

05

Структура и магнитные свойства керамики $(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ с пространственным изменением состава

© В.Н. Шут¹, С.Р. Сырцов¹, В.Л. Трубловский¹, М. Vijatovic Petrovic²

¹ Институт технической акустики НАН Беларуси, Витебск, Беларусь

² Institute for Multidisciplinary Research University of Belgrade, Belgrade, Serbia

E-mail: shut@vitebsk.by

Поступила в Редакцию 8 апреля 2019 г.

В окончательной редакции 8 апреля 2019 г.

Принята к публикации 23 апреля 2019 г.

По толстопленочной технологии изготовлены образцы однородной ($x = 0; 0.1; 0.2$) и многослойной керамики с „встречным“ градиентом состава ($x = 0.2 \rightarrow 0 \rightarrow 0.2$) на основе твердых растворов никель-цинковых ферритов $(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$. Использование двухступенчатого режима спекания позволило обеспечить синтез керамики и сохранить закономерно-неоднородное распределение химических элементов по толщине градиентных образцов. Изучена микроструктура и кристаллическая структура материалов. Показано, что объем элементарной ячейки увеличивается с ростом содержания цинка, размер зерна при этом изменяется не значительно. Исследованы особенности намагничивания многослойных структур при двух вариантах приложения внешнего магнитного поля: параллельно и перпендикулярно плоскости образца. Результирующая петля гистерезиса для многослойного градиентного образца может быть получена „суммированием“ петель однородных слоев структуры. Внутренних полей, приводящих к сдвигу и искажению магнитных петель гистерезиса, обнаружено не было.

Ключевые слова: никель-цинковые ферриты, керамика с градиентом состава, магнитные свойства.

DOI: 10.21883/FTT.2019.10.48250.449

1. Введение

Ферроики — это класс материалов, обладающих фазовым переходом, при котором происходит изменение симметрии кристаллических твердых тел. При магнитном фазовом переходе возникает спонтанная намагниченность, при сегнетоэлектрическом — спонтанная электрическая поляризация. 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) [2–4]. 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 [5,6]. 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 [7]. Поэтому создание и исследование градиентных магнитных материалов представляется весьма актуальным. В работе [8] 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. Поэтому сложно подобрать оптимальные режимы спекания. Зачастую имеет место деформация образцов. Это снижает их практическую привлекательность при использовании в качестве магнитной подсистемы МЭ элементов, поскольку свойства композиционных мультиферроиков зависят не только от состава и типа связанности, но и от качества контакта между сегнетоэлектриком и магнетиком (на границе сегнетоэлектрик-магнетик).

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.

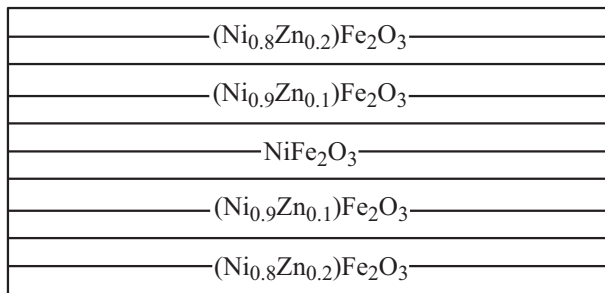


Рис. 1. Схема структуры с „встречным“ градиентом состава ($x = 0.2 \rightarrow 0 \rightarrow 0.2$).

2. Образцы и методы эксперимента

Порошки никель–цинковых ферритов были синтезированы с использованием оксидов ZnO и Fe₂O₃ марки ЧДА и NiO квалификации Ч. Смешивание и помол компонентов осуществлены в шаровой мельнице в присутствии жидкой среды (этиловый спирт) в течение 1 h. Синтез проводился на воздухе в два этапа. На первом этапе синтез осуществлялся при температуре 1020°C в течение 2 h. Далее проводился повторный помол и спекание при температуре 1020°C в течение 1 h. В таких условиях были синтезированы порошки (Ni_{1-x}Zn_x)Fe₂O₄ трех составов: $x = 0; 0.1; 0.2$. Из приготовленных порошков методом шликерного литья получали пленки толщиной $\sim 25 \mu\text{m}$ [9]. 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 ((Ni_{0.8}Zn_{0.2})Fe₂O₄ + (Ni_{0.9}Zn_{0.1})Fe₂O₄ + NiFe₂O₄ + (Ni_{0.9}Zn_{0.1})Fe₂O₄ + (Ni_{0.8}Zn_{0.2})Fe₂O₄) — по два слоя каждого состава (рис. 1).

