

低温烧结 CoFe_2O_4 -(PZN-PZT)多铁复合材料磁电性能研究

范桂芬, 徐 星, 王 凯, 吕文中, 梁 飞, 金善龙

(华中科技大学 光学与电子信息学院, 武汉 430074)

摘 要: 采用传统陶瓷工艺和低温烧结制备了 CoFe_2O_4 -(PZN-PZT)多铁复合陶瓷, 研究了混合方式、PZT 包覆和成分变化对其结构、磁性能、磁电耦合性能的影响。XRD 图谱和 TEM 照片显示, 采用溶胶-凝胶和包覆搅拌混合的方法获得了 CoFe_2O_4 /PZT 核壳结构粉末, 在 CoFe_2O_4 表面形成了 10~20 nm 的钙钛矿 PZT 壳层。EDS 结果显示, 低温烧结和阻挡层可以有效抑制两相间的元素扩散。SEM 照片和磁电性能结果显示, 相对未包覆研磨混合工艺, 包覆搅拌混合可以提高磁性颗粒复合含量, 获得较好烧结匹配性, 有效提高材料的磁电耦合性能。研究结果表明, 包覆搅拌混合制备体积比为 4:6 的 CoFe_2O_4 -(PZN-PZT)样品, 经 1000℃ 烧结, 在 10 kHz 下获得最大磁电耦合系数 (18.3 mV/(cm·Oe))。

关 键 词: 多铁; 磁电耦合; 核壳结构; 磁性能

中图分类号: O469; O432 文献标识码: A

Magnetoelectric Properties of Low Temperature Sintered CoFe_2O_4 -(PZN-PZT) Multiferroic Composite Materials

FAN Gui-Fen, XU Xing, WANG Kai, LV Wen-Zhong, LIANG Fei, JIN Shan-Long

(School of Optical and Electronic Information, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: CoFe_2O_4 -(PZN-PZT) multiferroic composite ceramics were prepared by low temperature sintering using traditional ceramic method. The influences of mixed mode, PZT shell and composition on structure, magnetic and magnetoelectric coupling properties were studied. XRD and TEM results show that CoFe_2O_4 /PZT core-shell nanostructured particles are prepared by the Sol-Gel method. A 10-20 nm thick PZT shell formed on the surface of CoFe_2O_4 particle. EDS analyses show that low temperature sintering and barrier layer effectively inhibit the elements diffusion of the two phases. SEM images and magnetoelectric property measurement show that PZT shell coated on CoFe_2O_4 particles and the stirring process improve the magnetic particles content in composition, match the sintering process perfectly, and improve the magnetoelectric coupling properties effectively. The coated and stirred sample CoFe_2O_4 -(PZN-PZT) with volume ratio of 4:6 which sintered at 1000℃ show maximum magnetoelectric coupling coefficient of (18.3 mV/(cm·Oe)) at 10 kHz.

Key words: multiferroic; magnetoelectric coupling; core-shell structure; magnetic properties

多铁性材料除了具有单一的铁性, 如铁电、铁磁或反铁磁, 还通过铁性的耦合协同作用同时具有一些新的效应, 为下一代多功能电子材料及器件的

设计提供了额外的自由度, 从而大大拓宽了铁性材料的应用范围^[1-3]。多铁磁电材料可以分为单相材料和复合材料两类。但目前, 大部分单相多铁材料存

在转变温度低和(或)磁电耦合效应弱等缺点,这在很大程度上限制了它的实际应用^[4-6]。将磁致伸缩材料和压电材料复合形成复合多铁材料,可以在远高于室温范围内获得较大磁电耦合效应,使其在磁电传感、信息存储、微波器件等领域有较好的应用前景。

