

Особенности магнитных свойств тонкопленочных композитов на основе кристаллов твердого раствора $\text{CoGa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ и поливинилденфторида

*Ш. М. Гасанли^а, А. Г. Гусейнова^а, Ш. Г. Халилова^а,
М. Р. Аллазов^б, У. Ф. Самедова^а, У. М. Сафарзаде^а

^аИнститут физики НАНА,

г. Баку, AZ-1143, Азербайджанская Республика, *e-mail: hasanli_sh@rambler.ru

^бБакинский государственный университет,

г. Баку, Az-1141, Азербайджанская Республика, ** e-mail: allazov_m@mail.ru

Синтезированы и исследованы магнитные характеристики тонкопленочных магнитных композитных пленок на основе поливинилденфторида (ПВДФ) и кристаллов твердого раствора типа $\text{CoGa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 1,75$). Исследованы зависимости магнитной проницаемости от частоты и напряженности переменного поля. Предполагается, что причиной роста магнитной проницаемости от напряженности магнитного поля являются смещение доменных границ и ориентация доменных моментов под действием внешнего поля, а резкое уменьшение магнитной проницаемости от частоты магнитного поля связано с размагничивающим действием вихревых токов.

Ключевые слова: композит, твердый раствор, магнитная проницаемость, феррит, домены, доменные границы.

УДК 666.291.3+621.039+546.6556

DOI: 10.5281/zenodo.1345706

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время магнитные материалы обеспечивают решения многих технических проблем, и тем самым способствуют в определенной степени научно-техническому прогрессу в современном мире. Например, можно отметить, что мягкие и твердые магнитные материалы для электро- и радиотехнике, СВЧ-технологии, магнитной памяти и многие другие [1–10].

Дело в том, что на расстоянии порядка размера атома, или около десяти атомных размеров (около нанометра), ожидаются новые различные магнитные эффекты в результате того, что диапазон обменного взаимодействия, который приводит к магнитному упорядочению (ферромагнитного или антиферромагнитного), составляет несколько межатомных расстояний. В последнее десятилетие был достигнут определенный прогресс в разработке многослойных магнитных пленок и искусственных магнитных структур, в которых появляются новые эффекты, обусловленные взаимодействием «магнитного электрона [3]» с искусственно созданными наноразмерными структурами. В соответствии с разработанными на этих принципах устройствах используется сочетание магнетизма и электроники, поэтому мы можем говорить о рождении новой области магнетизма и технологии – магнетоэлектроники [8–11].

Цель настоящей работы – исследовать особенности магнитных параметров композитов

на основе кристаллов твердого раствора типа $\text{CoGa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ и поливинилденфторида (ПВДФ).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для изготовления композитов в качестве компонентов были использованы порошки отожженных при $T = 700^\circ\text{C}$ и 1200°C кристаллов $\text{CoGa}_{1,75}\text{Fe}_{0,25}\text{O}_4$ и поливинилденфторида. Композиты синтезированы из порошковой смеси компонентов путем горячего прессования при $T = 180^\circ\text{C}$ и давлении 15 МПа. Содержание композитов варьировалось в широком диапазоне компонентов (25%–45% ТВ, 75%–55% ПВДФ соответственно). В предложенной статье обсуждаются экспериментальные результаты для композита 45% ТВ–55% ПВДФ. Толщина образцов равна 180 мкм. Для измерения электрофизических характеристик на торцы образцов были нанесены контакты из серебряной пасты с шириной 5 мм. Размеры композитов равны $5 \times 0,18 \times 12$ мм³. Методика получения твердых растворов приведена в работе [12]. Кристаллы твердого раствора имели p -тип проводимости ($\sigma = 10^{-6}$ Ом·м⁻¹) и с ферритовой упорядоченностью до температуры Кюри ($T = 600$ К).

Отжиг $\text{CoGa}_{1,75}\text{Fe}_{0,25}\text{O}_4$ проводился при $T = 700^\circ\text{C}$ и 1200°C в течение 6 часов.

На рис. 1 и 2 представлены дифрактограммы образцов CoFe_2O_4 и $\text{CoGa}_{1,75}\text{Fe}_{0,25}\text{O}_4$, отожженных при 500, 700, 1000 и 1200°C . Дифрактограммы порошков были сняты на дифрактометре XRDD8 фирмы «Broker» на CuK_α излучении.

