

ФИЗИКА

УДК 537.623

МАГНИТНАЯ КЕРАМИКА $(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ С ГРАДИЕНТОМ СОСТАВА

*д-р физ.-мат. наук, проф. В.Н. ШУТ, канд. физ.-мат. наук, доц. С.Р. СЫРЦОВ,
В.А. РОМАНОВ, канд. физ.-мат. наук, В.М. ЛАЛЕТИН*

(ГНУ «Институт технической акустики НАН Беларуси», Витебск);

канд. физ.-мат. наук, Л.С. ЛОБАНОВСКИЙ

(ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению», Минск)

Методом шликерного литья изготовлены многослойные керамические образцы никель-цинковых ферритов $(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0 \dots 0,2$) и исследованы их магнитные характеристики. Показано, что вид и параметры экспериментально полученных петель гистерезиса согласуются с теоретически рассчитанными. Сдвига петель гистерезиса (ни по оси намагниченности M , ни по оси магнитной индукции B) в исследуемых материалах при используемой геометрии эксперимента ($\vec{H} \perp \nabla M$) обнаружено не было. Разработанный метод получения градиентных структур может быть эффективен при изготовлении магнитных материалов (в частности, ферритов) с требуемыми характеристиками.

Введение. В последние годы сформировалось и интенсивно развивается новое направление в физике активных диэлектрических материалов – создание и исследование структур с изменяющимися по объему характеристиками (составом) – градиентных ферроиков (graded ferroics, GF) [1–3]. 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 твердых растворов титаната бария стронция $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ позволило преодолеть основной недостаток, присущий однородным материалам, – температурную нестабильность, обусловленную сильным изменением диэлектрических характеристик в рабочей области температур [1, 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]. Наличие градиента намагниченности M может приводить к появлению в системе встроенного магнитного поля [4, 5]. Несомненный интерес представляет создание градиентных магнитных структур с целью улучшения традиционных характеристик материалов – магнитной проницаемости, петель гистерезиса и т.п. В то же время объем экспериментальных исследований в данной области невелик. Целью данной работы является получение многослойной керамики на основе никель-цинковых ферритов $(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ (НЦФ) и исследование ее магнитных характеристик.

Методика эксперимента. В качестве базового материала для создания градиентной (многослойной) магнитокерамики были выбраны магнитомягкие никель-цинковые ферриты. Материалы этой системы кристаллизуются в структуре шпинели (MgAlO_4) и представляют собой твердые растворы замещения, образованные двумя простыми ферритами, один из которых (NiFeO_4) является ферримагнетиком, а другой (ZnFeO_4) – немагнитным. Катионы цинка в структуре шпинели всегда занимают тетраэдрические кислородные междоузлия, а катионы трехвалентного железа могут находиться как в тетра-, так и октаэдрических промежутках. Вхождение цинка в кристаллическую решетку сопровождается вытеснением железа в октаэдрические позиции. Соответственно снижается степень компенсации магнитных моментов катионов, находящихся в А и В подрешетках, что приводит к монотонному изменению магнитных характеристик керамики. Разбавление твердого раствора немагнитным ферритом вызывает ослабление основного обменного взаимодействия типа А-В-О, что выражается в монотонном снижении температуры Кюри (T_c) при увеличении мольной концентрации ZnFeO_4 в составе феррошпинели. Значение T_c варьируется от 590°C для чистого NiFeO_4 ($x = 0$) до 80°C при $x = 0,7$ [6].

Для изготовления феррита применяли оксиды ZnO и Fe_2O_3 квалификации ЧДА и NiO квалификации Ч. Состав шихты рассчитывали с учетом содержания основного вещества. Взвешивание исходных компонентов проводили на аналитических весах ВЛР-200. Их смешивание и помол осуществляли в ша-

ровой мельнице в жидкой среде (этиловый спирт) в течение 0,5 ч. Синтез проводили на воздухе в два этапа. На первой стадии материалы спекали при температуре 1020°C в течение 2 ч. Затем проводили помол и повторное спекание при температуре 1020°C в течение 1 ч. Используя данную технологию, были получены ферриты $(Ni_{1-x}Zn_x)Fe_2O_4$ трех составов: $x = 0; 0,1; 0,2$. Полученную шихту использовали для отлива пленок методом шликерного литья. Приготовление шликера происходило в два этапа. На первом этапе в фарфоровый барабан с мелющими шарами из ZrO_2 загружали часть компонентов (керамический материал, поливинилбутираль (ПВБ), пластификатор) и смесь растворителей (этиловый спирт, бутиловый эфир уксусной кислоты). Перемешивание суспензии проводили в течение 6 ч. На втором этапе в суспензию добавляли раствор связующего вещества, изготовленного с использованием ПВБ и смеси этилового спирта, бутилового эфира и уксусной кислоты. Шликер перемешивали в течение 4 ч. Затем отливали керамические пленки толщиной ~25 мкм, которые прессовали в пакеты с требуемой конфигурацией керамических слоев. Из пакетов вырубали заготовки $5,5 \times 4,0$ мм². Полученные заготовки спекали методом двухстадийного синтеза. Температуру повышали до максимального значения 1270°C, затем снижали до 1020°C и осуществляли выдержку в течение 3 ч. Магнитные измерения проводили на универсальном автоматизированном вибрационном магнитометре фирмы Cryogenic Limited.