自1972年Suchtelen等^[7]首次制备铁电/铁磁复合材料以来,各国科学工作者对多铁复合材料的制备和性能研究开展了大量工作。多铁复合材料主要有三种结构:颗粒复合(0-3型)、叠层复合(2-2型)和颗粒-柱状复合(1-3型)。对于0-3型颗粒复合结构,由铁氧体如 NiFe_2O_4 (NFO)、 CoFe_2O_4 (CFO)等与压电相 BaTiO_3 (BT)、 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT)等复合而成,该复合材料制备工艺简单、界面耦合作用强,但由于烧结温度高,界面扩散严重,导致磁电耦合系数偏低,目前研究水平是准静态磁电耦合系数达到 $\mu\text{V}/(\text{cm}\cdot\text{Oe})$ 级,而谐振状态下达到 $\text{mV}/(\text{cm}\cdot\text{Oe})$ 级,且由于制备工艺条件的差异,不同研究报道水平差别较大^[8-10]。对于2-2型层状结构,磁性相是Terfenol-D、NFO、CFO等,压电相是PZT、PMN-PZT等陶瓷或单晶,粘接成型,界面损耗大,易脱落,无法小型化,但磁电耦合系数达到 $\text{V}/(\text{cm}\cdot\text{Oe})$ 级,已经应用于磁电传感器领域^[11-14]。对于1-3型颗粒-柱状复合结构,柱状的压电相,需切割成型,极化困难、工艺复杂,界面损耗大,磁电耦合系数偏低,没有得到广泛研究^[15]。

随着电子器件与系统的小型化及与集成电路工艺相兼容的发展,研究0-3型复合多铁材料制备工艺的稳定性以及性能的优化具有重要意义^[16]。针对该类型材料烧结温度高和界面扩散严重等缺点,本工作选用磁致伸缩系数大的 CoFe_2O_4 (CFO)和压电常数大的 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -PZT(PZN-PZT)作为复合材料的磁电相和压电相,系统研究制备工艺以及成分变化对CFO-(PZN-PZT)复合多铁材料压电、磁性以及磁电耦合性能的影响。

1 实验方法

CFO制备:采用分析纯的 Co_2O_3 、 Fe_2O_3 为原材料,按照化学计量比称量,在球磨罐中以水作为介质,锆球球磨5 h,烘干,800~1100℃预烧2 h,预烧料二次球磨,获得CFO粉末备用。

CFO/PZT核壳结构制备:采用文献^[17]所述方法制备PZT溶胶前驱体,将制备的CFO粉末加入到0.1 mol/L PZT溶胶前驱体,80℃回流12 h,滴加水、硝酸、二甲基乙醚的混合溶液,再在124℃回流12 h,

过滤、二甲基乙醚冲洗、干燥,750℃煅烧,获得CFO/PZT核壳结构粉末备用。

900~1100℃低温烧结PZN-PZT的压电陶瓷粉体的具体合成过程见文献^[18]。

CFO-(PZN-PZT)复合多铁材料的制备:按照化学计量式 $x\text{CFO}-(1-x)(\text{PZN-PZT})$ 和 $x\text{CFO}/\text{PZT}-(1-x)(\text{PZN-PZT})$ ($x=5\text{vol}\%\sim50\text{vol}\%$),分别称取CFO粉体和CFO/PZT核壳结构粉体与低温烧结PZN-PZT粉体进行混合,混合方式分两种:(1)研钵中研磨混合;(2)在酒精和丙酮的混合溶剂中加热搅拌混合。混合均匀的粉体造粒,在10 MPa下压成 $\Phi 15\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ 的坯片,马弗炉中900~1100℃烧结2 h,得到复合陶瓷。将陶瓷样品打磨,两端面披覆银电极,在80℃下35 kV/cm极化15 min。

采用日本岛津XRD-7000分析复合材料物相成分。采用捷克扫描电镜(TESCAN Vega3, Czech)进行陶瓷微观形貌分析和成分分析。采用香港HRTEM(Tecnai g2 20 U-Twin)观察核壳结构形貌。另外,采用ZJ-3A型准静态 d_{33} 测试仪测试样品的 d_{33} ,采用ZT-I铁电材料参数测试仪测量陶瓷片样品的电滞回线,采用美国VSM(Lake Shore 7400)测量样品的磁滞回线。由磁电耦合系数测试系统测试样品磁电耦合性能,测试系统由Helmholtz线圈、电磁铁、信号发生器和频谱仪等组成。

