

КЕРАМИКА $(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ С ПРОСТРАНСТВЕННЫМ ИЗМЕНЕНИЕМ СОСТАВА**Шут В.Н., Сырцов С.Р., Трубловский В.Л.***ГНУ «Институт технической акустики НАН Беларуси», г. Витебск, Беларусь
e-mail: shut@vitebsk.by*

Благодаря своим уникальным свойствам ферроики находят широкое применение в различных областях науки и техники [1]. Для модификации свойств полярных материалов и адаптации к конкретным приложениям их легируют различными примесями. В этом плане перспективным подходом является создание структур с градиентом состава, когда примеси распределены в объеме материала не однородно, а по некоторому закону. Наибольший прогресс в этой области достигнут при формировании сегнетоэлектрических структур с градиентом состава (compositionally graded ferroelectrics) [2]. Объем исследований по другим типам ферроиков (в частности, магнитным) существенно меньше. Представляет интерес использование градиентных материалов в мультиферроиках – веществах, в которых сосуществование магнитной и сегнетоэлектрической подсистем приводит к появлению магнитоэлектрического (МЭ) эффекта. Теоретически предсказано, что МЭ константы в слоистых композитах (со связностью 2-2) значительно возрастают при использовании структур с градиентом состава (свойств) в качестве сегнетоэлектрической и (или) магнитной компоненты [3]. В работе [4] представлены результаты исследования многослойной керамики на основе феррита $(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ со «стандартным» градиентом состава (плавное изменение состава по толщине образцов), полученных по толстопленочной технологии (методом шликерного литья). Процесс изготовления таких образцов имеет некоторые технологические трудности. Соседние слои имеют разное соотношение Ni/Zn. Соответственно отличаются температуры усадки и спекания слоев. В связи с этим сложно подобрать оптимальные режимы спекания. Зачастую имеет место деформация образцов. Это снижает их практическую привлекательность при использовании в качестве магнитной подсистемы МЭ элементов. Поэтому представляет интерес исследовать возможность получения градиентных магнитных слоев с другими типами пространственного изменения состава, позволяющих избежать указанных недостатков. Целью данной работы является получение керамики на основе никель-цинковых ферритов $(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ со «встречным» градиентом состава ($x = 0.2 \rightarrow 0 \rightarrow 0.2$) и изучение их магнитных характеристик.

Были синтезированы порошки $(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ трех составов: $x = 0$; 0.1; 0.2. Из приготовленных порошков методом шликерного литья получали пленки толщиной ~ 25 μm . Однородные структуры (с фиксированной концентрацией цинка) собирались из пленок одинакового состава. Для изготовления структур с градиентом состава ($x = 0.2 \rightarrow 0 \rightarrow 0.2$) совместно прессовались пленки различных составов ($(\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4 + (\text{Ni}_{0.9}\text{Zn}_{0.1})\text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{NiFe}_2\text{O}_4 + (\text{Ni}_{0.9}\text{Zn}_{0.1})\text{Fe}_2\text{O}_4 + (\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$) (по два слоя каждого состава). Из пакетов вырубались заготовки размерами 5.5×4.0 mm. Для уменьшения диффузионных процессов на границах слоев с различным составом был применен двухступенчатый режим спекания образцов. На первом этапе температура повышалась до максимального значения 1270°C (скорость нагрева составляла 400°C/ч), затем снижалась до 1100°C при которой осуществлялась выдержка в течение 3 h. Окончательная толщина многослойных образцов составляла ~ 260 μm . Полученные керамические образцы не имели видимых деформационных искажений.

Рентгеноструктурные исследования однородных образцов показали, что используемая технология синтеза позволяет получать однофазные структуры в диапазоне концентрации замещения никеля цинком $x = 0-0.2$. Результаты дифракционного анализа керамики составов NiFe_2O_4 и $(\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$ представлены на рис. 1. Видно, что дифракционные рефлексы (пики) смещаются в сторону меньших углов при изменении концентрации Zn от $x = 0$ до $x = 0.2$. Это указывает на увеличение объема ячейки при увеличении концентрации цинка и согласуется с влиянием размерного фактора для твердых растворов замещения, когда радиус иона замещения

цинка ($r(\text{Zn}^{2+}) = 0.74 \text{ \AA}$) больше, чем у замещаемого иона никеля ($r(\text{Ni}^{2+}) = 0.69 \text{ \AA}$ (при координационном числе 6)). Параметр элементарной ячейки увеличивается от значения $a = 8.34 \text{ \AA}$ (для $x = 0$) до 8.40 \AA (при $x = 0.2$).

