PACS: 61.66.Dk, 61.16.Bg, 72.20.Jv

В.Н. Варюхин, Т.Т. Мороз, В.В. Бурховецкий, Б.Е. Шкуратов,

А.И. Изотов, Н.Н. Белоусов

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И МАГНЕТОСОПРОТИВЛЕНИЯ СПЛАВА Ni_{64.4}Zr_{35.6} В АМОРФНОМ И ЗАКРИСТАЛЛИЗОВАННОМ СОСТОЯНИЯХ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 9 марта 2017 года

Структура и магнетосопротивление сплава Ni_{64.4}Zr_{35.6}, полученного спиннингованием расплава на вращающемся диске, изучены методами рентгеноструктурного анализа (PCA), резистометрии и растровой электронной микроскопии. Структура сплава в исходном состоянии аморфно-нанокристаллическая – состоит из смеси двух аморфных фаз, в одной из них присутствуют частицы нанокристаллической фазы. Магнетосопротивление измерено при комнатной температуре при изменении величины и направления напряженности магнитного поля, приложенного в плоскости образца. Показано, что изучаемый сплав в исходном состоянии проявляет парамагнитное поведение, а в кристаллическом – ферромагнитное.

Ключевые слова: структура, магнетосопротивление, аморфное состояние, нано-кристаллическое состояние

1. Введение

Аморфные сплавы системы Ni–Zr относятся к классу металл–металл и могут быть получены в аморфном состоянии методом быстрой закалки из расплава в широком интервале концентраций по цирконию – от 9 до 80 at.% [1–3]. В аморфном и кристаллическом состояниях указанные сплавы, за исключением составов, содержащих от 9 до 15 at.% Zr, проявляют парамагнитное поведение, характеризуемое как парамагнетизм Паули [4].

Аморфные сплавы состава TM₉₀Zr₁₀ (TM – переходные металлы Fe, Co, Ni) обладают отличными механическими, электрическими, магнитными свойствами и могут быть использованы в качестве магнитно-мягких материалов [2–5].

Цель настоящей работы – изучить структуру и магнетосопротивление сплава Ni_{64.4}Zr_{35.6} в аморфном и закристаллизованном состояниях. Состав сплава по данным [3] соответствует концентрации циркония, обеспечивающей максимальную устойчивость аморфного состояния.

[©] В.Н. Варюхин, Т.Т. Мороз, В.В. Бурховецкий, Б.Е. Шкуратов,

А.И. Изотов, Н.Н. Белоусов, 2017

2. Материал и методика эксперимента

Изучаемый сплав Ni_{64.4}Zr_{35.6} получен методом быстрой закалки расплава на медном вращающемся диске в виде ленты шириной ~ 1.2 mm при толщине ~ 30 μ m. Удельное сопротивление сплава в исходном состоянии составляет ~ 1.9 μ Ω·m.

В работе использованы методы РСА, резистометрии и растровой электронной микроскопии. Электрическое сопротивление *R* измерено (с погрешностью $\pm 2 \cdot 10^{-5} \Omega$) 4-контактным методом на постоянном токе. Падение напряжения на образце (пропорциональное ΔR) и температуру (с точностью ±1.5 К) при нагреве образцов с постоянной скоростью (0.25 K/s) регистрировали с помощью 6-канального потенциометра КСП-4. Магнетосопротивление измеряли при комнатной температуре при изменении напряженности магнитного поля H (от 220 до -220 Ое и обратно), приложенного в плоскости образца. Полученные данные анализировали в виде зависимостей относительного изменения магнетосопротивления $(R - R_m)/R_m = \Delta R/R_m$ от величины Н магнитного поля, ориентированного вдоль и перпендикулярно длинной оси образца (здесь R и R_m – соответственно текущее и измеренное при максимальной абсолютной величине Н значения магнетосопротивления образца). Величину тока, текущего вдоль длинной оси образца (для измерений использовали образцы длиной 50 mm), изменяли в пределах 1-5 mA; существенного влияния на результаты она не оказывала. Структурные данные получали в фильтрованном медном излучении на установке ДРОН-3М. Размер области когерентного рассеяния аморфных фаз и частиц нанокристаллической фазы оценивали, используя формулу Селякова–Шеррера [6]. Электронно-микроскопическое изображение поверхности и элементный состав анализируемых образцов получали с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6490 LV с приставкой для энергодисперсионного анализа.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показана зависимость интенсивности *I* рентгеновских лучей, рассеянных образцом изучаемого сплава в исходном состоянии, от угла рассеяния 20. Кривая *I*(20) содержит два диффузных отражения, максимумы которых соответствуют углам $2\theta_1 = 30.15^\circ$ и $2\theta_2 = 41.75^\circ$. Кроме того, на фоне первого гало видна узкая линия, максимум которой близок к углу $2\theta = 30^\circ$. Используя компьютерную программу для обработки рентгеновских спектров и принимая во внимание указанные величины углов, мы попытались представить полученную дифракционную картину в виде суперпозиции трех дифракционных отражений. Наиболее удачной оказалась подгонка (с использованием в качестве подгоночной функции Gaussian) на два гало, максимумы которых соответствуют углам $2\theta_1 = 30.12^\circ$ и $2\theta_2 = 41.86^\circ$. Кроме того, на фоне первого гало выделено отражение системой плоскостей с межплоскостным расстоянием d = 0.2976 nm ($2\theta = 30.03^\circ$).



