

МНОГОСЛОЙНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ФЕРРИТ НИКЕЛЯ ЦИНКА

Шут В.Н., Лалетин В.М., Романов В.А., Сырцов С.Р., Лобановский Л.С.*

Институт технической акустики НАН Белоруссии, Витебск, Беларусь,
shut@vitebsk.by

** Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,
г. Минск, Беларусь*

С середины 20-х годов сформировалось и интенсивно развивается новое направление в физике активных диэлектрических материалов – создание и исследование структур с изменяющимися по объёму характеристиками (составом) – градиентных ферроиков (graded ferroics, GF) [1]. Особый прогресс был достигнут в получении и исследовании градиентных сегнетоэлектрических структур различного состава с электрофизическими характеристиками, существенно превосходящими параметры однородных материалов. В частности, создание градиентных структур на основе твёрдых растворов титаната бария стронция $Ba_{x-1}Sr_xTiO_3$ позволило преодолеть основной недостаток, присущий однородным материалам, – их температурную нестабильность, обусловленную сильным изменением диэлектрических характеристик в рабочей области температур [2]. Кроме несомненной практической перспективы, градиентные сегнетоэлектрики оказались весьма перспективными и с научной точки зрения в плане исследования в них особенностей сегнетоэлектрической неустойчивости, процессов поляризации и т.п. Возможность единого термодинамического описания явлений в различных ферроиках (подход Ландау-Гинзбурга) позволяет предположить, что отмеченные эффекты могут проявляться и в других структурах с пространственно изменяющимся составом – в частности в градиентных ферромагнетиках [3]. В частности, наличие в последних градиента намагниченности M может приводить к появлению в системе встроенного магнитного поля. Несомненный интерес представляет создание градиентных ферромагнитных структур и с целью улучшения «традиционных» магнитных характеристик материалов – магнитной проницаемости, петель гистерезиса и т.п. В то же время объём экспериментальных исследований в данной области невелик.

Целью данной работы является получение многослойной керамики феррит никеля цинка $(Ni_{1-x}Zn_x)Fe_2O_4$ (НЦФ) и исследование её магнитных характеристик.

Методика изготовления образцов

В качестве базового материала для создания многослойной магнитной керамики были выбраны магнитомягкие никель-цинковые ферриты. Материалы этой системы кристаллизуются в структуре шпинели ($MgAlO_4$) и представляют собой твёрдые растворы замещения образованные двумя простыми ферритами, один из которых ($NiFeO_4$) является ферримагнетиком, а другой ($ZnFeO_4$) – немагнитным. Разбавление твёрдого раствора немагнитным ферритом вызывает ослабление основного обменного взаимодействия типа А-В-О, что выражается в монотонном снижении температуры Кюри (T_c) при увеличении мольной доли $ZnFeO_4$ в составе феррошпинели. Значение T_c варьируется от $590^\circ C$ для чистого $NiFeO_4$ ($x = 0$) до $80^\circ C$ при $x = 0.7$ [4].

Для изготовления феррита применяли оксиды ZnO и Fe_2O_3 квалификации ЧДА и NiO квалификации Ч. Состав шихты рассчитывали с учетом содержания основного вещества. Смешивание и помол исходных компонентов осуществляли в шаровой мельнице в присутствии жидкой среды (этиловый спирт) в течение 0,5 часа. Синтез проводили на воздухе в два этапа. На первой стадии материалы спекали при температуре $1020^\circ C$ в течение двух часов. Затем проводили помол и повторное спекание при температуре $1020^\circ C$ в течение одного часа. Используя данную технологию, были получены ферриты $(Ni_{1-x}Zn_x)Fe_2O_4$ трёх составов: $x = 0; 0.1; 0.2$.

Полученная шихта использовалась для отлива пленок методом шликерного литья.

Отлитые керамические пленки толщиной ~25 мкм прессовали в пакеты с требуемой конфигурацией керамических слоев. Из пакетов вырубали заготовки $5,5 \times 4,0$ мм². Полученные заготовки спекали методом двухстадийного синтеза. Температура повышалась до максимального значения 1270⁰С, затем снижалась до 1020⁰С и выдерживалась в течении 3-х часов. Магнитные измерения проводились на универсальном автоматизированном вибрационном магнитометре фирмы Cryogenic Limited (Лондон).

Результаты и их обсуждение

Рентгеноструктурные исследования как однородных, так и многослойных образцов, показали, что используемая в настоящей работе технология позволяет получать однофазные структуры во всем диапазоне концентрации Zn ($x = 0-0.2$). Это позволяет предположить, что каждый из пространственных слоев многослойной структуры имеет параметры (в частности, магнитную проницаемость ϵ и намагниченность M), близкие к параметрам однородных материалов соответствующего состава. Были изучены магнитные характеристики однородных пленок НЦФ с составами, используемыми в дальнейшем при создании многослойных структур ($x=0-0.2$).

Экспериментально полученные петли гистерезиса для однородных образцов имели стандартный вид (рис.) и хорошо аппроксимировались выражением [5]

$$M = \pm M_s \operatorname{th}\left(\frac{\pm B - B_c}{2\delta}\right)$$

где M_s — намагниченность насыщения, M_r – остаточная намагниченность, B_c – коэрцитивное поле (верхний знак соответствует восходящей ветви петли, нижний знак – нисходящей).

Значение параметра δ определяется выражением

$$\delta = E_c \left[\ln \left(\frac{1 + \frac{M_r}{M_s}}{1 - \frac{M_r}{M_s}} \right) \right]^{-1}$$

Концентрационные зависимости основных параметров (M_c и B_c), характеризующих гистерезисные явления в однородных и многослойных образцах, представлены в таблице.