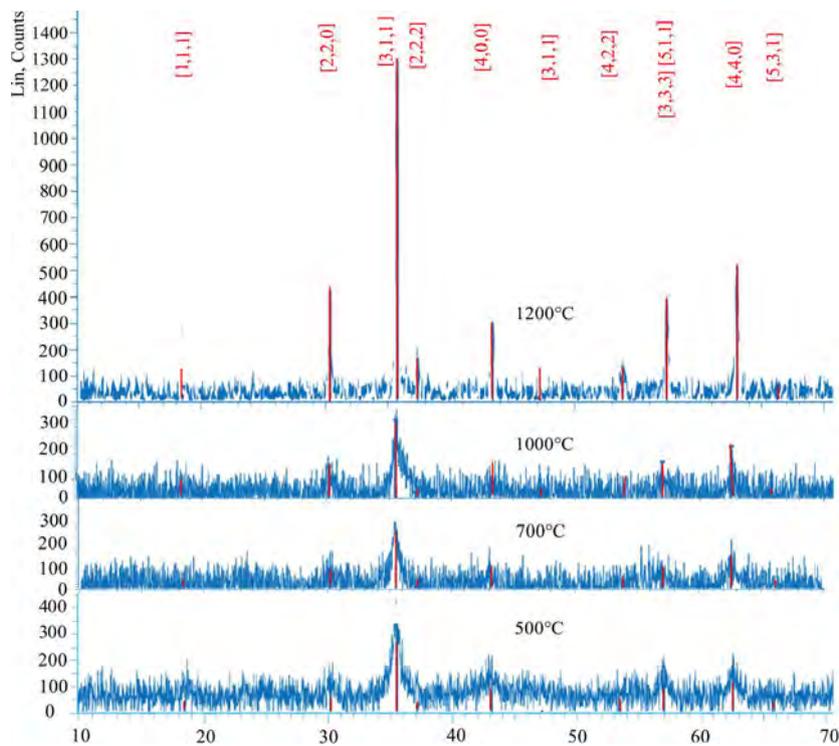


Рис. 1. Дифрактограммы образцов CoFe_2O_4 , отожженных при $T = 500, 700, 1000, 12000$.

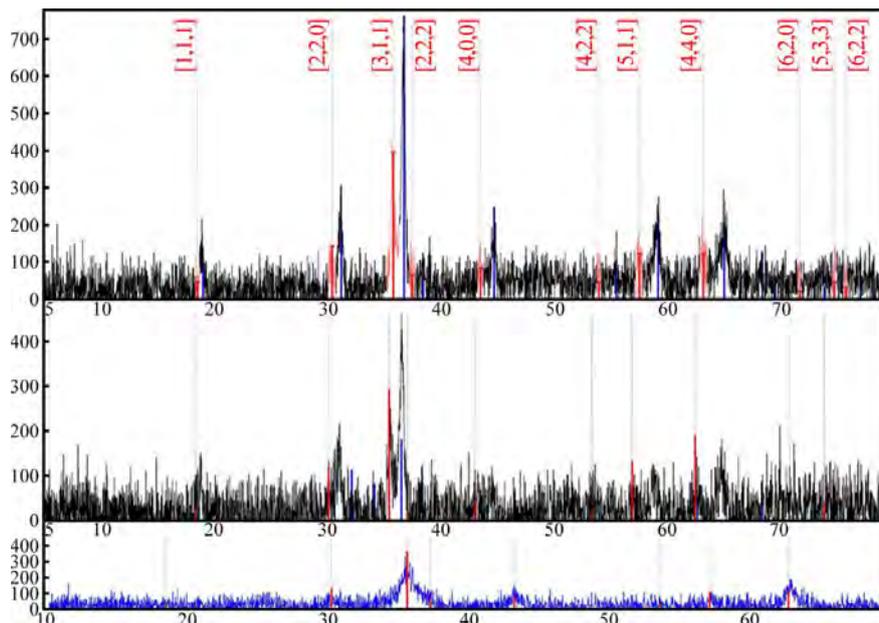


Рис. 2. Дифрактограммы образцов $\text{CoGa}_{1.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_4$, отожженных при $T = 700, 1000, 12000$.