Рис. 1. Зависимость интенсивности *I* рассеяния рентгеновских лучей образцом изучаемого сплава в исходном состоянии от угла рассеяния 2θ (Си K_{α} -излучение): I, II – аморфные фазы; III – нанокристаллическая фаза

Анализируя полученную картину, мы предположили, что исходное состояние исследуемого сплава – смешанное аморфно-нанокристаллическое: сосуществуют две аморфные фазы I и II, причем первая из них содержит частицы нанокристаллической фазы III размером ~ 7 nm (ее объемная доля ~ 7.5%). Размер области когерентного рассеяния аморфных фаз примерно одинаков и составляет ~ 2 nm, объемная доля первой фазы ~ 52%, второй – ~ 40.5%. Электронно-микроскопическое изображение поверхности образца сплава в исходном состоянии (рис. 2,*a*) представляет собой дисперсную смесь темных и светлых участков без признаков кристаллического строения.







в

Рис. 2. Электронные изображения поверхности образца сплава: *а* – в исходном состоянии; *б*, *в* – после нагрева соответственно до 948 и 1173 К и охлаждения с печью до комнатной температуры

На рис. 3,*а* приведены зависимости относительного изменения магнетосопротивления $\Delta R/R_m$ образца сплава в исходном состоянии от величины магнитного поля *H*, ориентированного параллельно $(H_{||})$ и перпендикулярно (H_{\perp}) длинной оси образца. Ход кривых $\Delta R(H_{||})/R_m$ и $\Delta R(H_{\perp})/R_m$ одинаков, значения $\Delta R(H_{||},\perp)/R_m$ малы и отрицательны во всем интервале изменения *H*. Величина анизотропного магниторезистивного отношения [7], равная

$$\Delta R/R_0 = 3(R_{||} - R_{\perp})/(R_{||} + 2R_{\perp}) = -0.003\%,$$

имеет отрицательный знак. Здесь R_0 , $R_{||}$, R_{\perp} – магнетосопротивление образца, измеренное для H = 0 и H = 220 Ое соответственно для параллельной и перпендикулярной ориентаций напряженности магнитного поля относительно длинной оси образца. Полученные зависимости $\Delta R(H_{||}, \perp)/R_m$ не соответствуют ферромагнитному, а скорее отвечают парамагнитному состоянию системы.





в

Рис. 3. Зависимости относительного изменения магнетосопротивления $\Delta R/R_m$ образца от напряженности магнитного поля *H*, направленного параллельно (\circ) и перпендикулярно (*) длинной оси образца: *a* – ис-ходное состояние сплава; *б*, *в* – после нагрева соответственно до 948 и 1173 К и охлаждения с печью до комнатной температуры