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 дает возможность 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 ($x = 0..0,2$).

При измерении намагниченности индукционным методом измерительная ячейка представляла собой две соосно совмещенные катушки, намотанные в противоположных направлениях и несколько разнесенные в пространстве вдоль общей оси. Измеряемый образец помещался между катушками и колебался вдоль оси с определенной частотой. В катушках при таком колебании намагниченного образца наводилось переменное напряжение (электродвижущая сила индукции) пропорциональное намагниченности образца и частоте его колебаний: $E \sim \frac{\partial M}{\partial z} v_z$, где E – ЭДС индукции, M – намагниченность образца, z – условное направление оси катушек и оси колебания образца, v_z – частота колебания образца вдоль оси катушек. Величина переменного напряжения фиксировалась фазочувствительным вольтметром, который посредством цифрового канала связи передавал измеренную величину напряжения в программу управления на управляющий персональный компьютер.

Экспериментально полученные петли гистерезиса для однородных образцов имели стандартный вид (рис. 1).

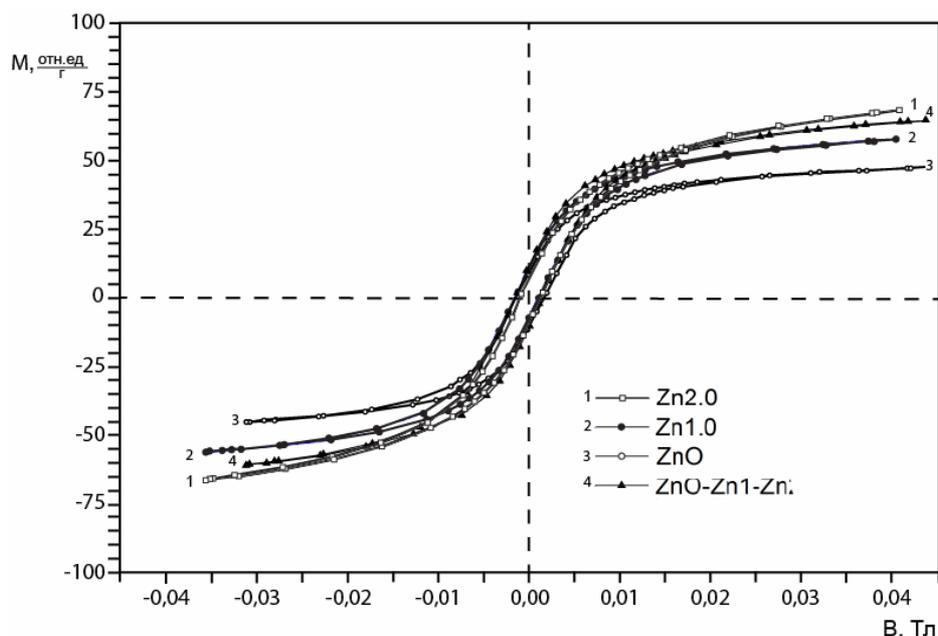


Рисунок 1 – Петли гистерезиса для однородных образцов и с градиентом состава

Для аппроксимации петель гистерезиса использовалось выражение [7, 8]

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

где M_s – намагниченность насыщения, B_c – коэрцитивное поле (верхний знак соответствует восходящей ветви петли, нижний знак – нисходящей). Значение параметра δ определяется соотношением

$$\delta = B_c \left[\ln \left(\frac{1 + \frac{M_r}{M_s}}{1 - \frac{M_r}{M_s}} \right) \right]^{-1}, \quad (2)$$

где M_r – остаточная намагниченность.

Концентрационные зависимости основных параметров (M_r и B_c), характеризующих гистерезисные явления в однородных и многослойных образцах, представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Магнитные характеристики однородных и градиентных материалов

	Zn 0	Zn 1,0	Zn 2,0	Многослойный
B_c , Тл	0,0016	0,0010	0,0011	0,0014
M_r , отн. ед./Г	11,1	9,5	8,5	11,2
M_s , отн. ед./Г	45	55	63	59

Приложенное магнитное поле \bar{H} в данной работе 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) $\bar{H}_{\text{int}} \perp \bar{H}$ и не должно оказывать влияние на значение суммарной намагниченности M , т.е. намагничивание разных слоев происходит независимым образом. Следовательно, результирующая петля гистерезиса для многослойного материала получается суммированием ординат петель отдельных слоев структуры. Проведенные исследования магнитных характеристик многослойных образцов $(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ подтвердили данное предположение. Параметры экспериментально полученных петель гистерезиса удовлетворительным образом согласуются с теоретически рассчитанными при использовании значений B_c (B_r) и M_s (M_r), определенных для образцов однородного состава (рис. 2).