Рентгеноструктурный анализ градиентных структур показал, что положения дифракционных рефлексов (и параметры элементарных ячеек), полученные с поверхностей образцов, близки к значениям для соответствующих однородных материалов ($a = 8.39 \text{ \AA}$).

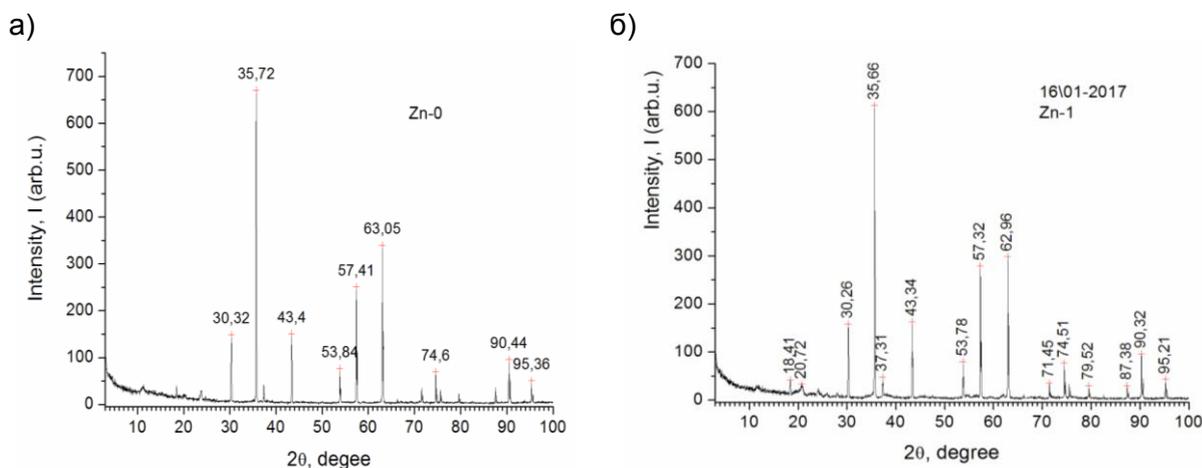


Рисунок 1 - Рентгенограммы керамики составов NiFe₂O₄ (а) и (Ni_{0.9}Zn_{0.1})Fe₂O₄ (б)

Данные электронной микроскопии подтвердили получение однофазной керамики. На рис. 2 представлены SEM-изображения поверхностей однородных образцов с различным содержанием цинка, а также поверхности градиентной пленки. Керамика имеет достаточно однородную структуру, размеры зерен составляют 2-5 мкм. В большинстве работ, посвященных исследованию микроструктуры твердых растворов феррита никеля цинка, отмечается, что с ростом концентрации цинка средний размер зерна увеличивается. В нашем случае эта тенденция не наблюдается. Известно, что параметры микроструктуры исследуемых материалов зависят не только от состава, но и от режимов спекания, характеристик (состояния) исходных оксидов [5]. В наших экспериментах для уменьшения диффузионных процессов использовался двухстадийный режим спекания. При низкой температуре на второй стадии (1100°C) процессы массопереноса замедляются, и происходит дальнейшее уплотнение керамики без существенного роста кристаллитов. Отметим, что размеры зерен на поверхности ферритов со «встречным» градиентом несколько меньше, в сравнении с однородной керамикой соответствующего состава ((Ni_{0.8}Zn_{0.2})Fe₂O₄).

Исследование распределения элементов по толщине материалов (Ni_{1-x}Zn_x)Fe₂O₄ с ($x = 0.2 \rightarrow 0 \rightarrow 0.2$) подтверждают наличие градиента состава (рис. 3). Концентрация никеля возрастает в направлении от края (10.9 мол.%) к центру (13 мол.%) образца; содержание цинка, наоборот, минимально в центральной области. При этом в центральной области концентрация цинка отлична от нуля (составляет ~ 0.3 мол.%). Т.е. цинк диффундирует на глубину более 20 μ от границы слоев. Таким образом, используемый двухстадийный режим спекания позволяет достичь компромисса: обеспечить синтез керамики и сохранить при этом закономерно-неоднородное распределение химических элементов.