2 结果和讨论

2.1 核壳结构的制备

图1是1000℃合成CFO粉体和CFO/PZT粉末的XRD图谱,从图中看出,在1000℃下合成了纯尖晶石CFO相;经过PZT溶胶包覆没有煅烧的CFO粉体,XRD图谱显示仍只有纯的CFO相,没有PZT相,说明PZT以无定形态形式存在;经过750℃煅烧后,XRD图谱显示除了CFO主晶相以外,还出现了PZT钙钛矿相。图2是包覆煅烧的CFO/PZT粉末的TEM照片,从图中可以看出,在CFO颗粒表层形成了一层10~20 nm厚的PZT壳层。

2.2 复合多铁材料的性能研究

铁磁相和压电相的接触界面是影响磁电耦合的主要因素,磁电相与压电相的接触面积越大,磁电耦合系数越大。同时,界面层无损伤,厚度越小、硬度越大,越有利于应力的传递,从而有利于提高磁电耦合系数。因此,提高CFO相含量并使其在压电相中的均匀混合,可以有效提高磁电耦合系数。减少复合陶瓷体中的气孔率,减少晶界相,抑制两相

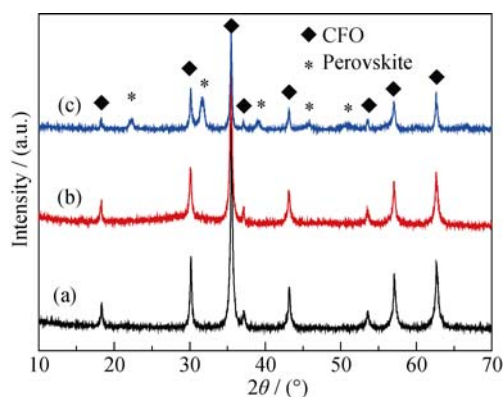


图1 CFO粉末和 CFO/PZT 粉末的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of CFO powder and CFO/PZT powder
(a) Non-treated CFO; (b) Coated but non-calcined CFO/PZT; (c) Coated and calcined CFO/PZT

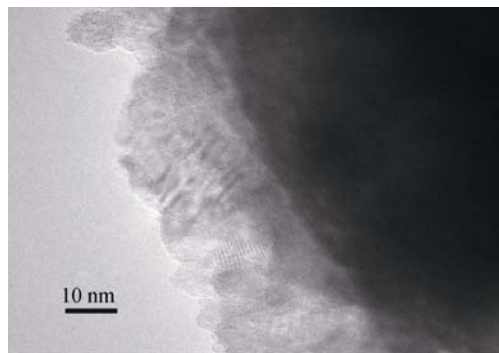


图2 包覆煅烧的 CFO/PZT 粉末的 TEM 照片

Fig. 2 TEM image of CFO/PZT powder coated after calcinations

间扩散, 获得较好的无损界面, 也是提高磁电耦合系数的重要途径。本工作采用三种不同方法制备的复合多铁材料: (1)未包覆研磨混合; (2)未包覆搅拌; (3)包覆搅拌混合。

低温烧结 PZN-PZT 压电陶瓷材料的烧结温度范围为 $900\sim 1100^\circ\text{C}$, 实验对 CFO 的预烧温度以及复合材料的烧结温度进行了探索, 以期找出该体系材料最佳的制备工艺条件。图 3 是不同温度烧结的未包覆研磨混合体积比 2:8 的 CFO-(PZN-PZT)复合陶瓷的 d_{33} 。对于 CFO 含量一定的多铁复合陶瓷, d_{33} 值的大小取决于陶瓷体的致密度, 从图 3 可以看出, 1000°C 预烧的 CFO 颗粒与 PZN-PZT 混合并在 1000°C 下烧结, 获得的复合陶瓷的 d_{33} 值最大, 达到 174 pC/N 。随着烧结温度的进一步升高, 由于界面反应, 压电性能反而下降。因此, 后续所有性能测试样品均采用 1000°C 预烧的 CFO 颗粒与 PZN-PZT 混合并在 1000°C 下烧结而成的样品。

