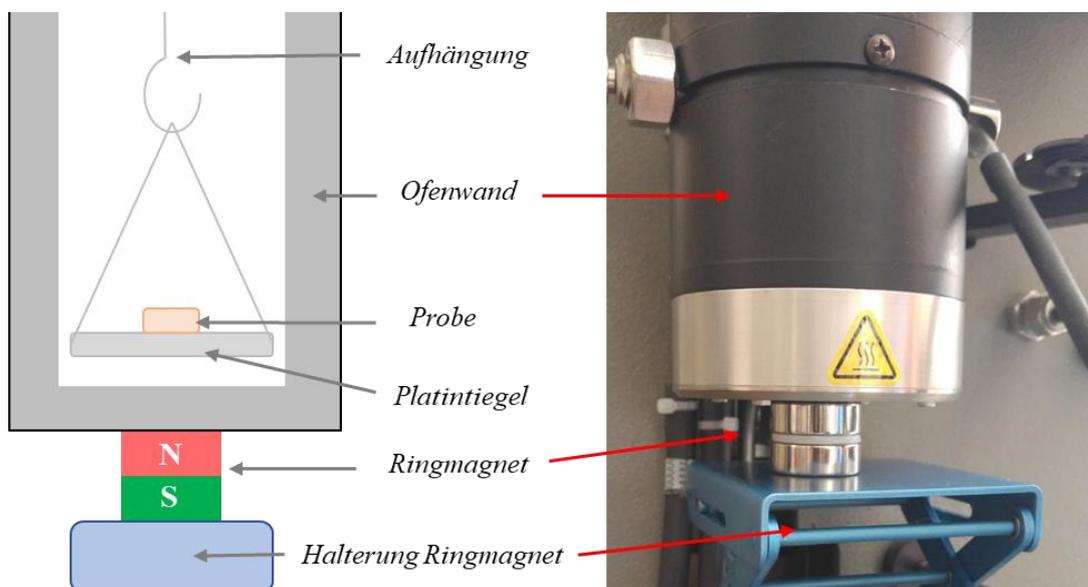


Abbildung 12: Modifizierte Messanordnung zur Bestimmung der magnetischen Übergangstemperaturen der Komposite. Links schematisch und rechts ein Foto der Anordnung.

Wird nun in diesem Messaufbau das Aufheiz- und Abkühlverhalten einer Probe untersucht, so können, neben den üblicherweise ablaufenden physikalischen (z.B. Verdampfen von Wasser) und chemischen Prozessen (z.B. Reaktion unter Freiwerden von CO_2), drei magnetische Zustände beobachtet werden.

Die Magnetisierung einer ferro- oder ferrimagnetischen Probe bewirkt eine anziehende Kraft im Magnetfeld, wodurch diese scheinbar schwerer wird. Mit zunehmender Temperatur verringert sich die Magnetisierung und bricht beim Übergang zum paramagnetischen Zustand, also beim Überschreiten von T_C , abrupt ein. Das führt zu einer starken, scheinbaren Gewichtsabnahme. Beim Abkühlen erhält die Probe eine höhere Magnetisierung, da das externe Feld die Orientierung der magnetischen Momente begünstigt. Da T_C stark von Zusammensetzung und Sauerstoffdefiziten abhängt, können darüber beide Größen quantifiziert werden.

2.2.4 Messung des direkten magnetoelektrischen Effekts

Zur experimentellen Bestimmung des direkten magnetoelektrischen Effekts wird eine Messanordnung benötigt, die es ermöglicht, ein Magnetfeld anzulegen und gleichzeitig die elektrische Polarisation oder Spannung zu messen. Das umgekehrte Prinzip, also das Anlegen eines elektrischen Feldes bei gleichzeitigem Messen der Magnetisierung, ist für die Messung des indirekten magnetoelektrischen Effekts erforderlich.

Zur Messung des direkten ME-Effekts wird üblicherweise eine der drei folgenden Methoden verwendet [85]. Die *statische* Variante, bei der eine zuvor elektrische polarisierte Probe in einem statischen Magnetfeld positioniert und anschließend die elektrische Spannung gemessen wird, welche im Material durch Veränderung des angelegten Magnetfelds entsteht.

Bei der sogenannten *quasi-statischen* Methode [86] wird die Messung in drei Schritten durchgeführt. Zunächst wird die elektrische Ladung zeitabhängig bei ausgeschaltetem Magnetfeld aufgezeichnet. Anschließend wird linear es auf einen vorgegebenen Wert erhöht und auf diesem Wert für eine bestimmte Zeit gehalten, wonach das Magnetfeldes linear auf null gefahren wird. Während dieser Prozedur wird über den kompletten Zeitraum die erzeugte Ladung gemessen.

Für die *dynamische* Variante [87] wird das statische Magnetfeld (H_{DC}) mit einem zusätzlichen, magnetischen Wechselfeld (H_{AC}) einer einstellbaren Frequenz (f_{AC}) überlagert. Das Wechselfeld bewirkt eine schwache Oszillation der im DC-Feld ausgerichteten magnetischen Momente und somit zu einer stetigen Änderung der Magnetostriktion des Materials, wodurch die *magnetoelektrische Wechselfeldspannung* U_{AC} bei jeder eingestellten Feldstärke direkt gemessen werden kann. Ein umfangreicher Beschreibung der Messtechniken des magnetoelektrischen Effekts ist in Referenz [88] publiziert. Das in der vorliegenden Arbeit genutzte Verfahren entspricht der dynamischen Variante und ist in Abbildung 13 vereinfacht skizziert.

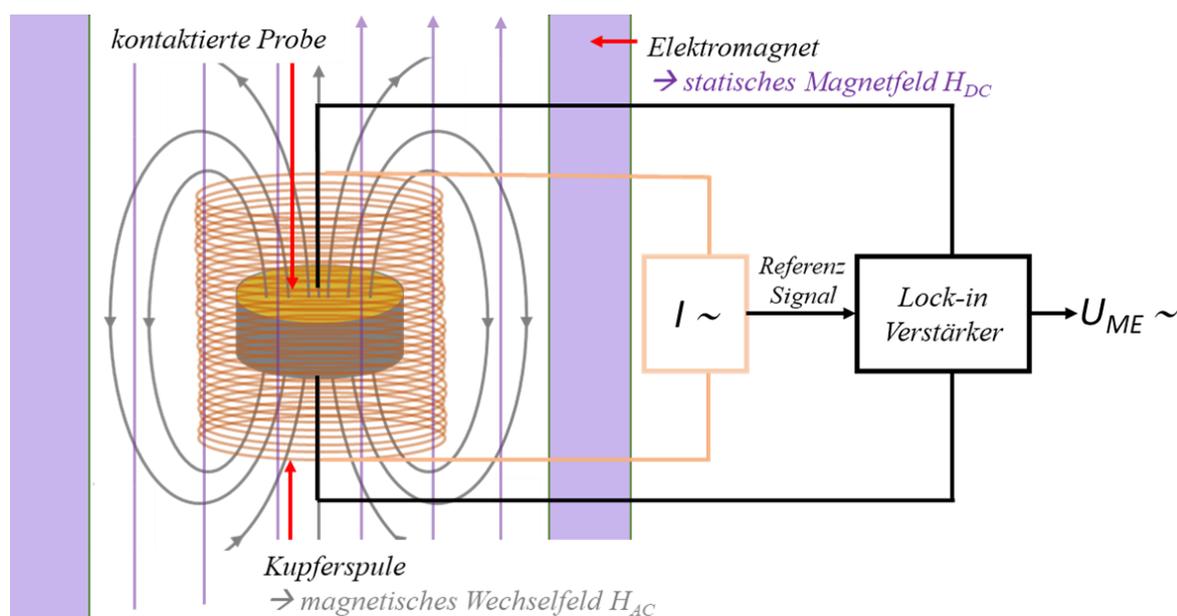


Abbildung 13: Vereinfachte Grafik des Messaufbaus zur Bestimmung der magnetoelektrischen Eigenschaften. Dargestellt ist die Position der Probe innerhalb des, durch die Kupferspule induzierten, magnetischen Wechselfeldes und des statischen Magnetfeldes, dass durch einen starken Elektromagneten erzeugt wird.

Hierbei werden die Proben unter Nutzung der sogenannten AC-Transport Option im *PPMS* der Firma *Quantum Design* untersucht. Das magnetische Wechselfeld wird durch eine stromdurchflossene Kupferspule erzeugt, während das statische Magnetfeld durch den supraleitenden Magneten im *PPMS* generiert wird. Die generierte magnetoelektrische Spannung wird über den Spannungsdetektor der *ACT* Option gemessen. Eine detaillierte Beschreibung dieses Messaufbaus inklusive des während der Messung ablaufenden Vorgänge ist in Referenz [89] zu finden.

Der Versuchsaufbau eröffnet eine Vielzahl von Möglichkeiten zur Untersuchung des ME-Effekts. So ist es neben der klassischen, DC-feldabhängigen Messung auch möglich, den Einfluss der Feldstärke und der Frequenz des überlagernden Wechselfeldes auf die magnetoelektrische Kopplung zu analysieren. Ebenso sind temperaturabhängige Messungen im Tieftemperaturbereich bis zu 10 K möglich, was insbesondere aufgrund des eingesetzten Bariumtitanats und dessen verschiedenen Phasenübergängen bei tieferen Temperaturen interessant ist. Zusätzlich kann der ME-Effekt polarisationsrichtungsabhängig gemessen werden, in dem die Tablette auf dem Probenträger aufgestellt wird. Diese zwei Anordnungen sind in der folgenden Abbildung 14 illustriert.

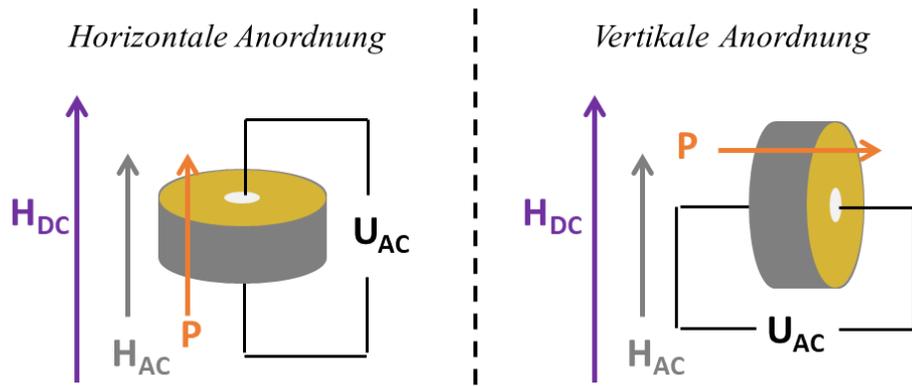


Abbildung 14: Variation der Probenposition innerhalb des Messaufbaus. Die Standardanordnung, in der die Probe und somit die Polarisationsrichtung parallel zur Magnetfeldrichtung zeigt, ist links dargestellt. Auf der rechten Seite ist die, durch das Aufstellen der Probe realisierte, vertikale Variante dargestellt, bei der die Polarisationsrichtung senkrecht zur Magnetfeldrichtung steht (nach [35]).

Unerwarteterweise werden auch ohne Proben geringfügige Spannungen registriert. Der Beitrag dieser frequenzabhängigen „Basislinie“ kann durch Leermessungen bestimmt werden. Mit deren Hilfe können die gemessenen magnetoelktischen Spannungen korrigiert werden. Die korrigierten Messwerte werden dann nach Gleichung (6) in den *magnetoelktischen Koeffizienten* α_{ME} umgerechnet.

$$\alpha_{ME} = \frac{U_{AC}}{H_{AC} \cdot d} \quad (6)$$

Neben der bereits beschriebenen *magnetoelktischen Wechselspannung* U_{AC} und der *Stärke des magnetischen Wechselfeldes* H_{AC} wird für diese Berechnung außerdem die *Probendicke* d benötigt.

3. Experimenteller Teil

3.1 Verwendete Chemikalien

Alle Chemikalien wurden wie gekauft, ohne weitere Behandlung oder Reinigung, eingesetzt und sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Verwendete Chemikalien

Verbindung	Hersteller	Reinheit
BaCO ₃	Solvay	≥ 99 %
TiO ₂	Sachtleben	≥ 99 %
SrCO ₃	Merck	≥ 99 %
Fe ₂ O ₃	Sigma-Aldrich	≥ 99 %
Co ₃ O ₄	Alfa Aesar	≥ 99,7 %
NiO	Alfa Aesar	≥ 99,5 %

3.2 Fertigung der Komposite

3.2.1 Herstellung der Grünlinge

Die polykristallinen Ausgangsstoffe wurden mittels klassischer Mischoxidmethode hergestellt. Hierzu wurden Bariumcarbonat, Strontiumcarbonat und Titandioxid für die Herstellung von Bariumtitanat sowie Kobalt(II,III)-oxid, Nickel(II)-oxid und Eisen(III)-oxid zur Synthese von Kobaltferrit in dem jeweils benötigten stöchiometrischen Verhältnis in jeweils einen Polyamid-Mahlbehälter gefüllt und anschließend für 24 Stunden nass gemahlen. Für den Mahlprozess wurden Achatkugeln als Mahlkörper und Isopropanol als Mahlmedium eingesetzt, wobei das Masseverhältnis von eingewogenem Feststoff zu Mahlkugeln zu Medium 1:1:1 betrug.

Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und Entfernen der Mahlkörper wurden die Pulvergemische in Korundtiegel überführt und anschließend für zwei Stunden bei 1100 °C im Ofen nach den Reaktionsgleichungen (7) und (8) kalziniert.



Die so erzeugten Komponenten wurden mittels XRD kontrolliert und anschließend im eutektischen Verhältnis in einen Mahlbecher eingewogen. Der Mahlprozess wurde unter den gleichen Bedingungen wie oben beschrieben durchgeführt. Das eutektische Gemisch wurde danach mit etwas Essigester und UHU-Flüssigkleber in einem Achatmörser vermengt und an Luft getrocknet. Der Kleber diente dabei als Presshilfsmittel, da die reinen Pulvergemenge nicht oder nur sehr schlecht verdichtet werden konnten.

Zur Formgebung in Zylinder wurde eine selbstgebaute Vorrichtung genutzt. In diese Apparatur, bestehend aus einem Schlenk-Gefäß, einem PMMA-Rohr mit regelmäßig angeordneten Löchern und einem, zum Rohr und Gefäß passenden Septum wurde im ersten Schritt von oben ein puderfreier Stablufballon eingebracht, auf die passende Länge geschnitten und am offenen Ende des Rohres befestigt. Anschließend wurde die Vorrichtung über den Hahn am Schlenk-Gefäß evakuiert und verschlossen, sodass der Luftballon an der Innenseite des PMMA-Rohres anlag. Dieser konnte nun von oben mit der entsprechenden Menge Material (9-11 g) gefüllt und mit Watte abgedichtet werden. Ein zweites Vakuum wurde, bei gleichzeitiger Öffnung des Hahns (Lufteinlass), oberhalb des Ballons über der Watte angelegt, damit die Restluft aus dem Ballon entweichen konnte und sich dieser von der Innenseite des Rohres löste. Der beschriebene Prozess ist in Abbildung 15 schematisch dargestellt.

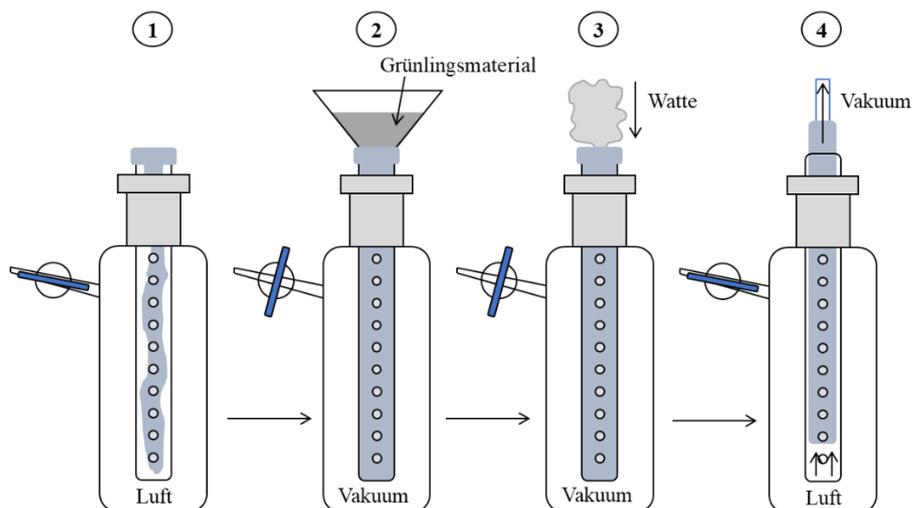


Abbildung 15: Schematische Darstellung des Prozesses zur Formgebung der Grünlinge. 1) Vorbereitung; 2) Evakuierung und Füllung; 3) Versiegelung des Ballons; 4) Vorverdichtung des Pulvers und Herauslösen des Ballons aus der Apparatur.

Der so gefüllte Ballon wurde anschließend mit einem Knoten verschlossen und in einer hydrostatischen Presse mit einem Druck von 70 MPa verdichtet. Um eine ausreichende Festigkeit des Stabes zu erhalten und das Presshilfsmittel zu verbrennen, wurden die Stäbe im finalen Schritt für 10 Stunden bei 1200 °C gesintert.

3.2.2 Optisches Zonenschmelzen

Die gesinterten Stäbe wurden als Feed in einen optischen Zonenschmelzofen des Modells *CSC FZ-T-10000-H-HR-I-VPO-PC* mit vier 1500 W Halogenlampen eingebaut, als Seed wurde jeweils ein Teilstück aus einem vorhergehenden Experiment verwendet. Während der Versuche wurden verschiedenen Gasmische (12 L h⁻¹) aus Sauerstoff und Stickstoff als Atmosphäre genutzt, welche von 100 % Sauerstoff bis zu 100 % Stickstoff variiert wurden. Seed und Feed rotierten gegenläufig mit jeweils 20 Umdrehungen pro Minute. Ein großes Spektrum verschiedener Rekristallisationsraten von sehr schnellen 100 mm h⁻¹ bis hin zu sehr langsamen Geschwindigkeiten von 2,5 mm h⁻¹ wurde in den unterschiedlichen Versuchen eingestellt. Am häufigsten wurden die Komposite jedoch mit 5, 10 und 20 mm h⁻¹ gezogen. Die einzustellenden Lampenleistungen bewegten sich, je nach eingesetztem Ferrit, in Bereichen zwischen 37,8 % und 38,2 % (CoFe₂O₄), 40,4 % bis 40,8 % (NiFe₂O₄) und für die Mischferrite dazwischen, zunehmend mit höherem Nickelanteil. Eine Liste aller durchgeführten Zonenschmelzexperimente unter exakter Angabe der eingestellten Prozessparameter befindet sich in Teil IV des Anhangs.

Nach Abschluss des Schmelzvorganges wurden für die notwendigen Analysen Scheiben mit einer Dicke von 0,7 mm aus den Stäben gesägt. Aufgrund der hohen elektrischen Leitfähigkeit der Proben wurden diese anschließend einem Reoxidationsprozess unterzogen, um die während der Rekristallisation entstandenen Sauerstoffdefekte zu heilen. Dieser Reoxidationsschritt wurde an Luft bei 800 °C (CoFe₂O₄) bzw. in reinem Sauerstoff bei 950 °C (Mischferrite und NiFe₂O₄) durchgeführt. Alle im Kapitel 3.1 beschriebenen Analysen wurden sowohl an den unbehandelten als auch an den reoxidierten Scheiben durchgeführt (Ausnahmen: Impedanzmessungen und Untersuchung des ME-Effekts).

3.3 Verwendete Geräte und Messparameter

Röntgenpulverdiffraktometrie und Rietveld-Verfeinerung

Die Röntgenpulverdiffraktogramme wurden in Bragg-Brentano Geometrie mit einem Gerät des Typs *D8 Advance* der Firma *Bruker* mit fester Divergenzblende aufgenommen. Die Beugung wurde in einem Messbereich von $2\theta = 15^\circ$ - 120° mit Abständen von $0,01^\circ$ bei einer Messzeit von 1 s pro Datenpunkt mit einem *LynxEyeTM*-Detektor gemessen. Für die Messungen wurde Kupfer-K α -Strahlung verwendet.

Die quantitative Phasenanalyse sowie die Bestimmung der Zellparameter erfolgten unter Nutzung der Thomson-Cox-Hastings pseudo-Voigt Profilfunktion in dem Programm *FullProf*, Version 2.05.

Röntgeneinkristalldiffraktion

Die Einkristalldiffraktion wurde an einem *STOE IPDS-2T imaging plate diffractometer* unter Nutzung von Molybdän-K α -Strahlung durchgeführt. Es wurden insgesamt 360 Bildplatten mit einer Bestrahlungsdauer von zwei Minuten in einem ω -Bereich von 0 - 180° mit $\Delta\omega = 1^\circ$ für $\varphi = 0^\circ$ und 90° , aufgenommen. Die Entfernung des Detektors wurde auf 60 mm eingestellt, woraus ein maximaler Winkel von $2\theta_{\max} = 70^\circ$ resultiert. Das reziproke Gitter wurde mit Hilfe der Software *STOE X-area* rekonstruiert.

Kalzinieren und Tempern

Zur Kalzinierung der Pulver, zum Sintern der Stäbe und für die Reoxidation der Kristallscheiben an Luft wurde ein Ofen des Typs *L 3/12/P330* der Firma *Nabertherm* verwendet. Das Sintern der Stäbe in Stickstoff und der Reoxidation der Scheiben in reinem Sauerstoff erfolgte in Rohrofen des Modells *RO 50-250/13* der Firma *Nabertherm*.

Schleifen und Polieren der Proben

Zur Vorbereitung der Analysen mittels REM wurden die Kristallscheiben mit einem *Struers LaboPol-5* geschliffen und poliert. Zunächst wurden sie mit SiC-Schleifpapier (1200 Körnung) grob- und anschließend mit einer 2000er Körnung feingeschliffen. Die erste Politur wurde danach mit einer 6 μm -Diamantsuspension durchgeführt, wonach die mit einer Suspension aus 2 μm -Diamanten feinpoliert wurde.

Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Die Analyse der Proben mittels REM und EDX erfolgte an einem *Phenom ProX* im Rückstreuungselektronen-Modus (BSE) mit einer Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls von 15 keV.

Hochauflösende Rastertransmissionselektronenmikroskopie (HR-STEM)

Vorbereitend auf die Messungen wurden die entsprechenden Proben aus einer Kristallscheibe an einem *FEI Nova 600 Nanolab* mittels FIB (focused ion beam) herausgeschnitten und anschließend im Sauerstoffplasma behandelt, um eine Verunreinigung durch Kohlenstoff zu verhindern.

Die Aufnahme der HR-STEM-Bilder erfolgte an einem *FEI TITAN 80–300 TEM* bei 300 kV. Zur Aufnahme des Z-Kontrasts wurde ein HAADF-Detektor (high-angle annular dark-field) und für die EDX-Spektroskopie ein Si(Li)-Detektor verwendet. Für die Durchführung und Analyse der EDX-Messungen wurde die Software *FEI TIA* verwendet.

Die Vorbereitung der Proben, die Aufnahmen sowie die Auswertung wurden am *Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik* Halle von *Dr. Haken Deniz* durchgeführt.

Thermische Analysen

Die thermischen Analysen wurden in der in Kapitel 2.2.3 dargestellten Messanordnung an einer Thermowaage des Modells 2950 von *TA Instruments* durchgeführt. Hierzu wurden die Proben in reinem Sauerstoff ($4,5 \text{ L h}^{-1}$) mit einer Rate von 10 K min^{-1} auf 950 °C erhitzt, 30 Minuten bei dieser Temperatur gehalten und mit der gleichen Rate wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Die erhaltenen Messerwerte wurden jeweils um Leermessungen desselben Tiegels (gleicher Messablauf) basislinienkorrigiert.

Impedanzspektroskopie

Die Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften der gesinterten Tabletten erfolgte am Gerät *Impedance Analyzer 4192A LF* der Firma *Hewlett-Packard* nach der Strom-Spannungs-Methode bei einer Wechselspannung von einem Volt in einem Frequenzbereich von 0,1 Hz bis 3 MHz im Temperaturbereich 20–180 °C.

Magnetische Messungen

Für die Aufnahme der Magnetisierungskurven wurde das *Physical Property Measurement System (PPMS)* der Firma *Quantum Design* genutzt. Die entsprechenden Proben wurden jeweils bei 300 K vermessen, wobei das statische Magnetfeld von -50 kOe bis 50 kOe variiert wurde.

Probenkontaktierung und elektrische Polarisation

Auf beide Seiten der reoxidierten Scheiben wurden mit Hilfe des *Cressington 108auto sputter coater* Goldelektroden mit einer Stärke von 100 nm gesputtert. Die kontaktierten Proben wurden anschließend mittels Leitsilber und Kupferdraht auf den ME-Probenträger aufgebracht und mit einer Gleichspannungsquelle polarisiert. Das so angelegte elektrische Feld hatte eine Stärke von 5 kV cm^{-1} . Nach der Polung wurden die Proben 10 Minuten kurzgeschlossen.

Bestimmung der magnetoelektrischen Eigenschaften

Die polarisierten Proben wurden im *PPMS* mit Hilfe der *ACT-Option* auf ihre magnetoelektrischen Eigenschaften untersucht (siehe Kapitel 2.2.4). Jedes Komposit wurde zuerst DC-feldabhängig bei fünf verschiedenen Wechselfrequenzen ($f_{AC} = 107, 307, 507, 707, 907 \text{ Hz}$) und einer Stärke von $H_{AC} = 10 \text{ Oe}$ bei 300 K untersucht. Der Wert H_{DC} , für den der ME-Koeffizient den größten Wert erreicht, wurde dann für die temperatur- und frequenzabhängigen Messungen verwendet. Die T-abhängigkeit wurde im Bereich 10 bis 300 K in Schritten von 2 K, die f-abhängigkeit in 3 Hz-Schritten von 50-1000 Hz untersucht.

4. Ergebnisse und Diskussion - kumulativ

4.1 Grundlegende Untersuchungen zur Herstellung von Multi-ferroika mittels optischem Zonenschmelzverfahren

Das folgende Kapitel gibt eine Zusammenfassung der in [34] publizierten Ergebnisse. Im ersten Teil der Arbeit fand eine grundlegende Untersuchung bezüglich der Eignung des optischen Zonenschmelzverfahrens zur Herstellung eutektischer $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ Komposite. So wurde die Prozessstabilität im laufenden Betrieb unter verschiedenen Bedingungen untersucht sowie deren Auswirkungen auf das entstehende Material und dessen physikalische Eigenschaften. Erste morphologische Untersuchungen via REM und EDX sowie eine erste Charakterisierung der dielektrischen, der magnetischen und auch der magnetoelektrischen Eigenschaften wurden durchgeführt. Ziel war die Synthese eines phasenreinen Komposits der eutektischen Zusammensetzung aus tetragonalem BaTiO_3 und CoFe_2O_4 , welches eine deutliche magnetoelektrische Kopplung aufweist.

4.1.1 Einfluss der Prozessparameter auf Prozessstabilität und Material

Durch die systematische Variation der Prozessparameter wie Atmosphäre und Rekristallisationsgeschwindigkeit konnte eine Vielzahl Erkenntnisse bezüglich deren Einfluss gewonnen werden. So zeigte sich, dass die Schmelze mit abnehmendem Sauerstoffgehalt instabiler wurde, was sich in plötzlichen Abrissen der Schmelze und deren Abtropfen äußerte. Ein ähnlicher Effekt wurde beobachtet, wenn geringere ($< 10 \text{ mm h}^{-1}$) oder extrem schnelle ($> 60 \text{ mm h}^{-1}$) Zuggeschwindigkeiten eingesetzt wurden. Die aus dem Zonenschmelzen hervorgegangenen Stäbe waren zylinderförmig mit Durchmessern zwischen sechs und acht Millimetern, 50-70 mm Länge und einem Gewicht zwischen neun und dreizehn Gramm.

Wichtiger als die Stabilität des Schmelzprozesses ist jedoch das entstehende Material. So waren insgesamt 38 Versuche notwendig, um die optimalen Prozessparameter in Hinblick auf die Phasenreinheit und der magnetoelektrischen Eigenschaften zu ermitteln. Die optimierten Versuchsbedingungen sind in Tabelle 3 zusammenfassend dargestellt und erläutert.

Tabelle 3: Optimale Prozessparameter zur Herstellung phasenreiner, magnetoelektrischer Komposite aus BaTiO₃ und CoFe₂O₄ im optischen Zonenschmelzverfahren.

Parameter	Optimum	Erläuterung
Atmosphäre	100 % N ₂	Notwendig zur Unterdrückung einer Reaktion zwischen den beiden Komponenten zu kobalt- und titansubstituiertem Bariumhexaferrit. Je höher der Sauerstoffgehalt, desto mehr Hexaferrit entsteht.
Wachstums- geschwindigkeit	5 mm h ⁻¹	Je geringer die Rekristallisationsgeschwindigkeit, desto größer ist die resultierende magnetoelektrische Kopplung an den Phasengrenzen. Noch geringerer Geschwindigkeiten fördern jedoch die Ausbildung der hexagonalen Bariumtitanat Modifikation, was wiederum mit größerer Strontiumdotierung zu kompensieren ist. Mehr dazu in [35] bzw. in Kapitel 4.2.
Titanüberschuss im Bariumtitanat	1 mol%	Ein Verzicht auf den Überschuss führt zu einem erhöhten Einbau von Eisen und Kobalt auf den Titanplatz, was eine Entstehung von hexagonalen Bariumtitanat zur Folge hat, wogegen größere Werte die Ausbildung von Bariumhexaferrit fördern.
Strontiumgehalt im Bariumtitanat	3 mol%	Notwendig zur Unterdrückung der hexagonalen Bariumtitanat Modifikation. Eine weitere Erhöhung führt zu einer geringeren tetragonalen Aufspaltung, somit zu einer schlechteren Polarisierbarkeit und schließlich zu einer schwächeren magnetoelektrischen Kopplung.

Diese Erkenntnisse führten zur Herstellung dreier phasenreiner Proben mit der nominellen Zusammensetzung (CoFe₂O₄)_{0,38}(Ba_{0,97}Sr_{0,03}TiO₃)_{0,62}, gezüchtet mit verschiedenen Geschwindigkeiten (5, 10, 20 mm h⁻¹). Die Untersuchung der physikalischen und morphologischen Eigenschaften wurden für jede der drei Proben durchgeführt.

Ein repräsentatives Probenstück wurde feingemahlen und mittels XRD untersucht. Dabei wurden die gemessenen Diffraktogramme mit der Rietveld-Methode ausgewertet. So konnte für

das BaTiO₃ eine geringe tetragonale Aufspaltung mit einem a/c-Verhältnis von 1.001 reproduzierbar für alle gemessenen Proben ermittelt werden. Die Phasenanteile BaTiO₃/CoFe₂O₄ lagen in einem sehr engen Bereich von 60/40 bis 62/38, was der eutektischen Zusammensetzung (62/38) entspricht und zusätzlich auf einen sehr stabilen und reproduzierbaren Schmelzprozess hinweist. Aufgrund der nahezu identischen Molmassen der beiden Komponenten entsprechen die Anteile sowohl Masse- als auch Molprozent. Besonders interessant war der Vergleich des Materials vor und nach der notwendigen Reoxidation.

4.1.2 Notwendigkeit und Einfluss des Reoxidationsprozesses

Die Kristallisation der Komposite im Stickstoffstrom hatte zur Folge, dass sämtliche Proben zwar phasenrein waren, jedoch eine elektrische Leitfähigkeit aufwiesen. Das hatte zur Folge, dass die Proben weder gepolt werden konnten, noch einen messbaren ME-Effekt zeigten. Die Ursache für die elektrische Leitfähigkeit waren Sauerstoffdefekte, welche mit Hilfe eines Reoxidationsprozesses bei 800 °C in Luft ausgeheilt werden konnten (Gleichungen 4 und 5 in Kapitel 2.2.2).

Als Folge dieser thermischen Behandlung stiegen die elektrischen Widerstände der Proben von ca. 2 kΩ auf Werte $R > 20 \text{ M}\Omega$, wodurch sie polarisierbar wurden und einen ME-Effekt zeigten. Außerdem wurden die Elementarzellen beider Komponenten in jeder Probe durch den Oxidationsschritt reproduzierbar und signifikant kleiner. Das Volumen der Elementarzelle von BaTiO₃ schrumpfte um ca. 0,15 %, das von CoFe₂O₄ um ca. 0,3 %. Eine detaillierte Erklärung hierzu ist in Referenz [34] beziehungsweise in dessen Ausdruck im Anhang I zu finden. Eine weitere Auswirkung der Reoxidation war eine Änderung der magnetischen Eigenschaften zu einem magnetisch härteren Material (siehe Abschnitt 4.1.3).

Interessanterweise waren auch in reinem Sauerstoff gezogene Stäbe elektrisch leitfähig. Hier zeigte auch der Reoxidationsprozess keine Wirkung. Ursache für die elektrische Leitfähigkeit war in diesem Falle höchstwahrscheinlich das durch die Sauerstoffatmosphäre entstandene Bariumhexaferrit. Somit waren alle Komposite, die auch nur einen minimalen Teil Hexaferrit enthielten, nicht als Magnetoelektrikum nutzbar, was sich auch in späteren Untersuchungen (siehe Abschnitt 4.3) bestätigte.

4.1.3 Magnetische und erste magnetoelektrische Untersuchungen

Die Magnetisierungskurven der nicht reoxidierten Proben zeigten das Verhalten eines eher weichen Ferrimagneten. Das bedeutet, dass die unbehandelten Kristallscheiben nur eine schmale Hysterese mit geringer Remanenz und kleinem Koerzitivfeld zeigten, was sich nach dem Reoxidationsprozess deutlich änderte. Die Remanenzmagnetisierung wurde um den Faktor 2-4 größer und das Koerzitivfeld sogar um das vier- bis neunfache. Ein Vergleich der Magnetisierungskurven vor und nach der Reoxidation sowie die zugehörigen Messwerte sind in Fig. 6 bzw. Tab. 3 der zugehörigen Publikation [34] dargestellt. Die für das Multiferroikum gemessenen Werte in emu g^{-1} wurden mit Hilfe von Gleichung (9) in $\mu_B \text{ f.u.}^{-1}(\text{CoFe}_2\text{O}_4)$ umgerechnet. Die zur Berechnung notwendigen Anteile des Ferrits wurden zuvor mittel Rietveld-Verfeinerung ermittelt.

$$1 \frac{\text{emu}}{\text{g}} = \left[\frac{x \cdot M(\text{CoFe}_2\text{O}_4) + (1-x) \cdot M(\text{BaTiO}_3)}{5584,8} \cdot \left(\frac{1}{x} \right) \frac{\mu_B}{f.u.(\text{CoFe}_2\text{O}_4)} \right] \quad (9)$$

x = Anteil CoFe_2O_4 in einer Formeleinheit des Komposits $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_x(\text{BaTiO}_3)_{1-x}$

$M(\text{CoFe}_2\text{O}_4)$ = molare Masse von Kobaltferrit

$M(\text{BaTiO}_3)$ = molare Masse von Bariumtitanat

Die Magnetisierungskurven der drei reoxidierten Proben sind vergleichend in Abbildung 16 dargestellt, und zeigen die magnetischen Eigenschaften der später magnetoelektrisch vermessenen Proben.