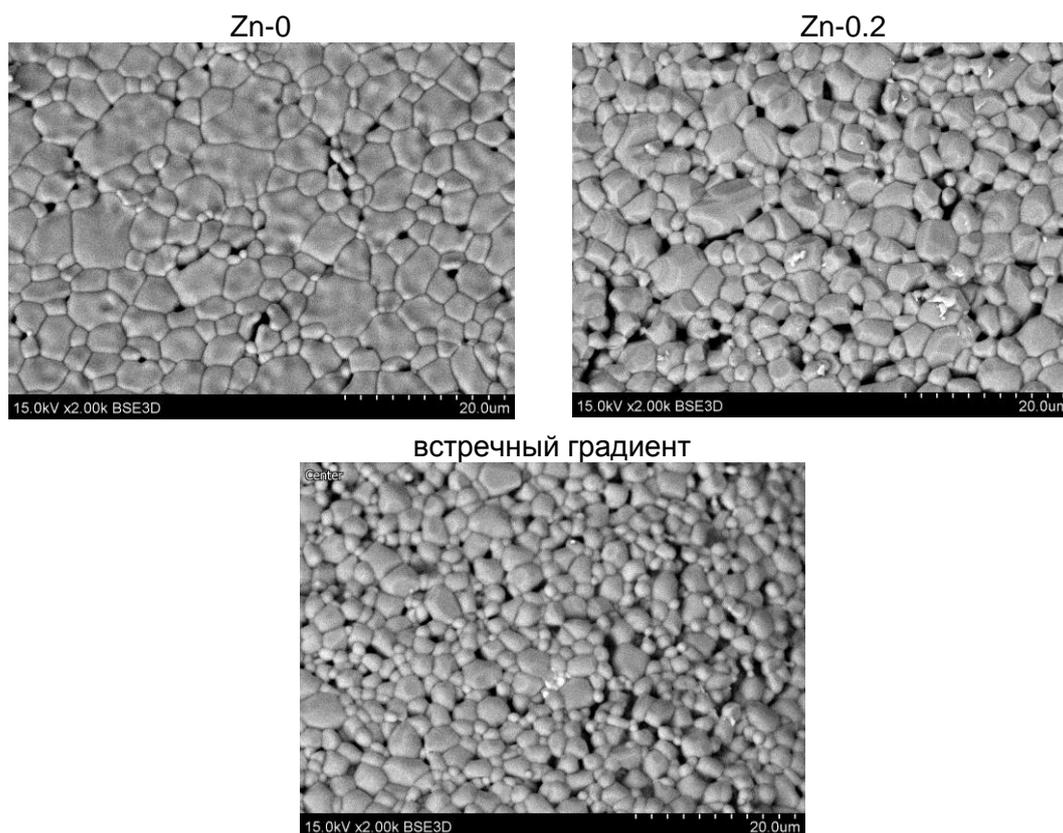


Рисунок 2 - SEM-изображения поверхности образцов

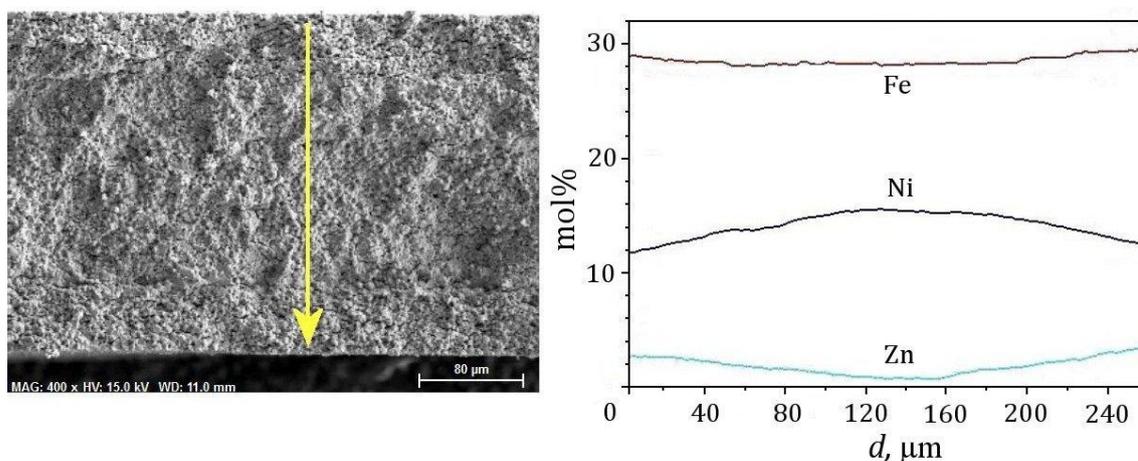


Рисунок 3 - Фотография торца керамики (слева) и распределение элементов по толщине образца (справа)

Зависимости удельной намагниченности от величины индукции магнитного поля $\sigma = f(B)$ изучены при комнатных температурах в геометрии параллельного и перпендикулярного направления магнитного поля относительно плоскости пленок