В работе [8] при изготовлении образцов со „стандартным“ градиентом состава по толщине ($x = 0 \rightarrow 0.2$) нам приходилось спрессовывать по три пленки каждого состава. Это необходимая мера, поскольку образцы, изготовленные путем прессования по одной или по две пленки каждого состава, при спекании заметно деформировались (хотя и сохраняли целостность). Из пакетов вырубались заготовки размерами $5.5 \times 4.0 \text{ mm}$. Для уменьшения диффузионных процессов на границах слоев с различным составом был применен двухступенчатый режим спекания образцов [10]. На первом этапе температура повышалась до максимального значения 1270°C (скорость нагрева составляла 350°C/h), затем снижалась до 1100°C при которой осуществлялась выдержка в течение 3 h. Окончательная толщина многослойных образцов составляла $\sim 260 \mu\text{m}$. Полученные керамические образцы не имели видимых деформационных искажений.

Рентгеноструктурные исследования выполнены при температуре $\sim 300 \text{ K}$ с использованием CuK α -излучения

в режиме съемки дифракционного рассеяния по точкам. Время набора информации в точке составляло $\Delta\tau = 3 \text{ s}$, шаг сканирования по углу $\Delta 2\theta = 0.03^\circ$. Исследования микроструктуры и распределения химических элементов выполнены на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения S-4800 (Hitachi) с рентгеновским спектрометром QUANTAX 200.

Зависимости удельной намагниченности от величины индукции магнитного поля $\sigma = f(B)$ изучены при помощи автоматизированного вибрационного магнитометра фирмы Cryogenic Limited. Исследования проводились при двух вариантах приложения внешнего магнитного поля: параллельно и перпендикулярно плоскости образца.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

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 NiFe₂O₄ и (Ni_{0.8}Zn_{0.2})Fe₂O₄ представлены на рис. 2. Видно, что дифракционные пики смещаются в сторону меньших углов при изменении концентрации Zn от

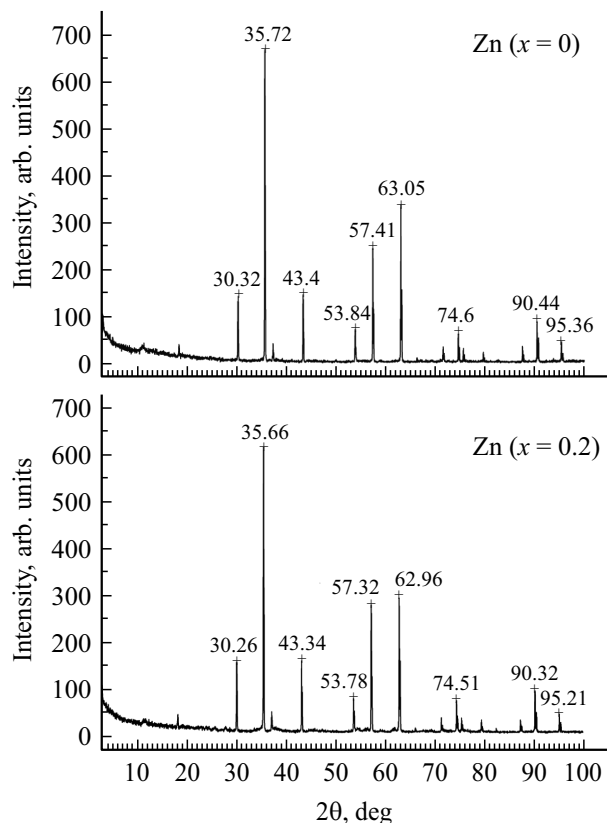


Рис. 2. Дифрактограммы однородной керамики NiFe₂O₄ и (Ni_{0.8}Zn_{0.2})Fe₂O₄.