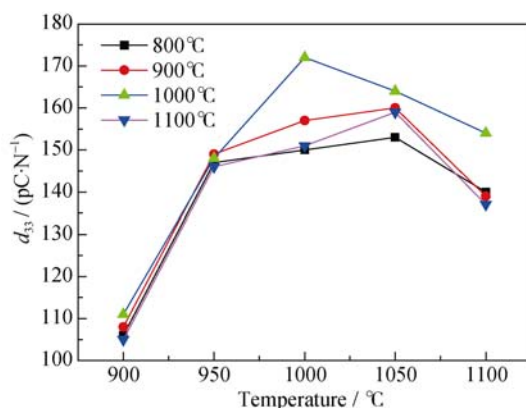
图3 不同温度烧结, 未包覆研磨混合体积比 2:8 的 CFO-(PZN-PZT)复合陶瓷的 d_{33}

Fig. 3 d_{33} of non-coated and grinded CFO/PZN-PZT composite ceramics with volume ratio of 2:8 sintered at different temperatures

图 4 是不同体积比未包覆搅拌混合的复合多铁材料 XRD 图谱, 从图中可以看出, 在研究成分范围内, 样品的主晶相都是钙钛矿压电相, 并伴有 CFO 尖晶石。随着 CFO 含量的增加, 尖晶石的衍射峰逐渐增强, CFO 含量达到 50% 时, 也没有出现第三相。对于另外两种混合方式制备的陶瓷样品, XRD 图谱中均没有出现第三相, 具体 XRD 图谱就不罗列。

图 5 是体积比 2:8 的 CFO-(PZN-PZT)复合多铁陶瓷断面 SEM 照片和 EDS 成分分析, 分析结果见表 1。图 5(a)是未包覆研磨混合制备的样品, 可以看出 CFO 颗粒的粒径在 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 左右, 而 PZN-PZT 晶粒粒径在 $2\sim 3\text{ }\mu\text{m}$, 由于研磨混合的不均匀, CFO 颗粒在复合陶瓷中存在明显的富集区, 并且陶瓷中存在较多的气孔。图 5(b)未包覆搅拌混合制备的样品, 可以看出 CFO 颗粒在陶瓷中分散较为均匀, 只在局

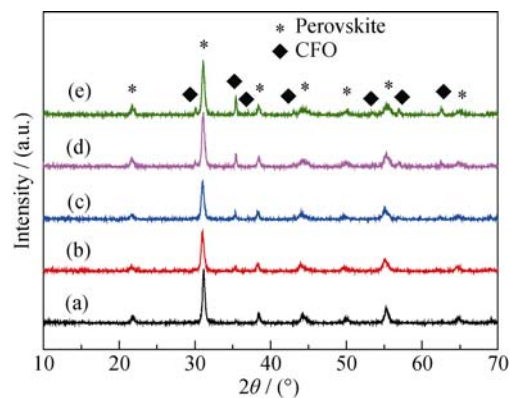


图4 未包覆搅拌混合不同体积比 CFO-(PZN-PZT)复合陶瓷的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of non-coated and stirred CFO-(PZN-PZT) composite ceramics with different volume ratios of CFO
(a) 10%; (b) 20%; (c) 30%; (d) 40%; (e) 50%

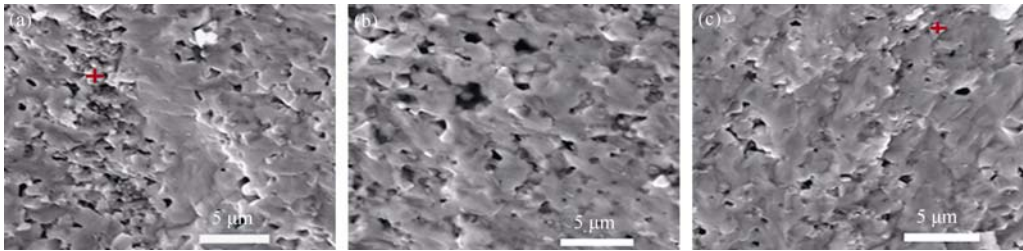


图 5 体积比 2:8 的 CFO-(PZN-PZT)复合多铁陶瓷断面 SEM 照片
Fig. 5 SEM images of CFO-(PZN-PZT) composite ceramics section with volume ratio of 2:8
(a) Non-coated and grinded; (b) Non-coated and stirred; (c) Coated and stirred