В однородных образцах удельная намагниченность увеличивается от $\sigma = 46 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ (при $x=0$) до $\sigma = 57 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ (при $x=0.2$). Феррит никеля является ферримагнетиком. Ферримагнитные свойства феррит никеля определяются сверхобменными А-О-В взаимодействиями между катионами, находящимися в тетрагональной (А) и октаэдрической (В) позициях шпинельной структуры. Магнитные моменты ионов направлены антипараллельно в этих подрешетках. Внедрение немагнитных ионов цинка на А-позиции приводит к вытеснению ионов Fe^{3+} в октаэдрические В позиции $((\text{Fe}_{1-x}^{3+}\text{Zn}_x^{2+})(\text{Fe}_{1+x}^{3+}\text{Ni}_{1-x}^{2+})\text{O}_4)$ и, соответственно, к увеличению разности намагниченности подрешеток. Т.о. величина общей

намагниченности феррита возрастает по мере увеличения концентрации цинка до значения $x = 0.4$, при которой происходит снижение уровня обменного взаимодействия между ионами А и В подрешеток [1]. Значения намагниченности в состоянии насыщения при различных геометриях эксперимента практически одинаковы. При этом существенно увеличивается напряженность магнитного поля (~10 раз), необходимая для достижения насыщения в случае приложения поля перпендикулярно плоскости пленки. Это обусловлено влиянием размагничивающего фактора при данной геометрии эксперимента (толщина образцов существенно меньше размеров поверхности).

Петли магнитного гистерезиса градиентных материалов являются симметричными по обеим осям. Искажений в виде перетяжек также не наблюдается. Значение намагниченности близко к соответствующему значению для образцов с $x=0.1$ ($\sigma = 56 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$). Ранее нами было показано, что интегральная петля магнитного гистерезиса многослойной структуры ($x = 0 \rightarrow 0.2$) может быть получена «суммированием» ординат петель магнитного гистерезиса отдельных слоев керамики.

При геометрии эксперимента, когда внешнее поле коллинеарно градиенту величины намагниченности (или градиенту состава) – $\mathbf{H} \parallel \nabla \sigma$, теоретически предсказана возможность формирования внутреннего магнитного поля \mathbf{H}_{int}

приводящего к сдвигу петли гистерезиса [6]. Согласно соотношению $\mathbf{H}_{int} = -\int \frac{dM}{dz} dz$,

при созданной в исследуемых образцах величине градиента намагниченности, горизонтальный сдвиг петли должен быть значительным (~ 0.1 Т). Однако, в пределах погрешности эксперимента, сдвига петли гистерезиса (ни по оси удельной намагниченности σ , ни по оси магнитной индукции B), свидетельствующего о наличии в градиентных материалах внутреннего поля, нами обнаружено не было (рис. 4). Т.е. эффект возникновения внутренних полей, наблюдаемый в тонкопленочных градиентных структурах [6], в объемных материалах не реализуется. Причины такого расхождения эксперимента с теорией проанализированы в работе [4] и могут быть связаны с формированием полидоменной структуры в объемных материалах, что препятствует возникновению внутреннего магнитного поля.

Список литературы:

1. A. J. Moulson and J. M. Herbert. *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*. 2nd Edition. John Wiley & Sons. 2003. 557 p.
2. В.Н. Шут, С.Р. Сырцов, В.Л. Трубловский. Поляризационные характеристики градиентных толстых пленок $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ФТТ. 2011, Т. 53, № 9. С. 1761-1767.
3. J. Ma, J. Hu, Z. Li, C.-W. Nan. Recent Progress in Multiferroic Magnetoelectric Composites: from Bulk to Thin Films. *Adv. Mater.* 2011, V.23. P.1062.
4. В.Н. Шут, С.Р. Сырцов, Л.С. Лобановский, К.И. Янушкевич. Кристаллическая структура и магнитные свойства керамики $(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ с градиентом состава. ФТТ. 2016, Т 58, № 10. С. 1907-1912.
5. A. Verma, T.C. Goel, R.G. Mendiratta, P. Kishan. Magnetic properties of nickel-zinc ferrites prepared by the citrate precursor method. *J.Magnetism and Magnetic Materials*. 2000, V. 208. P. 13-19.
6. J.V. Mantese, A.L. Micheli, N.W. Schubring, R.W. Hayes, G. Srinivasan, S.P. Alpay. Magnetization-graded : The magnetic analogs of semiconductor junction elements. *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 87, 082503.