	Zn 1,0	Zn 2,0	ZnO	многослойный
$B_c, \text{Tл}$	0,00102	0,00109	0,00156	0.00139
$M_r, \text{emu/g}$	9,5	8,5	11	11
$M_s, \text{emu/g}$	55	63	45	59

В данной работе приложенное магнитное поле \overline{H} было направлено вдоль плоскости образца, т.е. перпендикулярно градиенту состава. При такой геометрии эксперимента возникающее в образце внутреннее магнитное поле (обусловленное изменением состава образца по его толщине) $\overline{H}_{\text{int}} \perp \overline{H}$ и не должно оказывать влияние на значение суммарной намагниченности M в образце. Т.е. намагничивание разных слоёв происходит независимым образом. Следовательно, результирующая петля гистерезиса для многослойного образца получается «суммированием» ординат петель отдельных слоёв структуры. Проведённые исследования магнитных характеристик многослойных образцов $(\text{Ni}_{x-1}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ подтвердили данное предположение и показали что вид и параметры экспериментальных петель гистерезиса (рис.1) удовлетворительным образом согласуются с теоретическими при использовании значений B_c и M_r , определённых для однородных материалов.

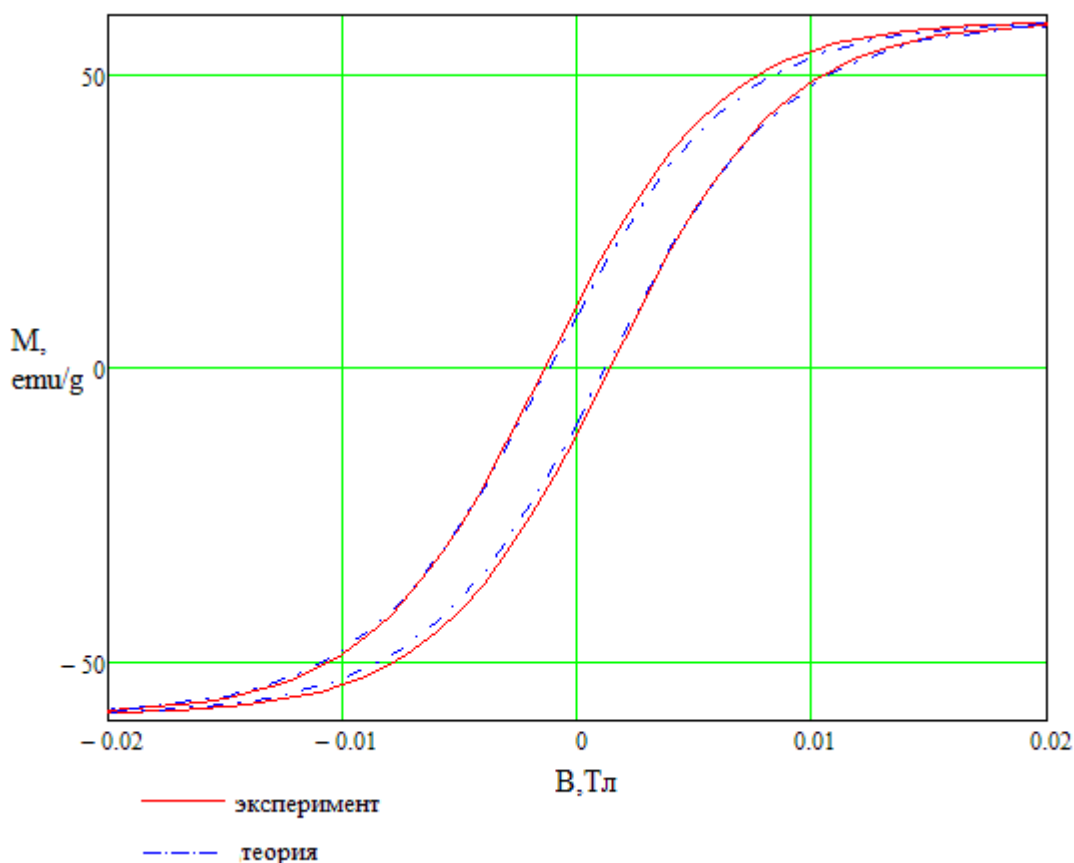


Рис. 1. Экспериментальная и теоретически рассчитанная петли гистерезиса

Сдвига петель гистерезиса (ни по оси M , ни по оси B) в исследуемых материалах обнаружено не было.

Список литературы

1. Shut, V.N. Compositionally graded BST ceramics prepared by tape casting / V.N. Shut, S.R. Syrtsov, V.L. Trublovsky, A.D. Poleyko, S.V. Kostomarov, L.P. Mastyko // *Ferroelectrics*. – 2009. – V. 386, N 1. – P. 125–132.
2. Shut, V. N. Ferroelectric properties of compositionally graded BST ceramics / V. N Shut, S. R. Syrtsov, V. L. Trublovsky // *Phase Transitions: A Multinational Journal* . –2010. – V. 83, N 5. – P. 368–377.
3. Ginzburg V.L. Some remarks on ferroelectricity, soft modes and related problems // *Ferroelectrics* . – 1987 – V. 76, N 1. – P. 3–22.
4. Пасынков, В.В. Материалы электронной техники / В.В. Пасынков, В.С. Сорокин . – Москва: Изд-во Высшая школа, 1986. –366 с.
5. Шут, В.Н. Поляризационные характеристики градиентных толстых пленок $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ / В.Н. Шут, С.Р. Сырцов, В.Л. Трубловский // *Физика твердого тела*. –2011. – том 53. – вып. 9. – С.1761–1767.