

СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ $(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ С ПРОСТРАНСТВЕННЫМ ИЗМЕНЕНИЕМ СОСТАВА

Шут В.Н., Сырцов С.Р., Трубловский В.Л.

*Институт технической акустики Национальной академии наук Беларусь,
Витебск, Беларусь, E-mail: shut@vitebsk.by*

Ферроиды – 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 ферроиды находят широкое применение в различных областях науки и техники [1]. Для модификации свойств поларных 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) [2,3]. Объем исследований по другим типам ферроидов (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 [4]. 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 [5]. Поэтому создание и исследование градиентных магнитных материалов представляется весьма актуальным. 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.

Образцы и методы эксперимента.

Порошки никель–цинковых ферритов были синтезированы с использованием оксидов ZnO и Fe_2O_3 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 $(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ трех составов: $x = 0; 0.1; 0.2$. Из приготовленных порошков методом шликерного литья получали пленки толщиной ~ 25 μm [6]. 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 350°C/h), 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.

Результаты эксперимента и их обсуждение.

Рентгеноструктурные исследования однородных образцов показали, что используемая технология синтеза позволяет получать однофазные структуры в диапазоне концентрации замещения никеля цинком $x = 0-0.2$. Дифракционные 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)) [7]. Параметр элементарной ячейки увеличивается от значения $a = 8.34 \text{ \AA}$ (для $x = 0$) до 8.40 \AA (при $x = 0.2$). Данные электронной микроскопии подтвердили получение однофазной керамики. На рис. 1 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 μm . 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.

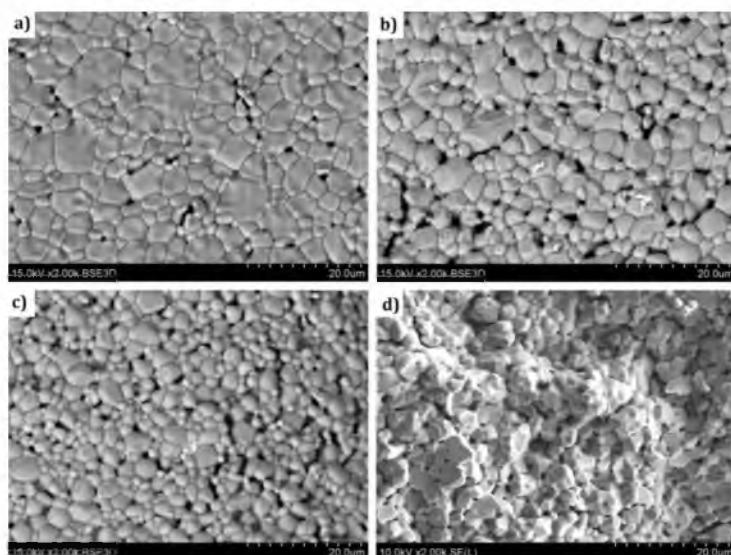


Рисунок 1 - SEM-изображения поверхности образцов: a) NiFe_2O_4 ; b) $(\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$; c) градиентная керамика; d) торец градиентной структуры

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

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. 2). 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 μm от границы слоев. Таким образом, используемый двухстадийный режим спекания позволяет достичь компромисса: обеспечить синтез керамики и сохранить при этом закономерно-неоднородное распределение химических элементов.

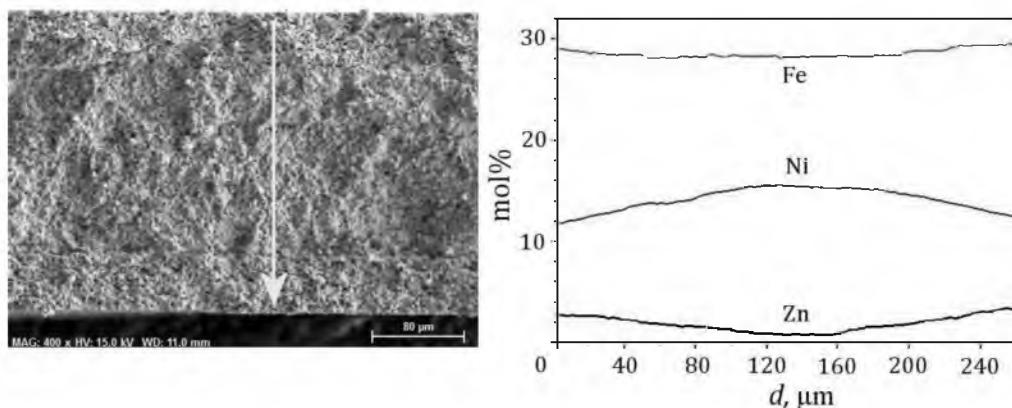


Рисунок 2 - Фотография торца (стрелкой указана линия, вдоль которой проводились измерения) и распределение элементов по толщине градиентной керамики $(Ni_{1-x}Zn_x)Fe_2O_4$ ($x = 0.2 \rightarrow 0 \rightarrow 0.2$)

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. 3).