表 1 体积比 2:8 的 CFO-(PZN-PZT)复合多铁陶瓷 EDS 成分分析
Table 1 EDS analyses of CFO-(PZN-PZT) composite ceramics with volume ratio of 2:8

Element	O	Ti	Fe	Co	Zn	Zr	Nb	Pb
Red cross section in Figure 5 (a)/at%	68.48	2.47	12.38	7.26	3.49	1.52	1.93	2.46
Red cross section in Figure 5 (c)/at%	74.88	2.63	7.07	3.42	2.15	2.10	4.46	3.28

部地方有很小的富集区,但仍存在较多的气孔。图 5(c)是包覆搅拌混合制备的样品,从图中可以看出 CFO 颗粒在陶瓷中分布比较均匀,没有明显的颗粒富集区,存在少量的气孔。

表 1 是图 5(a)CFO 富集区的 EDS 成分分析,从检测的元素种类和含量看, CFO 成分富集区主要成分是 CFO,但同时也检测出了含量较少的 Pb、Zr、Ti、Nb 等压电成分的元素,并且 Fe/Co 的原子比小于 2,不符合 CFO 中 Fe 和 Co 的原子计量比,说明烧结过程中两相之间有少量的元素扩散反应,只是反应的量较少, XRD 图谱无法检测出第三相。从图 5(c)CFO 颗粒的 EDS 成分分析可以看出,颗粒中 Fe/Co 的原子比接近于 2,满足 CFO 中 Fe 和 Co 的原子计量比,同时也检测出了压电相的组成元素,但 Zn/Nb 的原子计量比接近于 1/2,满足压电相中该成分的化学计量比,说明由于样品是穿晶断裂,在 CFO 颗粒表面存在一层压电相成分,但 CFO 与压电相各自满足化学计量比,两者之间几乎没有发生扩散反应。从复合多铁材料的 SEM 照片和成分分析来看,对于 CFO/PZT 核壳结构颗粒,包覆层 PZT 与压电相 PZN-PZT 相比,烧结温度偏高,而 1000℃ 较低的烧结温度不足以使得 PZT 与 CFO 发生反应,同时阻止了 PZN-PZT 与 CFO 之间的反应,起到阻挡扩散层的作用;而 PZT 和压电相 PZN-PZT 均为钙钛矿结构,烧结过程中 PZN-PZT 极易在 PZT 上生长长大,为 CFO 和 PZN-PZT 两种不同结构物质之间的烧结提供了结构匹配性,因此,包覆搅拌制备的样品 CFO 颗粒分布更均匀,气孔更少。

图 6 是不同工艺制备 CFO-(PZN-PZT)复合多铁陶瓷 d_{33} 值随 CFO 成分的变化。在复合多铁材料中, CFO 铁磁相电阻率在 $10^5 \Omega \cdot \text{m}$ 数量级,比铅基压电

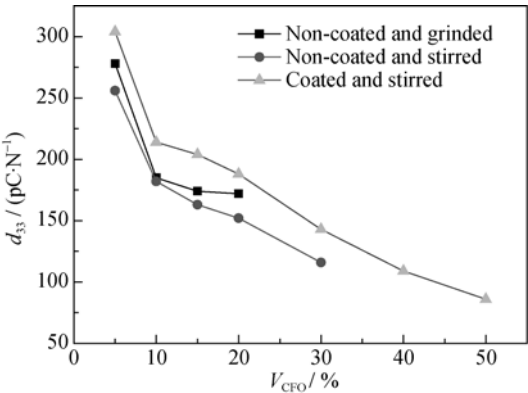


图 6 不同工艺制备 CFO-(PZN-PZT)复合多铁陶瓷 d_{33} 值随 CFO 成分的变化
Fig. 6 d_{33} value as functions of CFO volume ratio in CFO-(PZN-PZT) composite ceramics prepared with different processes