Как видно из рисунков, термически обработанные при 500 и 700°C образцы имеют относительно слабые рентгенофлекссы. Это указывает на неполноту протекания процесса образования шпинельной фазы в указанных условиях. Отжиг образцов при 1000°C несколько усиливает диффузионный процесс образования шпинельной фазы. В термически обработанных при 1200°C CoFe_2O_4 , а также $\text{CoGa}_{1.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_4$ легированных галлием образцах наблюдаются более интенсивные рефлексы шпинельной структуры (коэффициенты Миллера 220, 222). Таким образом, более совершенные кристаллы кобальтовых ферритов получают при спекании

образцов при $T \geq 1200^\circ\text{C}$. Размеры кристаллитов CoFe_2O_4 и $\text{CoGa}_{1.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_4$ зависят от температуры и времени термической обработки.

Размеры кристаллитов $\text{CoGa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, термически обработанных при 500, 700, 1000 и 1200°C в течение 6 часов – определены по ширине рефлексов шпинельной фазы, согласно уравнению Шерера. При использовании $\text{CuK}\alpha$ излучения уравнение Шерера имеет вид [13]:

$$D \sim 10/\Delta,$$

где D – диаметр частиц, нм; Δ – средняя ширина рентгенофлекссов, 2θ (град). Результаты представлены в таблице.

Размеры магнитных частиц твердых растворов

| Показатели | Фазы | |
|---------------------------------------|----------------------------------|--|
| | CoFe ₂ O ₄ | CoGa _{1,75} Fe _{0,25} O ₄ |
| Температура термической обработки, °С | 500 | |
| Диаметры кристаллитов <i>D</i> , (нм) | 107,6 | 75 |
| Параметр решетки <i>a</i> , (нм) | 0,8390 | 0,8390 |
| Температура термической обработки, °С | 700 | |
| Диаметры кристаллитов <i>D</i> , (нм) | 242,6 | 81,6 |
| Параметр решетки <i>a</i> , (нм) | 0,839 | 0,839 |
| Температура термической обработки, °С | 1000 | |
| Диаметры кристаллитов <i>D</i> , (нм) | 315 | 263 |
| Параметр решетки <i>a</i> , (нм) | 0,839 | 0,839 |
| Температура термической обработки, °С | 1200 | |
| Диаметры кристаллитов <i>D</i> , (нм) | 476,1 | 313 |
| Параметр решетки <i>a</i> , (нм) | 0,8334 | 0,8345 |

По данным дифрактограммы рассчитан также параметр кубической решетки (*a*) образцов (см. таблицу).

На всех композитах были измерены вольт-амперная характеристика (ВАХ) и магнитные параметры. Измерение магнитной проницаемости проведено на переменном поле по методике, описанной в работе [14]. Эксперименты осуществлены при $T = 300$ К.

Результаты экспериментов приведены на рис. 1–8.

Из анализа зависимостей $I = f(U)$, $\mu = f(H)$, $\mu = f(F)$ можно сделать следующие выводы, независимо от времени отжига и процентного содержания компонентов:

1) зависимость $I = f(U)$ носит линейный характер (рис. 3). Причем $R_{1200C} > R_{700C}$ ($R_{1200C} = 10^9 \Omega$, $R_{700C} = 10^8 \Omega$);

2) с ростом величины напряженности переменного магнитного поля магнитная проницаемость растет и при определенной величине магнитного поля стремится к насыщению (рис. 4, 5);

3) с ростом значения частоты переменного поля величина магнитной проницаемости резко уменьшается (рис. 6).

Согласно работам [2, 14–17], рост магнитной проницаемости с увеличением напряженности магнитного поля связан с двумя процессами: 1) смещением доменных границ; 2) поворотом магнитных моментов доменов. При этом происходит увеличение объема тех доменов, магнитные моменты которых составляют наименьший угол с направлением внешнего магнитного поля, и, наоборот, уменьшаются размеры доменов с неблагоприятной ориентацией вектора спонтанной намагниченности.

Исходя из вышеизложенных зависимостей магнитной проницаемости от величины напряженности переменного магнитного поля, это можно объяснить следующим образом. С ростом напряженности магнитного поля за счет увеличения доменных границ растет число доменов, ориентированных по направлению внешнего поля, в результате чего увеличивается значение магнитной проницаемости. С дальнейшим ростом напряженности магнитного поля число доменов, ориентированных по направлению внешнего поля, уменьшается и тем самым зависимость магнитной проницаемости от поля стремится к насыщению.