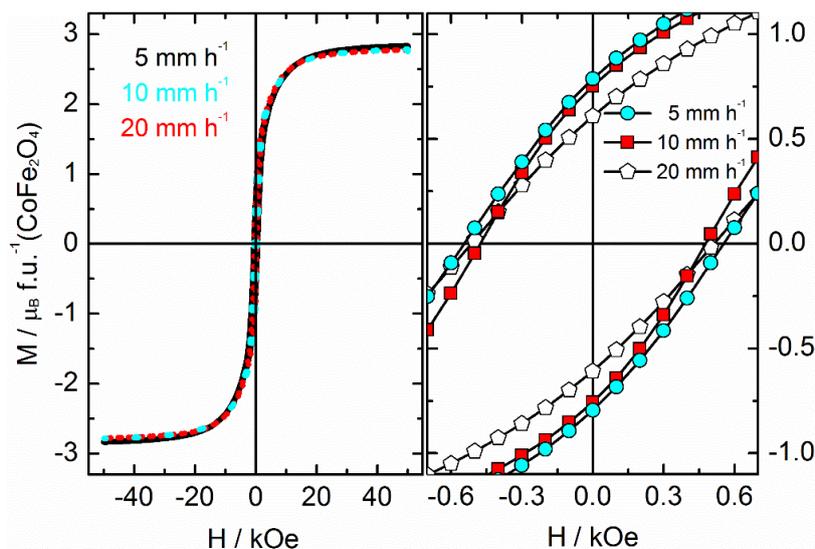


Abbildung 16: Magnetisierungskurven der reoxidierten Komposite (zu Pulver feingemahlen). Links ist der vollständige Messbereich und rechts der Ausschnitt im Bereich kleinerer Felder zur Darstellung von Koerzitivfeld und Remanenz gezeigt. Entnommen aus dem Supplementary von [35].

Die Werte der Sättigungsmagnetisierung vor und nach der Reoxidation sind nicht signifikant verschieden und liegen alle bei ca. $2,7 \mu_B \text{ f.u.}^{-1} (\text{CoFe}_2\text{O}_4)$, was 10 % unter dem zu erwartenden Wert für CoFe_2O_4 ($3,0 \mu_B \text{ f.u.}^{-1}$) liegt. Dieses Phänomen hat seine Ursache vermutlich in einer Kreuzsubstitution von Eisen und Titan zwischen den beiden eingesetzten Komponenten, was zum Einbau von Titan auf dem Eisenplatz und der resultierenden Schwächung des magnetischen Moments führt.

In der Publikation [34] wurde auch erste magnetoelektrische Daten gezeigt, mit deren Hilfe Zusammenhänge zwischen der ME-Kurve und der Magnetisierungskurve einer Probe untersucht werden sollten (Abbildung 17).

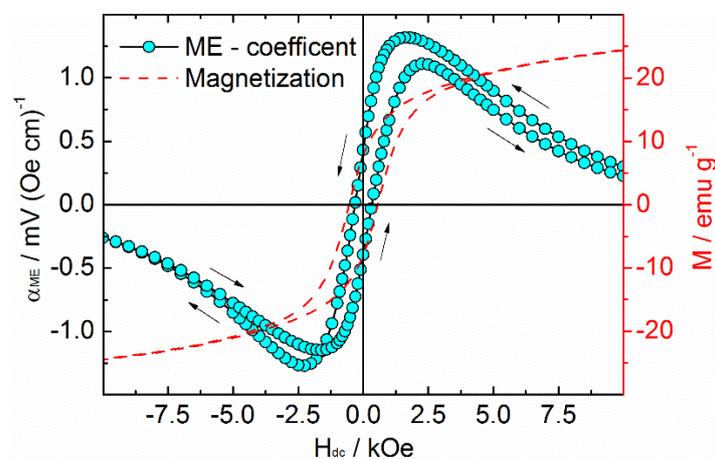


Abbildung 17: ME-Koeffizient (Kreise) im Vergleich zur Magnetisierungskurve (gestrichelte Linie) der $5 \text{ mm } h^{-1}$ -Probe. Die schwarzen Pfeile zeigen die Verschiebungsrichtung des Magnetfeldes. Entnommen aus [34].

Ein direkter Zusammenhang zwischen Magnetisierung der Komposite und des ME-Effekts konnte zwar nicht gefunden werden, die ME-Kurve verlief jedoch ähnlich (Hystereseverhalten), allerdings zeigte sie kein Sättigungsverhalten. Stattdessen wurden die *größten ME-Effekt* $\alpha_{ME(max)}$ bei bestimmten *statischen Magnetfeldstärken* H_{DC} erreicht, nach deren Über- oder Unterschreiten eine Abnahme des magnetoelektrischen Effektes zu erkennen war. Dieses Verhalten ist zwar dem der 0-3-Komposite sehr ähnlich [18], gänzlich neu war jedoch, dass die Position von $\alpha_{ME(max)}$ einer H_{DC} -Feldverschiebung unterliegt und der ME-Effekt während der Messung relativ schnell abnimmt. Interessanterweise war die Abnahme größer, je häufiger die ME-Spannung gemessen wurde. Wahrscheinlich sorgt hier das Schließen der Messbrücke und das Abgreifen der ME-Spannung dazu, dass die elektrische Polarisation bei jeder Messung minimal abnimmt. Der größte gemessene magnetoelektrische Effekt hatte einen Wert von $\alpha_{ME(max)} = 1,3 \text{ mV } (\text{Oe cm})^{-1}$. Eine Zusammenfassung der Messwerte ist in folgender Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Charakteristische Werte der ME-Messungen an dem mit 5 mm h^{-1} gezogenen Komposit, extrahiert aus den in Abbildung 17 dargestellten Daten.

Messwert	Abnehmendes DC-Feld	Zunehmendes DC-Feld
	10 kOe \rightarrow -10 kOe	-10 kOe \rightarrow 10 kOe
$\alpha_{\text{ME}} (\text{max})$	1,3 mV (Oe cm) $^{-1}$	1,1 mV (Oe cm) $^{-1}$
$-\alpha_{\text{ME}} (\text{max})$	- 1,3 mV (Oe cm) $^{-1}$	- 1,1 mV (Oe cm) $^{-1}$
$H_{\text{DC}} [\alpha_{\text{ME}} (\text{max})]$	1,6 kOe	2,2 kOe
$H_{\text{DC}} [-\alpha_{\text{ME}} (\text{max})]$	- 2,2 kOe	- 1,6 kOe
$H_{\text{DC}} [\alpha_{\text{ME}} (\text{max})] - \text{Shift}$		$\pm 600 \text{ Oe}$
H_{C}	- 300 Oe	300 Oe
$\alpha_{\text{ME}} (\text{remanent})$	350 μV (Oe cm) $^{-1}$	- 350 μV (Oe cm) $^{-1}$

4.1.4 Morphologische Untersuchungen

Erste rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen der Kristalloberflächen zeigten eine Vielzahl verschiedener Strukturen auf ein und derselben Scheibe. Repräsentative Aufnahmen sind in Abbildung 18 dargestellt.

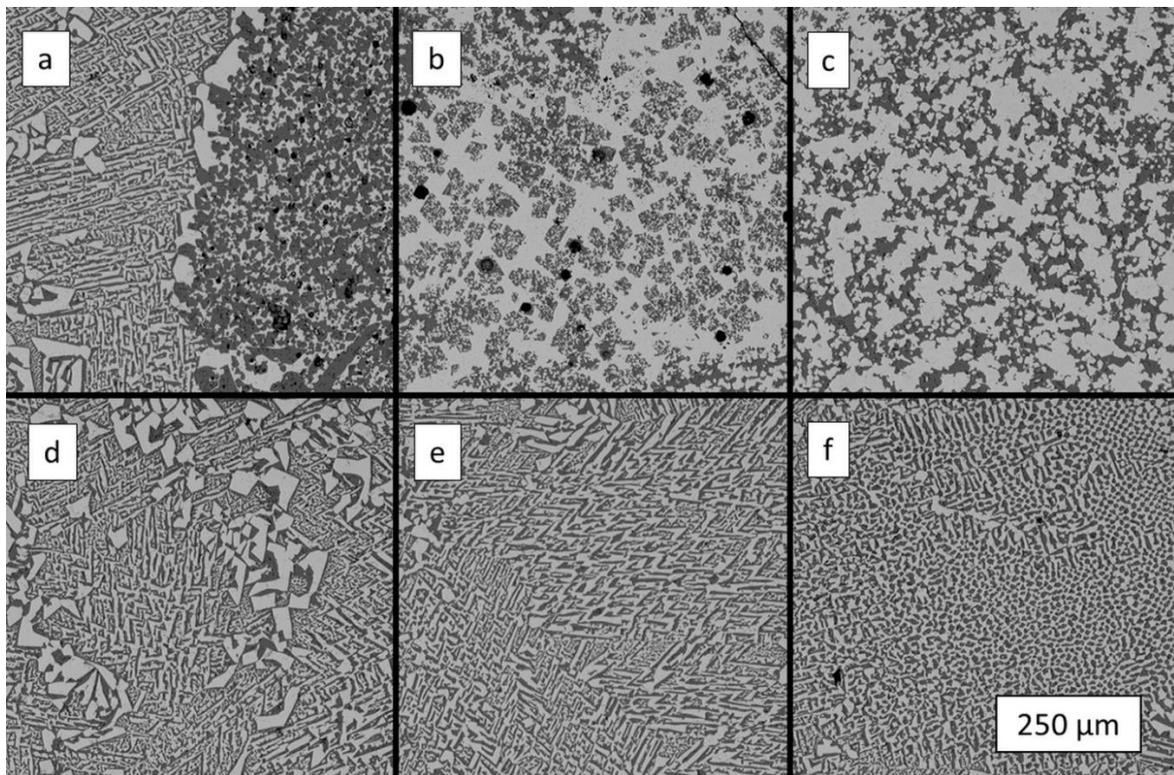


Abbildung 18: REM-Bilder (Rückstreumodus) einer polierten Scheibe (5 mm h^{-1}). Zu sehen sind verschiedene Strukturen des eutektischen Komposits, variierend von groben, ungeordneten Strukturen (a) bis zu sehr feinen, stark geordneten Strukturen (f). Alle Aufnahmen erfolgten mit der gleichen Vergrößerung. Entnommen aus [34].

Die Zuordnung der Phasen erfolgte durch EDX (Fig. 5 [34]). Dabei zeigte sich, dass es sich bei den hellen Bereichen um Bariumtitanat und bei den dunklen Bereichen um Kobaltferrit handelte. Alle Strukturen konnten sowohl parallel als auch senkrecht zur Wachstumsrichtung in den unbehandelten und in den reoxidierten Proben gefunden werden. Eine ausführliche Diskussion zu der vielfältigen Probenmorphologie und weitere Erkenntnisse aus der EDX-Messung sind in der zugehörigen Publikation [34] zu finden bzw. in Anhang I nachzulesen.

4.2 Weiterführende magnetoelektrische Experimente und detaillierte Untersuchungen der Phasengrenzen und deren Epitaxie

Das folgende Kapitel 4.2 gibt eine ausführliche Zusammenfassung der in [35] publizierten Ergebnisse. Schwerpunkt dieser Veröffentlichung war die Untersuchung der Grenzflächen zwischen beiden Komponenten via HR-STEM und eine Analyse der epitaktischen Beziehung von BaTiO_3 und CoFe_2O_4 mit Hilfe der Röntgeneinkristalldiffraktion. Weiterhin wurden die drei Proben aus der vorhergehenden Veröffentlichung [34] umfassend bezüglich der Abhängigkeiten des ME-Effekts von verschiedenen Messparametern (f_{AC} , H_{DC} , T), der Polarisationsrichtung und der Probenhöhe untersucht.

4.2.1 Lokale und globale Untersuchung der Kompositmorphologie

Mit Hilfe der beiden oben genannten Techniken war es möglich, die Grenzflächen und deren Epitaxie in einem kleinen, lokalen Bereich (HR-STEM) und auf einer deutlich größeren Längenskala (XRD) zu analysieren. Die aufgenommenen STEM-Bilder, welche in Abbildung 19 auf der folgenden Seite dargestellt sind, zeigten eine nahezu perfekte, loch- und defektfreie Grenzfläche zwischen den beiden Komponenten nach dem Zonenschmelzen (Abb. 19 links). Die Materialien BaTiO_3 und CoFe_2O_4 konnten via EDX problemlos und eindeutig zugeordnet werden. Äußerst beeindruckend und zugleich unerwartet waren die enormen Veränderungen, welche durch den Reoxidationsprozess entstanden sind (Abb. 19 rechts). In den zuvor durchgeführten REM-Untersuchungen war ein solcher Unterschied nicht einmal ansatzweise zu erkennen. Der Oxidationsschritt führte unter anderem dazu, dass sich an der Phasengrenze eine Schicht CoFe_2O_4 ausbildete, welche jedoch eine andere Orientierung zeigte als der Ferrit im

Zentrum der CoFe_2O_4 -Phase. Zudem bildeten sich zwischen diesen beiden CoFe_2O_4 -Bereichen Einschlüsse von eisensubstituiertem BaTiO_3 , welches ebenfalls anders orientiert war als die BaTiO_3 -Hauptphase, was durch den deutlichen (Orientierungs-)Kontrastunterschied zu erkennen war. Aufgrund der gemessenen Gitterparameter konnte ausgeschlossen werden, dass es sich hierbei um Co/Ti-substituiertes Bariumhexaferrit handelt. Eine umfangreiche Diskussion zu der Veränderung durch den Reoxidationsprozess und der Orientierung der jeweiligen Bestandteile kann in der Publikation [35] im Detail nachgelesen werden.

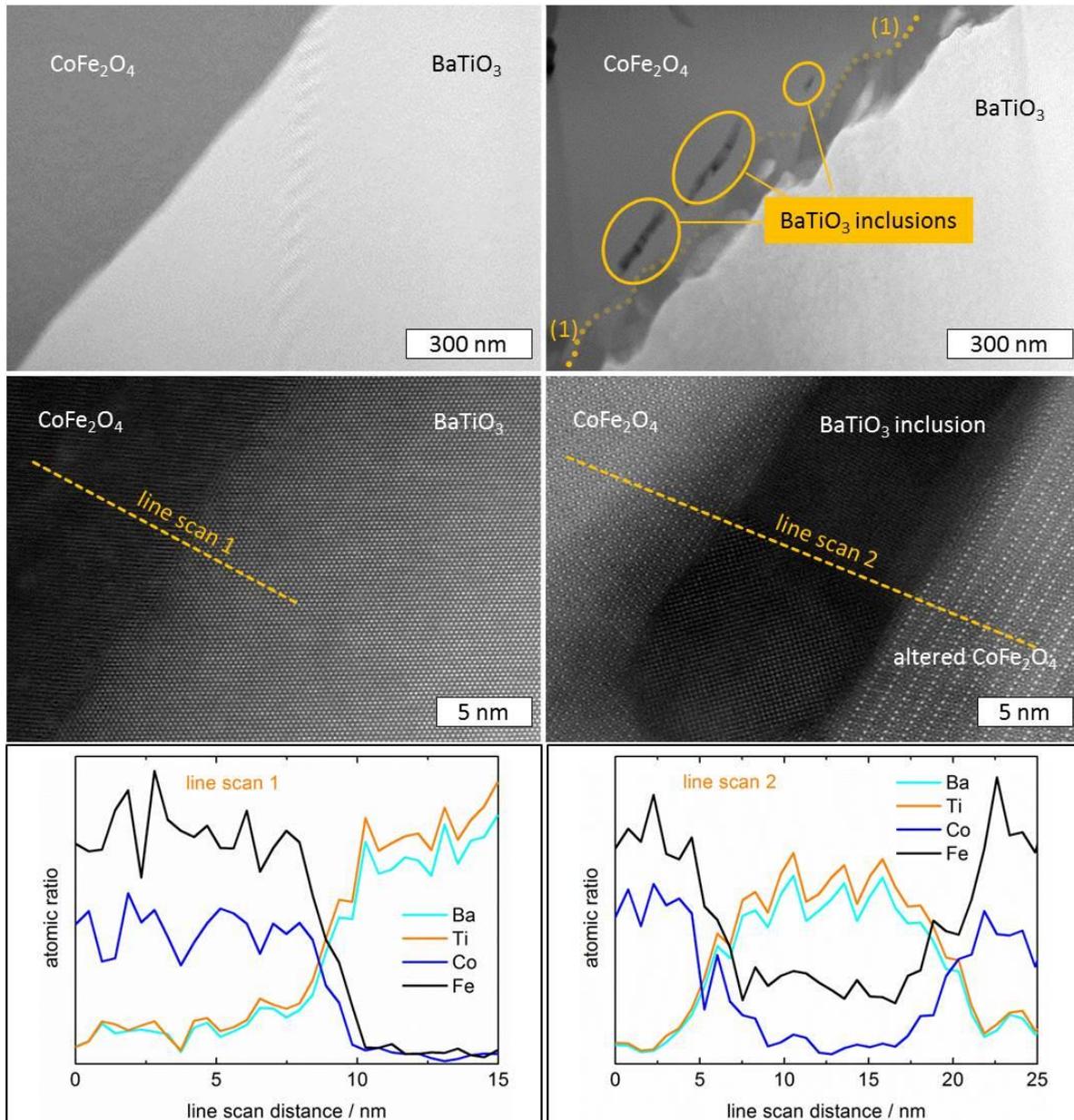


Abbildung 19: HR-STEM-Aufnahmen einer unbehandelten (links) und der reoxidierten (rechts) Scheibe des $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Komposits, das mit 5 mm h^{-1} gezogen wurde. Die oberen Bilder geben jeweils einen Überblick, die mittleren eine Detailansicht der Grenzflächen und die unteren den jeweils zugehörigen EDX-Linescan. Die Abbildung wurde unverändert aus [35] entnommen.

Mit Hilfe dieser Untersuchungen konnte vor allem festgestellt werden, dass die Reoxidation und die damit verbundenen Eigenschaftsänderungen nicht nur auf einem Ausheilen von Sauerstoffdefekten beruht, sondern auch einen deutlichen Einfluss auf die Phasengrenzen hat.

Im Gegensatz zu den via HR-STEM ermittelten lokalen Informationen bezüglich der Struktur der Grenzflächen und der Orientierung verschiedener Kristallite, konnten mittels Einkristall-XRD Informationen über eine globale Epitaxie untersucht werden. Eine Abbildung eines aus der Messung erstellten, reziproken Gitters inklusive einer ausführlichen Auswertung sind der Publikation [35] (Fig. 3) dargestellt und diskutiert. Die wichtigste Erkenntnis, die aus der Anordnung der reziproken Gitterpunkte gewonnen werden konnte, war, dass es zwischen BaTiO_3 und CoFe_2O_4 tatsächlich eine epitaktische Beziehung $\text{BaTiO}_3(001)[100]||\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)[100]$ gibt. Ein solches Verhalten wurde schon von Echigoya et al. [31] im Jahr 2000 festgestellt, allerdings nur lokal begrenzt mittels Elektronenbeugung.

4.2.2 Material-, Messparameter- und Polarisationsrichtungsabhängigkeit des magnetoelktischen Effekts.

Aufbauend auf der in Abschnitt 4.1.3 vorgestellten, ersten ME-Untersuchung erfolgte in der Veröffentlichung [35] eine detaillierte Analyse verschiedener Parameter auf die magnetoelktischen Eigenschaften der Komposite. Die Grafiken zur DC-Feld- und zu Temperaturabhängigkeit sind in Abbildung 20 dargestellt. Neben diesen Abbildungen sind in der zugehörigen Publikationsschrift auch die Abbildungen zur AC-Frequenzabhängigkeit und zum Einfluss der Probendicke illustriert.

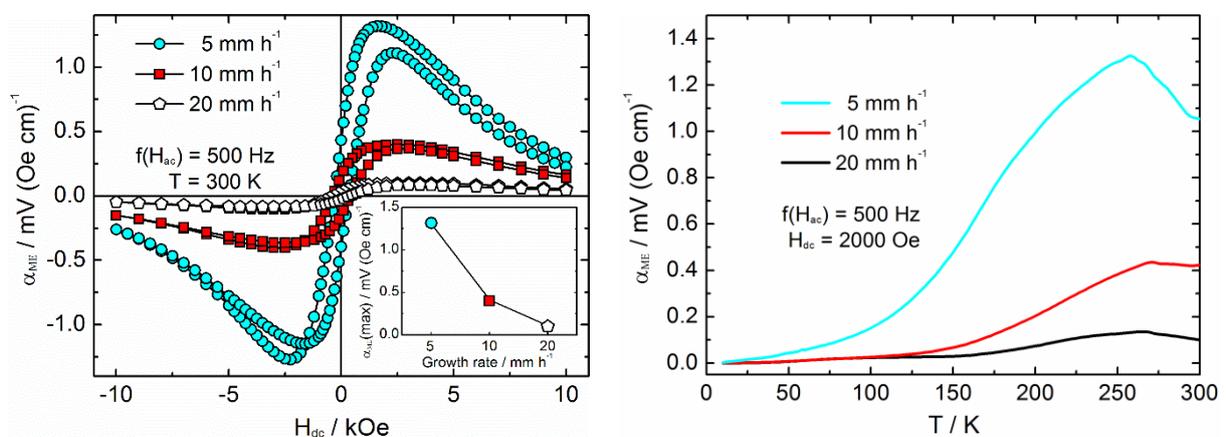


Abbildung 20: Feld- und temperaturabhängige ME-Kurve für die $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Komposite, die mit verschiedenen Zuggeschwindigkeiten hergestellt worden sind (entnommen aus [35]).

Für alle untersuchten Parameter fanden sich prinzipielle gleiche Kurvenverläufe für die mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten hergestellten Komposite. Die Messungen unterscheiden sich lediglich durch ihre Absolutwerte. Die am langsamsten gezogene Probe zeigt dabei jeweils die stärkste magnetoelektrische Kopplung, was damit erklärt werden kann, dass eine langsame Kristallisationsgeschwindigkeit die Ausbildung qualitativ hochwertiger und defektfreier Phasengrenzen und somit die mechanische Kopplung begünstigt. Die erhaltenen Messergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Zusammenfassung der Ergebnisse der ME-Untersuchungen

Parameter	Bereich/Wert der maximalen ME-Kopplung	Verlauf des ME-Effektes
DC-Feld	$H_{DC} = \pm (1,6 - 2,4 \text{ kOe})$	Hystereseverlauf mit lokalen Minima und Maxima, keine Sättigung, sondern Abfall bei weiterer Erhöhung (beschrieben in 4.1.3)
AC-Frequenz	$f_{AC} > 400 \text{ Hz}$	Effekt zunächst gering, dann stark ansteigend bis 400 Hz, danach konstant
Temperatur*	$T = 260-270 \text{ K}$	Bis 100 K kaum messbar, dann steigend bis ca. 265 K, danach langsam abfallend
Zuggeschwindigkeit*	$v_{\text{growth}} = 5 \text{ mm h}^{-1}$	Je geringer, desto stärker ist der ME-Effekt. (Bei zu langsamer Geschwindigkeit bildet sich jedoch die hexagonale BTO Modifikation)
Probendicke*	$d = 0,5 \text{ mm}$	Je dünner, desto stärker ist der ME-Effekt. Die untere Grenze wird durch die Leitfähigkeit der Probe bestimmt.

* kurze Erklärungen folgen im Text, eine ausführliche Erläuterung in der zugehörigen Publikation [35]

Die größte ME Effekt, der gemessen werden konnte, betrug $\alpha_{ME} = 1,35 \text{ mV (Oe cm)}^{-1}$ (Bedingungen: 5 mm h^{-1} ; 260 K; 507 Hz; 2 kOe). Die Größenordnung des größten gemessenen ME-Effekts ist vergleichbar mit den Messwerten, welche von Van den Boomgaard et al. [32,33] (andere Probengeometrie und Messbedingungen) veröffentlicht wurden ($1-4 \text{ mV (Oe cm)}^{-1}$). Die gemessenen ME-Effekte sind jedoch um ein drei- bis vierfaches größer als die von Bulk-

BaTiO₃/CoFe₂O₄-Kompositen mit 0-3 Konnektivität [18] ($0,35 \text{ mV} (\text{Oe cm})^{-1}$), welche unter analogen Bedingungen gemessen wurden.

Das ME-Maximum im Temperaturbereich knapp unter 0 °C lässt sich damit begründen, dass BaTiO₃ bei dieser Temperatur den orthorhombisch/tetraedrischen-Phasenübergang besitzt. Ein ähnliches, jedoch deutlich ausgeprägteres Verhalten konnte für Ni/BaTiO₃-Komposite von T. Buttlar [42] gemessen werden.

Bezüglich der Zuggeschwindigkeit zeigten verschiedene Versuche, dass geringere Wachstumsraten als 5 mm h⁻¹ trotz 3% Sr-Dotierung zur Ausbildung des hexagonalen BaTiO₃ führen. Es konnte gezeigt werden, dass dies durch eine Erhöhung des Sr-Gehaltes auf 5 mol% verhindert werden kann. Allerdings verlief der Schmelzprozess bei 2,5 mm h⁻¹ so instabil, dass die Kristallisation nur möglich war, wenn das Komposit in einem ersten Schritt mit einer hohen Geschwindigkeit von 40 mm h⁻¹ vorgeschmolzen wurde. Trotz der noch geringeren Kristallisationsrate zeigte die entsprechende Probe nur einen ME-Koeffizienten von $0,15 \text{ mV} (\text{Oe cm})^{-1}$. Ein möglicherweise positiver Einfluss der geringeren Geschwindigkeit wird offenkundig vom negativen Einfluss der größeren Sr-Dotierung überkompensiert. Diese führt nämlich zu einer noch geringeren tetragonalen Aufspaltung des BaTiO₃, wodurch eine Verminderung der ferroelektrischen Eigenschaften bewirkt wird. Der Einbau des zusätzlichen Sr konnte deutlich mittels Rietveld-Verfeinerung anhand geringerer Zellparameter durch das kleinere Sr²⁺ nachgewiesen werden. An dieser Probe wurden auch die Versuche mit geringerer Probendicke durchgeführt. Diese zeigten, dass der ME-Koeffizient für dünne Scheiben steigt, was jedoch nicht unbegrenzt möglich ist, da sehr dünne Proben einen zu geringen elektrischen Widerstand besitzen und somit nicht polarisiert werden können.

Durch eine Drehung der Polarisationsrichtung um 90° zur Magnetfeldrichtung (Abbildung 14 in Abschnitt 2.2.4) wurden der ME-Effekt um 30-50 % geringer, zugleich änderte sich sein Vorzeichen (Fig 11 in [35]). Dieser Änderung des ME-Effektes von paralleler zu senkrechter Ausrichtung hat seine Ursache in den Unterschieden zwischen paralleler und senkrechter Magnetostriktion, was von Agarwal et al. [9] für ein ähnliches System ((BaTiO₃)_{0.6}(CoFe₂O₄)_{0.4}) gezeigt werden konnte. In einem weiteren Versuch wurde die Scheibe nach der ersten ME-Messung auf dem Probenträger belassen, in umgekehrte Richtung polarisiert, und erneut vermessen. Die resultierenden Ergebnisse sind in Abbildung 21 dargestellt.

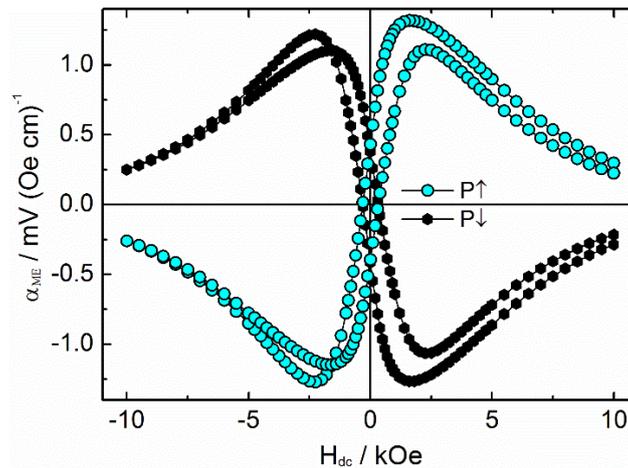


Abbildung 21: ME-Kurven eines eutektischen $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Komposits (5 mm h^{-1}) mit vorheriger elektrischer Polarisation in und entgegen der statischen Magnetfeldrichtung (dem Supplementary aus [35] entnommen).

Die beiden Kurven zeigen, bis auf geringfügige Abweichungen, einen genau spiegelverkehrten Verlauf. Zum einen zeigt dies, dass das Vorzeichen des ME-Effekts direkt durch die Polarisationsrichtung bestimmt wird, zum anderen ist dies auch ein Beweis dafür, dass tatsächlich die tetragonale und nicht die nicht polarisierbare, kubische Modifikation des BaTiO_3 vorliegt.

4.3 Auswirkung einer Ni-Substitution (x) in $\text{Co}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ auf Herstellungsprozess, Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften der eutektischen Komposite

Das Kapitel 4.3 gibt eine Zusammenfassung der in [36] publizierten Ergebnisse. Nachdem das eutektische System aus BaTiO_3 und CoFe_2O_4 umfassend charakterisiert worden war [34,35], wurde im folgenden der Einfluss verschiedener Ni-Substitutionsgrade ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1$) im Ferrimagnetikum auf die Eigenschaften des eutektischen Multiferroikums untersucht.

4.3.1 Herstellungsprozess, Zusammensetzung und Morphologie

Die Bedingungen, unter denen der Zonenschmelzvorgang durchgeführt wurde, orientierten sich am zuvor ermittelten Optimum (5 mm h^{-1} ; 100 % N_2 , 3 mol% Sr). Als Mischverhältnis der Komponenten wurde das Eutektikum von BaTiO_3 und reinem CoFe_2O_4 verwendet, da keine

Veröffentlichungen bezüglich des $\text{BaTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ -Eutektikums existieren und das Rekristallisationsverfahren für dieses System bisher nicht angewendet wurde.

Der Schmelzprozess lief jeweils ohne Schwierigkeiten. Es gab weder Abrisse noch sonstige Probleme. Einzig eine stetige Erhöhung um jeweils 0,6 % Lampenleistung pro Erhöhung um $x = 0,25$ war notwendig, was zeigte, dass die Substitution zu einer höheren eutektischen Schmelztemperatur führte.

Alle Multiferroika, bis auf das Komposit mit $x = 1$, konnten phasenrein synthetisiert werden. Nur für das System $\text{BaTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ bildeten sich geringe Mengen von Bariumhexaferrit, was auch durch Variation der Zuggeschwindigkeiten oder Änderungen des Mischverhältnisses der Komponenten in insgesamt sechs Versuchen nicht zu verhindern war. Die zugehörigen Diffraktogramme sind in Fig.3 der Publikation [36] abgebildet und werden dort diskutiert.

Die Morphologie der Komposite unterscheidet sich nicht von den bereits vorher veröffentlichten Darstellungen, sodass diese weder in der Publikation noch hier gezeigt werden. Es fanden sich genau die geometrischen Strukturen wie in [34] bzw. auf Seite 40 dieser Arbeit dargestellt, unabhängig vom Substitutionsgrad.

4.3.2 Thermische Analysen und die daraus folgende, notwendige Änderung des Reoxidationsprozesses

Die Reoxidation bei 800 °C in Luft führte überraschenderweise bei den Ni-haltigen Proben nicht zu einer Erhöhung des elektrischen Widerstandes. Um herauszufinden ab welcher Temperatur eine Reaktion stattfindet, wurden die Proben in einer Thermowaage im Sauerstoffstrom bis 950 °C untersucht (abgebildet in Fig. 6 [36] in Referenz). Neben den magnetischen Übergängen wurde eine Gewichtszunahme von ca. 0,3 wt% im Temperaturbereich 600-950 °C detektiert. Während einer Haltezeit von 30 Minuten bei 950 °C stieg das Gewicht noch minimal an, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die Reoxidation danach abgeschlossen ist. Die Verläufe und Gewichtszunahmen waren für alle Proben nahezu identisch und konnten dem Ausheilen von Sauerstoffdefekten zugeschrieben werden, woraus die beiden Summenformeln $\text{Co}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_{3,93}$ und $\text{Ba}_{0,97}\text{Sr}_{0,03}\text{Fe}_2\text{O}_{2,98}$ vor der Reoxidation unter der Annahme berechnet werden konnten, dass die Gewichtszunahme alleine auf Ausheilung der Sauerstoffdefekte zurückzuführen ist und sich auf beide Komponenten verteilt. Nach Erhitzen auf 950 °C in Sauerstoff waren die Proben nicht mehr elektrisch leitfähig und konnten somit elektrisch polarisiert werden. Außerdem konnte mittels XRD bestätigt werden, dass kein Bariumhexaferrit durch die

harscheren Reoxidationsparameter gebildet wurde. Die einzige Ausnahme stellte hier das Komposit mit $x = 1$ dar, denn dieses war auch nach der Reoxidation noch elektrisch leitfähig, was auf das bereits vor der Reoxidation entstandene $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ zurückgeführt werden kann.

4.3.3 Einfluss des Ni-Substitutionsgrades auf Struktur und magnetische Eigenschaften des Ferrits

Da nicht einfach davon ausgegangen werden konnte, dass der eingesetzte Substitutionsgrad in den Ausgangspulvern auch in den Proben nach dem Zonenschmelzen vorliegt, wurden die Komposite mittels Rietveld-Verfeinerung vor und nach dem Reoxidationsprozess analysiert. Die Elementarzelle des Bariumtitanat zeigte innerhalb der Mischreihe für beide Varianten keine signifikanten Unterschiede (Fig. 5 in [36]), auch die Abnahme der Zellparameter von BaTiO_3 nach der Reoxidation war nahezu konstant.

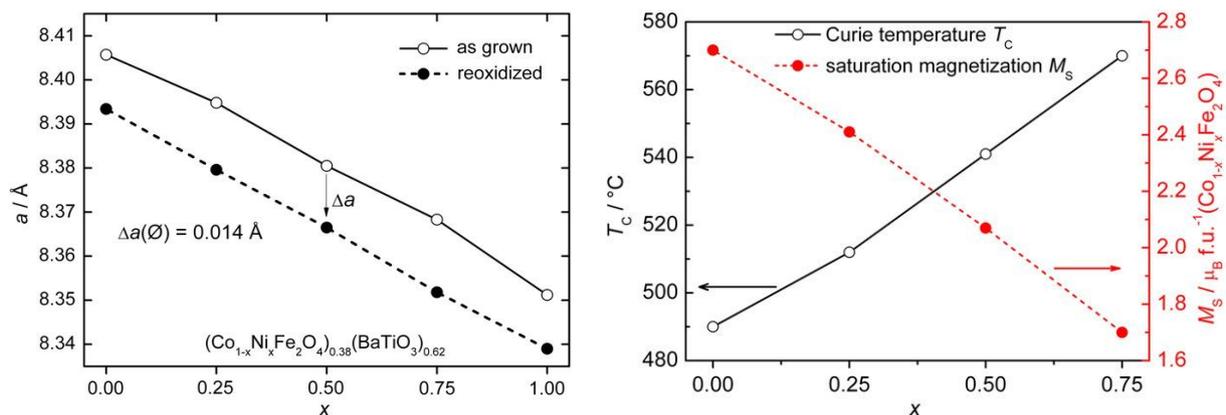


Abbildung 22: Zellparameter a des Ferrits in Abhängigkeit des nominellen Substitutionsgrades x (links). Rechts sind die Sättigungsmagnetisierung und die Curie-Temperatur als Funktion des nominellen Ni-Gehaltes illustriert. Die Grafiken wurden aus [36] entnommen und unverändert zusammengefügt.