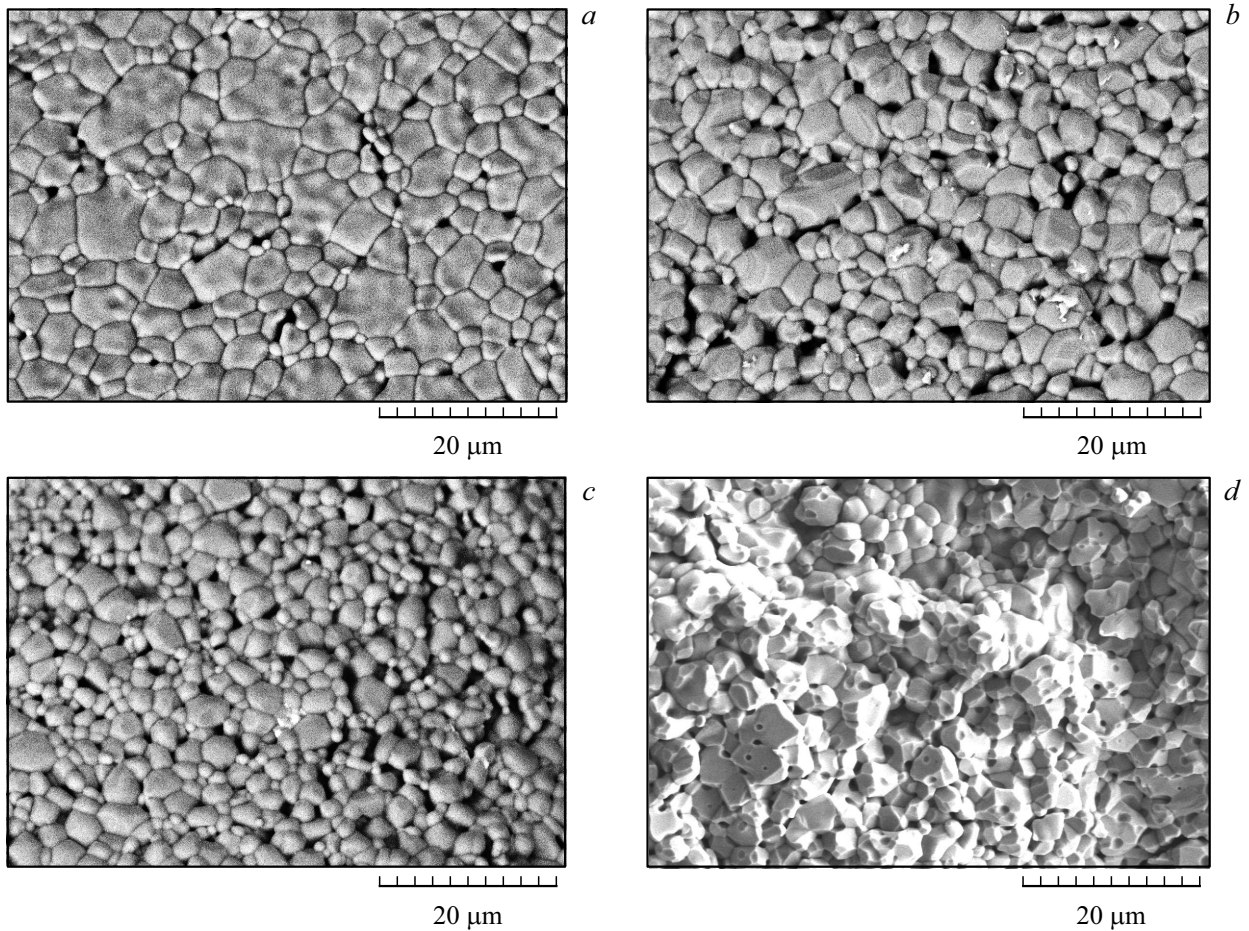


Рис. 3. SEM-изображения поверхности образцов: *a* — NiFe_2O_4 , *b* — $(\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$, *c* — градиентная керамика, *d* — торец градиентной структуры.

$x = 0$ 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)) [11]. 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.

Данные электронной микроскопии подтвердили получение однофазной керамики. На рис. 3 представлены SEM-изображения поверхностей однородных образцов с различным содержанием цинка, а также поверхности градиентной пленки. Керамика имеет достаточно однородную структуру, размеры зерен составляют $2\text{--}5 \mu\text{m}$. В большинстве работ, посвященных исследованию микроструктуры твердых растворов феррита никеля-цинка, отмечается, что с ростом кон-

центрации цинка средний размер зерна увеличивается [12]. В нашем случае эта тенденция не наблюдается.