Перед тем как анализировать зависимости магнитной проницаемости от частоты магнитного поля, отметим некоторые особенности поведения магнитных материалов на переменном поле [13, 15]. Прежде всего отметим, что под действием переменного магнитного поля в любом контуре вдоль оси сердечника возникает электродвижущая сила (ЭДС), пропорциональная частоте магнитного поля [15]:

$$U \sim fB_m, \quad (1)$$

где f – частота магнитного поля; B_m – максимальная индукция, достигаемая в данном цикле. Отметим еще один немаловажный момент о том, что перемагничивание ферромагнитных материалов в переменных магнитных полях сопровождается потерями энергии, а именно потерями на гистерезис, на вихревые токи и магнитное последствие. По литературным данным [13, 15], основными потерями являются потери на гистерезис и на вихревые токи. В свою очередь, вихревые токи, индуцируемые в ферромагнетике, стремятся воспрепятствовать тем изменениям, которые их вызывают. Поэтому

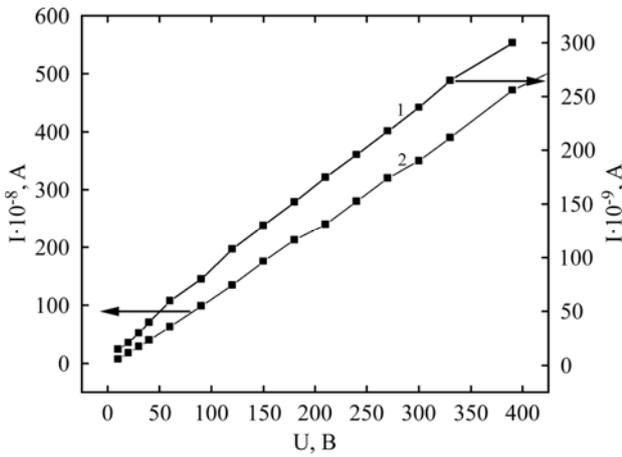


Рис. 3. Вольт-амперная характеристика (ВАХ) для композитов 45% $\text{CoGa}_{1,75}\text{Fe}_{0,25}\text{O}_4$ + 55% ПВДФ, отожженных при 1 – 700°C; 2 – 1200°C.

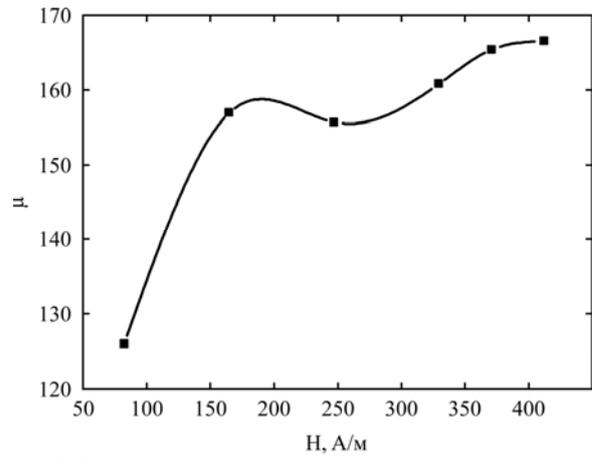


Рис. 4. Зависимость магнитной проницаемости от напряженности магнитного поля для композитов 45% $\text{CoGa}_{1,75}\text{Fe}_{0,25}\text{O}_4$ + 55% ПВДФ. Температура отжига 700°C. Частота $f = 100$ кГц.

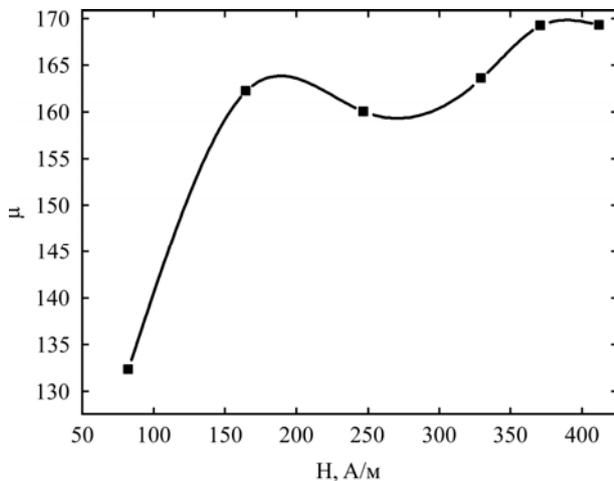


Рис. 5. Зависимость магнитной проницаемости от напряженности магнитного поля для композитов 45% $\text{CoGa}_{1,75}\text{Fe}_{0,25}\text{O}_4$ + 55% ПВДФ. Температура отжига 1200°C. Частота $f = 100$ кГц.