Für die Ferritkomponente ist in Abbildung 22 deutlich zu sehen, dass die Abnahme des Zellparameters (a) mit steigendem Substitutionsgrad sowohl für die unbehandelten als auch für die reoxidierten Scheiben der Vegard'schen Regel folgt. Durch die Reoxidation kommt es zu einer Abnahme von a um etwa $0,014 \text{ \AA}$. Die Gründe für die Änderung der Elementarzelle werden in Referenz [34] diskutiert. Neben der Rietveld-Methode wurde der Substitutionsgrad auch mit Hilfe magnetischer Messungen im PPMS und in der Thermowaage untersucht, was ebenfalls in Abbildung 22 dargestellt ist.

Ein lineares Verhalten wurde auch bei der Sättigungsmagnetisierung und bei der magnetischen Übergangstemperatur beobachtet. Die Probe mit $x = 1$ ist nicht dargestellt, da das vorhandene

Bariumhexaferrit die magnetischen Eigenschaften stark beeinflusst. Wie zu erwarten, fällt die Sättigungsmagnetisierung mit zunehmendem Nickelgehalt ab, da Ni^{2+} ein geringeres magnetisches Moment hat als Co^{2+} , und Ni^{2+} in der inversen Spinellstruktur für das resultierende magnetische Moment des Ferrits verantwortlich ist. Die magnetische Übergangstemperatur steigt linear mit x . Dieses Verhalten wurde bereits für die reine Ferritmischreihe $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, hergestellt via Mischoxidsynthese, beobachtet. Aufgrund der linearen Zusammenhänge zwischen x und Zellparameter bzw. x und T_C der hergestellten Komposite ist es wahrscheinlich, dass die Zusammensetzung des Ferrits im Komposit nach dem Zonenschmelzen nahezu der nominellen entspricht. Durch den Ni-Substitutionsgrad des eingesetzten Ferrits ist es also möglich, die Stöchiometrie des Ferrits im Komposit nach dem Zonenschmelzvorgang genau einzustellen und somit auch die Eigenschaften des multiferroischen Komposites gezielt zu steuern.

4.3.4 Einfluss der Substitution auf den magnetoelektrischen Effekt

Für die komplette Substitutionsreihe (außer $x = 1$) wurde eine Analyse der magnetoelektrischen Eigenschaften durchgeführt. Das Vorgehen war analog zum System $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$. Die feldabhängigen ME-Kurven (a) sowie eine zusammenfassende Grafik der wichtigsten Werte (b) sind in Abbildung 23 dargestellt.

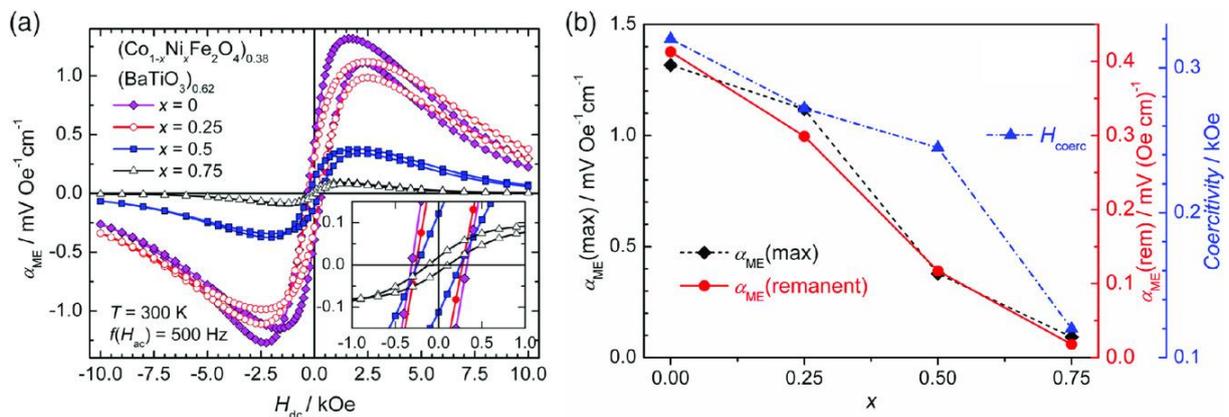


Abbildung 23: DC-Feldabhängigkeit des magnetoelektrischen Koeffizienten (a) und die daraus extrahierten, charakteristischen Werte für $(\text{Co}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4)_{0,38}(\text{Ba}_{0,97}\text{Sr}_{0,03}\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,62}$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$). Unverändert entnommen aus [36].

Zunächst ist in beiden Grafiken zu erkennen, dass der ME-Koeffizient mit zunehmendem Substitutionsgrad beinahe linear abnimmt. Die Kurvenverläufe entsprechen denen des Systems $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, jedoch unterscheiden sich die Ni-substituierten Komposite aber in einem kleinen aber wichtigem Detail. Im Gegensatz zum $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -System zeigten alle Ni-substituierten Proben den größten ME-Koeffizienten bei $H_{\text{DC}} = \pm(2300-2500 \text{ Oe})$, unabhängig

von der H_{DC} -Feldverschiebungsrichtung. Demzufolge scheint bereits ein eher geringer Ni-Substitutionsgrad von $x = 0,25$ auszureichen, um den H_{DC} -Verschiebungseffekt von α_{ME} (max) zu unterdrücken. Die temperatur- und feldabhängigen Verläufe ähneln sehr den in Publikation [35] veröffentlichten Kurven und unterschieden sich nur in den Absolutwerten (Fig. 11 und 12 inklusive ausführlicher Diskussion in [36]).

Für das $BaTiO_3/CoFe_2O_4$ -Komposit ($x = 0$) erfolgte ein Vergleich der Feldabhängigkeit von α_{ME} und der Magnetostriktion. Dazu wurden Daten aus einer Publikation von Hrib et. al. [54] extrahiert, in der die Autoren das gleiche System (andere Synthesevariante) mit einer ähnlichen Zusammensetzung (60:40 statt 62:38) untersuchten. Da die in dieser Arbeit gewählte dynamische Messung der magnetoelektrischen Wechselspannung auf der Überlagerung des statischen Magnetfeldes mit einem schwachen, alternierenden Wechselfeld basiert, sollte der magnetoelektrische Effekt bei dem Feld am größten sein, bei dem die Änderung der Magnetostriktion mit Änderung des Magnetfeldes ($d\lambda/dH$) am stärksten ist. Die aus [54] entnommenen Daten wurden also nach H_{DC} differenziert und die resultierende Kurve mit dem Verlauf der ME-Messung verglichen. Das Resultat ist in Abbildung 24 dargestellt.

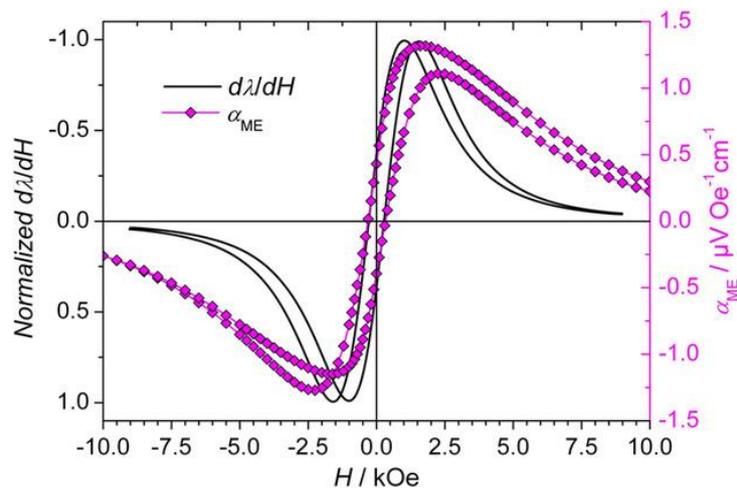


Abbildung 24: Vergleich der ME-Koeffizienten von $(CoFe_2O_4)_{0,38}(BaTiO_3)_{0,62}$ mit der Ableitung der Magnetostriktion der aus [54] entnommenen Daten für $(CoFe_2O_4)_{0,4}(BaTiO_3)_{0,6}$ (aus [36] entnommen).

Die überlagerten Kurven zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf, vor allem das Koerzitivfeld und die feldrichtungsabhängigen Maxima und Minima sind hierbei auffällig. Die Unterschiede der Positionen von Maxima und Minima und der stärker abfallende Verlauf der Magnetostriktion bei stärkeren Magnetfeldern kann auf die unterschiedlichen Synthesevarianten zurückgeführt werden. Die Abhängigkeit des ME-Effektes und dessen Verlauf in einem äußeren, statischen Magnetfeld kann also mit dem Verlauf der Magnetostriktion des eingesetzten Ferrimagneten begründet werden.

5. Zusammenfassung / Summary

Deutsche Fassung

Mit Hilfe des optischen Zonenschmelzverfahrens konnten erstmals phasenreine, eutektische Komposite aus $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x \leq 0,75$) und tetragonalem $\text{Ba}_{0,97}\text{Sr}_{0,03}\text{TiO}_3$ hergestellt werden. Hierzu musste der Schmelzprozess in reinem Stickstoff (5.0) durchgeführt, um die Bildung von Co- und Ti-substituiertem $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ zu verhindern. Eine Sr-Substitution von drei Molprozent im Bariumtitanat war notwendig, um die ferroelektrische, tetragonale Phase statt der hexagonalen Modifikation zu erhalten. Die reduktiven Bedingungen während des Zonenschmelzens führten dazu, dass die Eutektika elektrisch leitfähig waren, was jedoch durch einen anschließenden Reoxidationsprozess geändert werden konnte. Die Oxidationsbedingungen (800 °C, Luft, für CoFe_2O_4) mussten für die Ni-haltigen Multiferroika angepasst werden (950 °C, Sauerstoff), was jedoch erstaunlicherweise nicht zur Bildung von $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ führte. Mittels Rietveld-Verfeinerung und thermischer Analyse war es möglich, die Sauerstoffdefekte zu quantifizieren und so eine Aussage über die Sauerstoffdefizite tatsächliche Zusammensetzung nach dem Schmelzprozess treffen zu können. Die erhaltende Summenformel entspricht etwa $[\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_{3,93}]_{0,38}[\text{Ba}_{0,97}\text{Sr}_{0,03}\text{TiO}_{2,98}]_{0,62}$.

Eine umfangreiche Charakterisierung der Komposit-Morphologie mittels REM, HR-STEM, EDX und Röntgeneinkristallstrukturanalyse zeigte, welchen enormen Einfluss das Syntheseverfahren auf die Struktur des Produktes hat. Auf jeder Probe waren bis zu sechs verschiedene, durch Selbstorganisation entstandene, Arten geometrischer Strukturen zu finden, welche alle der eher selten untersuchten 3-3-Konnektivität zugeordnet werden konnten. Durch detailliertere Untersuchungen mit HR-STEM konnten gravierende Unterschiede im Bereich der Phasengrenzen gefunden werden: Durch den Reoxidationsprozess entstanden an den zuvor defekt- und lochfreien Grenzflächen Einschlüsse von leicht eisenhaltigem Bariumtitanat, welche von zwei unterschiedlich orientierten Kobaltferritbereichen umgeben waren. Eine epitaktische Beziehung $\text{BaTiO}_3(001)[100]||\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)[100]$ zwischen den beiden Komponenten konnte mittels Einkristalldiffraktion nachgewiesen werden. Komposite, die Ni-substituiertes Ferrit enthielten, zeigten bei der morphologischen Untersuchung die gleichen Strukturen und Eigenschaften wie $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$.

Die Komposite wiesen die zu erwartenden Magnetisierungskurven auf, was zunächst zeigte, dass das Ferrimagnetikum kaum paramagnetische Verunreinigungen durch beispielsweise eine

Ti-Substitution enthielt. Innerhalb der Substitutionsreihe fielen die Sättigungsmagnetisierungen mit zunehmendem Ni-gehalt linear ab, die Curie-Temperaturen stiegen hingegen linear an. Diese Ergebnisse zeigten, dass sich der Mischferrit in der nominellen Zusammensetzung bildete. Das konnte auch mit Hilfe von Rietveld-Verfeinerungen bestätigt werden, da die Änderung der Zellparameter mit zunehmendem Substitutionsgrad der Vergard'schen Regel folgte. Ein deutlich magnetisch härteres Verhalten nach der Reoxidation unterstrich zudem den großen Einfluss der nachträglichen, oxidativen Behandlung.

Der magnetoelektrische Koeffizient aller Proben wurde in DC-feldabhängigen, AC-frequenzabhängigen und temperaturabhängigen Messungen untersucht, um den Einfluss von Zuggeschwindigkeit, Nickelgehalt des Ferrits, Strontiumgehalt des Bariumtitanats und Probenhöhe zu bestimmen. Die Maxima des ME-Koeffizienten wurden in einem statischen Magnetfeld von $H_{DC} = \pm (1,6-2,5 \text{ kOe})$, bei einer Wechselfeldfrequenz zwischen $400 \text{ und } 1000 \text{ Hz}$ in einem Temperaturbereich von $T = 260-270 \text{ K}$ detektiert. Dabei war α_{ME} für die Komposite am stärksten, die mit der geringstmöglichen Geschwindigkeit (5 mm h^{-1}) bei dem minimal notwendigen Sr-Anteil von 3 mol% hergestellt wurden und Kobaltferrit als Ferrimagnetikum enthielten. Für die dünnsten Scheiben ($0,5 \text{ mm}$) wurden die größten magnetoelektrischen Koeffizienten gemessen. Der Größte gemessene magnetoelektrische Koeffizient hatte einen Wert von $\alpha_{ME} = 1,35 \text{ mV (Oe cm)}^{-1}$ (Vergleich Literatur [32,33]: $1-4 \text{ mV (Oe cm)}^{-1}$). In den temperaturabhängigen Untersuchungen wurde für alle Proben der größte ME-Koeffizient im Bereich des orthorhombischen/tetragonalen-Phasenübergangs des Bariumtitanats gefunden. Ein Vergleich der ME-Kurve von $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{0,38}(\text{BaTiO}_3)_{0,62}$ mit der Ableitung der Magnetostriktion nach der magnetischen Feldstärke ($d\lambda/dH$) aus Literaturdaten [54] zeigte eine starke Ähnlichkeit, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die Magnetostriktion des Spinells ausschlaggebend für den feldabhängigen Verlauf des ME-Koeffizienten ist. Des Weiteren lässt sich das Vorzeichen von α_{ME} durch die Richtung der elektrischen Polarisation schalten, was die Notwendigkeit und den Einfluss der ferroelektrischen Polarisation auf den ME-Effekt zeigt.

Nachdem es im Verlauf dieser Arbeit also möglich war, dass optische Zonenschmelzen als Synthesemethode für multiferroische Komposite zu etablieren, ist der nächste Schritt, andere Ferroelektrika wie $(\text{Sr,Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$ oder andere Ferromagnetika wie $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ zur Kristallzucht eutektischer Multiferroika zu verwenden.

English version

The floating zone melting method has been applied successfully to synthesize phase-pure eutectic composites of $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x \leq 0,75$) and tetragonal $\text{Ba}_{0,97}\text{Sr}_{0,03}\text{TiO}_3$ for the first time. An atmosphere of pure nitrogen was used during the process to avoid the formation of Co/Ti-substituted $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. A slight Sr doping of 3 mol% was necessary to prevent the formation of hexagonal BaTiO_3 and to obtain the ferroelectric, tetragonal modification. These non-oxidizing conditions led to electrically conductive samples due to oxygen defects, which were healed during a subsequent reoxidation procedure. At first, rather soft reoxidation conditions (800 °C, air) were sufficient, but with the addition of Ni into the composite system they needed to be adjusted (950 °C, oxygen), which surprisingly did not promote the formation of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Furthermore, it was possible to determine the amount of oxygen defects by combining the data obtained via Rietveld-refinement method and thermal analysis, which approximately revealed this composite composition $[\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_{3,93}]_{0,38}[\text{Ba}_{0,97}\text{Sr}_{0,03}\text{TiO}_{2,98}]_{0,62}$ after the melting process but before reoxidation.

A detailed characterisation via SEM, HR-STEM, EDX and single crystal XRD revealed a strong influence of this synthesis method on the morphologic properties of the multiferroics. For each sample a variety of self-organized structures was found, which all can be assigned to the 3-3 connectivity. Although all of these samples looked similar on the SEM micrographs before and after reoxidation, big changes due to reoxidation were revealed during the HR-STEM investigations. The interfaces between both components, which were almost flawless in the as-grown samples, did drastically change during the reoxidation procedure resulting in the formation of iron-substituted BaTiO_3 inclusion surrounded by the initial and by a new CoFe_2O_4 phase with a completely different orientation. The epitaxial relationship $\text{BaTiO}_3(001)[100]//\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)[100]$ was confirmed by single crystal XRD. The Ni-substituted composites were investigated the same way showing similar morphological properties.

The magnetization curves of all samples showed the expected magnetic behaviour of the applied ferrites revealing almost zero paramagnetic impurities in the ferrimagnetic material caused for example by a Ti-substitution of CoFe_2O_4 . In the Ni-substitution series $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ the saturation magnetization decreased linearly while the curie temperature increased linearly with rising Ni content proving a successful substitution in accordance with the nominal composition. This was verified further by Rietveld investigations showing a behaviour of the unit-cell parameters in accordance with Vegard's law. Additionally, the samples were clearly

magnetically harder after reoxidation illustrating the large impact of the oxygen-defect healing on the physical properties of the eutectics once more.

Magnetoelectric measurements were carried out DC-field dependent, AC-frequency dependent and temperature dependent for the investigation of the difference influencing factors which are growth rate, sample thickness, Sr-content of barium titanate and the Ni-substitution (x) degree of $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. The strongest magnetoelectric coupling was detected for a static field $H_{DC} = \pm(1.6-2.5 \text{ kOe})$, with $f_{AC} = 400-1000 \text{ Hz}$ in a temperature range of $T = 260-270 \text{ K}$. Under these conditions, the samples grown with 5 mm h^{-1} containing the necessary minimum amount of Sr (3 mol%) in BaTiO_3 and zero nickel within the ferrimagnetic material a magnetoelectric coefficient of $\alpha_{ME} = 1,35 \text{ mV (Oe cm)}^{-1}$ was measured (comparison Ref [32,33]: $1-4 \text{ mV (Oe cm)}^{-1}$). Local maxima for α_{ME} were found at 260-270 K, reflecting the orthorhombic-tetragonal phase transition of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$. Furthermore, the position of $\alpha_{ME(max)}$ within the magnetic field was dependent on the sweep direction, but this property exclusively occurred in the composites containing pure CoFe_2O_4 . A comparison of the ME signal of $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{0,38}/(\text{Ba}_{0,97}\text{Sr}_{0,03}\text{TiO}_3)_{0,62}$ with the derivative of λ measured for a ceramic $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{0,4}/(\text{BaTiO}_3)_{0,6}$ composite [54] revealed a remarkable similarity between both curves and, additionally, it was found that the sign of α_{ME} can be switched by the direction of the electric polarisation. Those findings support the widely accepted interpretation of α_{ME} being the product property of the piezoelectric and piezomagnetic effect.

In this work, the floating zone melting method was successfully used for the preparation of multiferroic composites of the substitution series $[\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4]_{0,38}[\text{Ba}_{0,97}\text{Sr}_{0,03}\text{TiO}_3]_{0,62}$. In future studies, this promising synthesis technique should be extended toward other ferroelectric and ferromagnetic materials such as $(\text{Sr,Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$ and $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Literaturverzeichnis

- [1] J.P. Eckert, J.R. Weiner, H.F. Welsh, H.F. Mitchell, The UNIVAC system, in: Pap. Discuss. Present. Dec 10-12 1951 Jt. AIEE-IRE Comput. Conf. Rev. Electron. Digit. Comput. - AIEE-IRE 51, ACM Press, Philadelphia, Pennsylvania, 1951: pp. 6–16. <https://doi.org/10.1145/1434770.1434772>.
- [2] W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott, Multiferroic and magnetoelectric materials, *Nature*. 442 (2006) 759–765. <https://doi.org/10.1038/nature05023>.
- [3] F. Aguesse, A.-K. Axelsson, M. Valant, N.McN. Alford, Enhanced magnetic performance of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ multilayer nanostructures with a SrTiO_3 ultra-thin barrier layer, *Scr. Mater.* 67 (2012) 249–252. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.04.030>.
- [4] D. Khomskii, Classifying multiferroics: Mechanisms and effects, *Physics*. 2 (2009). <https://doi.org/10.1103/Physics.2.20>.
- [5] M.R. Koblischka, Multiferroika. Materialien mit ferroelektrischer und -magnetischer Ordnung, *Phys. Unserer Zeit*. 40 (2009) 132–137. <https://doi.org/10.1002/piuz.200801188>.
- [6] D.N. Astrov, Magnetoelectric effect in chromium oxide, *Sov Phys JETP*. 13 (1961) 729–733.
- [7] J.K. Kim, S.S. Kim, W.-J. Kim, Sol–gel synthesis and properties of multiferroic BiFeO_3 , *Mater. Lett.* 59 (2005) 4006–4009. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.07.050>.
- [8] P.R. Mickel, H. Jeon, P. Kumar, A. Biswas, A.F. Hebard, Proximate transition temperatures amplify linear magnetoelectric coupling in strain-disordered multiferroic BiMnO_3 , *Phys. Rev. B*. 93 (2016) 134205.
- [9] S. Agarwal, O.F. Caltun, K. Sreenivas, Magneto electric effects in $\text{BaTiO}_3\text{--CoFe}_2\text{O}_4$ bulk composites, *Solid State Commun.* 152 (2012) 1951–1955. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2012.08.002>.
- [10] C.A. Vaz, J. Hoffman, C.H. Ahn, R. Ramesh, Magnetoelectric coupling effects in multiferroic complex oxide composite structures, *Adv. Mater.* 22 (2010) 2900–2918.
- [11] C.-W. Nan, M.I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, G. Srinivasan, Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 031101. <https://doi.org/10.1063/1.2836410>.
- [12] P.R. Mandal, T.K. Nath, Enhanced magnetocapacitance and dielectric property of $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{--PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ magnetodielectric composites, *J. Alloys Compd.* 599 (2014) 71–77. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.02.036>.
- [13] M. Bichurin, V. Petrov, A. Zakharov, D. Kovalenko, S.C. Yang, D. Maurya, V. Bedekar, S. Priya, Magnetoelectric Interactions in Lead-Based and Lead-Free Composites, *Materials*. 4 (2011) 651–702. <https://doi.org/10.3390/ma4040651>.
- [14] M. Acosta, N. Novak, V. Rojas, S. Patel, R. Vaish, J. Koruza, G.A. Rossetti, J. Rödel, BaTiO_3 -based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives, *Appl. Phys. Rev.* 4 (2017) 041305. <https://doi.org/10.1063/1.4990046>.

- [15] J. Nie, G. Xu, Y. Yang, C. Cheng, Strong magnetoelectric coupling in $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ composites prepared by molten-salt synthesis method, *Mater. Chem. Phys.* 115 (2009) 400–403. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.12.011>.
- [16] P.K. Panda, Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 5049–5062. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3643-0>.
- [17] Y. Bai, A. Matousek, P. Tofel, V. Bijalwan, B. Nan, H. Hughes, T.W. Button, $(\text{Ba,Ca})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ lead-free piezoelectric ceramics—The critical role of processing on properties, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 3445–3456. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceram-soc.2015.05.010>.
- [18] T. Walther, U. Straube, R. Köferstein, S.G. Ebbinghaus, Hysteretic magnetoelectric behavior of $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ composites prepared by reductive sintering and reoxidation, *J Mater Chem C.* 4 (2016) 4792–4799. <https://doi.org/10.1039/C6TC00995F>.
- [19] T. Walther, N. Quandt, R. Köferstein, R. Roth, M. Steimecke, S.G. Ebbinghaus, $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ trilayer composite thin films prepared by chemical solution deposition, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 559–565. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceram-soc.2015.10.009>.
- [20] K. Chand Verma, V. Pratap Singh, M. Ram, J. Shah, R.K. Kotnala, Structural, microstructural and magnetic properties of NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 and MnFe_2O_4 nanoferrite thin films, *J. Magn. Magn. Mater.* 323 (2011) 3271–3275. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.07.029>.
- [21] Y. Liu, Y. Wu, D. Li, Y. Zhang, J. Zhang, J. Yang, A study of structural, ferroelectric, ferromagnetic, dielectric properties of $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ multiferroic composites, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 24 (2012) 1900–1904. <https://doi.org/10.1007/s10854-012-1032-y>.
- [22] Y. Shen, J. Sun, L. Li, Y. Yao, C. Zhou, R. Su, Y. Yang, The enhanced magnetodielectric interaction of $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}x\text{CoFe}_2\text{O}_4$ multiferroic composites, *J. Mater. Chem. C.* 2 (2014) 2545. <https://doi.org/10.1039/c4tc00008k>.
- [23] D.-H. Chen, X.-R. He, Synthesis of nickel ferrite nanoparticles by sol-gel method, *Mater. Res. Bull.* 36 (2001) 1369–1377.
- [24] N. Quandt, R. Roth, F. Syrowatka, M. Steimecke, S.G. Ebbinghaus, Spin-Coating and Characterization of Multiferroic MFe_2O_4 (M=Co, Ni) / BaTiO_3 Bilayers, *J. Solid State Chem.* 233 (2016) 82–89. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.10.010>.
- [25] J. Wang, L. Wang, G. Liu, Z. Shen, Y. Lin, C.W. Nan, Substrate Effect on the Magnetoelectric Behavior of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ Film-On- CoFe_2O_4 Bulk Ceramic Composites Prepared by Direct Solution Spin Coating, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 2654–2660. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03265.x>.
- [26] J. Zhou, H. He, Z. Shi, C.-W. Nan, Magnetoelectric $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ double-layer thin film prepared by pulsed-laser deposition, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 013111. <https://doi.org/10.1063/1.2162262>.
- [27] P. Sá, J. Barbosa, I.T. Gomes, J.A. Mendes, J. Ventura, J.P. Araújo, B.G. Almeida, Synthesis, structural and magnetic characterization of lead-metaniobate/cobalt-ferrite nanocomposite films deposited by pulsed laser ablation, *Appl. Phys. A.* 118 (2015) 275–281. <https://doi.org/10.1007/s00339-014-8676-9>.

- [28] P. Hajra, R.P. Maiti, D. Chakravorty, Room temperature magnetoelectric coupling in single crystal $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ nanotubes grown within an anodic aluminum oxide template, *Mater. Lett.* 81 (2012) 138–141. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.04.123>.
- [29] S. Haffer, T. Walther, R. Köferstein, S.G. Ebbinghaus, M. Tiemann, Nanostructure-Related Magnetic Properties of Various Mesoporous Cobalt Oxide and Cobalt Ferrite Spinel Phases, *J. Phys. Chem. C*. 117 (2013) 24471–24478. <https://doi.org/10.1021/jp409058t>.
- [30] S. Haffer, C. Lüder, T. Walther, R. Köferstein, S.G. Ebbinghaus, M. Tiemann, A synthesis concept for a nanostructured $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ composite: Towards multiferroics, *Microporous Mesoporous Mater.* 196 (2014) 300–304. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.05.023>.
- [31] J. Echigoya, Directional solidification and interface structure of $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ eutectic, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 5587–5591.
- [32] J. Van den Boomgaard, D.R. Terrell, R.A.J. Born, H. Giller, An in situ grown eutectic magnetoelectric composite material, *J. Mater. Sci.* 9 (1974) 1705–1709.
- [33] A. Van Run, D.R. Terrell, J.H. Scholing, An in situ grown eutectic magnetoelectric composite material, *J. Mater. Sci.* 9 (1974) 1710–1714.
- [34] M. Breitenbach, S.G. Ebbinghaus, Phase-pure eutectic $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ composites prepared by floating zone melting, *J. Cryst. Growth.* 483 (2018) 81–88. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.11.003>.
- [35] M. Breitenbach, H. Deniz, S.G. Ebbinghaus, Magnetoelectric and HR-STEM investigations on eutectic $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ composites, *J. Phys. Chem. Solids.* 135 (2019) 109076. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.109076>.
- [36] M. Breitenbach, K. Dörr, S.G. Ebbinghaus, Magnetoelectric Properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ Heterostructures with 3–3 Connectivity Obtained by Eutectic Crystallization, *Phys. Status Solidi B.* (2020) 1900618. <https://doi.org/10.1002/pssb.201900618>.
- [37] E.K.H. Salje, Ferroelastic Materials, *Annu. Rev. Mater. Res.* 42 (2012) 265–283. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070511-155022>.
- [38] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, Y. Tokura, Magnetic control of ferroelectric polarization, *Nature.* 426 (2003) 55–58. <https://doi.org/10.1038/nature02018>.
- [39] N. Hur, S. Park, P.A. Sharma, J.S. Ahn, S. Guha, S.-W. Cheong, Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields, *Nature.* 429 (2004) 392–395. <https://doi.org/10.1038/nature02572>.
- [40] M.M. Selvi, P. Manimuthu, K.S. Kumar, C. Venkateswaran, Magnetodielectric properties of $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ core-shell nanocomposite, *J. Magn. Magn. Mater.* 369 (2014) 155–161. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.06.039>.
- [41] M. Etier, V.V. Shvartsman, Y. Gao, J. Landers, H. Wende, D.C. Lupascu, Magnetoelectric Effect in (0–3) $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ (20/80) Composite Ceramics Prepared by the Organosol Route, *Ferroelectrics.* 448 (2013) 77–85. <https://doi.org/10.1080/00150193.2013.822292>.
- [42] T. Buttler, T. Walther, K. Dörr, S.G. Ebbinghaus, Preparation and Magnetoelectric Behavior of Ni/BaTiO_3 Heterostructures with 0-3 Connectivity, *Phys. Status Solidi B.* n/a (n.d.) 1900622. <https://doi.org/10.1002/pssb.201900622>.
- [43] A. Safari, Development of piezoelectric composites for transducers, *J. Phys. III.* 4 (1994) 1129–1149. <https://doi.org/10.1051/jp3:1994191>.

- [44] Y. Wang, J. Hu, Y. Lin, C.-W. Nan, Multiferroic magnetoelectric composite nanostructures, *NPG Asia Mater.* 2 (2010) 61–68. <https://doi.org/10.1038/asiamat.2010.32>.
- [45] E.P. Wohlfarth, *Ferromagnetic materials: a handbook on the properties of magnetically ordered substances.* 4 4, North-Holland Publ. Co., Amsterdam u.a., 1988.
- [46] G.H. Haertling, Ferroelectric ceramics: history and technology, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 797–818.
- [47] G.H. Kwei, A.C. Lawson, S.J.L. Billinge, S.W. Cheong, Structures of the ferroelectric phases of barium titanate, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 2368–2377.
- [48] Z.-G. Ye, M. Institute of Materials and Mining, *Handbook of dielectric, piezoelectric and ferroelectric materials: synthesis, properties and applications*, Woodhead Pub. and Maney Pub. on behalf of The Institute of Materials, Minerals & Mining; CRC Press, Cambridge, England; Boca Raton, 2008.
- [49] G. Gautschi, Background of Piezoelectric Sensors, in: G. Gautschi (Ed.), *Piezoelectric Sensorics Force Strain Press. Accel. Acoust. Emiss. Sens. Mater. Amplif.*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2002: pp. 5–11. https://doi.org/10.1007/978-3-662-04732-3_2.
- [50] G. Gautschi, Piezoelectric Materials for Sensors, in: G. Gautschi (Ed.), *Piezoelectric Sensorics Force Strain Press. Accel. Acoust. Emiss. Sens. Mater. Amplif.*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2002: pp. 13–50. https://doi.org/10.1007/978-3-662-04732-3_3.
- [51] C. Janiak, T.M. Klapötke, H.-J. Meyer, E. Riedel, *Moderne anorganische Chemie*, De Gruyter, Berlin; New York, 2003.
- [52] J.M.D. Coey, *Magnetism and magnetic materials*, Cambridge University Press, Cambridge, 2010. <http://site.ebrary.com/id/10385761> (accessed January 21, 2014).
- [53] R.M. Bozorth, J.G. Walker, Magnetostriction of single crystals of cobalt and nickel ferrites, *Phys. Rev.* 88 (1952) 1209.
- [54] L.M. Hrib, O.F. Caltun, Effects of the chemical composition of the magnetostrictive phase on the dielectric and magnetoelectric properties of cobalt ferrite–barium titanate composites, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 6644–6648. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.03.121>.
- [55] O. Caltun, H. Chiriac, N. Lupu, I. Dumitru, B.P. Rao, High magnetostrictive doped cobalt ferrite, (n.d.) 3.
- [56] K.K. Mohaideen, P.A. Joy, Enhancement in the Magnetostriction of Sintered Cobalt Ferrite by Making Self-Composites from Nanocrystalline and Bulk Powders, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 4 (2012) 6421–6425. <https://doi.org/10.1021/am302053q>.
- [57] M. Etier, V.V. Shvartsman, S. Salamon, Y. Gao, H. Wende, D.C. Lupascu, The Direct and the Converse Magnetoelectric Effect in Multiferroic Cobalt Ferrite–Barium Titanate Ceramic Composites, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 3623–3631. <https://doi.org/10.1111/jace.14362>.
- [58] V.V. Shvartsman, F. Alawneh, P. Borisov, D. Kozodaev, D.C. Lupascu, Converse magnetoelectric effect in CoFe_2O_4 – BaTiO_3 composites with a core–shell structure, *Smart Mater. Struct.* 20 (2011) 075006. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/20/7/075006>.
- [59] H. Ihrig, The phase stability of BaTiO_3 as a function of doped 3d elements: an experimental study, *J. Phys. C Solid State Phys.* 11 (1978) 819.