陶瓷($10^{14} \Omega \cdot \text{m}$ 数量级)低, CFO 相只有均匀分散在绝缘的压电连续相中才能在极化过程中承受较高的电场,一旦 CFO 相因团聚形成连续相,极化过程就无法承受较高电压。从图 6 可以看出,对于未包覆研磨混合样品 CFO 相的含量最大可以达到 20%,未包覆搅拌混合样品 CFO 相的含量最大为 30%,而包覆搅拌混合样品 CFO 相的含量最大为 50%,且 d_{33} 值均大于未包覆的样品。结合图 5 可以看出, PZT 包覆层抑制了两相之间的扩散反应,使得 CFO 颗粒分散均匀,提高了 CFO 铁磁相的渗流阈值,获得高配比含量、高 d_{33} 的复合多铁材料。

图 7 是不同工艺制备 CFO-(PZN-PZT)复合多铁陶瓷的电滞回线。图 7(a)是未包覆搅拌混合制备的样品, 10% CFO 样品具有饱满的电滞回线,随着 CFO 含量的增加,剩余极化强度逐渐减小,且由于无法承受足够高的极化电压,无法获得完全伸展的

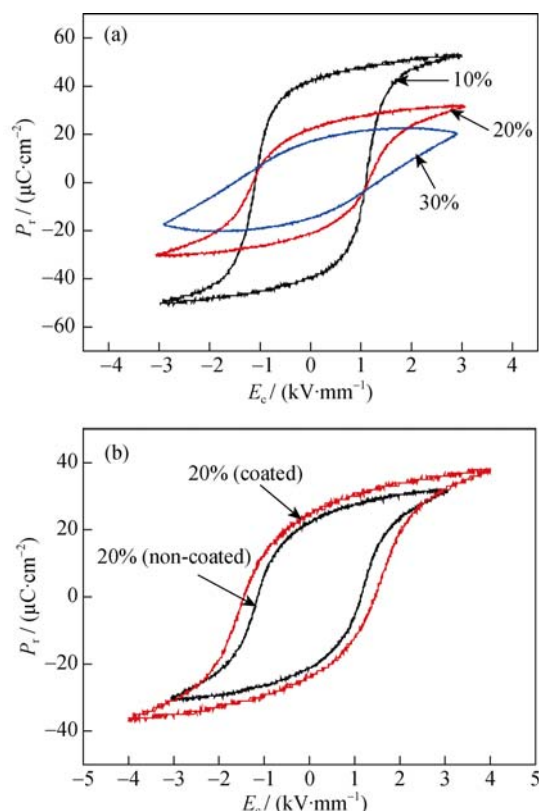


图 7 不同工艺制备 CFO-(PZN-PZT) 复合多铁陶瓷的电滞回线
Fig. 7 Hysteresis loops of CFO-(PZN-PZT) composite ceramics prepared with different processes

(a) Non-coated and stirred; (b) Volume ratio of 2:8

电滞回线。而对于 2: 8 的 CFO-(PZN-PZT) 复合多铁陶瓷(图 7(b)), 包覆处理的样品可最大承受 4 kV/mm 的电场强度, 而未包覆处理的样品可承受最大电场强度 3 kV/mm, 剩余极化强度和矫顽场都有一定程度提高。图 8 是包覆搅拌混合制备 CFO-(PZN-PZT) 复合多铁陶瓷的磁滞回线, 随着 CFO 含量的增加, 剩余磁化强度和矫顽场也逐渐增加。

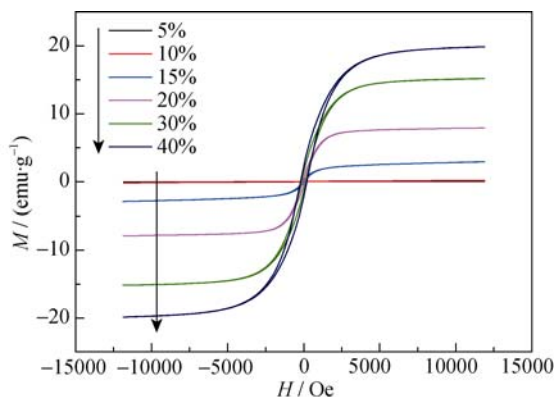


图 8 包覆搅拌混合制备 CFO-(PZN-PZT) 复合多铁陶瓷的磁滞回线
Fig. 8 Magnetic loops of CFO-(PZN-PZT) composite ceramics prepared with coating and stirring processes