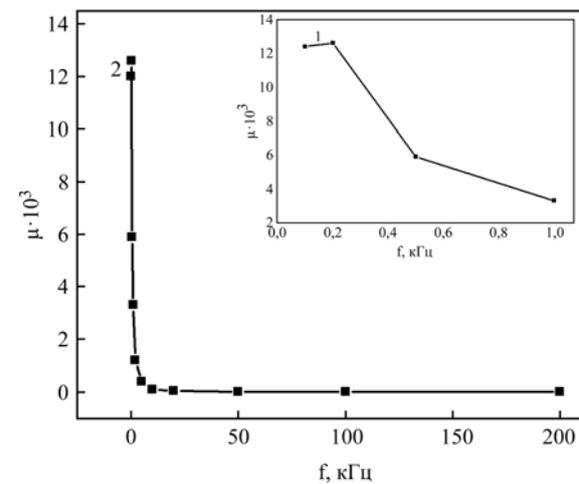


Рис. 6. Зависимость магнитной проницаемости от частоты для композитов 45% $\text{CoGa}_{1,75}\text{Fe}_{0,25}\text{O}_4$ + 55% ПВДФ. Температура отжига 1200°C. Напряженность магнитного поля $H = 0,4$ кА/м.

собственное магнитное поле вихревых токов всегда стремится ослабить изменение основного магнитного потока, то есть вихревые токи оказывают размагничивающее действие на магнитный материал, что проявляется в уменьшении индукции и эффективной магнитной проницаемости.

Отметим, что размагничивающее действие вихревых токов неодинаково в различных частях сечения образца и наиболее резко выражено в центральных его частях, так как они охватываются наибольшим числом контуров вихревых токов. В центре сечения магнитодвижущая сила, обусловленная вихревыми токами, равна сумме магнитодвижущих сил, создаваемых всеми контурами вихревых токов, а на поверхности магнитного материала она равна нулю. Поэтому переменный магнитный поток неравномерно распределяется по сечению магнитопровода; магнитная индукция имеет наименьшее значение в центральных частях сечения, то есть вихревые токи экранируют центральный объем материала

от проникновения в него магнитного поля. Вытеснение магнитного поля на поверхность проявляется тем сильнее, чем больше частота его изменения, а также магнитная проницаемость и удельная проводимость намагничиваемой среды. В случае сильно выраженного поверхностного эффекта изменение магнитной индукции по сечению магнитопровода вдоль нормали z к его поверхности характеризуется уравнением [15]:

$$B = B_{T_0} \exp(-z/\nabla), \quad (2)$$

где B_{T_0} – магнитная индукция на поверхности сердечника; ∇ – глубина проникновения электромагнитного поля в вещество, определяемая формулой (3):

$$\nabla = \sqrt{\frac{1}{\pi f \mu \mu_0 \lambda}}, \quad (3)$$

где γ – удельная проводимость (См/м); f – частота (Гц); μ – магнитная проницаемость $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м.

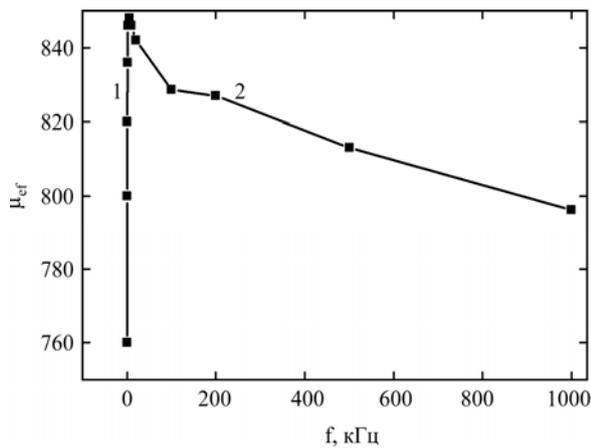


Рис. 7. Зависимость эффективной магнитной проницаемости от частоты для композитов 45% $\text{CoGa}_{1,75}\text{Fe}_{0,25}\text{O}_4$ + 55% ПВДФ. Температура отжига 700°C .