- [60] T.A. Sidorov, Structure of BaTiO₃ phases is studied by comparing neutron diffraction and Raman spectroscopy data, *Russ. J. Inorg. Chem.* 56 (2011) 1957–1966. <https://doi.org/10.1134/S0036023611120461>.
- [61] R.H. Buttner, E.N. Maslen, Structural parameters and electron difference density in BaTiO₃, *Acta Crystallogr. B.* 48 (1992) 764–769.
- [62] R. Köferstein, L. Jäger, M. Zenkner, T. Müller, H.-P. Abicht, Shrinkage mechanism and phase evolution of fine-grain BaTiO₃ powder compacts containing 10mol% BaGeO₃ prepared via a precursor route, *Mater. Chem. Phys.* 112 (2008) 531–535. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.06.005>.
- [63] F. Baeten, B. Derks, W. Coppins, E. van Kleef, Barium titanate characterization by differential scanning calorimetry, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 589–592. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.06.029>.
- [64] W. Heywang, Bariumtitanat als sperrschichtableiter, *Solid-State Electron.* 3 (1961) 51–58.
- [65] R.H. Buttner, E.N. Maslen, Electron difference density and structural parameters in CaTiO₃, *Acta Crystallogr. B.* 48 (1992) 644–649. <https://doi.org/10.1107/S0108768192004592>.
- [66] M. Veith, S. Mathur, N. Lecerf, V. Huch, T. Decker, H.P. Beck, W. Eiser, R. Haberkorn, Sol-gel synthesis of nano-scaled BaTiO₃, BaZrO₃ and BaTi_{0.5}Zr_{0.5}O₃ oxides via single-source alkoxide precursors and semi-alkoxide routes, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 17 (2000) 145–158.
- [67] R. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. A.* 32 (1976) 751–767.
- [68] V.M. Goldschmidt, Die Gesetze der Krystallochemie, *Naturwissenschaften.* 14 (1926) 477–485. <https://doi.org/10.1007/BF01507527>.
- [69] S. Tinte, M.G. Stachiotti, S.R. Phillpot, M. Sepiarsky, D. Wolf, R.L. Migoni, Ferroelectric properties of Ba_xSr_{1-x}TiO₃ solid solutions obtained by molecular dynamics simulation, *J. Phys. Condens. Matter.* 16 (2004) 3495–3506. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/20/019>.
- [70] A.G. Belous, O.I. V'yunov, L.L. Kovalenko, V. Buscaglia, M. Viviani, P. Nanni, Effect of Isovalent Ba-Site Substitutions on the Properties of (Ba_{1-x-y}M_yY_x)TiO₃ (M = Ca, Sr, Pb) PTCR Ceramics, *Inorg. Mater.* 39 (2003) 133–138. <https://doi.org/10.1023/A:1022142528744>.
- [71] W.W. Wolny, Application driven industrial development of piezoceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 1971–1976. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.221>.
- [72] H. Ihrig, PTC Effect in BaTiO₃ as a Function of Doping with 3d Elements, *J. Am. Ceram. Soc.* 64 (1981) 617–620. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1981.tb10228.x>.
- [73] J. Daniels, K.H. Härdtl, R. Wernicke, The PTC effect of barium titanate, *Philips Tech Rev.* (n.d.) 10.
- [74] W. Rowlands, B. Vaidhyanathan, Additive manufacturing of barium titanate based ceramic heaters with positive temperature coefficient of resistance (PTCR), *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 3475–3483. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.024>.

- [75] C.M.B. Henderson, J.M. Charnock, D.A. Plant, Cation occupancies in Mg, Co, Ni, Zn, Al ferrite spinels: a multi-element EXAFS study, *J. Phys. Condens. Matter.* 19 (2007) 076214. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/7/076214>.
- [76] C. Liu, Y. Li, T. Shi, Q. Peng, F. Gao, Oxygen defects stabilize the crystal structure of MgAl₂O₄ spinel under irradiation, *J. Nucl. Mater.* 527 (2019) 151830. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.151830>.
- [77] R. Kniep, W. F. Hemminger, H. K. Cammenga: Methoden der Thermischen Analyse (Anleitung für die chemische Laboratoriumspraxis), Band 24, Springer-Verlag 1989. 300 Seiten, *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.* 94 (1990) 205–206. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19900940224>.
- [78] R. Allmann, A. Kern, Röntgen-Pulverdiffraktometrie: Rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse und Strukturbestimmung, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2003. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-56079-8>.
- [79] P. Debye, P. Scherrer, Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht. II., *Nachrichten Von Ges. Wiss. Zu Gött. Math.-Phys. Kl.* 1916 (1916) 16–26.
- [80] W.H. Bragg, W.L. Bragg, The reflection of X-rays by crystals, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Contain. Pap. Math. Phys. Character.* 88 (1913) 428–438. <https://doi.org/10.1098/rspa.1913.0040>.
- [81] S. Kühl, A. Linnemann, Grundlagen der Licht- und Elektronenmikroskopie, UTB, 2017.
- [82] A.J. Garratt-Reed, D.C. Bell, P. Nicholson, Energy-dispersive X-ray analysis in the electron microscope. Bios Scientific Publishers, Ltd., Oxford, U.K. 2003 ISBN 1859961096; paperback; 160 pages; *Scanning.* 25 (2003) 162–162. <https://doi.org/10.1002/sca.4950250309>.
- [83] K. Byrappa, T. Ohachi, eds., *Crystal Growth Technology*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2003. <https://www.springer.com/gp/book/9783540003670>.
- [84] G. Dhanaraj, K. Byrappa, V. Prasad, M. Dudley, eds., *Springer Handbook of Crystal Growth*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2010. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-74761-1>.
- [85] K.H.J. Buschow, *Handbook of Magnetic Materials*, Elsevier, 2011.
- [86] J.-P. Rivera, On definitions, units, measurements, tensor forms of the linear magnetoelectric effect and on a new dynamic method applied to Cr-Cl boracite, *Ferroelectrics.* 161 (1994) 165–180. <https://doi.org/10.1080/00150199408213365>.
- [87] M. Mahesh Kumar, A. Srinivas, S.V. Suryanarayana, G.S. Kumar, T. Bhimasankaram, An experimental setup for dynamic measurement of magnetoelectric effect, *Bull. Mater. Sci.* 21 (1998) 251–255. <https://doi.org/10.1007/BF02744978>.
- [88] D.C. Lupascu, H. Wende, M. Etier, A. Nazrabi, I. Anusca, H. Trivedi, V.V. Shvartsman, J. Landers, S. Salamon, C. Schmitz-Antoniak, Measuring the magnetoelectric effect across scales, 38 (2015) 25–74. <https://doi.org/10.1002/gamm.201510003>.
- [89] T. Walther, *Magnetoelectric composite ceramics of barium titanate and cobalt-iron compounds - [kumulative Dissertation]*, (2018). <http://dx.doi.org/10.25673/2262>.

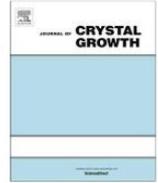
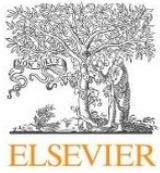
Anhang

- A1. Phase-pure eutectic $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ composites prepared by floating zone melting
- A2. Magnetoelectric and HR-STEM investigations on eutectic $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ composites
- A3. Magnetoelectric Properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ Heterostructures with 3-3 Connectivity Obtained by Eutectic Crystallization
- A4. Liste der durchgeführten Zonenschmelzexperimente

A1. Phase-pure eutectic $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ composites prepared by floating zone melting

Die auf den folgenden Seiten abgedruckte Publikation aus „Journal of Crystal Growth“ aus dem Jahr 2018 ist auf den Seiten 33 bis 39 zusammengefasst.

Der Nachdruck erfolgte mit freundlicher Genehmigung von *Elsevier*.



Phase-pure eutectic $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ composites prepared by floating zone melting

Martin Breitenbach, Stefan G. Ebbinghaus*

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Chemie, Kurt-Mothes-Straße 2, D-06120 Halle/Saale, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 July 2017
 Received in revised form 10 October 2017
 Accepted 2 November 2017
 Available online 3 November 2017
 Communicated by V. Fratello

Keywords:

A1. Eutectics
 A2. Floating zone technique
 B1. Composites
 B2. Magnetoelectric materials
 B2. Magnetic materials

ABSTRACT

Composites consisting of ferrimagnetic CoFe_2O_4 and ferroelectric $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ were grown by the floating zone technique. The influence of Sr substitution, growth rate and atmosphere during the floating zone process were investigated. The formation of the non-ferroelectric, hexagonal modification of BaTiO_3 was avoided by a slight Sr substitution of 3 mol% and the formation of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ was suppressed using pure nitrogen as atmosphere during the floating zone melting. These synthesis parameters led to phase-pure, but electrically conductive $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ composites. A thermal treatment at 973 K in air resulted in a strong increase of the electric resistivity accompanied by a decrease of the unit-cell parameters of both components indicating the healing of oxygen defects. SEM investigations revealed a variety of different geometric structures and crack-free interfaces between both phases. The low porosities observed in the micrographs correspond with densities above 90%. Magnetoelectric (ME) measurements confirmed a coupling between the ferroic orders of both phases with a hysteresis and maximum α_{ME} of $1.3 \text{ mV Oe}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In the course of technological process the demand for smaller, more powerful and more energy-efficient devices in the field of computer technology or electrical engineering is increasing rapidly. One possible way to meet these requirements is the use of the so-called magnetoelectric effect [1–3], which was first experimentally verified by D. Astrov in 1960 [4]. Only few single-phase substances, like BiFeO_3 [5] or BiMnO_3 [6], have been found to show magnetoelectric coupling and the effect is rather small and occurs at low temperatures only. Therefore, the focus of research has changed to composite materials containing a ferri-/ferromagnetic component in combination with a ferroelectric one. Spinel-type ferrites like CoFe_2O_4 [7–9], NiFe_2O_4 [7,10,11] or alloys like Co_xFe_y [12] can be used as magnetically ordered material. For the ferroelectric component BaTiO_3 [13–16] or $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ [17,18] are commonly studied. Not only the choice of materials is important, but also their connectivity is a key factor [19]. 0–3 composites (i.e. particles imbedded in a matrix) have been intensively studied because there are many ways to produce them. For example solid-state synthesis [16] or soft-chemistry processes like

sol-gel synthesis [5,10,20], polyol-mediated synthesis [21] or the citrate-method [22] have been described. The second frequently studied connectivity are the so-called 2–2 composites, i.e. multilayers, which can be manufactured using, for example, pulsed laser deposition [18,23] or the spin-coating method [24–26]. Furthermore, template-mediated synthesis using porous Al_2O_3 [27] or SiO_2 -species like KIT-6 and SBA-15 [28,29] have been applied to create 1–3 composites consisting of rods embedded in a matrix.

A different, rather poorly explored approach for the synthesis of magnetoelectric composites is the crystallization of eutectic melts using the floating zone [30] or the Czochralski method. First experiments in the early 1970s on such eutectics using the Bridgman technique [31,32] in the Fe-Co-Ti-Ba-O-system resulted in very interesting structures that cannot be assigned to one of the earlier mentioned connectivities, but should rather be classified as a 3–3 composite. For the obtained dendrite-type structures a high ME effect was observed, but the samples contained large amounts of the magnetoplumbite phase $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, in which Fe^{3+} can additionally be replaced by $\text{Co}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$.

Despite of the interesting magnetoelectric properties of samples from the co-crystallization, this promising approach was not further investigated until almost thirty years later, in 2000, Echigoya et al. [30] used the floating zone technique for the unidirectional solidification of $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ eutectics. The authors studied the influence of growth rate and atmosphere on the morphology

* Corresponding author.

E-mail addresses: martin.breitenbach@chemie.uni-halle.de (M. Breitenbach), stefan.ebbinghaus@chemie.uni-halle.de (S.G. Ebbinghaus).

and phase-composition, but did not report any magnetoelectric measurements.

One of the main problems in the growth of BaTiO₃-CoFe₂O₄ composites is the formation of the hexagonal BaTiO₃ modification, which is not ferroelectric and therefore an unsuitable component for a multiferroic composite. Furthermore, the formation of (partly Co/Ti substituted) BaFe₁₂O₁₉ needs to be avoided and finally the incorporation of Fe or Co in BaTiO₃ as well as Ti in CoFe₂O₄ has to be considered. The aim of the present study therefore was the growth of phase-pure BaTiO₃-CoFe₂O₄ eutectics via the floating zone melting method, containing exclusively the tetragonal BaTiO₃ modification. To achieve this goal, the effect of different atmospheres and growth-rates have been studied, in combination with a varying Ti-excess and Sr doping of BaTiO₃. It turned out that the formation of BaFe₁₂O₁₉ can completely be suppressed upon growth in pure nitrogen, while the tetragonal BaTiO₃ modification is effectively stabilized by a minor Sr substitution. Due to significant amounts of oxygen defects the as-grown samples are conductive. Reoxidation under mild conditions results in insulating samples that can be electrically polarized. We found a strong magnetoelectric effect that shows a pronounced hysteresis, which is not connected to the magnetic hysteresis loop.

2. Experimental

2.1. Preparation

All chemicals were used without further treatment for the synthesis. BaCO₃ (≥99%, Solvay), TiO₂ (≥99%, Sachtleben) and SrCO₃ (≥99%, Merck) were utilized to prepare several batches of BaTiO₃, containing slight Ti excesses ranging from 1 to 2.5 mol%. Some of these samples were additionally doped with 3 mol% strontium. Co₃O₄ (≥99.7%, Alfa Aesar) and Fe₂O₃ (≥99%, Sigma-Aldrich) were used in stoichiometric amounts for the synthesis of CoFe₂O₄. Solid-state reactions were carried out in static air at 1373 K for 2 h (heating rate 5 K min⁻¹). The resulting powders were mixed in the ratio 38 mol% CoFe₂O₄ and 62 mol% Ba_(1-x)Sr_xTiO₃, which has been reported by Van den Boomgaard et al. [31] to be the eutectic composition of the CoFe₂O₄-BaTiO₃ system.

Rods for the crystal growth were prepared by hydrostatic pressing at 70 MPa. The obtained green bodies were sintered in air at 1473 K for 10 h (heating rate 5 K min⁻¹). The floating zone melting method was used for the eutectic crystallization in different atmospheres and with varying growth rates ranging from 5 mm h⁻¹ to 20 mm h⁻¹ (model CSC FZ-T-10000-H-HR-I-VPO-PC, 1500 W halogen lamps, total gas flow: 12 L h⁻¹, seed and feed counter-rotating at 20 rpm each). The resulting crystal boules were cut into slices perpendicular to the growth direction. The as-grown samples were electrically conductive, making a measurement of the magnetoelectric effect impossible. For this reason, the crystal slices were reoxidized in static air for 10 h at 973 K (heating rate 5 K min⁻¹). After this thermal treatment the samples were insulating ($R > 200 \text{ M}\Omega$).

2.2. Characterization

Powder X-ray diffraction measurements were performed at room temperature on a Bruker D8 Advance diffractometer operating with Cu-K α radiation (LynxEye-Detector, range 15–120°2 θ , step size 0.01°2 θ , counting rate 1 s/data point). The FullProf Suite v.2.05 was applied for Rietveld refinements using the Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt profile function. Magnetic and magnetoelectric measurements were carried out on Quantum Design Physical Property Measurement System PPMS-9. Magnetic hysteresis loops were recorded at room temperature with the

magnetic field varying between –50 kOe and 50 kOe. Gold electrodes of 100 nm thickness were sputtered on both sides of the reoxidized slices in a Cressington 108auto sputter coater. For the ferroelectric poling of the BaTiO₃ component an electric field of 5 kV cm⁻¹ was applied at room temperature followed by heating to 473 K (heating rate 10 K min⁻¹) and holding this temperature for 1 h. While heating, the electric field was dynamically adjusted by setting the current limit to 0.1 mA. This resulted in a strong decrease of the voltage at elevated temperatures due to the reduced electrical resistivity of the samples. Cooling down to room temperature led to a re-increase of the resistivity so that the electric field reached its initial value of 5 kV cm⁻¹ again.

Magnetoelectric measurements were performed using a self-made setup described in more detail in [21]. In short, a magnetic dc-field of –10 kOe–10 kOe was provided by the PPMS and a small alternating magnetic field of H_{ac} = 10 Oe with frequencies from 100 Hz to 900 Hz was generated by a solenoid. The magnetoelectric coefficient was calculated from the real part (in-phase contribution) of the ac-voltage measured between the gold contacts on the samples. Ferroelectric polarization, H_{dc} and H_{ac} were aligned collinear. A Hewlett-Packard 4192A impedance analyzer was used for recording impedance spectra of the gold-contacted reoxidized slices. Measurements were carried out in the temperature range 20–180 °C with frequencies varying from 0.1 kHz to 3 MHz. Investigations of the surface morphology and chemical composition were done by scanning electron microscopy (backscattered electron mode) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) in a Phenom ProX with an acceleration voltage of 15 kV. Prior to these measurements the samples were polished with a Struers LaboPol-5 (grinding: SiC paper grit 1200, 2000; polishing: diamond suspension 2–6 μm).

3. Results and discussion

3.1. Crystal growth and X-ray diffraction

Eutectic crystallization using the floating zone technique generally proceeded without severe problems regardless of the atmosphere and growth speed. In the applied setup (see experimental) melting of the polycrystalline rods was achieved at lamp powers of 37.8–38.2%. We found that stabilization of the molten zone was usually more difficult when lower growth rates and higher rotation speeds were chosen. In addition, growth experiments were more straightforward in oxygen containing atmospheres. In pure nitrogen the molten zone occasionally collapsed, but after reconnection the crystallization experiments could be continued. Growth experiments usually resulted in cylindrical boules of 6–8 mm diameter and 50–70 mm length with a weight of 9–13 g. One representative example for such a boule is shown in Fig. 1.

Several slices from each growth experiment were ground into fine powders and subjected to X-ray diffraction. Slices from the beginning, middle and end of the growth experiments did not show any significant differences.



Fig. 1. Example of a BaTiO₃-CoFe₂O₄ composite boule grown via floating zone melting.

X-ray diffraction patterns of various representative samples are displayed in Fig. 2 and the corresponding growing conditions and qualitative phase analyses are listed in Table 1. In all experiments small Ti excesses were used (1–5 mol%) to reduce the incorporation of iron or cobalt on the Ti sites in BaTiO₃ since these are known to suppress the ferroelectricity [33].

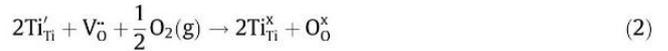
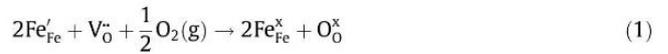
First experiments in an atmosphere containing 20 vol% oxygen led to samples consisting of CoFe₂O₄, hexagonal BaTiO₃ and significant amounts of BaFe₁₂O₁₉ (probably Co²⁺ and Ti⁴⁺ doped) as shown in graph a) of Fig. 3. Reducing the oxygen content to 2.5% resulted in much lower amounts of the BaFe₁₂O₁₉ phase, but the sample still contained mainly the hexagonal modification of BaTiO₃, which is not ferroelectric (see Fig. 2, graph b). An increase of the Ti excess to 5 mol% resulted in a larger amount of BaFe₁₂O₁₉ (Fig. 2, graph c). The formation of the Ba hexaferrite was effectively suppressed using pure nitrogen as atmosphere in the subsequent trial (Fig. 2, graph d). Based on these results, pure nitrogen and a much smaller excess of Ti (1 mol%) were chosen in the subsequent floating zone experiments. BaFe₁₂O₁₉ impurities could be precluded under these conditions, but still the hexagonal modification of BaTiO₃ formed as shown in graph d) of Fig. 3. To stabilize the tetragonal BaTiO₃ modification a small substitution of 3 mol% Sr for Ba was applied. Due to its smaller ionic radius (Sr_(XII)²⁺ = 1.44 Å, Ba_(XII)²⁺ = 1.61 Å; where the subscript XII denotes a 12-fold oxygen coordination [34]) the incorporation of strontium brings the Goldschmidt factor closer to its ideal value of one. Changing the nominal composition of the perovskite to Ba_{0.97}Sr_{0.03}TiO₃, finally led to phase-pure composites containing only the tetragonal perovskite modification (see Fig. 3, graph e). Using this substitution, tetragonal BaTiO₃ was also formed when the floating zone melting was carried out with slower growth rates of 10 mm h⁻¹ and 5 mm h⁻¹ as depicted in graphs f) and g) in Fig. 2.

The Rietveld method was used for a quantitative phase analysis and to determine the unit-cell parameters of the as-grown and the reoxidized samples. The corresponding patterns are shown in Fig. 3 and the obtained Ba_{0.97}Sr_{0.03}TiO₃/CoFe₂O₄ ratio and unit-cell parameters are listed in Table 2.

For all samples a small difference in the unit-cell parameters a and c of Ba_{0.97}Sr_{0.03}TiO₃ was found, indicating that the tetragonal and not the cubic modification is formed. Although the c/a ratio is rather small for all samples (typically 1.001) the deviation of a and c is significant because with the applied measuring range of

2θ_{max} = 120° an accuracy of the cell parameters in the range 0.0005 Å can be achieved. Furthermore, it was possible to electrically polarize the reoxidized samples (see below), which proves the presence of the ferroelectric tetragonal modification. The reoxidation in air leads to a slight decrease in the cell parameters in the range of 0.001–0.003 Å for Ba_{0.97}Sr_{0.03}TiO₃ and between 0.008 Å and 0.012 Å for CoFe₂O₄. In the reoxidized samples the cell parameters of CoFe₂O₄ are close to the value of the bulk material (Table 2). For Ba_{0.97}Sr_{0.03}TiO₃ the cell parameters of the reoxidized samples are close to the averaged value of bulk BaTiO₃ (4.0075 Å), but due to the Sr substitution the c/a ratio is much smaller [35].

The enlarged cell parameters of both BaTiO₃ and CoFe₂O₄ in the eutectic crystals grown in nitrogen are an indication for the formation of oxygen defects in both compounds during the crystallization process and their healing during reoxidation as described in Kröger-Vink notation in (1) for CoFe₂O₄ and (2) for BaTiO₃.



The ionic radii of the corresponding ions in CoFe₂O₄ and BaTiO₃ decrease with increasing charge (Fe_(IV)²⁺: 0.630 Å, Fe_(IV)³⁺: 0.490 Å, Fe_(VI)²⁺: 0.780 Å, Fe_(VI)³⁺: 0.645 Å, Ti_(VI)³⁺: 0.670 Å, Ti_(VI)⁴⁺: 0.605 Å; (IV)/(VI): tetrahedral and octahedral oxygen coordination [34]). Furthermore, the formation of oxygen vacancies reduces the number of attractive anion-cation interactions. Both effects explain the enlargements of the unit cells of BaTiO₃ and CoFe₂O₄ in the as-grown samples. Also the drastic increase of the resistance during thermal treatment points to the healing of oxygen defects.

3.2. SEM and EDX investigations

Optical and SEM images showed the formation of dense samples with only very few holes. This corresponds well with the measured densities of 94–98% with respect to the (fraction-weighted average) crystallographic densities for all reoxidized and as-grown slices.

Scanning electron micrographs were taken at various points of the surfaces of polished slices of the as-grown and the reoxidized crystals. We found a surprising variety of different geometric

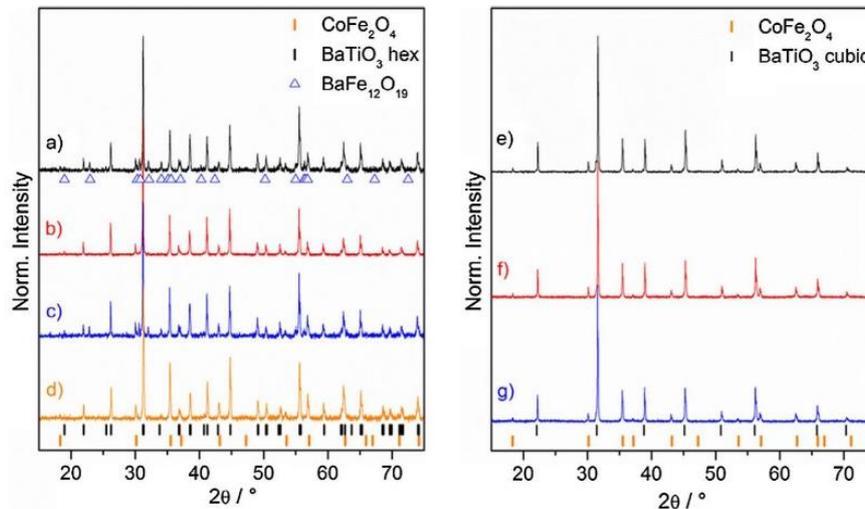


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of different growth experiments. Left: composites containing impurities. Right: phase-pure composites with the (pseudo-) cubic BTO modification. See Table 1 for experimental conditions.

Table 1
Growing conditions and XRD-phase analyses of the growth experiments.

No	Ti excess (mol%)	Sr-doping (mol%)	Atmosphere (vol% O ₂ /vol% N ₂)	Growth rate (mm h ⁻¹)	Phases
(a)	2.5	0	20/80	20	CoFe ₂ O ₄ , hexagonal BaTiO ₃ , BaFe ₁₂ O ₁₉
(b)	2.5	0	2.5/97.5	20	CoFe ₂ O ₄ , hexagonal BaTiO ₃ , BaFe ₁₂ O ₁₉
(c)	5	0	2.5/97.5	20	CoFe ₂ O ₄ , hexagonal BaTiO ₃ , BaFe ₁₂ O ₁₉
(d)	5	0	0/100	20	CoFe ₂ O ₄ , hexagonal BaTiO ₃
(e)	1	3	0/100	20	CoFe ₂ O ₄ , tetragonal BaTiO ₃
(f)	1	3	0/100	10	CoFe ₂ O ₄ , tetragonal BaTiO ₃
(g)	1	3	0/100	5	CoFe ₂ O ₄ , tetragonal BaTiO ₃

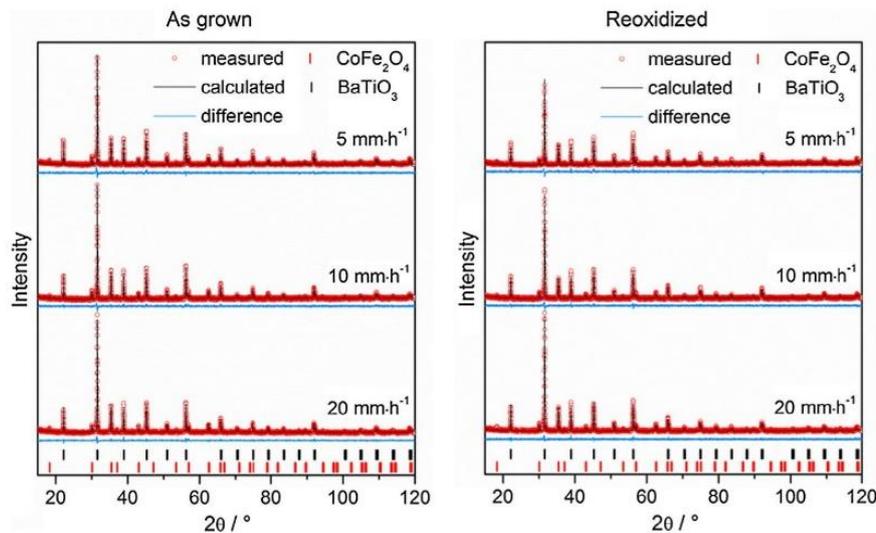


Fig. 3. Rietveld-refinement plots of the as-grown composites (left) and their reoxidized counterparts (right).

Table 2

Unit-cell parameters (Å) and composition (mol%) determined by Rietveld refinement. Estimated standard deviations are 0.0005 Å for the cell parameters and 2 mol% for the BTO/CFO ratio.

	20 mm h ⁻¹		10 mm h ⁻¹		5 mm h ⁻¹		Bulk
	As grown	Reoxidized	As grown	Reoxidized	As grown	Reoxidized	
a (BaTiO ₃)	4.0066	4.0043	4.0061	4.0039	4.0066	4.0039	3.9939
c (BaTiO ₃)	4.0093	4.0077	4.0091	4.0068	4.0083	4.0067	4.0285
a (CoFe ₂ O ₄)	8.4013	8.3930	8.4036	8.3934	8.4057	8.3944	8.3903
BTO/CFO	62/38	61/39	62/38	62/38	60/40	60/40	–

structures in the same slices of every sample. Fig. 4 shows different areas of the composite grown with a rate of 5 mm h⁻¹ as a representative example.

These structures did not change during reoxidation. It is to be noted that the same types and arrangement of structures were found when the crystal boules were cut parallel to the growth direction. The different types of geometric structures are more or less randomly distributed, i.e. we could not find systematic changes when going from the inner to the outer regions of the slices. In the applied BSE detection mode brighter areas correspond to BaTiO₃, while CoFe₂O₄ appears darker. This assignment was verified by EDX as described below. As can be seen in Fig. 4a, areas in which both BaTiO₃ and CoFe₂O₄ possess very regular stripe-shaped structures are connected with regions consisting of rather globular particles. The latter are more prone to the formation of small holes (Fig. 4a and b). In the 'globular regions', small CoFe₂O₄ particles are embedded in the BaTiO₃ matrix (Fig. 4b and c), while in the 'bar-shaped' regions the BaTiO₃/CoFe₂O₄ ratio seems to be closer to unity. In some of them larger BaTiO₃ regions exist (Fig. 4d), while others are very homogenous and consist of well-ordered structures

with different particle sizes (Fig. 4e and f). We noticed that our structures are quite different from those reported by Van den Boomgaard and van Run [31,32], while similar stripe-shaped morphologies have been described by Echigoya [30]. In all regions, the contact between the two phases is very close, i.e. no cracks at the interface were observed. HRTEM investigations additionally proved the formation of void-free interfaces. Such high-quality interfaces are important for an effective magnetoelectric coupling. Echigoya [30] also noticed a linear relationship of spacing between both phases with the inverse of the square root of the growth rate. Such a relationship could not be observed in our experiments.

EDX measurements were carried out at various positions. Fig. 5 shows an EDX line scan in a stripe-shaped region confirming the formation of the two phases CoFe₂O₄ and BaTiO₃.

Additional EDX point measurements were done in regions consisting of only BaTiO₃ and CoFe₂O₄. Basically, these point analyses confirmed the correct stoichiometry, but we also found hints for a possible slight cross-substitution of Ti and Fe between both phases, i.e. small quantities (<3 atomic%) of iron in BaTiO₃ and of Ti in CoFe₂O₄. In contrast, an incorporation of Co in BaTiO₃

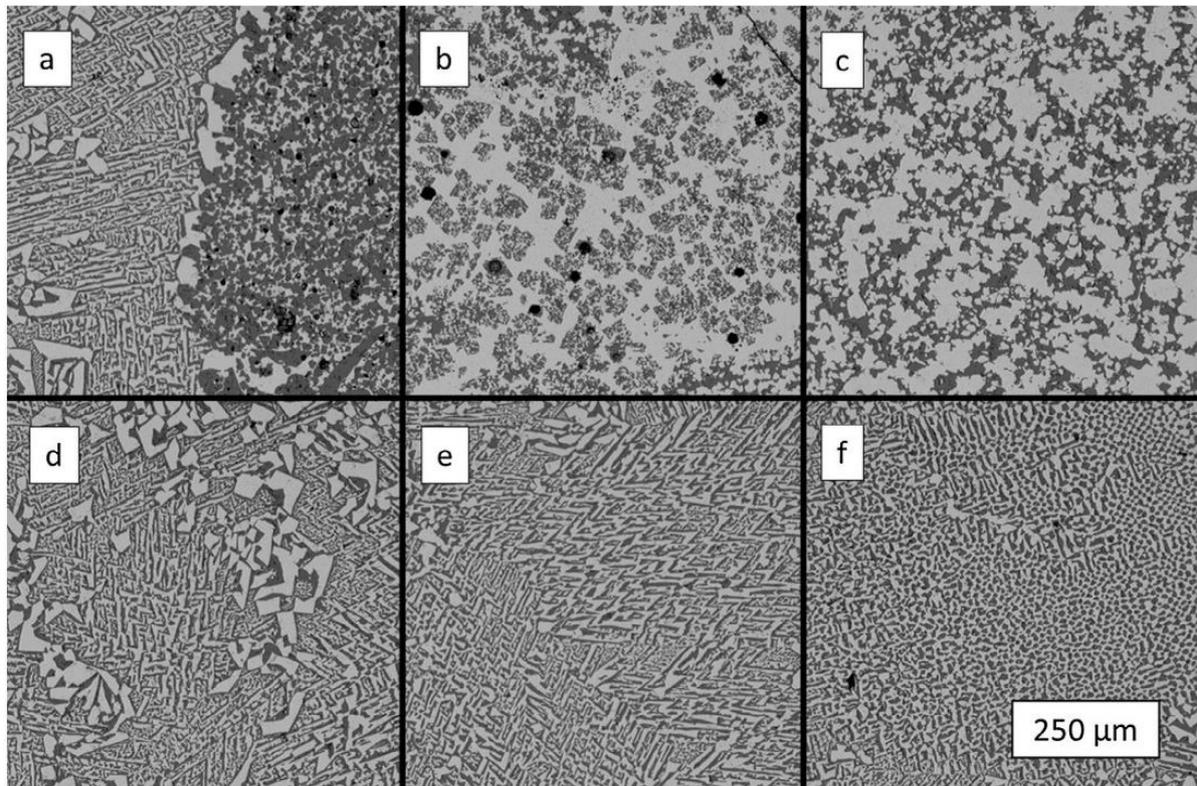


Fig. 4. SEM images (BSE mode) of a polished crystal slice showing different representative structures of the eutectic composites (identical magnification for all panels).

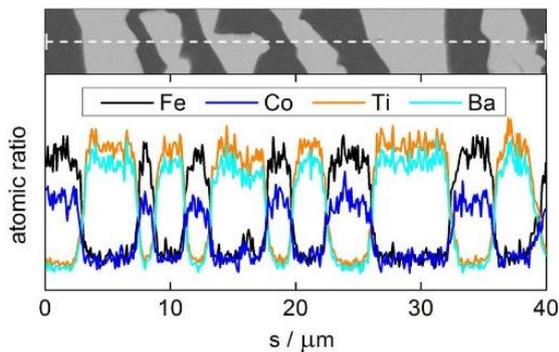


Fig. 5. EDX line scan assigning the elements to the distinguishable phases. BaTiO_3 appears light gray and CoFe_2O_4 dark gray.

could not be observed. Especially the possible substitution of Fe in BaTiO_3 is a problem because iron is known to stabilize the hexagonal BaTiO_3 modification [36]. This might be the reason why the formation of tetragonal BaTiO_3 was only possible upon Sr doping. On the other hand, we cannot exclude the possibility that the small signals of Fe and Ti stem from neighboring or underlying areas of the opposite phase (please remember that the same geometric structures were also perpendicular and parallel to the growth direction).

3.3. Magnetic properties

As an example, the field-dependent magnetization of the grown and the reoxidized composite grown with 10 mm h^{-1} are illus-

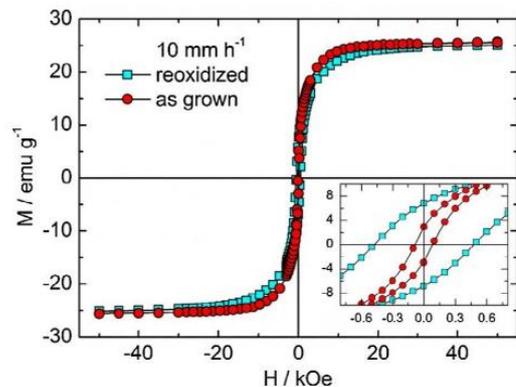


Fig. 6. Field-dependent magnetization curves measured at 300 K of the sample grown with 10 mm h^{-1} . Magnification of the low-field region is shown in the inset.

trated in Fig. 6. The extracted values for saturation and remanent magnetization as well as the coercivity fields are displayed in Table 3. For the determination of the saturation magnetization a linear extrapolation of the magnetization in the high-field range (30–50 kOe) to $H = 0 \text{ Oe}$ has been used.

There are no significant differences in the saturation magnetization values neither between the different growth rates nor between the as-grown samples and their reoxidized counterparts. However, upon reoxidation large differences occur for the remanences and coercivities. For all samples, the hysteresis loops are small before reoxidation, with coercivities of 120 Oe down to 60 Oe and remanent magnetization values between 1.3 emu g^{-1} and 3.0 emu g^{-1} , both slightly decreasing with slower growth

Table 3

Magnetic properties of the as-grown and the reoxidized phase-pure composites. Data for M_s and M_r are also given in μ_B f.u. $^{-1}$ with respect to the molar content of CoFe_2O_4 as determined by Rietveld refinement.