图 9 是 10 kHz 下不同工艺制备 CFO-(PZN-PZT) 复合多铁陶瓷的磁电耦合系数随恒定磁场强度的变化曲线。对于复合多铁样品, 在谐振频率下, 样品的振幅最大, 由最大应变耦合的磁电耦合系数也是最大, 通常谐振状态下的磁电耦合系数一般要比准静态下的磁电耦合系数大 1~2 个数量级。本实验样品的谐振频率在 120 kHz, 受测试条件的限制, 实际是在 10 kHz 下测试的。另外, 随着恒定外加磁场的增大, 磁畴随外磁场方向偏转产生应变, 应变变化越大, 磁电耦合系数越大, 当磁场在某一个值时, 应变变化最大, 磁电耦合系数也达到最大值, 之后逐渐减小。

图 9(a) 是包覆搅拌混合制备的不同成分样品磁电耦合系数随磁场强度的变化曲线, 可以看出, CFO 含量为 40% 的样品磁电耦合系数 α_{max} 达到最大值, 为 18.3 mV/(cm·Oe), 这是因为随着 CFO 含量的增加, 铁磁相与压电相的接触面积越大, 应变传递更充分, 磁电耦合系数越大, 但同时压电相的减少, d_{33} 会降低, 也就是将应变转换为感应电荷的量减少,

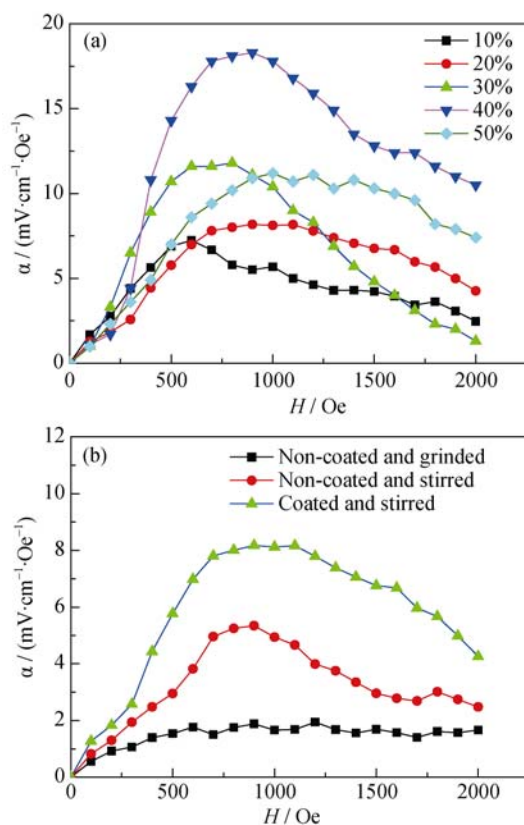


图 9 10 kHz 下不同制备工艺 CFO-(PZN-PZT) 复合多铁陶瓷的磁电耦合系数变化曲线
Fig. 9 Magneto-electric coupling coefficient curves of CFO-(PZN-PZT) composite multiferroic ceramics at 10 kHz with different process

(a) Coated and stirred; (b) Volume ratio of 2:8

这两个因素共同决定了磁电耦合系数的大小,因此,当 CFO 含量增加到某一个值时,磁电耦合系数会达到一个最大值。图 9(b)是采用不同工艺制备的体积比 2:8 的 CFO-(PZN-PZT)复合多铁样品磁电耦合系数随恒定磁场强度的变化曲线,可以看出,包覆搅拌混合样品的磁电耦合系数最大达到 $8.8 \text{ mV}/(\text{cm}\cdot\text{Oe})$,未包覆研磨混合的样品磁电耦合系数最小为 $1.4 \text{ mV}/(\text{cm}\cdot\text{Oe})$ 。这主要与 CFO 颗粒在压电相中的分布情况以及陶瓷的致密度有关,分布越均匀,致密度越高,应变的传递越充分,磁电耦合系数越大。