Известно, что параметры микроструктуры исследуемых материалов зависят не только от состава, но и от режимов спекания, характеристик исходных оксидов [13,14]. В наших экспериментах для уменьшения диффузионных процессов использовался двухстадийный режим спекания. Выдержка при максимальной температуре составляла 1 min. Затем температура снижалась до 1100°C , при которой осуществлялась выдержка в течение 3 h. При такой температуре процессы массопереноса замедляются, и происходит дальнейшее уплотнение керамики без существенного роста кристаллитов [15,16]. Отметим, что размеры зерен на поверхности ферритов с „встречным“ градиентом несколько меньше, в сравнении с однородной керамикой соответствующего состава ($(\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$).

Электронная фотография торца (излома) градиентной структуры (рис. 3, *d*) подтверждает хорошую спекаемость слоев различных составов. Пористость на границе слоев незначительно отличается по сравнению с объемом толстых пленок.

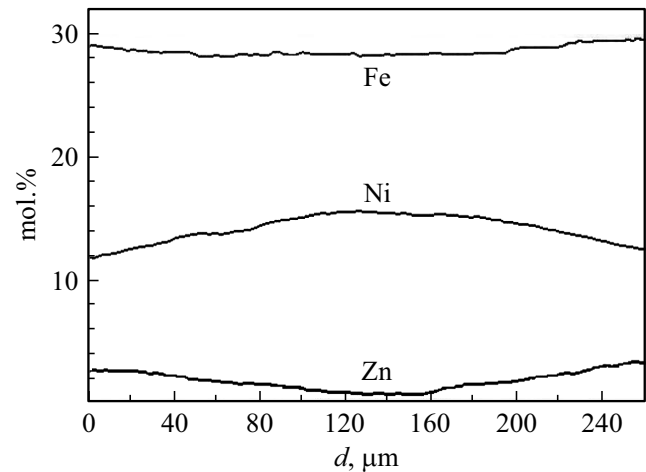
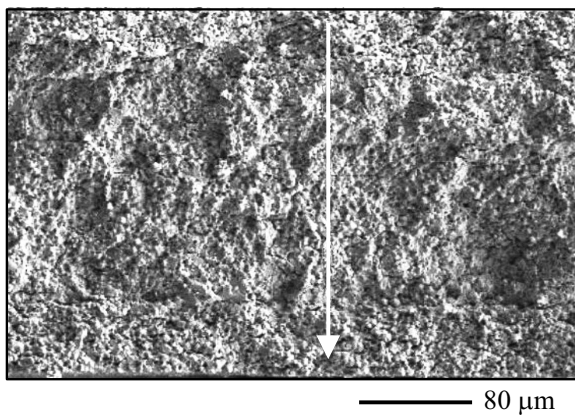


Рис. 4. Фотография торца (стрелкой указана линия, вдоль которой проводились измерения) и распределение элементов по толщине градиентной керамики $(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.2 \rightarrow 0 \rightarrow 0.2$).

Исследование распределения элементов по толщине материалов $(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ с $x = 0.2 \rightarrow 0 \rightarrow 0.2$ подтверждают наличие градиента состава (рис. 4). Концентрация никеля возрастает в направлении от края (10.9 mol.%) к центру (13 mol.%) образца; содержание цинка, наоборот, минимально в центральной области. При этом в центральной области концентрация цинка отлична от нуля (составляет ~ 0.3 mol.%), т.е. цинк диффундирует на глубину более $20 \mu\text{m}$ от границы слоев. Таким образом, используемый двухстадийный режим спекания позволяет достичь компромисса: обеспечить синтез керамики и сохранить при этом закономерно-неоднородное распределение химических элементов.

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 (рис. 5).