Изменение относительного сопротивления R/R_0 (R и R_0 – сопротивление соответственно текущее и измеренное при комнатной температуре) сплава в исходном состоянии в процессе непрерывного нагрева (охлаждения) с постоянной скоростью показано на рис. 4 (здесь же представлено изменение производной $d(R/R_0)/dT$ по температуре). Зависимость $R(T)/R_0$ имеет сложный характер: при повышении температуры нагрева до 723 К сопротивление медленно снижается (температурный коэффициент сопротивления в этом температурном интервале составляет $4.2 \cdot 10^{-5}$ K⁻¹). Начиная с T = 763 К наблюдается медленный, а с T = 823 К – резкий рост R с максимумом при $T_1 = 878$ К, который сменяется столь же резким падением сопротивления с минимумом при $T_2 = 898$ К. При дальнейшем повышении температуры происходит рост R, при $T_3 = 993$ К на кривой $R(T)/R_0$ наблюдаются излом и дальнейший рост R при повышении температуры до $T_4 = 1193$ К с постоянной скоростью изменения $d(R/R_0)/dT$.



Рис. 4. Изменение относительного сопротивления R/R_0 (кривая *1*) и производной $d(R/R_0)/dT$ (кривая *2*) в процессе непрерывного нагрева (охлаждения) образца сплава в исходном состоянии: $T_1 = 878$ K, $T_2 = 898$ K, $T_3 = 993$ K, $T_4 = 1193$ K

Чтобы установить структурное состояние сплава, соответствующее определенной стадии в процессе нагрева образцов, мы воспользовались методом закалки. Для этого образцы сплава в исходном состоянии нагревали в атмосфере газообразного гелия со скоростью 0.25 K/s до температур $T_1 = 878$ K, $T_2 = 898$ K, $T_3 = 993$ K и $T_4 = 1193$ K (рис. 4), закаливали в воде и проводили РСА-анализ. Соответствующие рентгеновские спектры (кривые 1, 2, 3 и 4) приведены на рис. 5. Здесь же показана кривая 5 для образца после нагрева до $T_5 = 1173$ K и охлаждения с печью до комнатной температуры.

Сравнивая кривую $I(2\theta)$, полученную для образца сплава в исходном состоянии (см. рис. 1), с кривыми 1 и 2 рис. 5, отмечаем: первое гало, наблюдаемое в интервале $2\theta = 25-35^{\circ}$, и второе гало – в окрестности $2\theta = 41.8^{\circ}$, исчезли. При этом в области малых углов на рентгенограммах появились две интенсивные линии, максимумы которых соответствуют углам $2\theta_1 = 28.3^{\circ}$ и $2\theta_2 = 30.2^{\circ}$. Здесь же в области средних углов зафиксированы линии слабой интенсивности в окрестности $2\theta_3 \sim 38.2^{\circ}$, $2\theta_4 \sim 38.8^{\circ}$, $2\theta_5 \sim 42.2^{\circ}$, $2\theta_6 \sim 44.5^{\circ}$ и $2\theta_7 \sim 52.1^{\circ}$. В рассматриваемом интервале температур T_1-T_2 на кривой $R(T)/R_0$ наблюдается резкое снижение R (см. рис. 4), которое с учетом РСА-данных мы связываем с процессом кристаллизации сплава. Дифракционные линии, максимумы которых соответствуют углам $2\theta_1$, $2\theta_2$, $2\theta_6$ и $2\theta_7$, мы связываем с отражениями системой соответствующих плоскостей соединения ϵ -Ni_{84.6}Zr_{15.4} [8]. Оставшиеся линии относим к отражениям системой соответствующих плоскостей соединения γ -Zr_{0.67}Ni_{0.22}O_{0.11} (ASTM 14-609). При этом необходимо указать на несоответствие соотношений интенсивностей отмеченных линий с табличными значениями, что можно объяснить проявлением текстуры, наблюдаемой при поверхностной кристаллизации аморфных сплавов [9,10].