	20 mm h $^{-1}$		10 mm h $^{-1}$		5 mm h $^{-1}$	
	As grown	Reoxidized	As grown	Reoxidized	As grown	Reoxidized
$M_s/\text{emu g}^{-1}$ (μ_B f.u. $^{-1}$)	24.7 (2.73)	25.3 (2.72)	25.0 (2.77)	24.3 (2.69)	25.6 (2.69)	26.8 (2.68)
$M_r/\text{emu g}^{-1}$ (μ_B f.u. $^{-1}$)	3.0 (0.33)	5.7 (0.61)	2.9 (0.32)	6.2 (0.68)	1.3 (0.14)	7.9 (0.79)
H_c/Oe	120	510	80	480	60	540

rates. After the thermal treatment in air, the three samples are clearly magnetically harder as shown in the inset of Fig. 6. The coercivities are very similar and range between 480 Oe and 540 Oe. Remanent magnetization values are increasing from 5.7 emu g^{-1} to 7.9 emu g^{-1} with decreasing growth rates. This is the opposite behavior compared to the as-grown samples. As a consequence, the slower the growth rate during the floating zone process the larger are the differences between the magnetic properties of as-grown and reoxidized samples. These differences can be explained assuming that a slower growth results in less co-substitution between the two components, but in a larger amount of oxygen vacancies, which heal during thermal treatment in air.

3.4. Dielectric properties

Due to the too low resistance of the as-grown samples their impedance could not be measured. The reason for the considerable conductivity of the as-grown samples most likely is the formation of oxygen defects during crystallization in inert atmosphere. These oxygen defects lead to mixed-valence states in particular for iron and titanium, enabling electronic transport. The drastic increase of resistance upon reoxidation reflects the healing of the oxygen vacancies as described above in reaction Eqs. (1) and (2).

Since the dielectric properties of the reoxidized samples are almost identical for all three different growth speeds, we exemplarily show the data of the sample grown with 10 mm h $^{-1}$ only. Using the model of a plate capacitor with lossy dielectric, the real and imaginary parts of the relative permittivity (ϵ' and ϵ'') and the loss tangent are given by

$$\epsilon' = B \cdot \frac{d}{A\epsilon_0\omega} \quad (3)$$

$$\epsilon'' = G \cdot \frac{d}{A\epsilon_0\omega} \quad (4)$$

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{G}{B} \quad (5)$$

where G and B are the real and imaginary contributions of the admittance, d and A are the sample thickness and area, ϵ_0 is the vacuum permittivity and $\omega = 2\pi f$.

The frequency dependence of the real part of the permittivity (ϵ') and the corresponding loss tangents ($\tan \delta$) are displayed in Fig. 7.

In the measured frequency range ϵ' changes from 1500 at 0.1 kHz to 500 at 3 MHz and its decrease is more pronounced at lower frequencies. The dielectric loss follows the same trend decreasing from 0.7 at 0.1 kHz to a value below 0.05 at 3 MHz. This behavior is typical for electrically rather conducting particles (CoFe_2O_4) embedded in an insulating matrix (BaTiO_3) and has already been reported for various BaTiO_3 - CoFe_2O_4 composites [37,38] including our own work [21].

In Fig. 8 the temperature dependencies of ϵ' and $\tan \delta$ at frequencies of 1, 10, 100, and 1000 kHz are shown. For 100 kHz and 1000 kHz the real parts of the permittivities show little

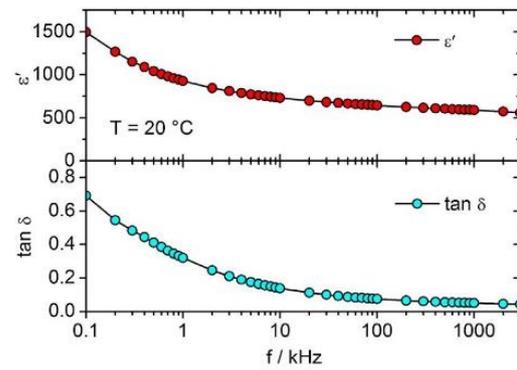


Fig. 7. Frequency dependence of the real part of the permittivity and the loss tangent at room temperature.

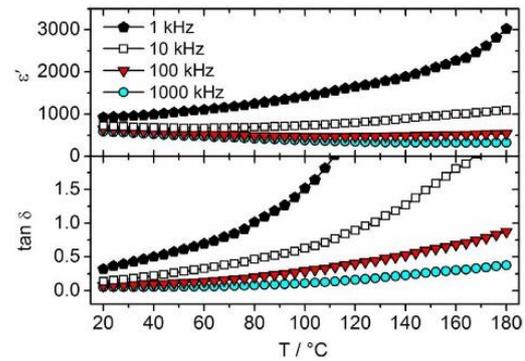


Fig. 8. Temperature dependence of the real part of the permittivity and the loss tangent.

changes, while at lower frequencies they increase significantly with temperature. In contrast, the dielectric loss increases for all measured frequencies, but the effect is most pronounced for 10 kHz and 1 kHz. The strong enhancement of $\tan \delta$ with temperature and low frequencies, which is accompanied by an increase of the permittivity, is a signature for an increasing (dc-) conductivity and reflects the semiconducting behavior of cobalt ferrite. Similar trends have been observed for pure CoFe_2O_4 [39] and are also typical for 0–3-composites consisting of BaTiO_3 and other (semi-) conductive ferrite spinels, e.g. $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [40].

The typical maximum of ϵ' at about 120 °C, which stems from the ferroelectric to paraelectric phase transition of BaTiO_3 , was not found since the amount of CoFe_2O_4 in the eutectic composition is comparatively high (38 mol%) and therefore dominates the dielectric properties. Again, this finding is in accordance with earlier reports, e.g. [40]. In summary it can be stated that the impedance data basically reflect the behavior of the more conductive component, i.e. CoFe_2O_4 .

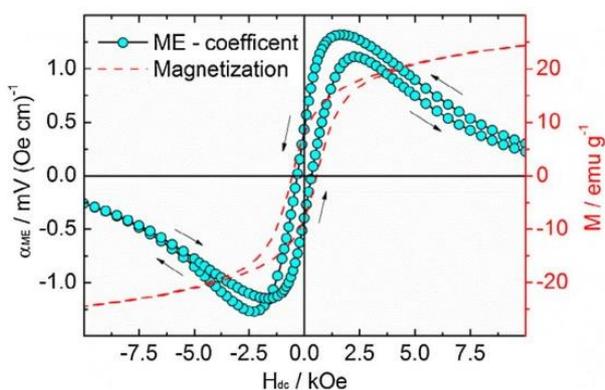


Fig. 9. Magnetolectric coefficient (dots) of the reoxidized sample grown with 5 mm h^{-1} compared to its magnetization curve (dashed line). Black arrows indicate the shifting direction of the magnetic dc field.

3.5. Magnetolectric effect

First magnetolectric measurements were carried out on a reoxidized slice of the phase-pure composite grown with 5 mm h^{-1} . As described in the experimental section, prior to the ME measurements an electric field of 5 kV cm^{-1} was applied. We would like to stress that without this poling step no considerable magnetolectric voltage was measured. This proves that the electric field leads to a permanent electrical polarization and consequently the ferroelectric tetragonal modification of BaTiO_3 has to be present although the c/a ratio is very small.

The magnetic dc field dependence of the magnetolectric coefficient α_{ME} applying an additional ac field of 10 Oe with 500 Hz is displayed in Fig. 9.

The α_{ME} coefficient shows a similar behavior as we recently described for 0-3 composites of CoFe_2O_4 and BaTiO_3 [21]. In particular, we observe a clear hysteresis as reported by Van den Run [32], but the maximum of α_{ME} occurs at a much higher field (ca. 2.5 kOe vs. 0.5 kOe). The maximum magnetolectric coefficient ($\alpha_{\text{ME}} = 1.3 \text{ mV Oe}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) is about one order of magnitude larger for the samples obtained from the floating zone technique than for our 0-3 composites.

The remanent value of α_{ME} is $\approx \pm 350 \mu\text{V Oe}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ and α_{ME} vanishes at a coercivity field of about $\pm 300 \text{ Oe}$. There is no connection between the hysteresis of the magnetolectric coefficient and the magnetization (additionally shown in Fig. 9) nor to its derivative (not shown). Especially the value of the coercivity field is significantly lower for α_{ME} than for the magnetization.

For the samples grown by the floating zone technique the static magnetic field at which the magnetolectric coefficient reaches its maximum depends on the direction of field sweep in contrast to our previous investigations on 0-3 composites [21]. As shown in Fig. 9, upon decreasing the field from $H_{\text{dc}} = 10 \text{ kOe}$ to $H_{\text{dc}} = -10 \text{ kOe}$ the maximum α_{ME} value is reached at $H_{\text{dc}} = 1.6 \text{ kOe}$ and the minimum at $H_{\text{dc}} = -2.2 \text{ kOe}$. When the field is re-increased, α_{ME} reaches its local minimum/maximum again at $H_{\text{dc}} = -1.6 \text{ kOe}$ and $H_{\text{dc}} = 2.2 \text{ kOe}$, respectively. Thus, a field-shift of $\alpha_{\text{ME}}(\text{max.})$ of 600 Oe occurs. Furthermore, we observed a slow decrease in the absolute values of the magnetolectric coefficient during the measuring process. This effect might be due to a slow decrease of the polarization.

The field shift of $\alpha_{\text{ME}}(\text{max.})$ has, to the best of our knowledge, not yet been described in literature and requires further investigation. In addition, we are currently studying the effect of the frequency of H_{ac} and its magnitude as well as temperature and sample thickness on the magnetolectric effect.

4. Conclusion

The floating zone melting method has been applied successfully to synthesize phase-pure eutectic composites of CoFe_2O_4 and BaTiO_3 for the first time. For the latter component the formation of the tetragonal modification was proven by Rietveld refinement and magnetolectric measurements. To avoid the formation of undesired secondary phases, the composition and growth conditions had to be adjusted carefully. The formation of the hexagonal BaTiO_3 modification can only be suppressed by a slight Sr doping of ca. $3 \text{ mol}\%$. The occurrence of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, which commonly forms above 1073 K , can completely be avoided when a very low Ti excess (ca. $1 \text{ mol}\%$) is used and an atmosphere of pure nitrogen (5.0 purity) is applied during the floating zone process. These non-oxidizing conditions lead to electrically conductive samples due to oxygen defects. Upon reoxidation in air at 973 K the oxygen content can be restored as evidenced by a decrease of the cell parameters and a dramatic enhancement of the resistivity ($>200 \text{ M}\Omega$). SEM investigations reveal very interesting geometric structures displaying a 3-3-connectivity of the composites. Areas of granular CoFe_2O_4 particles alternate with stripe-shape structures having a very regular arrangement. The crack-free connection of the two components with very low porosities corresponds with a high density ($\geq 94\%$ of the crystallographic value). Thus, high-quality interfaces can be realized, which are essential for an effective magnetolectric coupling between the ferroelectric and the ferromagnetic phase. While the as-grown composites show small magnetic hysteresis, a pronounced magnetic hardening occurs as a result of the reoxidation process. First magnetolectric measurements revealed promising multiferroic properties with a maximum value of $\alpha_{\text{ME}} = 1.3 \text{ mV Oe}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. An unexpected change of $\Delta H_{\text{dc}} \approx 600 \text{ Oe}$ for $\alpha_{\text{ME}}(\text{max.})$ was observed depending on the shift direction of the magnetic dc field. This effect as well as the influence of other parameters like time, temperature and sample geometry will be investigated in further experiments.

Notes

The authors declare no financial interest.

Acknowledgment

Financial support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft within the Collaborative Research Centre SFB 762 Functionality of Oxide Interfaces is gratefully acknowledged.

References

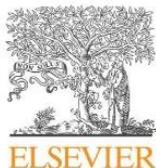
- [1] J. Ma, J. Hu, Z. Li, C.-W. Nan, Recent progress in multiferroic magnetolectric composites: from bulk to thin films, *Adv. Mater.* 23 (2011) 1062–1087, <https://doi.org/10.1002/adma.201003636>.
- [2] C.-W. Nan, M.I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, G. Srinivasan, Multiferroic magnetolectric composites: historical perspective, status, and future directions, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 031101, <https://doi.org/10.1063/1.2836410>.
- [3] W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott, Multiferroic and magnetolectric materials, *Nature* 442 (2006) 759–765, <https://doi.org/10.1038/nature05023>.
- [4] D.N. Astrov, Magnetolectric effect in chromium oxide, *Sov. Phys. JETP* 13 (1961) 729–733.
- [5] J.K. Kim, S.S. Kim, W.-J. Kim, Sol-gel synthesis and properties of multiferroic BiFeO_3 , *Mater. Lett.* 59 (2005) 4006–4009, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.07.050>.
- [6] P.R. Mickel, H. Jeon, P. Kumar, A. Biswas, A.F. Hebard, Proximate transition temperatures amplify linear magnetolectric coupling in strain-disordered multiferroic BiMnO_3 , *Phys. Rev. B* 93 (2016) 134205.
- [7] K. Chand Verma, V. Pratap Singh, M. Ram, J. Shah, R.K. Kotnala, Structural, microstructural and magnetic properties of NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 and MnFe_2O_4 nanoferrite thin films, *J. Magn. Magn. Mater.* 323 (2011) 3271–3275, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.07.029>.
- [8] K. Maaz, A. Mumtaz, S.K. Hasanain, A. Ceylan, Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles prepared by wet

- chemical route, *J. Magn. Magn. Mater.* 308 (2007) 289–295, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.06.003>.
- [9] M. Houshiar, F. Zebhi, Z.J. Razi, A. Alidoust, Z. Askari, Synthesis of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: a comparison study of size, structural, and magnetic properties, *J. Magn. Magn. Mater.* 371 (2014) 43–48, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.06.059>.
- [10] M. George, A. Mary John, S.S. Nair, P.A. Joy, M.R. Anantharaman, Finite size effects on the structural and magnetic properties of sol-gel synthesized NiFe_2O_4 powders, *J. Magn. Magn. Mater.* 302 (2006) 190–195, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2005.08.029>.
- [11] Y. Liu, Y. Wu, D. Li, Y. Zhang, J. Zhang, J. Yang, A study of structural, ferroelectric, ferromagnetic, dielectric properties of NiFe_2O_4 - BaTiO_3 multiferroic composites, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 24 (2012) 1900–1904, <https://doi.org/10.1007/s10854-012-1032-y>.
- [12] R.C. Hall, Single crystal anisotropy and magnetostriction constants of several ferromagnetic materials including alloys of NiFe, SiFe, AlFe, CoNi, and CoFe, *J. Appl. Phys.* 30 (1959) 816, <https://doi.org/10.1063/1.1735247>.
- [13] G.H. Haertling, *Ferroelectric ceramics: history and technology*, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 797–818.
- [14] G.H. Kwei, A.C. Lawson, S.J.L. Billinge, S.W. Cheong, Structures of the ferroelectric phases of barium titanate, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 2368–2377.
- [15] M.B. Smith, K. Page, T. Siegrist, P.L. Redmond, E.C. Walter, R. Seshadri, L.E. Brus, M.L. Steigerwald, Crystal structure and the paraelectric-to-ferroelectric phase transition of nanoscale BaTiO_3 , *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 6955–6963, <https://doi.org/10.1021/ja0758436>.
- [16] Y. Shen, J. Sun, L. Li, Y. Yao, C. Zhou, R. Su, Y. Yang, The enhanced magnetodielectric interaction of $(1-x)\text{BaTiO}_3$ - $x\text{CoFe}_2\text{O}_4$ multiferroic composites, *J. Mater. Chem. C* 2 (2014) 2545, <https://doi.org/10.1039/c4tc00008k>.
- [17] M. Bichurin, V. Petrov, A. Zakharov, D. Kovalenko, S.C. Yang, D. Maurya, V. Bedekar, S. Priya, Magnetolectric interactions in lead-based and lead-free composites, *Materials* 4 (2011) 651–702, <https://doi.org/10.3390/ma4040651>.
- [18] J. Zhou, H. He, Z. Shi, C.-W. Nan, Magnetolectric $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ double-layer thin film prepared by pulsed-laser deposition, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 013111, <https://doi.org/10.1063/1.2162262>.
- [19] A. Safari, Development of piezoelectric composites for transducers, *J. Phys. III* (4) (1994) 1129–1149, <https://doi.org/10.1051/jp3:1994191>.
- [20] D.-H. Chen, X.-R. He, Synthesis of nickel ferrite nanoparticles by sol-gel method, *Mater. Res. Bull.* 36 (2001) 1369–1377.
- [21] T. Walther, U. Straube, R. Köferstein, S.G. Ebbinghaus, Hysteretic magnetolectric behavior of CoFe_2O_4 - BaTiO_3 composites prepared by reductive sintering and reoxidation, *J. Mater. Chem. C* 4 (2016) 4792–4799, <https://doi.org/10.1039/C6TC00995F>.
- [22] A.R. Iordan, M. Airimioaiei, M.N. Palamaru, C. Galassi, A.V. Sandu, C.E. Ciomaga, F. Prihor, L. Mitoseriu, A. Ianculescu, In situ preparation of CoFe_2O_4 - $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ multiferroic composites by gel-combustion technique, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 2807–2813, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.03.031>.
- [23] P. Sá, J. Barbosa, I.T. Gomes, J.A. Mendes, J. Ventura, J.P. Araújo, B.G. Almeida, Synthesis, structural and magnetic characterization of lead-metaniobate/cobalt-ferrite nanocomposite films deposited by pulsed laser ablation, *Appl. Phys. A* 118 (2015) 275–281, <https://doi.org/10.1007/s00339-014-8676-9>.
- [24] T. Walther, N. Quandt, R. Köferstein, R. Roth, M. Steimecke, S.G. Ebbinghaus, BaTiO_3 - CoFe_2O_4 - BaTiO_3 trilayer composite thin films prepared by chemical solution deposition, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 559–565, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.10.009>.
- [25] N. Quandt, R. Roth, F. Syrowatka, M. Steimecke, S.G. Ebbinghaus, Spin-coating and characterization of multiferroic MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$)/ BaTiO_3 Bilayers, *J. Solid State Chem.* 233 (2016) 82–89, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.10.010>.
- [26] J. Wang, L. Wang, G. Liu, Z. Shen, Y. Lin, C.W. Nan, Substrate effect on the magnetolectric behavior of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ film-on- CoFe_2O_4 bulk ceramic composites prepared by direct solution spin coating, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 2654–2660, <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03265.x>.
- [27] P. Hajra, R.P. Maiti, D. Chakravorty, Room temperature magnetolectric coupling in single crystal $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ nanotubes grown within an anodic aluminum oxide template, *Mater. Lett.* 81 (2012) 138–141, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.04.123>.
- [28] S. Haffer, T. Walther, R. Köferstein, S.G. Ebbinghaus, M. Tiemann, Nanostructure-related magnetic properties of various mesoporous cobalt oxide and cobalt ferrite spinel phases, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 24471–24478, <https://doi.org/10.1021/jp409058t>.
- [29] S. Haffer, C. Lüder, T. Walther, R. Köferstein, S.G. Ebbinghaus, M. Tiemann, A synthesis concept for a nanostructured $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ composite: towards multiferroics, *Micropor. Mesopor. Mater.* 196 (2014) 300–304, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.05.023>.
- [30] J. Echigoya, Directional solidification and interface structure of BaTiO_3 - CoFe_2O_4 eutectic, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 5587–5591.
- [31] J. Van den Boomgaard, D.R. Terrell, R.A.J. Born, H. Giller, An in situ grown eutectic magnetolectric composite material, *J. Mater. Sci.* 9 (1974) 1705–1709.
- [32] A. Van Run, D.R. Terrell, J.H. Scholing, An in situ grown eutectic magnetolectric composite material, *J. Mater. Sci.* 9 (1974) 1710–1714.
- [33] X.K. Wei, Y.T. Su, Y. Sui, Q.H. Zhang, Y. Yao, C.Q. Jin, R.C. Yu, Structure, electrical and magnetic property investigations on dense Fe-doped hexagonal BaTiO_3 , *J. Appl. Phys.* 110 (2011) 114112, <https://doi.org/10.1063/1.3658813>.
- [34] R. t Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. A* 32 (1976) 751–767.
- [35] N.J. Ridha, W.M.M. Yunus, S.A. Halim, Z.A. Talib, F.K.M. Al-Asfoor, W.C. Primus, Effect of Sr substitution on structure and thermal diffusivity of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ceramic, *Am. J. Eng. Appl. Sci.* 2 (2009) 661–664.
- [36] G.M. Keith, M.J. Rampling, K. Sarma, N.Mc. Alford, D.C. Sinclair, Synthesis and characterisation of doped 6H- BaTiO_3 ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 1721–1724, [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00495-3](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00495-3).
- [37] R.P. Mahajan, K.K. Patankar, M.B. Kothale, S.C. Chaudhari, V.L. Mathe, S.A. Patil, Magnetolectric effect in cobalt ferrite-barium titanate composites and their electrical properties, *Pramana* 58 (2002) 1115–1124.
- [38] J. Nie, G. Xu, Y. Yang, C. Cheng, Strong magnetolectric coupling in CoFe_2O_4 - BaTiO_3 composites prepared by molten-salt synthesis method, *Mater. Chem. Phys.* 115 (2009) 400–403, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.12.011>.
- [39] N. Sivakumar, A. Narayanasamy, C.N. Chinnasamy, B. Jayadevan, Influence of thermal annealing on the dielectric properties and electrical relaxation behaviour in nanostructured CoFe_2O_4 ferrite, *J. Phys. Condens. Matter.* 19 (2007) 386201, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/38/386201>.
- [40] Z. Yu, C. Ang, Maxwell-Wagner polarization in ceramic composites BaTiO_3 - $(\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7})\text{Fe}_{2.1}\text{O}_4$, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 794–797, <https://doi.org/10.1063/1.1421033>.

A2. Magnetoelectric and HR-STEM investigations on eutectic CoFe₂O₄-Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ composites

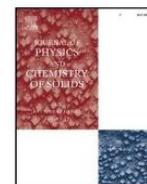
Die auf den folgenden Seiten abgedruckte Publikation aus „Journal and Physics and Chemistry of Solids“ aus dem Jahr 2019 ist auf den Seiten 39 bis 44 zusammengefasst.

Der Nachdruck erfolgte mit freundlicher Genehmigung von *Elsevier*.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Physics and Chemistry of Solids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jpcs

Magnetoelectric and HR-STEM investigations on eutectic $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ composites

Martin Breitenbach^a, Hakan Deniz^b, Stefan G. Ebbinghaus^{a,*}

^a Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Chemie, Kurt-Mothes-Straße 2, D-06120, Halle/Saale, Germany

^b Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, Weinberg 2, D-06120, Halle/Saale, Germany



ARTICLE INFO

Keywords:

Composite materials
Interfaces
Crystal growth
Electron microscopy
Magnetoelectric properties

ABSTRACT

Multiferroic $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.03, 0.05$) composites with rarely investigated 3-3 connectivity were prepared by eutectic crystallization in an optical floating zone furnace. High-resolution scanning transmission electron microscopy investigations of the $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ interface revealed an almost perfect connection between both components. These micrographs also showed that the impact of post-annealing in air was much larger than expected and resulted in formation of small BaTiO_3 inclusions in the CoFe_2O_4 phase. The magnetoelectric coefficient α_{ME} was studied in detail with respect to its dependence on the static magnetic field, the frequency of the driving AC-field and temperature. Furthermore, the influence of different growth rates (5, 10 and 20 mm h^{-1}), chemical composition, sample thickness and the alignment of electrical polarization and magnetic field (collinear or vertical) on the magnetoelectric properties were studied. The largest value of $\alpha_{\text{ME}} = 1.3 \text{ mV Oe}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ was found for a sample grown at 5 mm h^{-1} . For even slower growth rates, a higher Sr content was required to avoid the formation of impurity phases leading to a decrease of α_{ME} .

1. Introduction

Materials that combine at least two ferroic orderings are called multiferroics. The interaction of these ferroic ordering phenomena leads to a variety of novel applications such as new memory devices, sensors or spintronics [1,2]. The so-called magnetoelectric (ME) effect, first verified experimentally by Astrov in 1960 [3], results from a coupling of ferroelectricity with ferro- or ferri-magnetism. The ME effect allows changing the magnetization by applying an electric field (converse ME effect) [4,5], or modifying the electrical polarization by a magnetic field (direct ME effect) [2–4,6]. There are numerous single-phase ME materials like BiMnO_3 [7] but for most of them the ME effect is rather small and/or occurs only at low temperatures. Therefore, multi-component multiferroics have received increasing interest because many show strong and stable ME coupling even above room temperature [8–10]. Such magnetoelectric composites usually contain a piezoelectric (and ferroelectric) compound like $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ [8,9] or BaTiO_3 [11–13] and a magnetostrictive (and ferro-/ferri-magnetic) material like CoFe_2O_4 [9,14,15] or NiFe_2O_4 [12,16,17]. In composites, electric and magnetic order have different origins, and so can be classified as type-I multiferroics [18]. In addition to the choice of components, the ME properties also depend on synthesis methods, particle

morphology, quality of the interface and connectivity (e.g. 0–3, 2–2 or 1–3), providing additional opportunities for optimization.

In particular, there are many studies on the $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ system prepared by a wide variety of methods like solid-state synthesis [15], polyol-mediated synthesis [13], spin coating [14,19], pulsed laser deposition (PLD) [20] and template-mediated methods [21]. In this work, we apply a rarely used method – crystallization of an eutectic melt in an optical floating zone furnace as recently described in detail [22]. First experiments on such eutectics by Van den Boomgaard et al. [23,24] in the early 1970s revealed the formation of very interesting geometric structures and a high ME effect; however, the samples contained relatively large amounts of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ as impurity. Surprisingly, the approach of eutectic crystallization was not further investigated (possibly due to high cost), until in 2000 when Echigoya et al. [25] studied the influence of growth rate, composition and atmosphere during the solidification process of $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$. Unfortunately, they did not present any ME investigations.

We previously reported successful growth of phase-pure $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ composites in pure nitrogen [22]. An oxygen-free atmosphere was essential to avoid formation of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Another crucial step was a small Sr substitution (3 mol%), which prevented formation of the non-ferroelectric hexagonal BaTiO_3 modification. Due

* Corresponding author. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Chemie, Kurt-Mothes-Straße 2, D-06120, Halle/Saale, Germany

E-mail addresses: martin.breitenbach@chemie.uni-halle.de (M. Breitenbach), hakan.deniz@mpi-halle.mpg.de (H. Deniz), stefan.ebbinghaus@chemie.uni-halle.de (S.G. Ebbinghaus).

<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.109076>

Received 27 August 2018; Received in revised form 18 June 2019; Accepted 19 June 2019

Available online 23 June 2019

0022-3697/ © 2019 The Authors. Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license

(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

to the non-oxidizing atmosphere, the as-grown samples were electrically conductive. Thus reoxidation in air was necessary to heal the oxygen defects, resulting in a very strong enhancement of the resistance ($> 20 \text{ M}\Omega$). After electric polarization, first measurements revealed promising ME properties.

The aim of the present study therefore is the detailed characterization of the ME coefficients of the samples with respect to the influence of the static magnetic field (H_{dc}), the frequency of a superimposed alternating magnetic field ($H_{ac} = 10 \text{ Oe}$) and temperature. It turns out that α_{ME} increases for samples crystallized with slower growth rates but decreases for Sr substitutions exceeding 3 mol%. Another remarkable result is the increase of α_{ME} when the sample thickness is reduced and an opposite sign of α_{ME} when the magnetic field is aligned perpendicular to the polarization.

2. Experimental

2.1. Preparation

We used BaCO_3 ($\geq 99\%$, Solvay), TiO_2 ($\geq 99\%$, Sachtleben) and SrCO_3 ($\geq 99\%$, Merck) to prepare Sr-doped BaTiO_3 with 1 mol% Ti-excess. CoFe_2O_4 was prepared from stoichiometric amounts of Co_3O_4 ($\geq 99.7\%$, Alfa Aesar) and Fe_2O_3 ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich). Reactions were performed in air for 2 h at 1373 K. The obtained powders were mixed in the molar ratio 0.38 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/0.62 \text{ Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ and hydrostatically pressed to rods at 70 MPa, which were sintered at 1473 K for 10 h. Further details are given in our previous study [22].

The rods consisting of the eutectic composition for the system (38 mol% $\text{CoFe}_2\text{O}_4/62 \text{ mol}\% \text{ BaTiO}_3$) [23,25] were molten/crystallized in a four-mirror floating zone furnace (CSC FZ-T-10000-H-HR-1-VPO-PC) equipped with 1500 halogen lamps under flowing pure nitrogen (5 N purity, gas flow 12 L h^{-1}) with seed and feed counter-rotating at 20 rpm. Different growth rates in the range of $2.5\text{--}20 \text{ mm h}^{-1}$ were used. See our previous study for further experimental details [22]. The obtained crystal boules were cut into slices of 0.7 mm thickness perpendicular to the growth direction and were reoxidized in static air for 10 h at 973 K (heating rate 5 K min^{-1}). These reoxidized slices were used for subsequent X-ray diffraction (XRD) measurements and detailed ME characterization.

2.2. Characterization

A Bruker D8 Advance diffractometer operating in Bragg–Brentano geometry with $\text{Cu-K}\alpha$ radiation and equipped with a one-dimensional silicon strip detector (LynxEye™) was used for powder XRD measurements (angular range $15\text{--}75^\circ 2\theta$, step size $0.01^\circ 2\theta$ and counting rate 1 s per data point). Scanning electron microscopy (backscattered electron mode) was performed on the polished samples (Struers LaboPol-5, grinding: SiC paper grit 1200, 2000; polishing: diamond suspension $2\text{--}6 \mu\text{m}$) in a Phenom ProX with an acceleration voltage of 15 kV. For transmission electron microscopy investigation of the $\text{BaTiO}_3\text{--CoFe}_2\text{O}_4$ interface electron-transparent lamellae in cross-section geometry from each sample were prepared by a FEI Nova 600 Nanolab focused ion beam (FIB) system. For each sample, two lamellae were cut in close proximity from an interface between grains having 90° edges with each other. These lamellae were cleaned with O_2 plasma to prevent carbon contamination during imaging. Scanning transmission electron microscopy (STEM) study of the lamellae was performed using a probe-corrected FEI TITAN 80–300 microscope operated at 300 kV, equipped with a high-angle annular dark-field detector for Z-contrast imaging and a Si(Li) detector for energy dispersive X-ray (EDX) spectroscopy. The FEI TIA software was used for analysis and processing of EDX measurements.

Single crystal XRD was carried out on a STOE IPDS-2T imaging plate diffractometer operating with $\text{Mo-K}\alpha$ radiation. In total, 360 frames were recorded with an irradiation time of 2 min frame^{-1} in the ω -range

of $0\text{--}180^\circ$ with $\Delta\omega = 1^\circ$ for $\varphi = 0^\circ$ and 90° , respectively. The detector distance was set to 60 mm, resulting in $2\theta_{\text{max}} = 70^\circ$.

For electrical contacts, both sides of the reoxidized slices were sputtered with gold electrodes of 100 nm thickness in a Cressington 108 auto sputter coater. The polarization of BaTiO_3 was accomplished by applying an electric field of 5 kV cm^{-1} (current limit: 0.1 mA) for 12 h. Afterwards, the contacts were short-circuited for 5 min. In contrast to our earlier experiments [22], the poling procedure was carried out at room temperature.

The ME measurements were performed in a Quantum Design Physical Property Measurement System PPMS-9 using a self-made setup as previously described [13]. The magnetic DC-field was varied in the range -10 to 10 kOe . A small collinear alternating magnetic field of $H_{ac} = 10 \text{ Oe}$ with frequencies of $100\text{--}1000 \text{ Hz}$ was superimposed by a solenoid. Frequency-dependent ME measurements at 300 K in the range $50\text{--}1000 \text{ Hz}$ with 3-Hz steps were carried out in the magnetic DC-field at which the maximum α_{ME} value was found (ca. 2000 kOe). Finally, the temperature dependence of the ME effect was measured for $10\text{--}300 \text{ K}$ with 2-K steps again in the magnetic DC-field corresponding to $\alpha_{ME}(\text{max})$. For calculation of the ME coefficient, the real part (in-phase contribution) of the measured AC-voltage was divided by the AC-field (H_{ac}) and sample thickness (d):

$$\alpha_{ME} = \frac{U_{ac}}{H_{ac} \cdot d} \quad (1)$$

3. Results and discussion

3.1. SEM, high-resolution (HR)-STEM and single crystal XRD investigations

From composite boules grown at $5, 10$ and 20 mm h^{-1} , slices were cut, polished and reoxidized as described in the experimental section. A SEM micrograph of one representative slice is shown in Fig. 1.

By self-organization during the eutectic crystallization, a variety of different randomly distributed geometric structures are formed. As described previously in more detail [22], these structures can be roughly divided into regions of rather globular particles embedded in a matrix and regions in which CoFe_2O_4 and BaTiO_3 form an intergrowth with a very regular geometric arrangement and long linear interfaces. These structures can be of very different sizes (Fig. 1). The same type of entanglement is found perpendicular and parallel to the growth direction. Thus, the two phases form a three-dimensional interpenetrating network that can best be classified as 3-3 connectivity. This type of microstructure – also denoted as “Chinese script” – is frequently observed in directionally solidified eutectic oxides [26].

For a more detailed characterization of the $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{--BaTiO}_3$ interfaces, high-resolution STEM investigations were carried out on an as-grown and a reoxidized slice of the sample grown at 5 mm h^{-1} . These

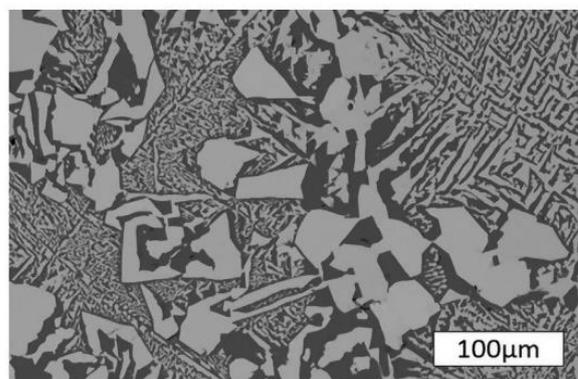


Fig. 1. SEM image (BSE mode) of a crystal slice cut from the sample grown at 10 mm h^{-1} .