В однородных образцах удельная намагниченность увеличивается от $\sigma = 46 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ (при $x = 0$) до $\sigma = 67 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ (при $x = 0.2$). Феррит никеля является ферримагнетиком. Ферримагнитные свойства феррита 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. Таким образом, величина удельной 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

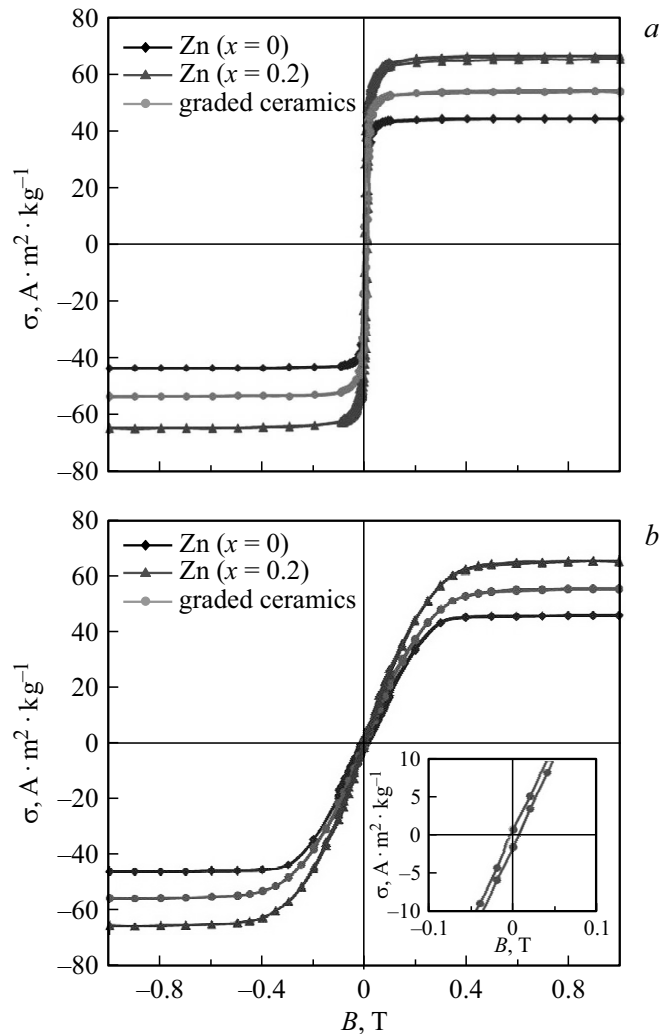


Рис. 5. Петли магнитного гистерезиса однородных образцов $(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.2$) и градиентной керамики: *a* — магнитное поле параллельно поверхности, *b* — магнитное поле перпендикулярно поверхности. На вставке приведена область вблизи $B = 0$ для градиентного образца.

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. Для аппроксимации петель гистерезиса использовались выражения, применяемые при анализе процессов поляризации сегнетоэлектрических систем [8,17]:

$$\sigma = \pm \sigma_s \operatorname{th} \left(\frac{\pm B - B_c}{2\delta} \right), \quad (1)$$

где σ_s — намагниченность насыщения, σ_r — остаточная намагниченность, B_c — коэрцитивное магнитное поле (верхний знак соответствует восходящей ветви петли, нижний знак — нисходящей). Значение параметра δ определяется соотношением

$$\delta = B_c \left[\ln \left(\frac{1 + \frac{\sigma_r}{\sigma_s}}{1 - \frac{\sigma_r}{\sigma_s}} \right) \right]^{-1}. \quad (2)$$

Использование приведенных выше выражений при моделировании поведения магнитных характеристик структур с „встречным“ градиентом также хорошо согласуется с экспериментом, т.е. такое „суммирование“ дает хороший результат и не зависит от последовательности чередования слоев различного состава (т.е. типа градиента состава).

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 [18]. Согласно соотношению

$$\mathbf{H}_{int} = - \int \frac{dM}{dz} dz,$$

при созданной в исследуемых образцах величине градиента намагниченности

$$\frac{d\sigma}{dz} \approx 90 \text{ A} \cdot \text{m}^2 / (\text{kg} \cdot \text{mm}),$$

горизонтальный сдвиг петли должен быть значительным ($\sim 0.1 \text{ T}$). 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, т.е. эффект возникновения внутренних полей, наблюдаемый в тонкопленочных градиентных структурах [18], в объемных материалах не реализуется. Причины такого расхождения эксперимента с теорией проанализированы в работе [8] и могут быть связаны с формированием полидоменной структуры в объемных материалах, что препятствует возникновению внутреннего магнитного поля.