Рис. 5. Рентгенограммы (Си K_{α} -излучение) образцов изучаемого сплава после закалки от температур *T*, К: $I - T_1 = 878$, $2 - T_2 = 898$, $3 - T_3 = 993$, $4 - T_4 = 1193$, а также после нагрева до $T_5 = 1173$ К и охлаждения до комнатной температуры (кривая 5). Здесь $\varepsilon - \varepsilon$ -Ni_{84.6}Zr_{15.4}; $\gamma - \gamma$ -Zr_{0.67}Ni_{0.22}O_{0.11}; O – NiO; N – Ni; μ – ZrO₂

На рис. 3,6 приведены кривые зависимости $\Delta R(H_{||,\perp})/R_m$ для образца закристаллизованного сплава после нагрева до T = 948 К (на 50 К выше T_2) и охлаждения с печью. Ход кривых по сравнению с аналогичными кривыми для сплава в исходном состоянии (см. рис. 3,*a*) резко изменился. Величина $\Delta R(H_{||})/R_m$ при изменении *H* от 220 до -220 Ое уменьшается, при перемагничивании – резко возрастает, достигая максимального значения при H == -9 Ое, затем уменьшается, достигает минимального значения при H == -53.55 Ое и снова увеличивается с ростом абсолютного значения *H*. При

обратном изменении напряженности магнитного поля картина повторяется, при этом максимальное значение R наблюдается при H = 9 Oe, а минимальное – при H = 54.45 Ое. Для перпендикулярной ориентации напряженности H, наоборот, при ее уменьшении от 220 до -220 Ое величина $\Delta R(H_{\perp})/R_m$ растет, сначала медленно, при перемагничивании – довольно резко, достигает максимума при H = -90 Ое и уменьшается с ростом абсолютного значения Н. При обратном ходе картина повторяется, а максимальное значение $\Delta R(H_{\perp})/R_m$ наблюдается при H = 90 Oe. Такое поведение кривых характерно для ферромагнитного состояния сплава. При этом абсолютные значения $\Delta R(H_{\parallel,\perp})/R_m$ возросли на порядок, а величина $\Delta R/R_0$ – на два порядка. На рис. 2,6 показано электронно-микроскопическое изображение поверхности этого образца. Видны выделения кристаллической фазы, размер частиц которой составляет ~ 150–200 nm. При нагреве сплава до $T_3 = 993$ K (см. рис. 5) происходит распад оксида циркония γ-Zr_{0.67}Ni_{0.22}O_{0.11}, который сопровождается (учитывая данные РСА и элементного анализа состава образцов сплава) выделением твердого раствора на основе ГЦК-никеля и диоксида циркония ZrO₂ в моноклинной фазе. При повышении температуры до T₄ = 1193 К интенсивность и количество линий этих фаз растет. Зависимости $\Delta R(H_{||})/R_m$ и электронно-микроскопическое изображение поверхности образца сплава после нагрева до $T_5 = 1173$ К и охлаждения с печью до комнатной температуры приведены соответственно на рис. 3, в и рис. 2, в. Выделения частиц твердого раствора на основе фазы Ni (ГЦК) по данным элементного анализа имеют следующий состав, at. %: никель ~ 95, цирконий Zr ~ 2, кислород O ~ 3. Присутствие этой фазы в составе образца изменяет ход кривых $\Delta R(H_{||})/R_m$ – появляется дополнительный минимум (сравни рис. 3,6 с рис. 3,6) в окрестности $H \sim \pm 2.7$ Ое.

Представленные результаты можно объяснить следующим образом. Данные PCA, полученные для образцов изучаемого сплава в исходном состоянии (см. рис. 1) и после термообработки (см. рис. 5), позволяют предположить, что в процессе изготовления сплава произошло расслоение его структуры на две аморфные фазы. (Структуры металлических стекол с расщепленным гало изучены и подробно обсуждались в работе [11].) Первая аморфная фаза (ее объемная доля ~ 52.0%, размер области когерентного рассеяния ~ 2 nm) обогащена атомами Ni и близка по составу к соединению ϵ -Ni_{84.6}Zr_{15.4}. Кроме того, эта фаза содержит ~ 7.5% соединения ϵ -Ni_{84.6}Zr_{15.4} в нанокристаллическом состоянии. Вторая аморфная фаза (ее объемная доля ~ 40.5%, размер области когерентного рассеяния ~ 2 nm) обогащена атомами циркония и кислорода, имеет состав, близкий к составу соединения γ -Zr_{0.67}Ni_{0.22}O_{0.11}. (По данным элементного анализа в составе исходного сплава, кроме никеля и циркония, присутствуют примеси, at.%: 5 кислорода, 0.2 железа и 0.8 алюминия.) Принимая во внимание ход кривых $R(T)/R_0$ (см. рис. 4) и анализируя данные PCA (см. рис. 5), приходим к выводу о том, что при нагреве сплава в интервале температур T_1-T_2 осуществляется процесс перехода сплава из исходного аморфного состояния в кристаллическое. Продуктом кристаллизации является смесь двух соединений: ε -Ni_{84.6}Zr_{15.4} и γ -Zr_{0.67}Ni_{0.22}O_{0.11}. При температуре 993 К происходит распад соединения γ -Zr_{0.67}Ni_{0.22}O_{0.11} с образованием твердого раствора на основе ГЦК-никеля и диоксида циркония ZrO₂ в моноклинной фазе. Структура сплава в закристаллизованном состоянии представляет собой смесь трех фаз: соединение ε -Ni_{84.6}Zr_{15.4} + Γ ЦК-никель + моноклинный диоксид ZrO₂.