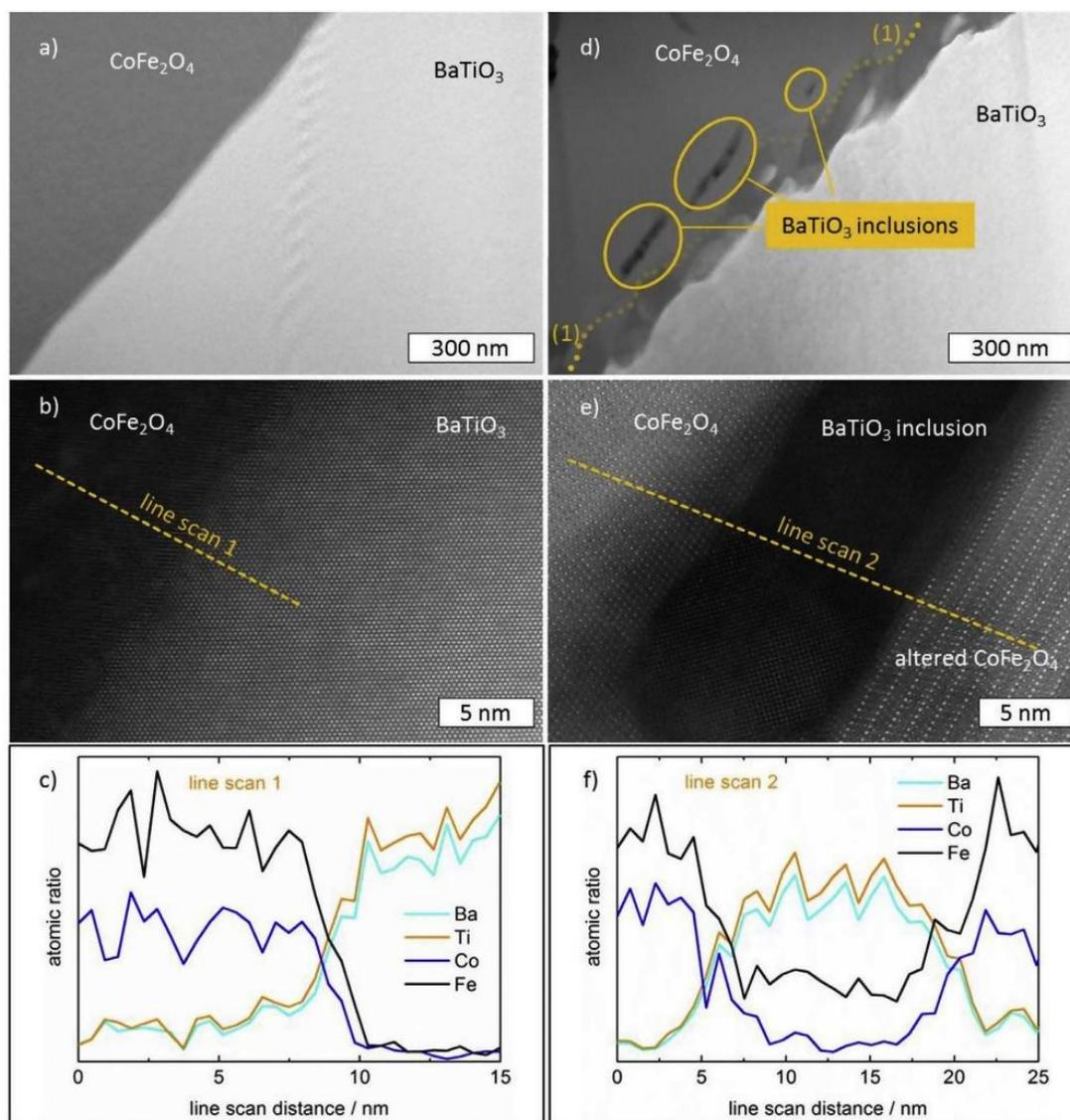


Fig. 2. HR-STEM images showing an overview (top), a detailed view (middle) of the CoFe_2O_4 - BaTiO_3 interface and an EDX line scan (bottom) in the as-grown (left) and a reoxidized (right) sample crystallized at 5 mm h^{-1} .

HR-STEM images are displayed in comparison for two different magnifications in Fig. 2.

The two different phases in the as-grown samples (Fig. 2a and b) were identified as CoFe_2O_4 (dark) and BaTiO_3 (bright) from the d-spacings (data not shown) and an EDX line scan (line scan 1). The images reveal the close connection of CoFe_2O_4 and BaTiO_3 , i.e. the interfaces show no pinholes or voids. A further image analysis reveals (tilted) epitaxy between CoFe_2O_4 (CFO) and BaTiO_3 (BTO). Fig. S1b depicts a fast Fourier transform (FFT) pattern from the full image area of Fig. 2b. As seen in this FFT pattern, the (111) BTO and (311) CFO reflections appear very close to each other in the reciprocal space. A filtered image obtained using only these reflections shows that the lattice planes of both phases align with a slight tilt angle (Fig. S1c).

Large differences between the as-grown and the reoxidized samples can be seen in the overview graph (Fig. 2d). Upon reoxidation, the interface becomes more irregular and orientation of the ferrite close to it changes (indicated with a yellow dotted line (1)). Additionally, dark inclusions occur near the interface inside the CoFe_2O_4 regions, whereas no changes are found inside the BaTiO_3 areas. These dark inclusions are

identified as (Fe-substituted) BaTiO_3 by an EDX line scan (line scan 2). The inclusions appear much darker than the main BaTiO_3 area. This might be due to their different orientation and in turn a much higher orientation contrast or to a deviating sample thickness at this spot resulting from the FIB preparation. Another reason might be a strain contrast because the BTO is located inside the CFO matrix, which possesses a large lattice mismatch. The higher magnification (Fig. 2e) reveals no epitaxial relationship between the inclusions and the surrounding CoFe_2O_4 matrix. In addition, the ferrite between the inclusions and the interface to the main BaTiO_3 region possesses a different orientation compared to the inner part of the CoFe_2O_4 grain. Although the EDX line scan provides no clear hints for chemical reactions at the BTO-CFO interface, we cannot rule out an interdiffusion of cations as, for example, observed by Tileli et al. in PLD films [27]; however, formation of a hexaferrite phase or an ilmenite-type phase as proposed by these authors seems unlikely. In the right region of Fig. 2e (denoted as altered CoFe_2O_4), lattice parameters of 9.93 and 4.34 Å were measured. These do not match with the ilmenite-type phase or with $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{12}$. The closest possible match is $\text{Ba}_{11}\text{Fe}_8\text{Ti}_9\text{O}_{41}$

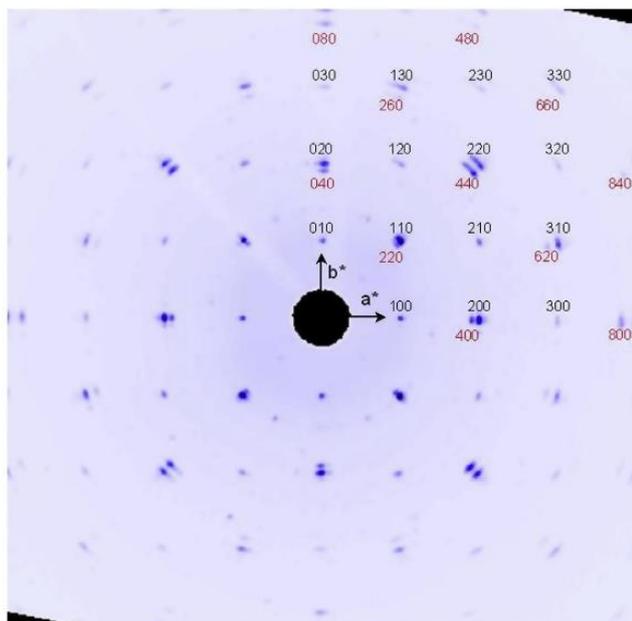


Fig. 3. The $hk0$ -plane of the reciprocal lattice in the range -1 \AA^{-1} to $+1 \text{ \AA}^{-1}$ (reconstructed from 360 XRD imaging plates) of a $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ crystal (approximately $200 \mu\text{m}$ diameter) grown at 20 mm h^{-1} .

($d_{(107)} = 4.33 \text{ \AA}$, $d_{(006)} = 10.24 \text{ \AA}$). The EDX line scan confirms the presence of Co in this region and so formation of this phase also seems unlikely.

The STEM results reveal that the reoxidation process has a much stronger impact on the composites than just the healing of oxygen defects. It would therefore be interesting to study its influence on the ME properties. Unfortunately, this was not possible because α_{ME} cannot be measured on the as-grown samples due to their high electrical conductivities.

TEM is a local technique providing information only for a very small section of the sample. We therefore used single crystal XRD as a complementary, global method. Cube-shaped samples with approximately $200 \times 200 \times 200 \mu\text{m}$ were cut from different crystal bowls and measured on an imaging plate diffractometer as described in the experimental section. From the 360 frames recorded, the reciprocal lattice was reconstructed using STOE X-area software. As a representative example, Fig. 3 shows the $hk0$ -plane in the range $-1 \text{ \AA}^{-1} \leq a^* \leq +1 \text{ \AA}^{-1}$, $-1 \text{ \AA}^{-1} \leq b^* \leq +1 \text{ \AA}^{-1}$ of a crystal grown at 20 mm h^{-1} . Reciprocal lattice points with $h, k \geq 0$ of BTO and CFO are labeled in black and red, respectively. The sample possesses a high mosaicity as reflected, for example, by elongation of the 220_{BTO} peak and consists of at least two domains leading to additional intensities visible e.g. in the vicinity of the 110_{BTO} peak and its equivalents. On the other hand, the presence of well-defined reciprocal lattice points clearly proves the crystalline character of the eutectic composite. Contributions of the two components BTO and CFO can easily be distinguished from their deviating d^* values corresponding to $a_{\text{BTO}} \approx 4.00 \text{ \AA}$ and $a_{\text{CFO}} \approx 8.40 \text{ \AA}$, respectively, in good agreement with powder XRD results [22]. For CoFe_2O_4 , the systematic reflection conditions $0k0: k = 4n, h00: h = 4n$ and $hk0: h + k = 4, h = 2n, k = 2n$ are obviously fulfilled. The seemingly missing 660 -reflection has too low an intensity to be visible ($I_{\text{rel}} < 1\%$).

Remarkably, the arrangement of reciprocal lattice points clearly shows an epitaxial relationship of the two phases, i.e. $\text{BTO}(001) [100] || \text{CFO}(001) [100]$ in accordance with the electron diffraction results of Echigoya et al. [25]. However, because of the slightly diffuse character of the spots, small angle tilts between BTO and CFO cannot be

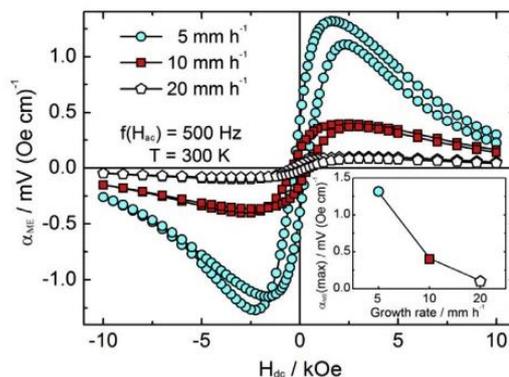


Fig. 4. DC-field dependent ME coefficients of samples grown at different crystallization rates.

ruled out. We emphasize that, in contrast to electron diffraction, XRD integrates over the entire sample (i.e. a cube with approximately $200 \mu\text{m}$ edge length) thus providing global information on the epitaxy.

3.2. DC-field dependence of α_{ME}

Prior to the investigations, sample slices with 0.7 mm thickness were electrically polarized as described in the experimental section. Unfortunately, we were unable to measure conclusive P(E)-curves because the samples were still too conductive. We therefore cannot prove that saturation polarization is achieved. However, a successful (partial) polarization is evident by two experimental observations: first no ME effect is detected without the poling step and second the sign of α_{ME} is inverted when a reverse electrical field is applied (Fig. S2).

The ME measurements were carried out at 300 K with $f(H_{\text{ac}}) = 500 \text{ Hz}$. Starting from $H_{\text{dc}} = 10 \text{ kOe}$ the magnetic field was decreased to -10 kOe and re-increased to 10 kOe . The results are displayed in Fig. 4.

The ME effect increases significantly with slower crystallization speeds. As previously shown [22], the samples show densities in the range $94\text{--}98\%$ of their fraction-weighted crystallographic values regardless of growth speed. In addition, sizes of the geometric structures do not change significantly for the three samples. Thus, although sample density and the size of the interface area between CoFe_2O_4 and BaTiO_3 does not change significantly, slower crystallization leads to stronger ME coupling.

We emphasize that crystallization speed has no significant impact on the magnetic properties of the samples. The saturation magnetization of all samples is almost identical and close to the theoretical value of $3 \mu_{\text{B}} \text{ f.u.}^{-1}$ expected for CoFe_2O_4 (Fig. S3). In addition, remanent magnetizations and coercivities are also very similar.

The DC-field at which the ME coefficients reach their local maximum and minimum (denoted as $H_{\text{dc}}(\text{max})$ and $H_{\text{dc}}(\text{min})$) largely depends on the sweep direction for all samples. Upon decreasing the DC-field from 10 to -10 kOe , the maximum α_{ME} values occur for $H_{\text{dc}}(\text{max})$ of $1.6\text{--}2.0 \text{ kOe}$ and the minimum for $H_{\text{dc}}(\text{min})$ of -2.0 to -2.6 kOe . When the field is re-increased, the values for $H_{\text{dc}}(\text{min})$ and $H_{\text{dc}}(\text{max})$ exchange. This shift of $\alpha_{\text{ME}}(\text{max})$ was also observed in our earlier experiments [22] and for $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ bulk composites [28,29]. The growth rate in the floating zone process has a small effect on the shape of the ME curve but a large impact on absolute values of α_{ME} . Its maximum values are shown in the inset of Fig. 4 and represent $\alpha_{\text{ME}}(\text{max}) = 1.3, 0.4$ and $0.1 \text{ mV Oe}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ for samples grown at $5, 10$ and 20 mm h^{-1} , respectively. Thus one might expect even larger ME values for slower growth rates. Unfortunately, this is not the case due to issues discussed below.

It is furthermore striking that during the re-increasing of the magnetic field, slightly smaller α_{ME} values are found than during the initial

sweeps. This effect is due to a slowly fading polarization of the ferroelectric component. Upon repetition of the poling procedure this fatigue effect vanishes.

Our ME results can be compared to values reported in the early work of Van den Boomgaard et al. [23,24]. Although a different sample geometry (length 45 mm, diameter 4.5 mm) was used and measurements were carried out under resonance conditions at $\sim 60\text{--}70$ kHz, the reported values of $1\text{--}4$ mV cm $^{-1}$ Oe $^{-1}$ are comparable to our results. Only for one sample with a strongly deviating chemical composition, a much larger value of 50 mV cm $^{-1}$ Oe $^{-1}$ could be achieved. We note that the reported composition [23,24] is far from that calculated for the eutectic (BaTiO $_3$) $_{0.62}$ (CoFe $_2$ O $_4$) $_{0.38}$. In fact, the authors admit that “there are some indications that it [the magneto plumbite phase BaFe $_{12-2x}$ Co $_x$ Ti $_x$ O $_{19}$] plays a role in the composite materials with the greatest magnetoelectric effect” and “Microprobe analysis revealed that a part of the coarse precipitates in the cell walls consisted of the M [magneto plumbite] phase” [23]. Furthermore, the authors pointed out that their spinel phase was not pure CoFe $_2$ O $_4$ but CoFe $_{2-2x}$ Co $_x$ Ti $_x$ O $_4$. In a later article, Van den Boomgaard reported that the material in fact consisted of BaTiO $_3$, CoFe $_{2-x}$ Ti $_x$ Co $_x$ O $_4$ and BaFe $_{12-2y}$ Co $_y$ Ti $_y$ O $_{19}$ [30]. We therefore conclude that the large ME values observed by Van den Boomgaard and Van Run were not the intrinsic values of the BaTiO $_3$ /CoFe $_2$ O $_4$ system but resulted from the contribution of barium hexaferrite at the interface plus the deviating composition of the spinel phase. In this context we emphasize that the chemical composition of our samples corresponds to the nominal one of the eutectic, with no hints of secondary phases in either the XRD or TEM investigations.

3.3. AC-frequency dependence of $\alpha_{(ME)}$

The sample grown at 5 mm h $^{-1}$ was used to investigate α_{ME} with different AC-field frequencies (Fig. 5).

For $f(H_{ac}) = 100$ Hz, the lowest ME coefficients were measured. The values increase with frequencies up to 500 Hz. For even higher frequencies, nearly identical values are found, almost twice those for 100 Hz. Apart from this, the other curve characteristics like coercivity of H_{dc} (300 Oe), the position of the local ME maxima (± 1.6 and ± 2.2 kOe) and their dependence on the sweep direction are nearly identical for all frequencies.

Frequency dependence of α_{ME} for the three samples grown at 5 , 10 and 20 mm h $^{-1}$ are shown in Fig. 6. Measurements were carried out at 300 K and $H_{dc} = 2000$ Oe, i.e. close to the maximum ME effect.

All samples show a similar behavior except for the absolute values of $\alpha_{(ME)}$. At low frequencies, the ME coefficients increase with $f(H_{ac})$ and saturate in the region $300\text{--}400$ Hz. At higher frequencies, nearly constant values occur. For composites grown at 10 and 20 mm h $^{-1}$, values of 0.4 and 0.1 mV Oe $^{-1}$ correspond to their maximum values

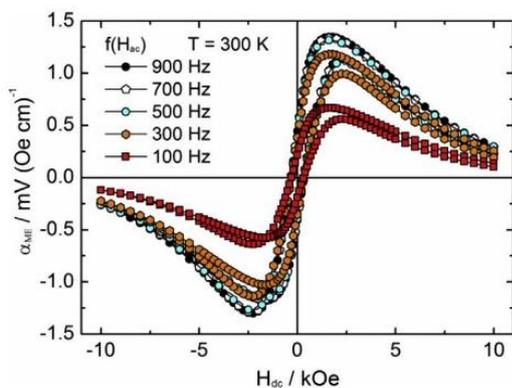


Fig. 5. DC-field dependent ME coefficient of the sample grown at 5 mm h $^{-1}$ measured at different frequencies of the superimposed AC-field.

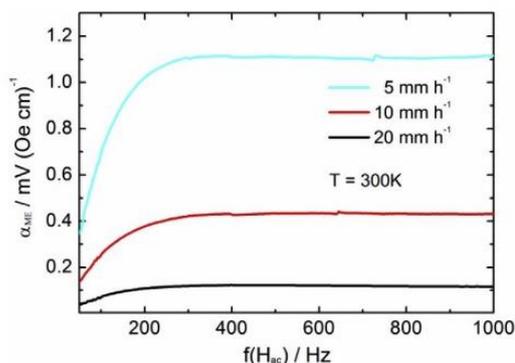


Fig. 6. AC-frequency dependence of the ME coefficient.

shown in Fig. 4. The ME coefficient $\alpha_{ME} = 1.1$ mV Oe $^{-1}$ cm $^{-1}$ for the 5 mm h $^{-1}$ sample is a little lower than its maximum ($\alpha_{ME} = 1.3$ mV Oe $^{-1}$ cm $^{-1}$, Fig. 4). This can be explained by a slight difference between the applied DC-field of $H_{dc} = 2000$ Oe and the exact H_{dc} of 1600 Oe for $\alpha_{ME(max)}$.

We did not detect resonance conditions in the investigated frequency range. This is not surprising, because such resonances typically occur in a range of $15\text{--}430$ kHz [31,32], which unfortunately cannot be accessed with our setup. The visible small jumps (Fig. 6) are not reproducible and are probably due to electrical glitches.

The frequency dependency of the samples grown by floating zone melting is similar to our earlier investigations on $0\text{--}3$ composites of the CoFe $_2$ O $_4$ –BaTiO $_3$ system [13]. This indicates that the frequency-dependent ME properties mostly depend on the composite system and not on its connectivity or the synthesis route.

3.4. Temperature dependence of $\alpha_{(ME)}$

A static magnetic field of $H_{dc} = 2000$ Oe and a frequency of $f(H_{ac}) = 500$ Hz was used for measurements of the temperature dependence of α_{ME} (Fig. 7).

For all three growth rates, the ME coefficients at room temperature are in accordance with the corresponding values from the DC field- and AC frequency-dependent measurements. With decreasing temperatures, α_{ME} increases until a maximum at $260\text{--}270$ K. At lower temperatures, the ME coefficient again decreases and becomes undetectably small below 160 and 120 K for samples grown at 20 and 10 mm h $^{-1}$, respectively. In contrast, for the sample grown at 5 mm h $^{-1}$, measurable α_{ME} values occur down to 10 K.

The maximum values of α_{ME} are found in the temperature region of the orthorhombic–tetragonal phase transition of BaTiO $_3$. For pure BaTiO $_3$, the transition temperature has been reported to be within $265\text{--}280$ K but is known to depend both on the crystallite sizes and on

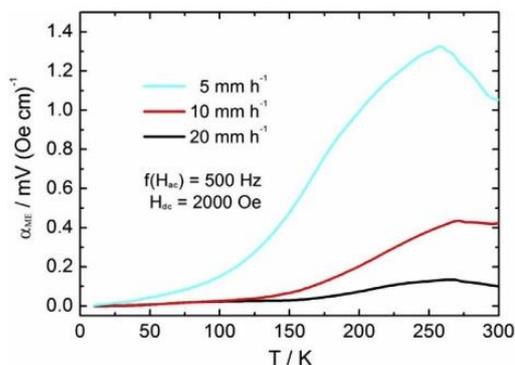


Fig. 7. Temperature dependence of the ME coefficient.

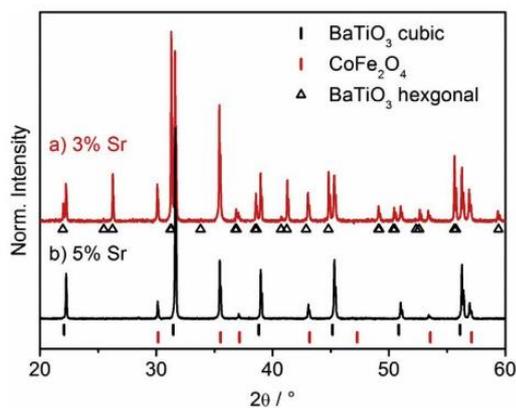


Fig. 8. XRD patterns of composites grown at 2.5 mm h^{-1} .

substitutions. In particular, Sr substitution shifts the transition to lower temperatures [33]. Such substitution effects may also explain why the sample grown at 5 mm h^{-1} has its ME maximum at a slightly lower temperature than the others – a slower growth rate leads to trace incorporations of Fe in BaTiO_3 , which is known to lower the orthorhombic–tetragonal phase transition temperature [34].

The observed temperature dependence of α_{ME} can be understood taking into account that the ME effect is generally accepted to be a product property of the magnetostriction of CoFe_2O_4 and the piezoelectricity of BaTiO_3 , which changes upon the tetragonal–orthorhombic phase transition [35].

3.5. Influence of growth rate and Sr content on phase composition and α_{ME}

The above-mentioned results show that slower growth rates result in larger ME responses. Therefore, an additional sample was crystallized at 2.5 mm h^{-1} . This decreased speed has a strong impact on the composition. The XRD measurements reveal large amounts of the undesired non-ferroelectric hexagonal modification of BaTiO_3 (Fig. 8a). Because Sr doping effectively suppresses the formation of hexagonal barium titanate [36], we raised the Sr content from 3 to 5 mol% in a subsequent floating zone experiment.

The composite with the larger Sr content (Fig. 8b) consists only of CoFe_2O_4 and BaTiO_3 without detectable reflexes of the hexagonal modification. Rietveld refinement measurements revealed slightly smaller lattice parameters for $\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{TiO}_3$ before reoxidation ($a_{\text{as-grown}} = 4.0048 \text{ \AA}$, $c_{\text{as-grown}} = 4.0075 \text{ \AA}$) and after reoxidation ($a_{\text{reox}} = 4.0019 \text{ \AA}$, $c_{\text{reox}} = 4.0044 \text{ \AA}$) compared to corresponding values for $\text{Ba}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{TiO}_3$ of ($a_{\text{as-grown}} = 4.0066 \text{ \AA}$, $c_{\text{as-grown}} = 4.0093 \text{ \AA}$, $a_{\text{reox}} = 4.0043 \text{ \AA}$, $c_{\text{reox}} = 4.0077 \text{ \AA}$) [21], reflecting the smaller ionic radius of Sr^{2+} (1.44 \AA) compared to Ba^{2+} (1.61 \AA) [37]. Apparently, slower growth rates promote the formation of hexagonal BaTiO_3 , which can be suppressed by higher amounts of Sr. We note that the tetragonal distortion of both samples (i.e. with 3 and 5 mol%) is very small. Consequently, the XRD pattern can as well be fitted using the cubic perovskite structure. Even so, we chose the tetragonal BaTiO_3 modification as the ME measurements clearly indicate the presence of ferroelectricity.

The sample containing $\text{Ba}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{TiO}_3$ grown at 2.5 mm h^{-1} (i.e. the one containing hexagonal BaTiO_3) shows no measurable the ME effect. In contrast, the sample with 5 mol% Sr shows a pronounced ME signal. From this crystal, slices of different thicknesses were cut to investigate the influence of the sample thickness on α_{ME} (Fig. 9).

First, it is striking that the ME coefficients are far smaller compared to the sample substituted with 3 mol% Sr and grown at 5 mm h^{-1} . This finding shows that the (possible) benefits of a slower growth rate are clearly overcompensated by the negative effects of the larger Sr content. The reduction of α_{ME} due to Sr substitution is caused by the lower

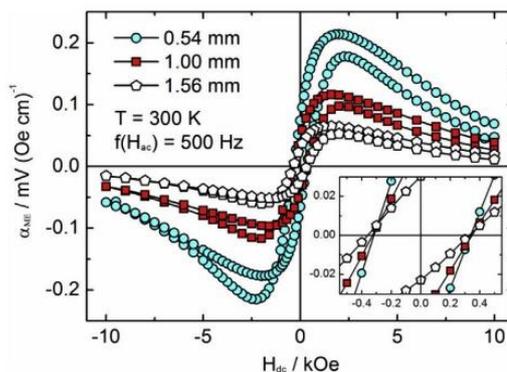


Fig. 9. Field-dependent ME coefficients of the composite $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{0.38}-(\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{TiO}_3)_{0.62}$ grown at 2.5 mm h^{-1} for three different sample thicknesses.

polarization, which was reported to change from $20 \mu\text{C cm}^{-2}$ for pure BaTiO_3 to $8 \mu\text{C cm}^{-2}$ for $\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{TiO}_3$ [38,39] and is also reflected in the decrease of tetragonal distortion (c/a ratio). For $x = 0.03$, there is a value of $c/a = 1.0008$ in our reoxidized samples, which changes to $c/a = 1.0006$ for $x = 0.05$.

To obtain high ME coefficients for floating zone-grown composites it is therefore necessary to find a compromise between a slow growth rate (which enhances α_{ME} but increases the risk of forming hexagonal BaTiO_3) and the Sr content (which acts in the reverse way). It should be noted that the sample with 5 mol% Sr also shows the shift of $H_{\text{dc}}(\text{max})$.

The pronounced differences in the ME values for the three samples thicknesses (0.5, 1.0 and 1.5 mm) are quite unexpected since this value is taken into account in calculation of the ME coefficients (Eq. (1)). It should be noted that the measured slices are cut from the same region of one crystal boule. In fact, only the absolute values of α_{ME} differ while all other parameters such as the general course of curves, location of $\alpha_{\text{ME}}(\text{max})$ or coercivities are basically identical. One explanation for the decrease of α_{ME} with sample thickness is increasing electric losses (leakage currents) within the samples due to their finite conductivity.

To measure the transverse ME effect, slices were turned by 90° . In this orientation the ferroelectric polarization is aligned perpendicular to H_{dc} and H_{ac} instead of the usual collinear alignment (Fig. 10). Comparison of ME measurements in longitudinal and transverse alignment is shown in Fig. 11.

Upon turning the samples by 90° the ME effect changes its sign. The absolute α_{ME} values in vertical alignment are about 30% smaller for the thinnest slice and $\sim 50\%$ smaller for the thickest. Thus, the influence of

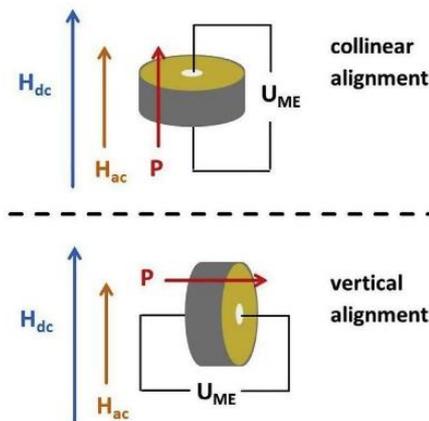


Fig. 10. Scheme of the alignment of electric polarization and magnetic fields for longitudinal and transverse ME measurements.

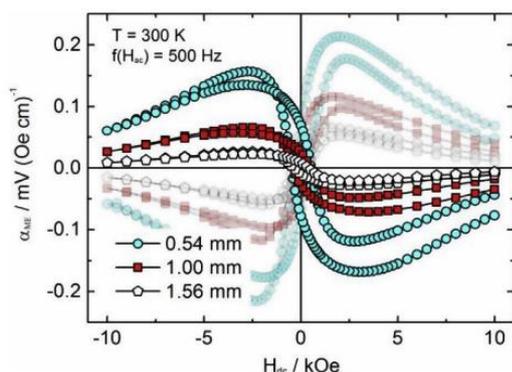


Fig. 11. Field-dependent ME coefficients of the composite $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{0.38}-(\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{TiO}_3)_{0.62}$ grown at 2.5 mm h^{-1} . Transparent symbols correspond to the collinear alignment.

the perpendicular-oriented polarization becomes larger with increasing sample thickness. Agarwal et al. [28] observed a similar behavior (i.e. smaller effect and reversed sign) between a transverse and a longitudinal configuration for bulk composites with a $(\text{BaTiO}_3)_{0.6}-(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{0.4}$ stoichiometry, which is close to the eutectic composition. They showed that this characteristic has its origin in the differences between perpendicular and parallel magnetostriction of the samples.

Apart from the opposite sign and reduced magnitude, the ME coefficients follow the same trends for the different sample thicknesses as in the collinear alignment. In addition, the courses of α_{ME} and the position of $\alpha_{\text{ME}}(\text{max/min})$ are nearly independent of the alignment in contrast to the bulk composites previously described [28].

4. Conclusions

3-3 heterostructures consisting of 38 mol% CoFe_2O_4 and 62 mol% $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ were synthesized by eutectic crystallization using the floating zone technique. An almost perfect connectivity between the two components was revealed by HR-STEM. Annealing in air at 973 K led to formation of small BaTiO_3 inclusions in the CoFe_2O_4 phase and a change of CoFe_2O_4 orientation near the interface. The epitaxial relationship $\text{BTO}(001)[100]||\text{CFO}(001)[100]$ was confirmed by single crystal XRD. Samples containing 3 mol% Sr ($\text{CoFe}_2\text{O}_4-\text{Ba}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{TiO}_3$) showed an increase of ME coupling from 0.4 to $1.3 \text{ mV Oe}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ at room temperature when growth rates were reduced from 20 to 5 mm h^{-1} . Slower crystallization at 2.5 mm h^{-1} resulted in formation of significant amounts of the hexagonal, non-ferroelectric $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ modification, which was only suppressed by increasing the Sr content to 5 mol%. Unfortunately, this higher Sr content resulted in a strong reduction of α_{ME} due to the smaller electric polarization as reflected by a nearly cubic cell metric. The magnetic DC-field at which the maximum values of α_{ME} occur depended on the sweep direction and a difference in $H_{\text{dc}}(\text{max})$ between increasing and decreasing field of $600\text{--}700 \text{ Oe}$ was observed. Frequency-dependence investigations showed an increase of α_{ME} up to roughly 400 Hz and nearly constant values up to 1000 Hz . In temperature-dependence measurements, local maxima for α_{ME} were found at $260\text{--}270 \text{ K}$, reflecting the orthorhombic-tetragonal phase transition of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$. For thinner samples, an increasing ME coefficient was found. This effect can be rationalized by leakage currents and may explain why thin films have been reported to show much larger ME values. A perpendicular alignment of H and P resulted in a change in sign of the ME coefficient and a 30–50% reduction of the absolute values.

It is striking that the approach of eutectic crystallization has been used rarely since the very first reports in the early 1970s and so far only the $\text{CoFe}_2\text{O}_4-\text{BaTiO}_3$ system has been studied. It would be interesting to

investigate if this technique can be applied to other multiferroic composite systems as well.

Funding sources

This work was funded by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, German Research Foundation) – project number 31047526 – SFB 762, project A8.

Notes

The authors declare no financial interest.

Acknowledgments

Financial support by the German Research Foundation within the Collaborative Research Centre SFB 762 Functionality of Oxide Interfaces is gratefully acknowledged.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.109076>.