4. Заключение

По толстопленочной технологии получены образцы однородной ($x = 0; 0.1; 0.2$) и многослойной керамики с „встречным“ градиентом состава ($x = 0.2 \rightarrow 0 \rightarrow 0.2$) на основе твердых растворов никель–цинковых ферритов $(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$. Показано, что применение двухступенчатого режима спекания позволяет обеспечить синтез однофазной керамики и сохранить при этом закономерно–неоднородное распределение химических элементов по толщине градиентных образцов. После высокотемпературной термообработки в градиентных материалах концентрация никеля возрастала в направлении от края (10.9 mol.%) к центру (13 mol.%) образца; содержание цинка, наоборот, минимально в центральной области. Все образцы имели однородную микроструктуру, размеры зерен составляли 2–5 μm и незначительно отличались при изменении содержания цинка.

Исследованы особенности намагничивания полученных многослойных структур при двух вариантах приложения внешнего магнитного поля: параллельно и перпендикулярно плоскости образца. В однородных образцах удельная намагниченность увеличивается от $\sigma = 46 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ (при $x = 0$) до $\sigma = 67 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ (при $x = 0.2$). Результирующая петля гистерезиса для многослойного градиентного образца получается „суммированием“ петель однородных слоев структуры. Внутренних полей, приводящих к сдвигу и искажению магнитных петель гистерезиса, в исследуемых материалах обнаружено не было. Используемый в работе метод получения градиентных структур может быть эффективен при изготовлении магнитных материалов с модифицированными характеристиками, в частности для применения в качестве магнитной компоненты при создании слоистых композиционных мультиферроиков (со связностью 2-2) с высокими МЭ коэффициентами.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотруднику ООО „Интеграл“ Д.В. Жигулину за исследование распределения химических элементов в градиентных образцах.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.J. Moulson, J.M. Herbert. *Electrocera*mics. Wiley, N.Y. (2003). 557 p.
- [2] I.B. Misirlioglu, S.P. Alpay. *Acta Mater.* **122**, 266 (2017).
- [3] В.Н. Шут, С.Р. Сырцов, В.Л. Трубловский. *ФТТ* **53**, 1761 (2011).
- [4] P. Ren, Y. Sun, X. Wang, H. Fan, G. Zhao. *Ceram. Int.* **43**, 5347 (2017).
- [5] J. Ma, J. Hu, Z. Li, C.-W. Nan. *Adv. Mater.* **23**, 1062 (2011).
- [6] G. Srinivasan. *Annu. Rev. Mater. Res.* **40**, 153 (2010).
- [7] V.M. Petrov, G. Srinivasan. *Phys. Rev. B* **78**, 184421 (2008).
- [8] В.Н. Шут, С.Р. Сырцов, Л.С. Лобановский, К.И. Янушкевич. *ФТТ* **58**, 1907 (2016).
- [9] V.N. Shut, S.R. Syrtsov, V.L. Trublovsky, A.D. Poleyko, S.V. Kostomarov, L.P. Mastyko. *Ferroelectrics* **386**, 125 (2009).
- [10] Z. Tian, X. Wang, S. Lee, K.H. Hur, L. Li. *J. Am. Ceram. Soc.* **94**, 1119 (2011).
- [11] R.D. Shannon. *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- [12] A.K.M. Akther Hossain, S.T. Mahmud, M. Seki, T. Kawai, H. Tabata. *J. Magn. Magn. Mater.* **312**, 210 (2007).
- [13] N. Sivakumar, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, J.-M. Grenèche, K. Shinoda, B. Jeyadevan, K. Tohji. *J. Phys.* **39**, 4688 (2006).
- [14] A. Verma, T.C. Goel, R.G. Mendiratta, P. Kishan. *J. Magn. Magn. Mater.* **208**, 13 (2000).
- [15] X.-H. Wang, X.-Y. Deng, H.-L. Bai, H. Zhou, W.-G. Qu, L.-T. Li, I.-W. Chen. *J. Am. Ceram. Soc.* **89**, 438 (2006).
- [16] В.Н. Шут, С.Р. Сырцов, В.Л. Трубловский, Д.А. Ильюшенко, И.О. Троянчук. *Неорган. материалы* **50**, 801 (2014).
- [17] Л.С. Берман, И.Е. Титков. *ФТП* **38**, 710 (2004).
- [18] J.V. Mantese, A.L. Micheli, N.W. Schubring, R.W. Hayes, G. Srinivasan, S.P. Alpay. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 082503 (2005).

Редактор К.В. Емцев