Измерения магнитной восприимчивости [12], проведенные для ряда соединений стехиометрического состава системы Ni–Zr, показали, что в кристаллическом состоянии изученные соединения (с максимальным (83 at.%) содержанием Ni) проявляют обычный парамагнетизм Паули с магнитной восприимчивостью, не зависящей от температуры. Авторы указывают, что критическая концентрация Ni, при которой проявляется ферромагнитное поведение, составляет 83.3 at.%.

Теоретические расчеты электронной и магнитной структур сплавов системы Ni_xZr_{1-x} , выполненные в работе [13], предсказывают отсутствие ферромагнитного упорядочения в аморфных и кристаллических сплавах для составов с $x \le 0.85$ at.% Ni.

Принимая во внимание приведенные литературные данные, ход кривых $\Delta R(H_{||,|})/R_m$ (см. рис. 3,*a*) и данные PCA (см. рис. 1) образцов изучаемого сплава в исходном состоянии, мы предполагаем, что аморфные фазы, присутствующие в структуре исходного сплава, при комнатной температуре проявляют парамагнитные свойства. Нанокристаллическая фаза, наблюдаемая в исходной аморфной матрице и обладающая ферромагнитными свойствами (с учетом хода кривых $\Delta R(H_{\parallel,\perp})/R_m$ на рис. 3,6), окружена прослойкой парамагнитных аморфных фаз. Размер частиц (~ 7 nm) этой фазы и ее объемная доля (~ 7.5%) дают основание предположить, что в исходном сплаве эта фаза находится в суперпарамагнитном [14] состоянии. В закристаллизованном состоянии эта фаза, структура которой представляет собой соединение ε-Ni_{84.6}Zr_{15.4}, при комнатной температуре проявляет ферромагнитное поведение. Вторая кристаллическая фаза (оксид циркония у-Zr_{0.67}Ni_{0.22}O_{0.11}) ввиду большого содержания Zr, по-видимому, и в аморфном, и в кристаллическом состояниях проявляет парамагнтное поведение. При повышенных температурах происходит распад этой фазы с выделением твердого раствора на основе ГЦК-никеля и диоксида циркония ZrO₂. Выделение твердого раствора на основе ГЦК-никеля приводит к появлению дополнительного минимума при $H \sim \pm 2.7$ Ое на кривых $\Delta R(H_{\parallel})/R_m$.

4. Заключение

Изучены магнетосопротивление R и структура сплава Ni_{64.4}Zr_{35.6}, полученного быстрой закалкой расплава на вращающийся диск. Установлено, что исходное состояние сплава – смешанное аморфно-нанокристаллическое. Область когерентного рассеяния аморфных фаз составляет ~ 2 nm, размер частиц нанокристаллической фазы ~ 7 nm. Получены зависимости R(H) для параллельной и перпендикулярной ориентаций напряженности магнитного поля H относительно продольной оси образца сплава в аморфном и кристаллическом состояниях. Анализ данных приводит к выводу о парамагнитном поведении сплава в аморфном состоянии и о ферромагнитном поведении – в кристаллическом. Выделение твердого раствора на основе ГЦК-никеля при нагреве сплава в интервале 990–1190 К вызывает появление дополнительного поминимума на кривых магниторезистивного гистерезиса.