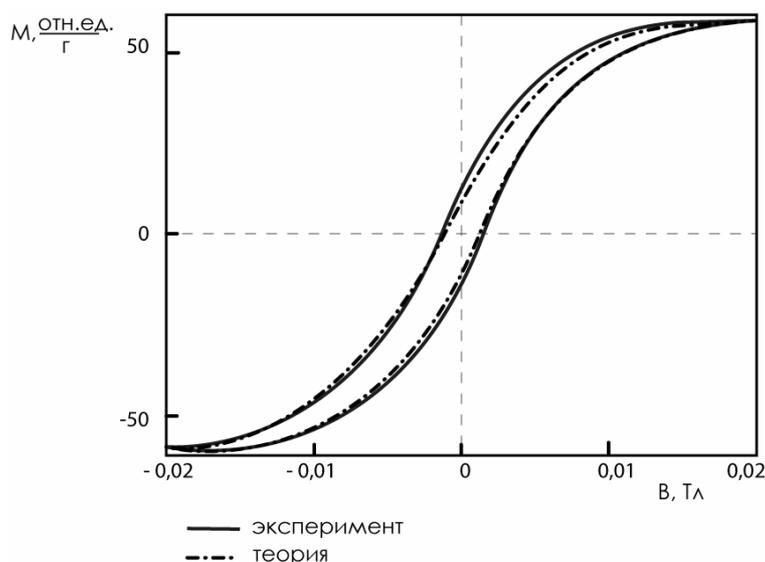


Рисунок 2 – Экспериментальная и теоретически рассчитанная петли гистерезиса для градиентного образца

Сдвига петель гистерезиса (ни по оси намагниченности M , ни по оси магнитной индукции B) в исследуемых материалах при используемой геометрии эксперимента (приложенное магнитное поле $\vec{H} \perp \nabla M$) обнаружено не было.

Заключение. По толстопленочной технологии (метод шликерного литья) получены образцы однородной и градиентной (многослойной) керамики никель-цинковых ферритов $(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ с пространственным изменением состава. В градиентных материалах содержание цинка по толщине изменялось от 0 до 20 мол.%. Исследованы особенности намагничивания полученных многослойных структур. Результирующая петля гистерезиса для многослойного образца получается суммированием петель отдельных однородных слоев структуры. Параметры экспериментально полученных петель гистерезиса хорошо согласуются с теоретически рассчитанными. Сдвига петель гистерезиса (ни по оси намагниченности M , ни по оси магнитной индукции B) в исследуемых материалах обнаружено не было. Используемый в данной работе метод получения градиентных структур может быть эффективен при изготовлении магнитных материалов (в частности, ферритов) с требуемыми характеристиками.

ЛИТЕРАТУРА

1. Compositionally graded BST ceramics prepared by tape casting / V.N. Shut [et al.] // *Ferroelectrics*. – 2009. – V. 386, № 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. – Vol. 83, № 5. – P. 368–377.
3. Mantese, J.V. Graded Ferroelectrics / J.V. Mantese, S.P. Alpay // *Transpacitors and Transponents*. – New York, 2005.
4. Internal magnetostatic potentials of magnetization-graded ferromagnetic materials / C. Sudakar [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2007. – Vol. 90, 062502-3.
5. Magnetization-graded ferromagnets: The magnetic analogs of semiconductor junction elements / J.V. Mantese [et al.] // *Alpay, Applied Physics Letters*. – 2005. – Vol. 87, 082503-3.
6. Пасынков, В.В. *Материалы электронной техники* / В.В. Пасынков, В.С. Сорокин. – М.: Высш. шк., 1986. – 366 с.
7. Берман, Л.С. Структурные дефекты на границе раздела сегнетоэлектрик-полупроводник / Л.С. Берман, И.Е. Титков // *Физика и техника полупроводников*. – 2004. – Т. 38. – Вып. 6. – С. 710–715.
8. Шут, В.Н. Поляризационные характеристики градиентных толстых пленок $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ / В.Н. Шут, С.Р. Сырцов, В.Л. Трубловский // *Физика твердого тела*. – 2011. – Т. 53. – Вып. 9. – С. 1761–1767.

Поступила 21.07.2015

COMPOSITIONALLY GRADED $(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ MAGNETIC CERAMICS

V. SHUT, V. LALETIN, S. SYRISOV, V. ROMANOV, L. LOBANSKI

Graded ceramics based on solid solutions of nickel-zinc ferrites $(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0 \dots 0,2$) was prepared by tape casting. The magnetic properties of the prepared samples were investigated. It is shown that the form and parameters of the experimental hysteresis loops consistent with the theoretically calculated. No hysteresis loop offset (along M - and B -axis) in the graded structures was observed. Tape casting method can be effective for manufacturing of compositionally graded magnetic materials (in particular, ferrites) with desired characteristics.