References

- [1] C.-W. Nan, M.I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, G. Srinivasan, Multiferroic magneto-electric composites: historical perspective, status, and future directions, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 031101, <https://doi.org/10.1063/1.2836410>.
- [2] W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott, Multiferroic and magnetoelectric materials, *Nature* 442 (2006) 759–765, <https://doi.org/10.1038/nature05023>.
- [3] D.N. Astrov, Magneto-electric effect in chromium oxide, *Sov. Phys. JETP* 13 (1961) 729–733.
- [4] M. Etier, V.V. Shvartsman, S. Salamon, Y. Gao, H. Wende, D.C. Lupascu, The direct and the converse magnetoelectric effect in multiferroic cobalt ferrite-barium titanate ceramic composites, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 3623–3631, <https://doi.org/10.1111/jace.14362>.
- [5] V.V. Shvartsman, F. Alawneh, P. Borisov, D. Kozodaev, D.C. Lupascu, Converse magnetoelectric effect in $\text{CoFe}_2\text{O}_4-\text{BaTiO}_3$ composites with a core-shell structure, *Smart Mater. Struct.* 20 (2011) 075006, <https://doi.org/10.1088/0964-1726/20/7/075006>.
- [6] M. Fiebig, Revival of the magnetoelectric effect, *J. Phys. Appl. Phys.* 38 (2005) R123–R152, <https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/8/R01>.
- [7] P.R. Mickel, H. Jeon, P. Kumar, A. Biswas, A.F. Hebard, Proximate transition temperatures amplify linear magnetoelectric coupling in strain-disordered multiferroic BiMnO_3 , *Phys. Rev. B* 93 (2016) 134205.
- [8] M. Bichurin, V. Petrov, A. Zakharov, D. Kovalenko, S.C. Yang, D. Maurya, V. Bedekar, S. Priya, Magnetoelectric interactions in lead-based and lead-free composites, *Materials* 4 (2011) 651–702, <https://doi.org/10.3390/ma4040651>.
- [9] A.R. Iordan, M. Airimioaiei, M.N. Palamaru, C. Galassi, A.V. Sandu, C.E. Ciomaga, F. Prihor, L. Mitoseriu, A. Ianculescu, In situ preparation of $\text{CoFe}_2\text{O}_4-\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ multiferroic composites by gel-combustion technique, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 2807–2813, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.03.031>.
- [10] Y. Liu, Y. Wu, D. Li, Y. Zhang, J. Zhang, J. Yang, A study of structural, ferroelectric, ferromagnetic, dielectric properties of $\text{NiFe}_2\text{O}_4-\text{BaTiO}_3$ multiferroic composites, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 24 (2013) 1900–1904, <https://doi.org/10.1007/s10854-012-1032-y>.
- [11] M. Etier, V.V. Shvartsman, Y. Gao, J. Landers, H. Wende, D.C. Lupascu, Magnetoelectric effect in (0–3) $\text{CoFe}_2\text{O}_4-\text{BaTiO}_3$ (20/80) composite ceramics prepared by the organosol route, *Ferroelectrics* 448 (2013) 77–85, <https://doi.org/10.1080/00150193.2013.822292>.
- [12] Y. Liu, Y. Wu, D. Li, Y. Zhang, J. Zhang, J. Yang, A study of structural, ferroelectric, ferromagnetic, dielectric properties of $\text{NiFe}_2\text{O}_4-\text{BaTiO}_3$ multiferroic composites, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 24 (2012) 1900–1904, <https://doi.org/10.1007/s10854-012-1032-y>.
- [13] T. Walther, U. Straube, R. Köferstein, S.G. Ebbinghaus, Hysteretic magnetoelectric behavior of $\text{CoFe}_2\text{O}_4-\text{BaTiO}_3$ composites prepared by reductive sintering and re-oxidation, *J. Mater. Chem. C* 4 (2016) 4792–4799, <https://doi.org/10.1039/C6TC00995F>.
- [14] T. Walther, N. Quandt, R. Köferstein, R. Roth, M. Steimecke, S.G. Ebbinghaus, $\text{BaTiO}_3-\text{CoFe}_2\text{O}_4-\text{BaTiO}_3$ trilayer composite thin films prepared by chemical solution deposition, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 559–565, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.10.009>.
- [15] Y. Shen, J. Sun, L. Li, Y. Yao, C. Zhou, R. Su, Y. Yang, The enhanced magnetodielectric interaction of $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{CoFe}_2\text{O}_4$ multiferroic composites, *J. Mater. Chem. C* 2 (2014) 2545, <https://doi.org/10.1039/c4tc00008k>.
- [16] K. Chand Verma, V. Pratap Singh, M. Ram, J. Shah, R.K. Kotnala, Structural, microstructural and magnetic properties of NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 and MnFe_2O_4

- nanoferrite thin films, *J. Magn. Magn. Mater.* 323 (2011) 3271–3275, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.07.029>.
- [17] M. George, A. Mary John, S.S. Nair, P.A. Joy, M.R. Anantharaman, Finite size effects on the structural and magnetic properties of sol-gel synthesized NiFe_2O_4 powders, *J. Magn. Magn. Mater.* 302 (2006) 190–195, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2005.08.029>.
- [18] D. Khomskii, Classifying multiferroics: mechanisms and effects, *Physics 2* (2009), <https://doi.org/10.1103/Physics.2.20>.
- [19] N. Quandt, R. Roth, F. Syrowatka, M. Steimecke, S.G. Ebbinghaus, Spin-Coating and characterization of multiferroic MFe_2O_4 (M=Co, Ni)/ BaTiO_3 bilayers, *J. Solid State Chem.* 233 (2016) 82–89, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.10.010>.
- [20] J. Zhou, H. He, Z. Shi, C.-W. Nan, Magnetolectric $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ double-layer thin film prepared by pulsed-laser deposition, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 013111, <https://doi.org/10.1063/1.2162262>.
- [21] S. Haffer, C. Lüder, T. Walther, R. Köferstein, S.G. Ebbinghaus, M. Tiemann, A synthesis concept for a nanostructured $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ composite: towards multiferroics, *Microporous Mesoporous Mater.* 196 (2014) 300–304, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.05.023>.
- [22] M. Breitenbach, S.G. Ebbinghaus, Phase-pure eutectic $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ composites prepared by floating zone melting, *J. Cryst. Growth* 483 (2018) 81–88, <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.11.003>.
- [23] J. Van den Boomgaard, D.R. Terrell, R.A.J. Born, H. Giller, An in situ grown eutectic magnetolectric composite material, *J. Mater. Sci.* 9 (1974) 1705–1709.
- [24] A. Van Run, D.R. Terrell, J.H. Scholing, An in situ grown eutectic magnetolectric composite material, *J. Mater. Sci.* 9 (1974) 1710–1714.
- [25] J. Echigoya, Directional solidification and interface structure of $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ eutectic, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 5587–5591.
- [26] J. Llorca, V. Orera, Directionally solidified eutectic ceramic oxides, *Prog. Mater. Sci.* 51 (2006) 711–809, <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2005.10.002>.
- [27] V. Tileli, M. Duchamp, A.-K. Axelsson, M. Valant, R.E. Dunin-Borkowski, N.M. Alford, On stoichiometry and intermixing at the spinel/perovskite interface in $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ thin films, *Nanoscale* 7 (2015) 218–224, <https://doi.org/10.1039/C4NR04339A>.
- [28] S. Agarwal, O.F. Caltun, K. Sreenivas, Magneto electric effects in $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ bulk composites, *Solid State Commun.* 152 (2012) 1951–1955, <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2012.08.002>.
- [29] G.V. Duong, R. Groessinger, Effect of preparation conditions on magnetolectric properties of $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ magnetolectric composites, *J. Magn. Magn. Mater.* 316 (2007) e624–e627, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.03.142>.
- [30] J. van den Boomgaard, R.A.J. Born, A sintered magnetolectric composite material $\text{BaTiO}_3\text{-Ni}(\text{Co, Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$, *J. Mater. Sci.* 13 (1978) 1538–1548, <https://doi.org/10.1007/BF00553210>.
- [31] W.P. Wang, H. Yang, T. Xian, R.C. Yu, Observation of abnormal magnetolectric behavior in 0-3 type $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ nanocomposites, *Chem. Phys. Lett.* 618 (2015) 72–77, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2014.10.068>.
- [32] S.Q. Ren, L.Q. Weng, S.-H. Song, F. Li, J.G. Wan, M. Zeng, $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ particulate composites with large high frequency magnetolectric response, *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 4375–4378.
- [33] E.P. George (Ed.), *Materials for Smart Systems: Symposium Held November 28–30, 1994, Materials Research Society, Boston, Massachusetts, U.S.A., 1995*Pittsburgh, PA.
- [34] H. Ihrig, The phase stability of BaTiO_3 as a function of doped 3d elements: an experimental study, *J. Phys. C Solid State Phys.* 11 (1978) 819.
- [35] M. Acosta, N. Novak, V. Rojas, S. Patel, R. Vaish, J. Koruza, G.A. Rossetti, J. Rödel, BaTiO_3 -based piezoelectrics: fundamentals, current status, and perspectives, *Appl. Phys. Rev.* 4 (2017) 041305, <https://doi.org/10.1063/1.4990046>.
- [36] N.J. Ridha, W.M.M. Yunus, S.A. Halim, Z.A. Talib, F.K.M. Al-Asfoor, W.C. Primus, Effect of Sr substitution on structure and thermal diffusivity of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ceramic, *Am. J. Eng. Appl. Sci.* 2 (2009) 661–664.
- [37] R.T. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. A.* 32 (1976) 751–767.
- [38] Y. Tan, J. Zhang, Y. Wu, C. Wang, V. Koval, B. Shi, H. Ye, R. McKinnon, G. Viola, H. Yan, Unfolding grain size effects in barium titanate ferroelectric ceramics, *Sci. Rep.* 5 (2015), <https://doi.org/10.1038/srep09953>.
- [39] M. Sindhu, N. Ahlawat, S. Sanghi, R. Kumari, A. Agarwal, Crystal structure refinement and investigation of electrically heterogeneous microstructure of single phased Sr substituted BaTiO_3 ceramics, *J. Alloy. Comp.* 575 (2013) 109–114, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.04.026>.

A3. Magnetoelectric Properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ Heterostructures with 3-3 Connectivity Obtained by Eutectic Crystallization

Die auf den folgenden Seiten abgedruckte Publikation aus dem Journal „basic solid state physics“ aus dem Jahr 2020 ist auf den Seiten 44 bis 48 zusammengefasst.

Der Nachdruck erfolgte mit freundlicher Genehmigung der *WILEY.VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim*.

Magnetoelectric Properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ Heterostructures with 3–3 Connectivity Obtained by Eutectic Crystallization

Martin Breitenbach, Kathrin Dörr, and Stefan G. Ebbinghaus*

Multiferroic composites consisting of 62 mol% ferroelectric $\text{Ba}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{TiO}_3$ and 38 mol% ferrimagnetic $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ with Ni substitution levels of $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75,$ and 1.00 are obtained from eutectic crystallization in a floating zone furnace. Scanning electron microscopy reveals the self-organized formation of a 3–3 network. Epitaxy of the two phases is confirmed by single-crystal X-ray diffraction. All samples, except the one containing pure NiFe_2O_4 , are free of impurity phases. The influence of the substitution level x on the unit cell parameters of both materials is investigated by Rietveld refinement before and after a reoxidation process in flowing oxygen at 1173 K. The amount of oxide defects is determined by thermal analysis, showing a nearly constant value throughout the whole $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ series. The effect of Ni substitution on the magnetic properties (saturation magnetization and magnetic transition temperature) of the eutectics is investigated. The magnetoelectric (ME) properties of the samples are studied in dependence on the DC field (H_{DC}), the frequency of the AC field (H_{AC}), and temperature. The Ni content has a strong influence on the absolute value of the ME coefficient (α_{ME}), but only a slight effect on the general behavior of the ME properties.

time ME materials have attracted huge interest because of their great potential for a variety of applications including data storage and sensors.^[2,6] Composite materials consisting of a ferro- or ferrimagnetic and a ferroelectric component^[7–11] are of special importance because they often show a much higher ME response than single-phase multiferroics and the ME effect can occur at room temperature.^[12] The two components may be connected in various dimensionalities, e.g., as particles in a matrix (0–3 connectivity) or as alternating layers (2–2 connectivity). Whereas these connectivities have been studied extensively, only few articles deal with 3–3-structures, i.e., the ferroelectric and magnetic phase forming 3D meandering structures. This connectivity results from self-organization during the eutectic crystallization of, e.g., $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ (CFO/BTO) melts as first observed by Van den Boomgaard et al. in the early 1970s.^[13,14] Although this approach was one of the first to yield multiferroic composites,

1. Introduction

The magnetoelectric (ME) effect, that is, control of the electrical polarization by a magnetic field (direct ME effect)^[1–4] or control of the magnetization by an electric field (converse ME effect),^[3,5] was first experimentally verified by Astrov in 1960.^[1] Since that

it was surprisingly not further studied until, almost 30 years later, Echigoya made use of it again.^[15] In the early work of Van den Boomgaard, the Bridgman technique was used, whereas Echigoya chose the floating zone crystal growth instead. Unfortunately, they did not report any ME measurements. Recently, a containerless microwave melting/crystallization has been applied to $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ mixtures with 50, 60, and 70 wt% CoFe_2O_4 , leading to composites containing small amounts of impurities.^[16] For an eutectic sample obtained by this approach, a magnetodielectric effect was observed, i.e., the permittivity increased linearly by $\approx 0.3\%$ for magnetic fields between 0 and ± 4 T.^[17]

In the course of our research on multiferroic heterostructures with different connectivities,^[9,18] we became interested in 3–3 composites. In an earlier publication, we reported on the successful growth of phase-pure $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ composites via floating zone melting.^[19] As it turned out, the two major obstacles were the formation of the hexaferrite $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ and of hexagonal BaTiO_3 . Impurities of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ can successfully be avoided using flowing nitrogen as atmosphere during the floating zone process, whereas the formation of the nonferroelectric hexagonal modification of BaTiO_3 can be suppressed by a slight Sr substitution (3 mol%). The resulting multiferroic composite had the composition $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{0.38}/(\text{Ba}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{TiO}_3)_{0.62}$. As a

M. Breitenbach, Prof. S. G. Ebbinghaus
Institute of Chemistry
Martin Luther University Halle-Wittenberg
Kurt-Mothes-Straße 2, D-06120 Halle/Saale, Germany
E-mail: stefan.ebbinghaus@chemie.uni-halle.de

Prof. K. Dörr
Institute of Physics
Martin Luther University Halle-Wittenberg
Von-Danckelmann-Platz 3, D-06120 Halle/Saale, Germany

 The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/pssb.201900618>.

© 2020 The Authors. Published by WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited and is not used for commercial purposes.

DOI: 10.1002/pssb.201900618

consequence of the oxygen-free atmosphere during crystallization, the as-grown samples were electrically conductive due to a high degree of oxygen defects. A very strong enhancement of the resistance ($>20\text{ M}\Omega$) was achieved by a reoxidation step in air at 973 K. A comprehensive characterization of the ME properties with regard to different crystallization rates, sample thicknesses, and sample alignment has been published.^[20] Furthermore, the influence of the static magnetic field (H_{DC}), the frequency of the driving field (H_{AC}), and temperature on the ME properties have been studied. High-resolution scanning transmission electron microscopy (HR-STEM) investigations revealed void-free $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ interfaces. An epitaxial relationship between the perovskite and the spinel phase was verified by single-crystal X-ray diffraction (XRD).

Because the approach of eutectic crystallization so far has been used only for CoFe_2O_4 as ferrimagnetic material, the aim of this work was the stepwise substitution of Co by Ni in $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Ba}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{TiO}_3$ eutectics. The magnetostriction of nickel ferrite is much smaller than the one of CoFe_2O_4 .^[21] Nevertheless, strong ME coupling with α_{ME} values in the range of $30\text{--}70\text{ mV cm}^{-1}\text{ Oe}^{-1}$ has been reported for epitaxial films, making $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ an interesting system to study.^[22]

In this work, the influence of nickel substitution on the unit cell parameters and ME properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Ba}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{TiO}_3$ eutectics was investigated. Thermogravimetry was used to calculate the amount of oxygen defects in the as-grown samples from the mass gain during reoxidation, which also revealed unexpected changes in the magnetic behavior upon oxygen annealing.

2. Results and Discussion

2.1. Crystal Growth, Scanning Electron Microscopy, and XRD

Crystallization of the $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Ba}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{TiO}_3$ eutectics proceeded without severe problems for all compositions and resulted in cylindrical boules of 6–8 mm diameter, 50–70 mm length, and 9–13 g weight. With higher Ni amounts, a linearly increasing lamp power had to be applied during the floating zone melting (from 38% for $x=0$ to 40% for $x=1$). As an example for the interpenetration of the two components, **Figure 1** shows a scanning electron microscopy (SEM) image of the $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Ba}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{TiO}_3$ sample. During the eutectic crystallization, well-defined geometric structures form by self-organization, resulting in a network that corresponds to a 3–3 connectivity. Such “Chinese script”-type microstructures are typical for directionally solidified eutectic oxides.^[23] Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) analysis shows that the dark and pale gray regions correspond to the spinel and perovskite phase, respectively. The quantitative evaluation at different spots gave no hints for significant incorporations of Fe, Ni, or Co in the BaTiO_3 matrix nor Ti in the spinel phase in agreement with the XRD results discussed later.

To investigate the orientational relationship of the two components, a rectangular-shaped piece ($\approx 200 \times 200 \times 100\ \mu\text{m}$) of the sample with $x=0.5$ was subjected to single-crystal XRD. **Figure 2** shows the reciprocal $hk0$ lattice plane. Points corresponding to the perovskite and spinel phase can easily be distinguished by

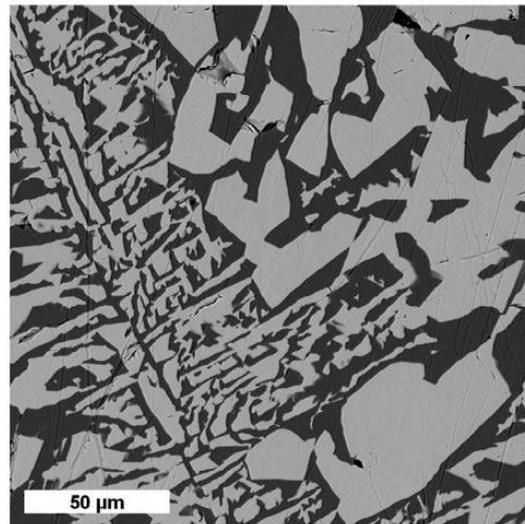


Figure 1. SEM image of a polished slice from the sample with $x=0.5$.

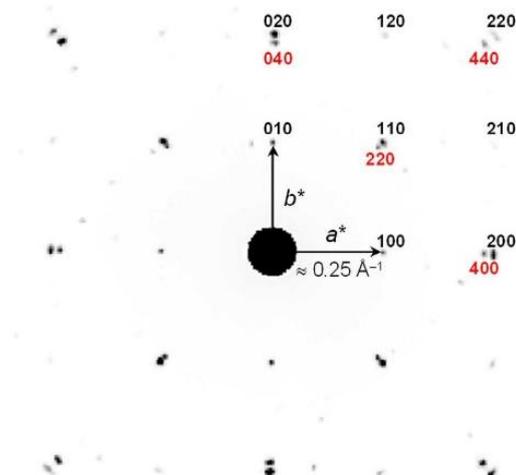


Figure 2. Reconstructed $hk0$ -plane of the reciprocal lattice of the $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Ba}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{TiO}_3$ crystal. For $h, k \geq 0$, the points of the perovskite and the spinel are labeled in black and red.

their different d^* values and the systematic reflection conditions for $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0k0$: $k=4n$, $h00$: $h=4n$, $hk0$: $h+k=4$, $h=2n$, $k=2n$). As expected, the sample consists of more than one domain leading to additional peaks (e.g., visible close to the perovskite 010). Nevertheless, the arrangement of reciprocal lattice points clearly evidences the epitaxial orientation spinel(001)[100]||perovskite(001)[100]. This epitaxy was already found by Echigoya on atomic scale via electron diffraction.^[15] For floating zone crystallized $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Ba}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{TiO}_3$, we confirmed the same epitaxial relationship by HR-STEM in a previous study.^[20] Our current XRD investigations now prove that the orientational relationship between the spinel and the perovskite components extends over a much larger length scale in the order of $100\ \mu\text{m}$.

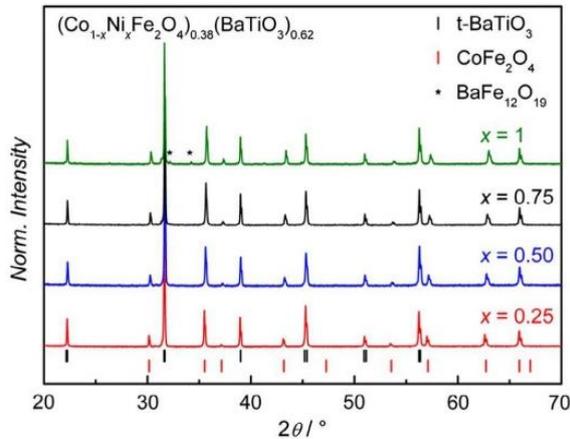


Figure 3. Powder XRD patterns of the different samples after oxygen annealing.

For each sample, two slices (as-grown and reoxidized) were ground into fine powders and subjected to XRD. The resulting powder diffraction patterns of the reoxidized samples are shown in **Figure 3**. The patterns of the as-grown samples were basically identical and are therefore not shown.

All as-grown and oxygen-annealed composites consist solely of $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ and BaTiO_3 . Only in the sample-containing pure NiFe_2O_4 ($x = 1$), small traces of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ were detected, which were already present before the reoxidation process. Although the conditions during the postannealing had to be harsher than in our earlier experiments, no additional $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ impurities emerged.

The unit cell parameters of all as-grown and reoxidized samples were obtained from Rietveld refinements. Because the octahedrally coordinated Ni^{2+} ion has a smaller radius than Co^{2+} (0.690 \AA vs 0.745 \AA ^[24]), a decrease in the unit cell dimensions is expected. Because CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 crystallize in the (partially) inverse spinel structure, the tetrahedral sites are predominantly occupied by Fe^{3+} ions and thus their influence can be neglected. The lattice parameters of the $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ component are shown in **Figure 4**. A linear decrease in the cell

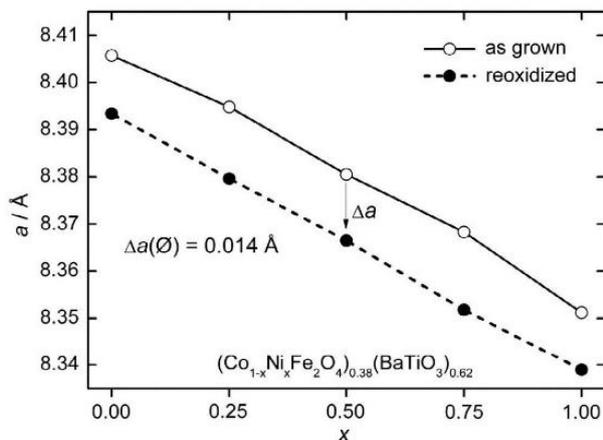


Figure 4. Unit cell parameters of $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ as function of Ni content.

parameters with rising Ni content is observed in accordance with Vegard's law. This behavior was already reported in the literature for powder samples of the $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ system.^[25] For our composites, the linear behavior indicates that the composition of the ferrite component is very close to the nominal one. Upon reoxidation, a significant decrease in the cell parameter a by an average value of 0.014 \AA is observed. This behavior can be explained by the healing of oxygen defects, correlated with the oxidation of Fe^{2+} to Fe^{3+} ions, which are smaller in size ($\text{Fe}^{2+}_{(\text{IV})}$: 0.630 \AA , $\text{Fe}^{3+}_{(\text{IV})}$: 0.490 \AA , $\text{Fe}^{2+}_{(\text{VI})}$: 0.780 \AA , $\text{Fe}^{3+}_{(\text{VI})}$: 0.645 \AA).^[19]

The cell parameters of the $\text{Ba}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{TiO}_3$ component are shown in **Figure 5**. A tetragonal unit cell was found, indicating that the ferroelectric BaTiO_3 modification (space group $P4mm$) is formed. The ratio c/a is rather small (about 1.001) but nonetheless significant, as shown by the error bars in **Figure 5**. Attempts to refine the XRD pattern with a cubic unit cell led to far worse χ^2 values. In addition, a strong enhancement of the ME effect after poling the samples in an electric field (see Section 4) also proves the presence of the ferroelectric phase.

With rising Ni content in the spinel component, the cell parameters of BaTiO_3 (a_{BTO} and c_{BTO}) of the as-grown samples remain almost constant, whereas, for the corresponding reoxidized samples, a slight decrease in both a_{BTO} and c_{BTO} seems to occur with increasing x . On the other hand, the change is very small (in the order of 0.002 \AA corresponding to 0.5%) which indicates that only traces of Fe, Co, or Ni are incorporated into the perovskite phase during the floating zone melting. This interpretation is corroborated by previous SEM/EDX and TEM/EDX measurements, in which no significant signals for these elements were detected in the BaTiO_3 component.^[19,20] Furthermore, earlier investigations on sintered ceramics have shown that the solubility of Fe, Co, and Ni in the cubic/tetragonal modification of BaTiO_3 is well below 1%.^[26]

Upon annealing in oxygen, both a_{BTO} and c_{BTO} decrease by roughly 0.0035 \AA again due to healing of oxygen defects leading to an oxidation of Ti^{3+} to the smaller Ti^{4+} . The change in the unit cell parameters is about one quarter of the change of a_{ferrite} reflecting the higher electropositivity of Ti and in turn the formation of fewer defects in BaTiO_3 compared with the ferrite spinels.

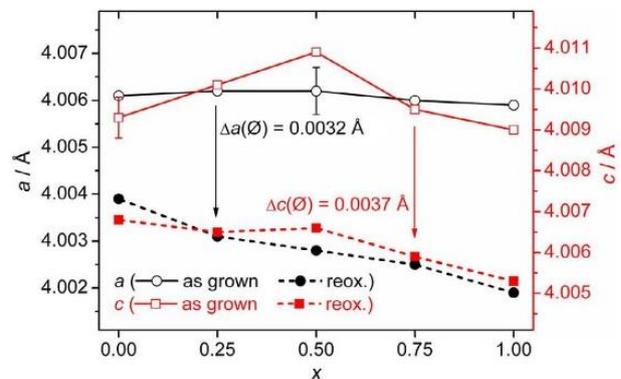


Figure 5. Unit cell parameters of $\text{Ba}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{TiO}_3$ with respect to the Ni content x in $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.

2.2. Thermal Analysis and Magnetic Properties

For a more detailed study of the oxygen defect healing, the as-grown samples were investigated by thermogravimetric (TG) analysis in oxygen. A magnet was attached under the furnace creating an extra attractive force on the ferrimagnetic spinel phase, which vanishes at the Curie temperature, resulting in an apparent weight loss. In turn, the thermogravimetric experiments can be used both for the investigation of the oxygen defects and the determination of the magnetic transition temperature T_C . As an example, the TG curve for the $\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Ba}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{TiO}_3$ composite is shown in **Figure 6**.

In the heating regime, the weight loss at roughly 400°C results from the ferrimagnetic \rightarrow paramagnetic phase transition. The reoxidation of the composite mainly happens between 600 and 950°C and is basically completed after the dwell time of 30 min at 950°C . This rather fast defect healing can be explained by the high oxide ion mobility in spinel-type oxides. For example, for single-crystalline $(\text{Ni}_{0.68}\text{Fe}_{0.32})\text{Fe}_2\text{O}_4$, an oxygen diffusion coefficient of $D = 0.005 \times \exp\{-256 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} / (RT)\}$ ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) was found.^[27] For polycrystalline NiCr_2O_4 , a similar value of $D = 0.017 \times \exp\{-275 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} / (RT)\}$ ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) was reported.^[28] These high mobilities allow an individual oxygen ion to travel a distance in the range of $1 \mu\text{m}$ within 1 h at 900°C . The weight gain of $0.29 \text{ wt}\%$ corresponds to 0.04 oxygen per formula unit of $(\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4)_{0.38}(\text{Ba}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{TiO}_3)_{0.62}$. As both components may be oxygen deficient, it is difficult to derive a chemical composition for the as-grown material. Because during reoxidation, the relative change of the unit cell parameters of the ferrites ($\approx 0.17\%$) is about twice the one of $\text{Ba}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{TiO}_3$ ($\approx 0.09\%$), one might assign a defect ratio of $2/1$ (given that the effect of an oxygen defect is equal in both phases). Assuming that the reoxidation product is free of oxygen defects, this leads to the compositions $\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_{3.93}$ and $\text{Ba}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{TiO}_{2.98}$ for the two components in the as-grown sample. In contrast, if the uptake of oxygen is assigned completely to the spinel phase, the derived composition is $\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_{3.90}$.

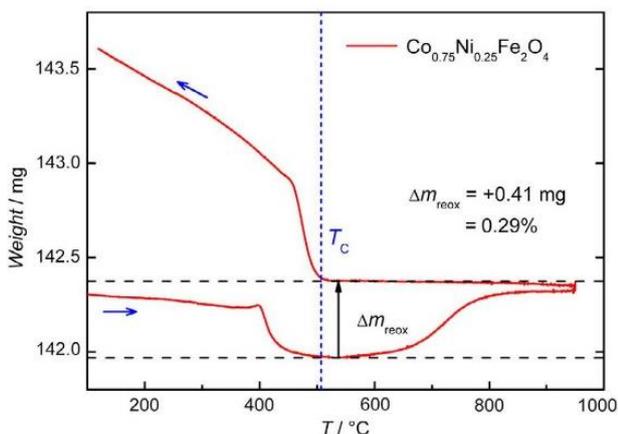


Figure 6. TG data of the as-grown $\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Ba}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{TiO}_3$ composite during annealing in oxygen. The blue arrows indicate increasing and decreasing temperature.

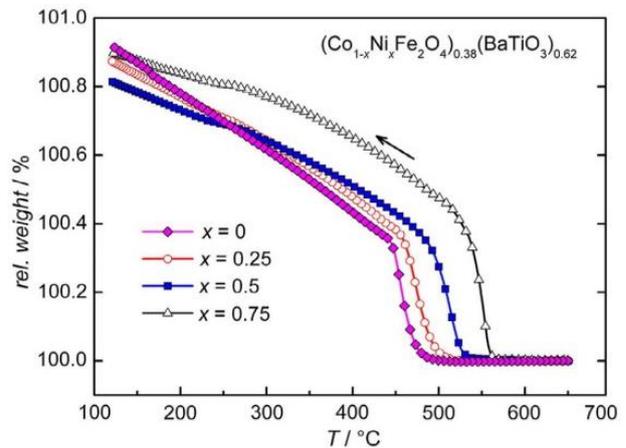


Figure 7. Thermogravimetric investigation in oxygen (cooling regime) of the different composite samples. Every 20th data point is shown as a symbol.

Upon cooling down from 950°C , the weight remains constant until the Curie temperature $T_C = 510^\circ\text{C}$ is reached, at which a pronounced increase in the measured weight is observed. The thermogravimetric investigation of the reoxidation has also been performed for the other samples. Because the weight gains assigned to the reoxidation are nearly the same ($x = 0.5$: $\Delta m = 0.29 \text{ wt}\%$, $x = 0.75$: $\Delta m = 0.28 \text{ wt}\%$), only the cooling curves, which were used for the determination of T_C , are shown in **Figure 7**.

With increasing Ni contents, the weight gain associated with the ferrimagnetic ordering occurs at higher temperatures. The values of T_C determined from the onset of the weight increase are shown in **Figure 8** in comparison with the saturation magnetization (M_S) obtained from magnetization curves as shown in **Figure S1**, Supporting Information.

Both T_C and M_S show a nearly linear dependence on the Ni content. A similar behavior with only slightly different values has been observed for bulk samples of the $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ system (pure ferrite, no composite) underlining that the ferrite stoichiometries in our multiferroic composites obtained from the floating zone process are very close to the nominal ones.^[29]

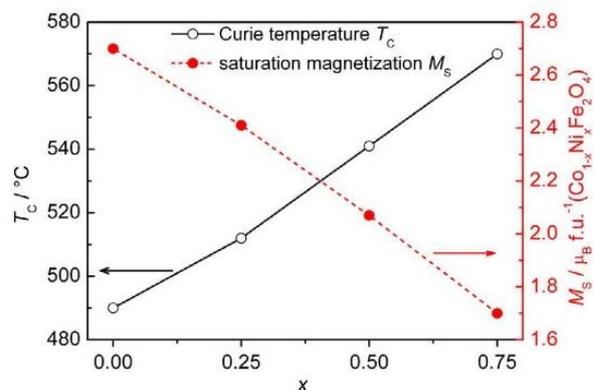


Figure 8. Curie temperatures and saturation magnetizations of the reoxidized samples.

2.3. ME Properties

Prior to the ME investigations, one reoxidized slice of each sample was poled, as described in Section 4. For a detailed investigation of the influence of the Ni substitution on the ME properties, ME values were measured as a function of the DC field, the frequency of the driving AC field and temperature.

In the following, the results for samples containing mixed ferrites ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) are discussed in comparison with the ME properties of the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Ba}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{TiO}_3$ composite ($x = 0$).^[20] The sample containing pure nickel ferrite NiFe_2O_4 ($x = 1$) was found to be electrically conductive even after reoxidation and therefore could not be poled and measured.

The DC field-dependent measurements at 300 K were started at $H_{\text{DC}} = 10$ kOe. The magnetic field was decreased to $H_{\text{DC}} = -10$ kOe and reincreased to $H_{\text{DC}} = 10$ kOe. The amplitude and frequency of the AC field were fixed to 10 Oe and $f(H_{\text{AC}}) = 500$ Hz, respectively. The results are shown in Figure 9a.

All samples show the strongest ME response in the range $H_{\text{DC}} = \pm(2300\text{--}2500)$ Oe. Also, their ME curves have very similar shapes; only the absolute values of α_{ME} change with the ferrite composition. This similarity is easier to be seen in the normalized data shown in Figure S2, Supporting Information. The maximum values are $\alpha_{\text{ME}}(\text{max}) = 1.3, 1.1, 0.4,$ and 0.1 $\text{mV Oe}^{-1} \text{cm}^{-1}$ for the samples with an Ni content of $x = 0, 0.25, 0.50,$ and 0.75 , respectively. This decrease in α_{ME} most likely stems from the declining magnetostriction in the mixed spinels $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ with higher x values.^[30] The values for the remanent ME coefficient and the coercivity follow this trend, as shown in Figure 9b. The remanent values of α_{ME} are 3–4 times smaller than $\alpha_{\text{ME}}(\text{max})$. The coercive fields decrease from 0.32 to 0.12 kOe for $x = 0\text{--}0.75$.

Our maximum α_{ME} values are comparable to the ones from the pioneering work of Van den Boomgaard et al. who reported ME coefficients of $1\text{--}4$ $\text{mV cm}^{-1} \text{Oe}^{-1}$.^[13,14] The only sample that showed a much larger value of 50 $\text{mV cm}^{-1} \text{Oe}^{-1}$ had a strongly deviating composition and was later reported to consist of $\text{BaTiO}_3, \text{CoFe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_4,$ and $\text{BaFe}_{12-2y}\text{Co}_y\text{Ti}_y\text{O}_{19}$.^[31]

In the current measurements, we found that the ME coefficients reach their highest and lowest values at the same

magnetic field of $H_{\text{DC}}(\text{max,min}) = \pm(2300\text{--}2500)$ Oe independent of the sweep direction of H . This is in remarkable contrast to our earlier findings for eutectics containing pure CoFe_2O_4 for which a difference of about 600 Oe was observed between increasing and decreasing fields. Apparently, already the rather low substitution level of $x = 0.25$ in $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ suppresses this sweep-direction dependence occurring in $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{0.38}/(\text{Ba}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{TiO}_3)_{0.62}$.^[20]

In our experimental setup, a small AC field of 10 Oe is superimposed to the static magnetic field and drives the ME voltage. Therefore, the ME coefficient is expected to depend on the slope of the magnetostriction of the spinel and its maximum should occur at the maximum of $d\lambda/dH$. The magnetostriction of the $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) system has been investigated in detail by Mathe and Sheikh.^[30] Their results show that both the absolute value of λ and its slope decrease with higher Ni contents. While the change of slope is rather small between $x = 0$ and 0.2 , the effect is more pronounced for higher nickel contents. Our measurements resemble this behavior, i.e., similar values of $\alpha_{\text{ME}}(\text{max})$ were measured for $x = 0$ and $x = 0.25$ and higher Ni contents led to significantly smaller ME responses for $x = 0.50$ and $x = 0.75$. In addition, the magnetostriction curves given by Mathe et al. have their largest slopes between 1800 and 3000 Oe, which is roughly the same region in which $\alpha_{\text{ME}}(\text{max})$ occurs in our investigations.^[30]

Whereas Mathe et al. only report on the magnetostriction of the pure ferrites and also only for positive magnetic fields, a complete λ versus H hysteresis loop for a ceramic 0–3 composite of $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{0.4}/(\text{BaTiO}_3)_{0.6}$ is given by Hrib and Caltun.^[32] The ratio of spinel/perovskite is very close to ours and thus their results may be compared with the ME behavior of the sample with $x = 0$. As pointed out earlier, our ME signal is expected to be proportional to $d\lambda/dH$. For the comparison, we therefore fitted the data of Hrib et al. by two Lorentzian functions for the different field sweep directions. The normalized derivatives of these functions are shown in Figure 10 in comparison with α_{ME} of our sample containing unsubstituted CoFe_2O_4 ($x = 0$). First, it is to be noted that a negative slope of $d\lambda/dH$ corresponds to positive values of α_{ME} (please note the inverted direction of the y -axis for $d\lambda/dH$). Second, the characteristic points of the two

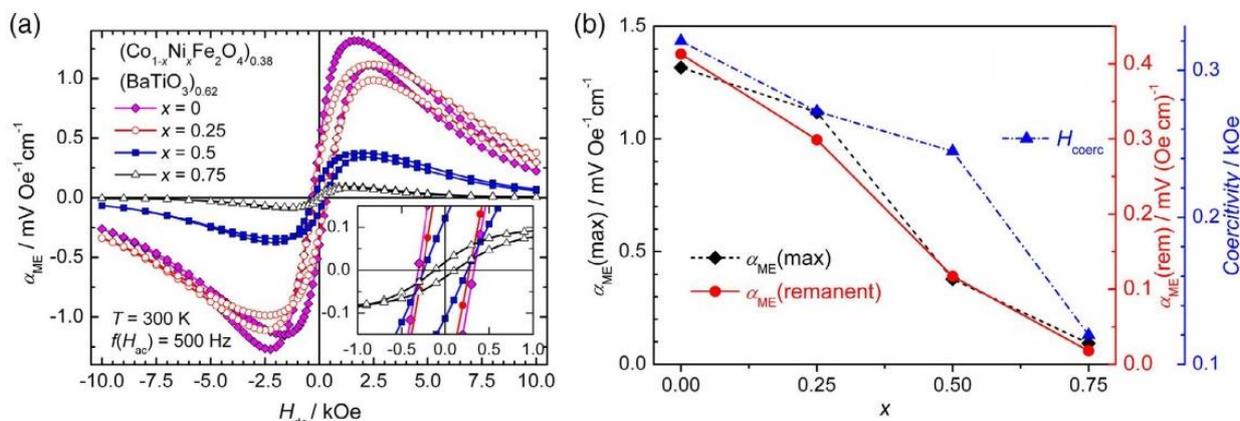


Figure 9. DC-field dependence of a) α_{ME} and b) extracted characteristic values of the series $(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4)_{0.38}/(\text{Ba}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{TiO}_3)_{0.62}$ with $x = 0, 0.25, 0.50,$ and 0.75 .