Как видно из формул 2 и 3, магнитная индукция по сечению магнитопровода будет распределяться неравномерно по этой причине, для характеристики его свойств в переменных магнитных полях вводят усредненную характеристику – эффективную магнитную проницаемость $\mu_{\text{эф}}$, которую рассчитывают на основе представления об однородной намагниченности по всему сечению образца [18]:

$$\mu_{\text{эф}} = \Phi / SH\mu_0, \quad (4)$$

где Φ – полный магнитный поток; S – площадь поперечного сечения магнитопровода; H – напряженность внешнего магнитного поля (А/м).

Результаты расчетов приведены на рис. 7, 8. Как видно из рисунков, с ростом частоты магнитная проницаемость растет, достигает максимума, а с дальнейшим ростом частоты уменьшается.

Учитывая, вышеизложенные зависимости магнитной проницаемости от частоты внешнего поля, это можно объяснить следующим образом. В области низких частот (200–2000) Гц величина Э.Д.С мала (см. формулу 1). По этой причине будет мало и размагничивающее действие вихревых токов. В результате этого будет наблюдаться рост магнитной проницаемости (см. рис. 6–8 линия 1). С ростом частоты пропорционально возрастает Э.Д.С самоиндукции. Соответственно усиливается размагничивающее влияние вихревых токов, что приводит к резкому уменьшению магнитной проницаемости (рис. 6–8, линия 2) композита. Как видно из формулы 3, с ростом частоты сильно уменьшается также и глубина проникновения электромагнитного поля в вещество.

Следует подчеркнуть, что зависимость магнитной проницаемости от частоты носит сложный характер [14, 18–21]. Дело в том, что любая доменная граница (подобно струне или

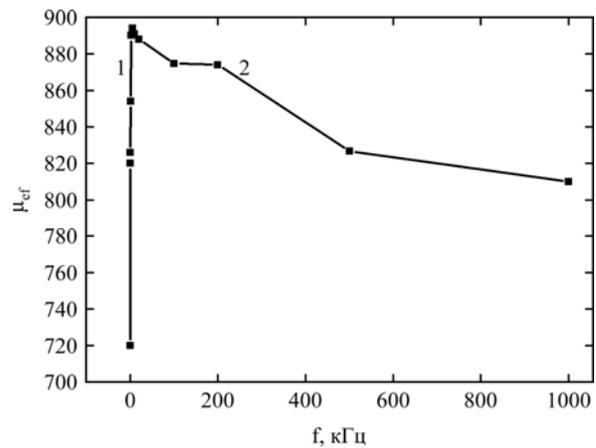


Рис. 8. Зависимость эффективной магнитной проницаемости от частоты для композитов 45% $\text{CoGa}_{1,75}\text{Fe}_{0,25}\text{O}_4$ + 55% ПВДФ. Температура отжига 1200°C .

жесткой мембране) обладает собственной частотой колебаний, а при возрастании частоты вынуждающее магнитное поле приближается по частоте к собственным колебаниям той или иной доменной границы, что приводит к резонансному поглощению электромагнитной энергии. В материале много различных по размерам доменных границ и каждая такая граница имеет собственную частоту колебаний, поэтому область дисперсии μ может складываться из множества пиков резонансов отдельных границ. Частота резонанса границы зависит от ее типа. Чем граница жестче и короче, тем выше ее резонансная частота, а чем граница длиннее и толще, тем ниже резонансная частота [19–21].

Отметим, что магнитные материалы, работающие на линии 1, представляют большую ценность для радиокомпонентов высокочастотной аппаратуры из-за высокой магнитной проницаемости и малых потерь. Такие магнитные материалы используют для создания дросселей, трансформаторных сердечников, антенных сердечников и т.д. [22]. Сильное уменьшение магнитной проницаемости с ростом частоты магнитного поля, другими словами, затухание электромагнитной волны при ее распространении в проводящей среде также удачно используется при создании радиопоглощающих материалов на основе магнитных материалов. Роль подобных материалов в радиотехнике и электронике бурно растет. Это не только пассивная маскировка от радиолокационных средств обнаружения, но и защита конфиденциальной информации в компьютерах и сетях.