- 1. M. Yamasaki, H. Habazaki, K. Asami, K. Hashimoto, J. Electrochem. Soc. 147, 4502 (2000).
- 2. M. Nose, T. Masumoto, Sci. Rep. RITU A28, 232 (1980).
- 3. Z. Altounian, Tu Guo-hua, J.O. Strom-Olsen, J. Appl. Phys. 54, 3111 (1983).
- 4. *Magnetic* properties of metals: d-elements, alloys and compounds, H.P.J. Wijn (ed.), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1991).
- 5. I. Bakonyi, L.F. Kiss, E. Varga, L.K. Varga, Phys. Rev. B71, 014402 (2005).
- 6. *Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Р. Расторгуев*, Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия, Металлургия, Москва (1982).
- 7. А.В. Медведь, Р.Г. Крышталь, А.Н. Крикунов, ЖТФ 76, № 11, 72 (2006).
- 8. J.J. Kramer, Trans. Met. Soc. AIME 215, 256 (1959).
- 9. *Быстрозакаленные* металлы: Сб. научн. тр., Б. Кантор (ред.), Металлургия, Москва (1983).
- 10. С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев, Рентгенографический и электронно-оптический анализ, МИСИС, Москва (1994).
- 11. A.R. Yavari, Acta Metall. 36, 1863 (1988).
- 12. A. Amamou, R. Kuentzler, Y. Dossmann, P. Forey, J.L. Glimois, J.L. Feron, J. Phys. F12, 2509 (1982).
- 13. I. Turek, Ch. Becker, J. Hafner, J. Phys.: Condens. Matter 4, 7257 (1992).
- 14. С.В. Вонсовский, Магнетизм, Наука, Москва (1971).

V.N. Varyukhin, T.T. Moroz, V.V. Burkhovetsky, B.E. Shkuratov, A.I. Izotov, N.N. Belousov

STRUCTURE AND MAGNETORESISTANCE FEATURES OF THE Ni_{64.4}Zr_{35.6} ALLOY IN AMORPHOUS AND CRYSTALLIZED STATES

The structure and magnetoresistance of the $Ni_{64.4}Zr_{35.6}$ alloy obtained by a single roller melt-spinning method have been examined by X-ray diffraction analysis (XDA), resistance measurement and scanning electronic microscopy. The structure of the alloy in the initial state is amorphous-nanocrystalline, being a mixture of two amorphous phases, with

the particles of the nanocrystalline phase incorporated to one of them. The magnetoresistance was measured at a room temperature; the value and the direction of the strength of magnetic-field applied in the sample plane were varied. It is shown that the studied alloy is characterized by paramagnetic and ferromagnetic behavior in the initial state and in the crystalline one, respectively.

Keywords: structure, magnetoresistance, amorphous state, nanocrystalline state

Fig. 1. Intensity *I* of the scattering of X-rays from the sample of the studied alloy in the initial state versus the scattering angle 2θ (Cu K_{α} -radiation): I, II – amorphous phases; III – nanocrystalline phase

Fig. 2. Electron-microscopy image of the surface of the alloy sample: a – initial state; δ , e – after heating to 948 and 1173 K, respectively and cooling with furnace

Fig. 3. Relative changes in magnetoresistance $\Delta R/R_m$ of the sample (initial state) versus the strength of the magnetic field $H(\circ)$ parallel and (*) perpendicular to the long axis of the sample: a – initial state; δ , e – after heating to 948 and 1173 K, respectively and cooling with furnace

Fig. 4. Change of the relative resistance R/R_0 (curve 1) and derivative $d(R/R_0)/dT$ (curve 2) in the process of continuous heating (cooling) of the alloy sample in the initial state: $T_1 = 878$ K, $T_2 = 898$ K, $T_3 = 993$ K, $T_4 = 1193$ K

Fig. 5. X-ray diffraction patterns (Cu K_{α} -radiation) of the alloy sample after quenching from temperature *T*, K: $I - T_1 = 878$, $2 - T_2 = 898$, $3 - T_3 = 993$, $4 - T_4 = 1193$ and after heating to $T_5 = 1173$ K and cooling with furnace (curve 5). Here ε is ε -Ni_{84.6}Zr_{15.4}; $\gamma - \gamma$ -Zr_{0.67}Ni_{0.22}O_{0.11}; O - NiO; N - Ni; μ - ZrO₂