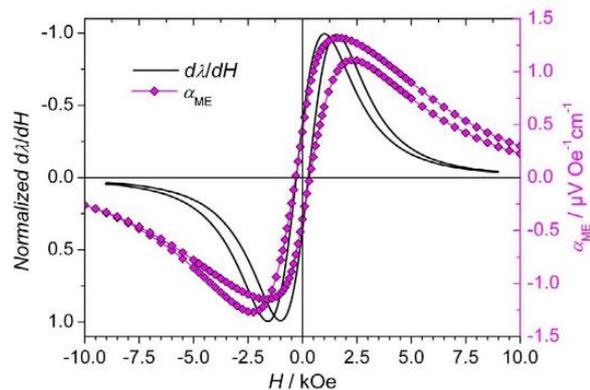


Figure 10. Comparison of the ME signal of $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{0.38}/(\text{Ba}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{TiO}_3)_{0.62}$ with the derivative of λ measured for a ceramic $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{0.4}/(\text{BaTiO}_3)_{0.6}$ composite.^[32]

curves correspond very well. That is, extreme values and zero crossings occur at similar magnetic fields and the remanent values are comparable too. Only at high fields deviations occur, where the decrease in the ME coefficient of the composite is far less pronounced. This difference can be explained by the clamping effect of the perovskite phase which is expected to be stronger in our crystallized samples compared with the ceramic one described in the literature.^[32] One reason for a more effective clamping is the very low porosity of the melt-grown samples, which possess densities in the range of 94–98% of the crystallographic ones.^[19] In addition, the epitaxial orientation of the two components corresponds to fewer defects (e.g., point defects or dislocations) at their interfaces leading to a better mechanical connection and in turn a stronger confinement. In this context, it is also worth mentioning that Hrib et al. observed strong deviations in the magnetostriction of their CFO/BTO composite in comparison with a pure CoFe_2O_4 sample that was processed identically. While for the 0–3 heterostructure, a Lorentzian-shaped field dependence was found, the magnetostriction curve for pure CoFe_2O_4 was bell-shaped (but not Gaussian-type as it is too broad at low fields) with zero slope at $H = 0$ and a hysteresis occurred at much higher magnetic fields. Thus, the α_{ME} field dependence of the 3–3 heterostructures obtained from eutectic crystallization can be explained by the magnetostriction of the spinel component, which is hindered by the clamping effect of the surrounding perovskite phase.

The dependencies of the ME effect on the frequency of H_{AC} and on temperature are shown in **Figure 11** and **12**. In these investigations, the static field was fixed to $H_{\text{DC}} = 2300$ Oe, i.e., close to $\alpha_{\text{ME}}(\text{max})$ of the samples containing nickel ($x > 0$). Please note that for the sample containing unsubstituted CoFe_2O_4 , the field of $\alpha_{\text{ME}}(\text{max})$ is a little different (≈ 1600 Oe). Therefore, for this sample not the highest possible ME voltages have been measured. This is the reason for the apparently lower values of α_{ME} for $x = 0$ compared with $x = 0.25$ in **Figure 11** and **12**.

The values of α_{ME} increase with frequency and saturate between 300 and 400 Hz at $\alpha_{\text{ME}} = 1.2$, 0.4, and $0.1 \text{ mV Oe}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ for $x = 0.25$, 0.50, and 0.75, corresponding to their maximum values (**Figure 9**). The smaller ME voltages in the low-frequency range (below ≈ 300 Hz) might be due to

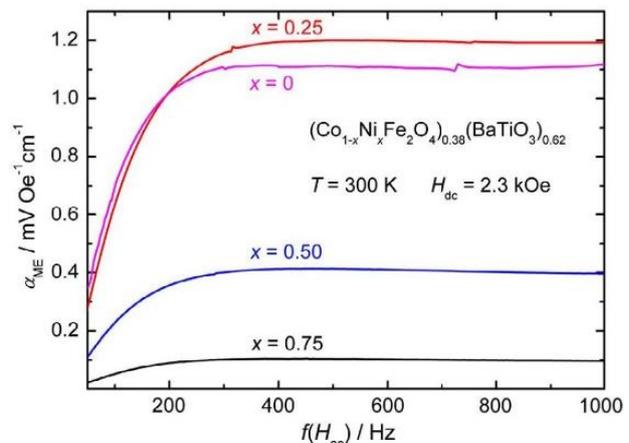


Figure 11. AC-frequency dependence of the ME coefficient.

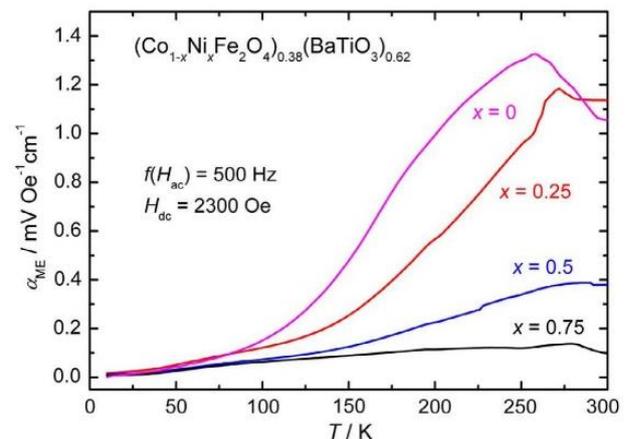


Figure 12. Temperature dependence of the ME coefficient.

a partial internal discharge caused by the finite conductivity of the spinel phase. Because this discharge is rather slow, it becomes negligible at higher frequencies. On the other hand, it has been argued that in bulk composites charge accumulation at the interfaces of the two components can lead to an “inverse” Maxwell–Wagner-type relaxation, resulting in a charging of the capacitance (i.e., BaTiO_3) through the conductive ferrite. This effect first increases and finally saturates with rising frequency.^[33] In our measurements, no resonance was detected in the investigated frequency range (50 Hz–1 kHz). Such resonances have been reported to occur between 15 and 430 kHz, a range unfortunately inaccessible with our setup.^[34,35]

With rising temperature, the ME coefficient increases for all samples until its maximum is reached at 270–280 K (**Figure 12**). Up to room temperature, only a slight decrease is observed. The largest values for α_{ME} are found in the region of the orthorhombic/tetragonal phase transition of BaTiO_3 (265–280 K). This transition temperature is known to depend on various parameters such as crystallite sizes and substitutions. For example, Sr substitution or trace incorporations of Fe in BaTiO_3 both lower the phase transition temperature.^[36] The temperature dependence of

α_{ME} basically reflects the piezoelectric behavior of BaTiO₃. Both piezo- and dielectric properties of BaTiO₃ result from the same ionic displacements (shift of titanium in the TiO₆ octahedra). Therefore, they are closely related and in turn α_{ME} can be compared with ϵ_r considering the slight strontium substitution (Ba_{0.97}Sr_{0.03}TiO₃), which is known to shift and broaden the phase transition temperatures.^[37] The tetragonal, orthorhombic, and rhombohedral modifications of BaTiO₃ possess deviating permittivities due to the different displacements of Ti (along $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, and $\langle 111 \rangle$ respectively; directions given with respect to the cubic perovskite structure). As shown in Figure 12, the orthorhombic/tetragonal phase transition can be detected by the ME voltage, whereas the rhombohedral/orthorhombic one is too small and broad to be seen. In contrast, for 0–3 composites of Ni/BaTiO₃ (without Sr substitution), both low-temperature structural transitions lead to clear signals in the ME voltage.^[38] On the other hand, we cannot rule out the possibility that the temperature dependence of the magnetostriction may also play an important role. Temperature-dependent measurements of both the polarization and the magnetostriction are therefore planned for the future to distinguish the effects of the different parameters.

3. Conclusions

3–3 composites consisting of 62 mol% Ba_{0.97}Sr_{0.03}TiO₃ and 38 mol% Co_{1-x}Ni_xFe₂O₄ with $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75,$ and 1.0 were successfully grown by eutectic crystallization using the floating zone technique. The crystal lattices of the two components possess an epitaxial orientation, i.e., spinel(001)[100]||perovskite(001)[100], on the micrometer scale. With the exception of the sample containing pure NiFe₂O₄, no impurity phases were detected. The linear dependencies of Curie temperatures, saturation magnetizations and ferrite cell parameters on the Ni content prove the successful substitution. Thermogravimetry in flowing oxygen shows a mass gain associated with the healing of oxygen defects leading to a pronounced increase of the electric resistivity. The absolute values of the ME coefficient decrease with rising Ni content. The DC field at which the maximum values of α_{ME} occur is independent of x and of the sweep direction of H , which is in a remarkable contrast to the unsubstituted CoFe₂O₄/Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ eutectic. The field dependence of the ME coefficient resembles the derivative of the magnetostriction ($d\lambda/dH$) of particulate CFO/BTO ceramics, supporting the widely accepted interpretation of α_{ME} being the product property of the piezoelectric and piezomagnetic effect. Nearly constant ME coefficients were observed in a frequency range 400–1000 Hz without any resonances. The temperature-dependent ME investigations reveal local maxima at the orthorhombic/tetragonal phase transition of Ba_{0.97}Sr_{0.03}TiO₃.

After the first reports in the 1970s, the eutectic crystallization has barely been applied for preparing multiferroic composites and it has so far only been used for the system CoFe₂O₄/BaTiO₃. Here, we applied this approach for the first time to the substitution series Co_{1-x}Ni_xFe₂O₄. In further experiments, we plan to extend this promising synthesis technique toward other ferroelectric and ferromagnetic materials such as (Sr,Ba)Nb₂O₆ and BaFe₂O₁₉.

4. Experimental Section

Sample Preparation: Stoichiometric amounts of Co₃O₄ ($\geq 99.7\%$, Alfa Aesar), NiO ($> 99.5\%$, Alfa Aesar), and Fe₂O₃ ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich) were used for the synthesis of Co_{1-x}Ni_xFe₂O₄. Ba_{0.97}Sr_{0.03}TiO₃ with 1 mol% Ti-excess was prepared from BaCO₃ ($\geq 99\%$, Solvay), TiO₂ ($\geq 99\%$, Sachtleben), and SrCO₃ ($\geq 99\%$, Merck). A detailed description of synthesis parameters such as heating rates, reaction temperatures, atmosphere, and the fabricating of sintered composite rods has been reported before.^[19] The rods used for the floating zone melting consisted of 38 mol% ferrite and 62 mol% perovskite according to the eutectic composition of the CoFe₂O₄/BaTiO₃ system.^[13]

A four-mirror floating zone furnace (CSC FZ-T-10000-H-HR-I-VPO-PC) equipped with 1500 halogen lamps was used to melt and recrystallize the Co_{1-x}Ni_xFe₂O₄/Ba_{0.97}Sr_{0.03}TiO₃ composites. Five different ferrite contents ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$) were prepared. A growth rate of 5 mm h⁻¹ was used with seed and feed counter-rotating at 20 rpm. The floating zone process was conducted in nitrogen (5 N purity, gas flow 12 L h⁻¹). Slices of 0.7 mm thickness were cut out of the obtained crystal boules perpendicular to the growth direction. In contrast to our earlier experiments, higher temperatures (1173 K instead of 973 K) and pure oxygen (5 N purity, gas flow 9 L h⁻¹) instead of air were chosen during the 10 h reoxidation process.^[19] These modifications were required because of the presence of Ni in the ferrite, which led to electrically conductive samples when reoxidation was conducted at lower temperatures or in air. Unless not otherwise stated, the reoxidized slices were used for all subsequent measurements.

Characterization: For SEM in combination with EDX, a Phenom ProX microscope was used (backscattered electron detector, acceleration voltage 15 kV). XRD measurements were conducted on a Bruker D8 Advance Bragg–Brentano diffractometer operating with Cu K α radiation. Powder diffraction patterns were collected using a 1D silicon strip detector (LynxEye) in the 2θ range 10°–90° with a step size of 0.01° and a counting rate of 1 s per data point. The Thompson–Cox–Hastings pseudo-Voigt profile function was applied for Rietveld refinements with the FullProf Suite v.2.05. For single-crystal XRD an imaging plate diffractometer STOE IPDS-2T was applied (Mo K α , graphite monochromator, 3 min frame⁻¹, $\omega = 0$ –180°, $\Delta\omega = 1^\circ$, $\varphi = 0^\circ$ and 90° , $2\theta_{\max} = 60^\circ$). From the 360 measured frames, the reciprocal lattice was reconstructed with the STOE X-area software. Magnetic and ME measurements were performed in a Quantum Design Physical Property Measurement System PPMS-9 using a self-made setup described before for the ME investigations.^[9] Magnetic hysteresis loops were recorded at room temperature with the magnetic field varying between –50 kOe and 50 kOe. For thermal analysis, a TA Instruments model 2950 was used. Samples were heated to 1223 K in oxygen (gas flow 4.5 L h⁻¹, heating rate of 10 K min⁻¹, dwell time 30 min). A baseline correction (measurement of an empty sample holder) was performed to account for the buoyancy effect. To determine the magnetic transition temperatures of the ferrites, a ring magnet was placed underneath the furnace.

Prior to the ME measurements, both sides of the reoxidized sample slices were contacted with sputtered gold electrodes of 100 nm thickness using a Cressington 108 auto sputter coater. Ferroelectric poling was conducted at room temperature for 12 h applying an electric field of 5 kV cm⁻¹ with a current limited to 0.1 mA. For the ME measurements, a small AC field of 10 Oe was superimposed to the static magnetic field by a solenoid and the generated ME voltage was recorded applying a lock-in technique. Details of the DC-field-, AC-frequency-, and temperature-dependent ME measurements and the calculation of the ME coefficient (α_{ME}) are given in the literature.^[20]

Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

Acknowledgements

This study was funded by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, German Research Foundation)—project number 31047526—SFB 762, project A8.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords

composites, eutectic crystallization, interfaces, magnetoelectric properties, thermogravimetry

Received: September 30, 2019

Revised: February 27, 2020

Published online:

- [1] D. N. Astrov, *Sov. Phys. JETP* **1961**, *13*, 729.
- [2] W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott, *Nature* **2006**, *442*, 759.
- [3] M. Etier, V. V. Shvartsman, S. Salamon, Y. Gao, H. Wende, D. C. Lupascu, *J. Am. Ceram. Soc.* **2016**, *99*, 3623.
- [4] M. Fiebig, *J. Phys. Appl. Phys.* **2005**, *38*, R123.
- [5] V. V. Shvartsman, F. Alawneh, P. Borisov, D. Kozodaev, D. C. Lupascu, *Smart Mater. Struct.* **2011**, *20*, 075006.
- [6] C.-W. Nan, M. I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, G. Srinivasan, *J. Appl. Phys.* **2008**, *103*, 031101.
- [7] A. R. Iordan, M. Airimioaiei, M. N. Palamaru, C. Galassi, A. V. Sandu, C. E. Ciomaga, F. Prihor, L. Mitoseriu, A. Ianculescu, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2009**, *29*, 2807.
- [8] Y. Liu, Y. Wu, D. Li, Y. Zhang, J. Zhang, J. Yang, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2012**, *24*, 1900.
- [9] T. Walther, U. Straube, R. Köferstein, S. G. Ebbinghaus, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 4792.
- [10] M. Bichurin, V. Petrov, A. Zakharov, D. Kovalenko, S. C. Yang, D. Maurya, V. Bedekar, S. Priya, *Materials* **2011**, *4*, 651.
- [11] M. Etier, V. V. Shvartsman, Y. Gao, J. Landers, H. Wende, D. C. Lupascu, *Ferroelectrics* **2013**, *448*, 77.
- [12] P. R. Mickel, H. Jeon, P. Kumar, A. Biswas, A. F. Hebard, *Phys. Rev. B* **2016**, *93*, 134205.
- [13] J. Van den Boomgaard, D. R. Terrell, R. A. J. Born, H. Giller, *J. Mater. Sci.* **1974**, *9*, 1705.
- [14] A. Van Run, D. R. Terrell, J. H. Scholing, *J. Mater. Sci.* **1974**, *9*, 1710.
- [15] J. Echigoya, *J. Mater. Sci.* **2000**, *35*, 5587.
- [16] J. Fukushima, K. Ara, Y. Hayashi, H. Takizawa, *Mater. Lett.* **2018**, *216*, 42.
- [17] J. Fukushima, K. Ara, T. Nojima, S. Iguchi, Y. Hayashi, H. Takizawa, *Appl. Phys. Lett.* **2018**, *112*, 212903.
- [18] N. Quandt, R. Roth, F. Syrowatka, M. Steimecke, S. G. Ebbinghaus, *J. Solid State Chem.* **2016**, *233*, 82.
- [19] M. Breitenbach, S. G. Ebbinghaus, *J. Cryst. Growth* **2018**, *483*, 81.
- [20] M. Breitenbach, H. Deniz, S. G. Ebbinghaus, *J. Phys. Chem. Solids* **2019**, *135*, 109076.
- [21] R. M. Bozorth, J. G. Walker, *Phys. Rev.* **1952**, *88*, 1209.
- [22] C. Deng, Y. Zhang, J. Ma, Y. Lin, C.-W. Nan, *Acta Mater.* **2008**, *56*, 405.
- [23] J. Llorca, V. Orera, *Prog. Mater. Sci.* **2006**, *51*, 711.
- [24] R. T. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **1976**, *32*, 751.
- [25] S. Singhal, J. Singh, S. K. Barthwal, K. Chandra, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 3183.
- [26] H. T. Langhammer, T. Müller, T. Walther, R. Böttcher, D. Hesse, E. Pippel, S. G. Ebbinghaus, *J. Mater. Sci.* **2016**, *51*, 10429.
- [27] H. M. O'Bryan, F. V. Dimarcello, *J. Am. Ceram. Soc.* **1970**, *53*, 413.
- [28] W. D. Kingery, D. C. Hill, R. P. Nelson, *J. Am. Ceram. Soc.* **1960**, *43*, 473.
- [29] Z. Dong, *J. Korean Phys. Soc.* **2008**, *52*, 4.
- [30] V. L. Mathe, A. D. Sheikh, *Physica B, Condens. Matter* **2010**, *405*, 3594.
- [31] J. Van den Boomgaard, R. A. J. Born, *J. Mater. Sci.* **1978**, *13*, 1538.
- [32] L. M. Hrib, O. F. Caltun, *J. Alloys Compd.* **2011**, *509*, 6644.
- [33] M. Bichurin, V. Petrov, in *Modeling of Magnetoelectric Effects in Composites*, Springer, Dordrecht, The Netherlands **2014**, pp. 45–56.
- [34] W. P. Wang, H. Yang, T. Xian, R. C. Yu, *Chem. Phys. Lett.* **2015**, *618*, 72.
- [35] S. Q. Ren, L. Q. Weng, S.-H. Song, F. Li, J. G. Wan, M. Zeng, *J. Mater. Sci.* **2005**, *40*, 4375.
- [36] H. Ihrig, *J. Phys. C, Solid State Phys.* **1978**, *11*, 819.
- [37] J.-H. Jeon, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2004**, *24*, 1045.
- [38] T. Buttler, T. Walther, K. Dörr, S. G. Ebbinghaus, *Phys. Status Solidi B* **2020**, *257*, 1900622.

A4. Liste der durchgeführten Zonenschmelzexperimente

Die, auf den folgenden Seiten dargestellte, Tabelle 6 beinhaltet eine Liste aller durchgeführten Zonenschmelzexperimente, die im Verlauf der Arbeit zu diesem Thema durchgeführt wurden. Sämtliche Prozessparameter wie Atmosphäre oder Zuggeschwindigkeiten sowie die Resultate aller Experimente sind in Kurzform beschrieben. Da die zu erzielenden Phasen des tetragonalen Bariumtitanats und Kobalt(Nickel-)ferrits zumindest zu einem gewissen Anteil bei jedem Experiment entstanden sind, wurden die Resultate in Form von unerwünschten Nebenphasen angegeben. Das heißt, dass ein optimales Ergebnis erzielt wurde, wenn keine Nebenphase entstanden ist und der Schmelzprozess zudem stabil ablief.

Tabelle 6: Auflistung aller durchgeführten Zonenschmelzexperimente.

Nr.	Atmosphäre	Zuggeschwindigkeit	Dotierungen / Überschüsse (ÜS) im BaTiO ₃	Schmelzver- halten *	Unerwünschte (Neben-)Phasen **	Besonderheiten bei der Herstellung
a) Multiferroische Komposite aus BaTiO ₃ und CoFe ₂ O ₄ im eutektischen Verhältnis (BTO 62:38 CFO)						
1	97,5 % N ₂ 2,5 % O ₂	10 mm / h	2,5 mol% Ti-ÜS	Instabil	hexagonales BaTiO ₃ Spuren BaFe ₁₂ O ₁₉	
2	80 % N ₂ 20 % O ₂	10 mm / h	2,5 mol% Ti-ÜS	Instabil	hexagonales BaTiO ₃ deutlich BaFe ₁₂ O ₁₉	
3	0 % N ₂ 100 % O ₂	10 mm / h	-	Instabil	hexagonales BaTiO ₃ deutlich BaFe ₁₂ O ₁₉	
4	97,5 % N ₂ 2,5 % O ₂	10 mm / h	3 mol% Sr	gleichmäßig	Spuren BaFe ₁₂ O ₁₉	
5	97,5 % N ₂ 2,5 % O ₂	10 mm / h	5 mol% Ti-ÜS	gleichmäßig	hexagonales BaTiO ₃	
6	100 % N ₂	10 mm / h	5 mol% Ti-ÜS	Instabil	hexagonales BaTiO ₃	
7	97,5 % N ₂ 2,5 % O ₂	20 mm / h	3 mol% Sr	gleichmäßig	Spuren BaFe ₁₂ O ₁₉	
8	100 % N ₂	10 mm / h	3 mol% Sr	gleichmäßig	-	

9	97,5 % N ₂ 2,5 % O ₂	10 mm / h	2 mol% Sr 2,5 mol% Ti-ÜS	Instabil	Spuren BaFe ₁₂ O ₁₉	
10	97,5 % N ₂ 2,5 % O ₂	20 mm / h	2 mol% Sr 2,5 mol% Ti-ÜS	gleichmäßig	Spuren BaFe ₁₂ O ₁₉	
11	97,5 % N ₂ 2,5 % O ₂	20 mm / h	2 mol% Sr 2,5 mol% Ti-ÜS	gleichmäßig	Spuren BaFe ₁₂ O ₁₉	Seed: tetragonales BaTiO ₃
12	100 % N ₂	20 mm / h	2 mol% Sr 2,5 mol% Ti-ÜS	gleichmäßig	-	
13	100 % N ₂	20 mm / h	1,5 mol% Sr 3,5 mol% Ti-ÜS	Instabil	Co ₂ TiO ₄ FeO	Stab zuvor in N ₂ gesintert
14	97,5 % N ₂ 2,5 % O ₂	20 mm / h	1,5 mol% Sr 3,5 mol% Ti-ÜS	gleichmäßig	Spuren BaFe ₁₂ O ₁₉	Stab zuvor in N ₂ gesintert
15	100 % N ₂	20 mm / h	1,5 mol% Sr 3,5 mol% Ti-ÜS	gleichmäßig	Spuren hexagonales BaTiO ₃	
16	100 % N ₂	20 mm / h	2 mol% Sr 8 mol% Zr	gleichmäßig	deutlich BaTi _{0,75} Zr _{0,25} O ₃	
17	100 % N ₂	20 mm / h	2 mol% Sr 8 mol% Zr	gleichmäßig	deutlich BaTi _{0,75} Zr _{0,25} O ₃	BaTiO ₃ bei 1250 °C kalziniert
18	100 % N ₂	20 mm / h	8 mol% Zr	gleichmäßig	deutlich BaTi _{0,75} Zr _{0,25} O ₃	BaTiO ₃ bei 1250 °C kalziniert
19	100 % N ₂	40 mm / h	8 mol% Zr	gleichmäßig	deutlich BaTi _{0,75} Zr _{0,25} O ₃	BaTiO ₃ bei 1250 °C kalziniert

20	100 % N ₂	60 mm / h	8 mol% Zr	gleichmäßig	deutlich BaTi _{0,75} Zr _{0,25} O ₃	BaTiO ₃ bei 1250 °C kalziniert
21	100 % N ₂	80 mm / h	8 mol% Zr	gleichmäßig	deutlich BaTi _{0,75} Zr _{0,25} O ₃	BaTiO ₃ bei 1250 °C kalziniert
22	100 % N ₂	20 mm / h	2,5 mol% Ti-ÜS	gleichmäßig	hexagonales BaTiO ₃	
23	100 % N ₂	40 mm / h	2,5 mol% Ti-ÜS	gleichmäßig	hexagonales BaTiO ₃	
24	100 % N ₂	60 mm / h	2,5 mol% Ti-ÜS	gleichmäßig	hexagonales BaTiO ₃	
25	100 % N ₂	80 mm / h	2,5 mol% Ti-ÜS	gleichmäßig	hexagonales BaTiO ₃	
26	100 % N ₂	100 mm / h	2,5 mol% Ti-ÜS	Instabil	hexagonales BaTiO ₃	
27	100 % N ₂	20 mm / h	2,5 mol% Sr 1 mol% Ti-ÜS	Instabil	-	
28	100 % N ₂	10 mm / h	2,5 mol% Sr 1 mol% Ti-ÜS	Instabil	-	
29	100 % N ₂	5 mm / h	2,5 mol% Sr 1 mol% Ti-ÜS	Instabil	-	
30	100 % N ₂	40 mm / h	2,5 mol% Sr 1 mol% Ti-ÜS	Instabil	-	
31	100 % N ₂	60 mm / h	2,5 mol% Sr 1 mol% Ti-ÜS	Instabil	-	

32	100 % N ₂	20 mm / h	0,5 mol% La 1 mol% Ti-ÜS	gleichmäßig	Spuren hexagonales BaTiO ₃	
33	100 % N ₂	10 mm / h	0,5 mol% La 1 mol% Ti-ÜS	Instabil	Spuren hexagonales BaTiO ₃	
34	100 % N ₂	10 mm / h	0,5 mol% La 1 mol% Ti-ÜS	Instabil	Spuren hexagonales BaTiO ₃	
35	100 % N ₂	5 mm / h	0,5 mol% La 1 mol% Ti-ÜS	Instabil	Spuren hexagonales BaTiO ₃	
36	100 % N ₂	20 mm / h	3 mol% Sr 1 mol% Ti-ÜS	gleichmäßig	-	
37	100 % N ₂	10 mm / h	3 mol% Sr 1 mol% Ti-ÜS	gleichmäßig	-	
38	100 % N ₂	5 mm / h	3 mol% Sr 1 mol% Ti-ÜS	gleichmäßig	-	
39	100 % N ₂	2,5 mm / h	3 mol% Sr 1 mol% Ti-ÜS	Instabil	Spuren hexagonales BaTiO ₃	
40	100 % N ₂	2,5 mm / h	3 mol% Sr 1 mol% Ti-ÜS	Instabil	Spuren hexagonales BaTiO ₃	
41	100 % N ₂	1) 40 mm / h 2) 2,5 mm / h	3 mol% Sr 1 mol% Ti-ÜS	1) gleichmäßig 2) gleichmäßig	Spuren hexagonales BaTiO ₃	zweimalig geschmolzen
42	100 % N ₂	1) 40 mm / h 2) 2,5 mm / h	5 mol% Sr 1 mol% Ti-ÜS	1) gleichmäßig 2) gleichmäßig	-	zweimalig geschmolzen

b) Multiferroische Komposite aus BaTiO₃ und NiFe₂O₄ im eutektischen Verhältnis (BTO 62:38 NFO)

43	100 % N ₂	20 mm / h	3 mol% Sr 1 mol% Ti-ÜS	gleichmäßig	Spuren BaFe ₁₂ O ₁₉	
44	100 % N ₂	10 mm / h	3 mol% Sr 1 mol% Ti-ÜS	gleichmäßig	Spuren BaFe ₁₂ O ₁₉	
45	100 % N ₂	5 mm / h	3 mol% Sr 1 mol% Ti-ÜS	gleichmäßig	Spuren BaFe ₁₂ O ₁₉	
46	100 % N ₂	20 mm / h	3 mol% Sr 1 mol% Ti-ÜS	gleichmäßig	Spuren BaFe ₁₂ O ₁₉	
47	100 % N ₂	20 mm / h	3 mol% Sr 1 mol% Ti-ÜS	gleichmäßig	Spuren BaFe ₁₂ O ₁₉	BTO 65:35 NFO
48	100 % N ₂	20 mm / h	3 mol% Sr 1 mol% Ti-ÜS	gleichmäßig	Spuren BaFe ₁₂ O ₁₉	BTO 59:41 NFO

c) Multiferroische Komposite aus BaTiO₃ und Co_{1-x}Ni_xFe₂O₄ im eutektischen Verhältnis (BTO 62:38 CNFO)

49	100 % N ₂	5 mm / h	3 mol% Sr 1 mol% Ti-ÜS	gleichmäßig	-	
50	100 % N ₂	5 mm / h	3 mol% Sr 1 mol% Ti-ÜS	gleichmäßig	-	
51	100 % N ₂	5 mm / h	3 mol% Sr 1 mol% Ti-ÜS	gleichmäßig	-	

* instabiles Schmelzverhalten bedeutet, dass durch mehrfache Abrisse oder Ähnlichem nicht genug Probematerial für eine umfassende Charakterisierung zur Verfügung stand.

** durch die hexagonale Modifikation des BaTiO₃ zeigen Proben keinen ME-Effekt, BaFe₁₂O₁₉ sorgt für eine hohe elektrische Leitfähigkeit, auch nach der Reoxidation.

Publikationsliste

- 3** Breitenbach, M., Dörr, K., Ebbinghaus, S.G., 2020. Magnetoelectric Properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ Heterostructures with 3–3 Connectivity Obtained by Eutectic Crystallization. *Phys. Status Solidi B* 1900618.
<https://doi.org/10.1002/pssb.201900618>
- 2** Breitenbach, M., Deniz, H., Ebbinghaus, S.G., 2019. Magnetoelectric and HR-STEM investigations on eutectic $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{--Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ composites. *J. Phys. Chem. Solids* 135, 109076. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.109076>
- 1** Breitenbach, M., Ebbinghaus, S.G., 2018. Phase-pure eutectic $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{--Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ composites prepared by floating zone melting. *J. Cryst. Growth* 483, 81–88.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2017.11.003>

Tabellarischer Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Martin Breitenbach
Geburtsdatum/-ort	09.02.1990 in Sangerhausen
Familienstand	verheiratet mit Josephine Breitenbach
Anschrift	06628 Naumburg (Saale) OT Bad Kösen

Beruflicher Werdegang

Seit 01/2019	Ingenieur für Material- und Prozessentwicklung Abteilung: Research and Development Eberspächer catem GmbH & Co. KG Hermsdorf
01/2015-12/2018	Wissenschaftlicher Mitarbeiter Institut für Chemie - AK Festkörperchemie MLU Halle-Wittenberg

Ausbildung

01/2015-12/2018	Promotion Chemie Thema: „ <i>Magnetoelektrische 3-3-Komposite durch Zonenschmelzen von $Co_{1-x}Ni_xFe_2O_4/Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$-Eutektika</i> “
10/2012-10/2014	Masterstudium Chemie – MLU Halle-Wittenberg Abschluss: Master of Science (1,9)
10/2009-09/2012	Bachelorstudium Chemie – MLU Halle-Wittenberg Abschluss: Bachelor of Science (2,3)
10/2008-09/2009	Bachelorstudium Mathematik – MLU Halle-Wittenberg

Schulbildung

08/1996-07/2008	Goethelymnasium Kelbra (seit 08/2002) Abschluss: Allgemeine Hochschulreife (1,8)
-----------------	---

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Martin Breitenbach, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und nur die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe. Des Weiteren versichere ich, dass alle Abbildungen und Tabellen, sofern nicht anders angegeben, von mir selbst erstellt oder aufgenommen worden sind. Ich erkläre weiterhin, dass die Dissertation weder in der gegenwärtigen noch in einer anderen Fassung einer anderen Fakultät vorgelegen hat und dass noch kein vergeblicher Promotionsversuch unternommen wurde.

Naumburg (Saale), 26. Juni 2020

Martin Breitenbach

Danksagung

Zum Schluss möchte ich mich noch bei allen Personen bedanken, die an der Erstellung dieser Arbeit beteiligt waren oder mich dabei unterstützt haben.

Als Erstes möchte ich mich zutiefst bei Prof. Dr. Stefan Ebbinghaus bedanken. Danke für die Bereitstellung des interessanten und ergiebigen Themas sowie der Finanzierung meiner Stelle für die vielen Jahre. Weiterhin möchte ich mich für Ihr Vertrauen und die große Freiheit bei der Bearbeitung des Themas und der flexiblen Gestaltung meiner Arbeitszeiten bedanken. Vielen Dank außerdem für die Unterstützung bei der Erstellung der Publikationen und der Vielzahl zufriedengestellter Reviewer.

Weiterer Dank gebührt der gesamten Arbeitsgruppe Festkörperchemie für das angenehme Arbeitsklima, der fachlichen Unterstützung sowie der ein oder anderen privaten Veranstaltung. Die Arbeit mit euch hat mir sehr viel Spaß gemacht, sodass ich meinen Job nie mit Stress, sondern vielmehr mit Spaß verbunden habe.

Ich bedanke mich bei meiner Familie und meinen Eltern dafür, dass sie mich immer bei all meinen Entscheidungen unterstützt haben und mir sowohl die notwendige Grundeinstellung als auch das Vertrauen mitgegeben haben, um diese große Aufgabe zu bewältigen.

Abschließend möchte ich noch dem wichtigsten Menschen in meinem Leben danken, und zwar der Person, die verrückt genug war, mich zu heiraten. Du unterstützt mich bei allem, was ich tue, bist immer für mich da und motivierst mich, wenn ich zu scheitern drohe. Vielen Dank für alles, was du für mich getan hast und noch für mich tun wirst. Ich liebe dich.