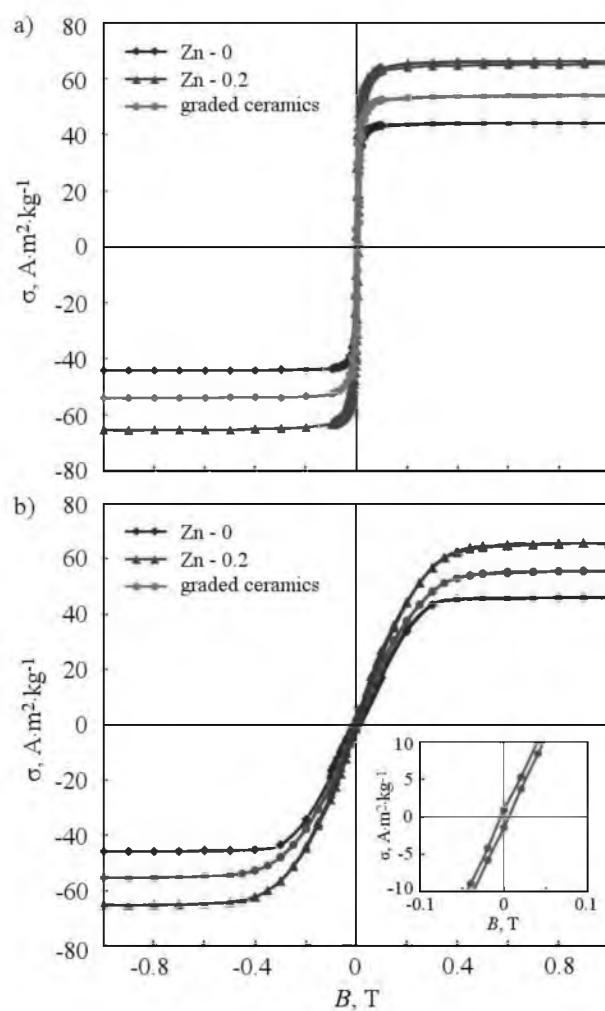


Рисунок 3 - Петли магнитного гистерезиса однородных образцов $(Ni_{1-x}Zn_x)Fe_2O_4$ ($x = 0, 0.2$) и градиентной керамики: а) магнитное поле параллельно поверхности, б) магнитное поле перпендикулярно поверхности

В однородных образцах удельная намагниченность увеличивается от $\sigma = 46 A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$ (при $x = 0$) до $\sigma = 57 A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$ (при $x = 0.2$). Феррит никеля является ферримагнетиком. Ферримагнитные свойства феррита никеля определяются сверхобменными А-О-В взаимодействиями между катионами, находящимися в

тетрагональной (A) и октаэдрической (B) позициях шпинельной структуры. Магнитные моменты ионов направлены антипараллельно в этих подрешетках. Внедрение немагнитных ионов цинка на A-позиции приводит к вытеснению ионов F^{3+} в октаэдрические B-позиции $((Fe_{1-x}Zn_x^{2+})(Fe_{1+x}^{3+}Ni_{1-x}^{2+})O_4)$ и, соответственно, к увеличению разности намагниченности подрешеток. Таким образом, величина общей намагниченности феррита возрастает по мере увеличения концентрации цинка до значения $x = 0.4$, при которой происходит снижение уровня обменного взаимодействия между ионами A и B 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 $x = 0.1$ ($\sigma = 56 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$).

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. 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, в объемных материалах не реализуется. Причины такого расхождения эксперимента с теорией проанализированы в работе [6] и могут быть связаны с формированием полидоменной структуры в объемных материалах, что препятствует возникновению внутреннего магнитного поля.

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 магнитоэлектрическими коэффициентами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] A.J. Moulson, J.M. Herbert. *Electroceramics*. Wiley, New York. (2003). 557 p.
- [2] В.Н. Шут, С.Р. Сырцов, В.Л. Трубловский. ФТТ 53, 1761 (2011).
- [3] P. Ren, Y. Sun, X. Wang, H. Fan, G. Zhao. Ceramics International 43, 5347 (2017).
- [4] J. Ma, J. Hu, Z. Li, C.-W. Nan. Adv. Mater. 23, 1062 (2011).
- [5] V.M. Petrov, G. Srinivasan. Phys. Rev. B 78, 184421 (2008).
- [6] В.Н. Шут, С.Р. Сырцов, Л.С. Лобановский, К.И. Янушкевич. ФТТ 58, 1907 (2016).
- [7] R.D. Shannon. Acta Cryst. A32, 751 (1976).