3 结论

1) 两相复合材料的低温烧结,可以显著抑制元素的扩散。

2) 搅拌混合有利于磁电相在压电相中的均匀混合,增加两相的接触面积,增强应力在材料中的传递,提高多铁材料磁电耦合系数。

3) 核壳结构有利于形成阻挡层,抑制元素扩散,减小材料的漏电流,提高多铁材料的磁电耦合系数。

4) 包覆搅拌混合制备的多铁复合材料, CFO/PZT 与 PZN-PZT 的体积比为 4:6 时,在 1000°C 下烧结,在 10 kHz 测量频率下获得了最大磁电耦合系数($18.3 \text{ mV}/(\text{cm}\cdot\text{Oe})$)。

参考文献:

- [1] SONG WEI, WANG XUAN, ZHANG DONG, *et al.* Preparation and characterization of multiferroics BiFeO_3 . *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(10): 1053–1057.
- [2] EERENSTEIN W. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature*, 2006, **442**(7104): 759–765.
- [3] ZHOU J P, HE H C, SHI Z, *et al.* 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.*, 2006, **88**(1): 013111–1–3.
- [4] SPALDIN N A. The renaissance of magnetoelectric multiferroics. *Science*, 2005, **309**(5733): 391–392.
- [5] WALKER H C, FABRIZI F, PAOLASINI L, *et al.* Femtoscale magnetically induced lattice distortions in multiferroic TbMnO_3 . *Science*, 2011, **333**(6047): 1273–1276.
- [6] JEONG JAEHONG, LE MANH DUC, BOURGES P, *et al.* Temperature-dependent interplay of dzyaloshinskii-moriya interaction and single-ion anisotropy in multiferroic BiFeO_3 . *Physics Review Letters*, 2014, **113**(10): 107202.
- [7] VAN SUCHTELEN J. Product Properties: a new application of composite materials. *Philips Res. Rep.*, 1972, **27**: 28–37.
- [8] ZHOU Y, ZHANG J C, LI L, *et al.* Multiferroic composites in nano-microscale with non-solid solution by Co-ferrite and $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ -based ferroelectric matrix. *J. Alloys Compd.*, 2009, **484**(1): 535–539.
- [9] ZHENG H, WANG J, LOFLAND S E, *et al.* Multiferroic $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ nanostructures. *Science*, 2004, **303**(5658): 661–663.
- [10] HAN QUANWEI, LI KUN, PENG SONG, *et al.* Fabrication of the cobalt ferrite/modified sodium bismuth titanate 0-3 multiferroic composites via diffusion-blocking. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(5): 486–490.
- [11] XING Z P, DONG S X, ZHAI L, *et al.* Viehland, resonant bending mode of terfenol-D/steel/ $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ magnetoelectric laminate composites. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**: 112911.
- [12] GAO JIAN-SEN, ZHANG NING. Magnetoelectric effect in laminate composites $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{2-y}\text{-BaTi}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24**(2): 367–370.
- [13] WANG Y J, OR S W, CHAN H L W, *et al.* Enhanced magnetoelectric effect in longitudinal-transverse mode terfenol-D/ $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ laminate composites with optimal crystal cut. *J. Appl. Phys.*, 2008, **103**: 124511.
- [14] LI P, WEN Y M, BIAN L X. Enhanced magnetoelectric effects in composite of piezoelectric ceramics, rare-earth iron alloys, and ultrasonic horn. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**: 022503.
- [15] MA J, SHI Z, NAN C W. Magnetoelectric properties of composites of single $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ rods and terfenol-D/epoxy with a single-period of 1-3-type structure. *Advanced Materials*, 2007, **19**: 2571.
- [16] MA Y G, CHENG W N, NING M, *et al.* Magnetoelectric effect in epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ composite thin film. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(15): 152911–1–3.
- [17] KHORSAND ZARK A, MAJID W H ABD. Characterization and X-ray peak broadening analysis in PZT nanoparticles prepared by modified Sol-Gel method. *Ceramics International*, 2010, **36**: 1905–1910.
- [18] FAN G F, SHI M B, LU W Z, *et al.* Effects of Li_2CO_3 and Sm_2O_3 additives on low-temperature sintering and piezoelectric properties of PZN-PZT ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, **34**: 23–28.