Синтезированы магнитные композитные пленки на основе поливинилденфторида (ПВДФ) и твердого раствора типа $\text{CoGa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 1,75$). Установлено что: 1) с ростом величины напряженности переменного магнитного поля магнитная проницаемость растет и при опреде-

ленной величине магнитного поля стремится к насыщению; 2) с ростом значения частоты переменного поля величина магнитной проницаемости резко уменьшается. Показаны области практического применения полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вербенко И.А., Резниченко Л.А. *Инноватика и экспертиза*. 2014, **1**(12), 40–54.
2. Толочко О.В., Ли Д.-В., Чой Ч.-Дж., Ким Д. и др. *Письма в ЖТФ*. 2005, **31**(18), 30–36.
3. Пейк Д.Н. *Метод кристаллического поля*. М.: Мир, 1965. 280 с.
4. Hasanli Sh.M., Allazov M.R., Huseynova A.K., Samedova U.F. *Book of Abstracts. 7th Eurasian Conference "Nuclear science and its Application"*. October 21–24, 2014, Baku, Azerbaijan, p. 138–139.
5. Kahn Myrtil L. and Zhang John Z. *Appl Phys Lett*. 2001, **78**, 3651–3654.
6. Pallai V., Shah D.O. *J Magn Magn Mater*. 1996, **163**, 243–248.
7. Pankhurst Q.A., Connolly J., Jones S.K., Dobson J.J. *J Phys D Appl Phys*. 2003, **36**, R167.
8. Qu Y., Yang H., Yang N., Fan Y. et al. *Mater Lett*. 2006, **60**, 3548–3552.
9. Nongjai R., Khan Sh., Asokan J., Ahmed H. et al. *J Appl Phys*. 2012, **112**(8), 084321.
10. Berquó T.S., Erbs J.J., Lindquist A., Penn R.L. et al. *J Phys Condens Matter*. 2009, **21**, 176005.
11. Голдин Б.А., Котов Л.Н., Зарембо Л.К., Карпачев С.Н. *Спин-фононные взаимодействия в кристаллах (ферритах)*. Ленинград: Наука, 1991. 150 с.
12. Qasanli Sh.M., Quseinova A.Q., Allazov M.R. *Inorg Mater*. 2018, **54**(5), 473–477.
13. Langford J.I., Delhez R., Keijsers Th.H., Mittemeijer E.J. *Aust J Phys*. 1988, **41**, 173–187.
14. Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюг Л.М. *Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов*. М.: Металлургия, 1979. 470 с.
15. Калашников С.Г. *Электричество*. М.: Наука, 1977. 592 с.
16. Смоленский Г.А., Леманов В.В., Неделин Г.М. и др. *Физика магнитных диэлектриков*. Ленинград: Наука, 1974. 334 с.
17. Тикадзуми С. *Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения*. М.: Мир, 1987. 419 с.
18. Суслев В.И., Коровин Е.Ю. *Доклады ТУСУР*. 2010, (2), 175–177.
19. Фоменко Л.А. *УФН*. 1958, **64**(4), 669–731.
20. Гуревич А.С. *Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках*. М.: Наука, 1973. 592 с.
21. Котов Л.Н., Бажуков К.Ю. *Журнал технической физики*. 1998, **68**(11), 72–75.
22. Лебедев Б.М., Абаренкова С.Г. *Вопросы радиоэлектроники. Серия III*. 1963, **4**, 3–11.

Поступила 26.01.18

Summary

Thin-film magnetic composite films based on polyvinylidene fluoride (PVDF) and a solid solution of the $\text{CoGa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ type ($x = 1,75$) were synthesized and their magnetic characteristics were studied. The dependences of the magnetic permeability on the frequency and the strength of the alternating field were investigated. It is assumed that the reason of the growth of the magnetic permeability against the magnetic field strength is the displacement of the domain boundaries and the orientation of the domain moments under the action of an external field, and a sharp decrease in the magnetic permeability against the frequency of the magnetic field is due to the demagnetizing effect of the eddy currents.

Keywords: composite, solid solution, magnetic permeability, ferrite, domains, domain boundaries.