

05,14,12

# Магнитные наноструктурированные полимерные композиты

© А.В. Митин<sup>1</sup>, В.А. Тарасов<sup>1</sup>, В.Н. Доронин<sup>1</sup>, Р.А. Назипов<sup>2</sup><sup>1</sup> Казанский государственный технологический университет,  
Казань, Россия<sup>2</sup> Казанский федеральный университет,  
Казань, Россия

E-mail: mitin@kstu.ru, avmitin@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 27 апреля 2011 г.)

Представлены исследования магнитных полимерных композитов, наполненных микрочастицами нанокристаллического сплава 5БДСР. Измерения проведены преимущественно с помощью ферромагнитного резонанса, дополненного другими спектроскопическими методами. Обнаружена квазиступенчатая структура спектров вблизи перпендикулярного пластине композита направления магнитного поля. Показано, что внедрение в композит наночастиц технического углерода приводит к немонотонной концентрационной зависимости уширения спектральных линий, обусловленной пространственными изменениями перпендикулярной магнитной анизотропии. Проведена обработка спектра ферромагнитного резонанса посредством учета разброса магнитной анизотропии и размагничивающих факторов.

## 1. Введение

В настоящее время нанокристаллические материалы привлекают внимание широкого круга специалистов (в том числе практиков) в области материаловедения, физики, механики, электротехники, химии. Прикладной интерес к нанокристаллическим материалам обусловлен возможностью модификации или даже коренного изменения их свойств при переходе к наноразмерным структурам. Наибольший прогресс в изучении этих материалов был достигнут в 80–90 годах XX века, когда появились новые перспективные магнитные материалы. Наиболее значительным открытием явилось создание магнитомягких нанокристаллических сплавов. Они были получены в 1988 г. и успешно внедрены на рынках под торговой маркой FINEMET [1,2]. Одним из представителей этого семейства является сплав 5БДСР с составом Fe–Cu–Nb–Si–B, который имеет магнитную проницаемость  $10^5$  и намагниченность насыщения 1.2 Т [3]. Эти свойства используются в настоящее время при изготовлении сердечников трансформаторов и дросселей, сенсоров и т.п. Однако хрупкость тонких лент из этих материалов при неизбежном отжиге для улучшения магнитных характеристик осложнила их применение в технических устройствах. С этой целью в качестве альтернативы предложено создание полимерных композитов с наполнением микрочастицами нанокристаллических материалов [4–6].

## 2. Материалы и методы

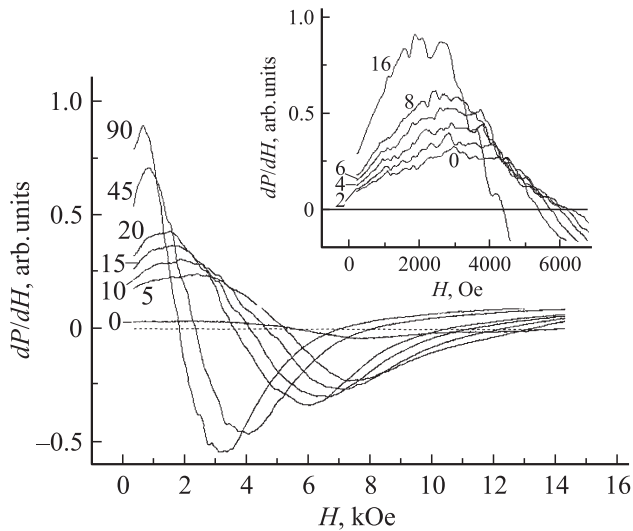
Исследования были выполнены на полимерных композитах с матрицей, сшитой полиэфирной смолой ПН-1, наполненной микрочастицами из размолотой ленты магнитного нанокристаллического сплава 5БДСР семейства FINEMET с размерами 45–230  $\mu\text{m}$  и концентрацией 1–40 mass %. Анализ был проведен путем применения

мессабауэровской спектроскопии, дифракции рентгеновских лучей и нейтронов, измерителя иммитанса. Однако наиболее информативным оказался ферромагнитный резонанс (ФМР). Особенностью структуры композита явилось преимущественное распределение магнитных микрочастиц плоской формы толщиной 30–40  $\mu\text{m}$  параллельно плоскости пластины композита. Поэтому при постоянном магнитном поле, направленном параллельно пластине, интенсивность спектра ФМР была более высокой, чем при перпендикулярном направлении.

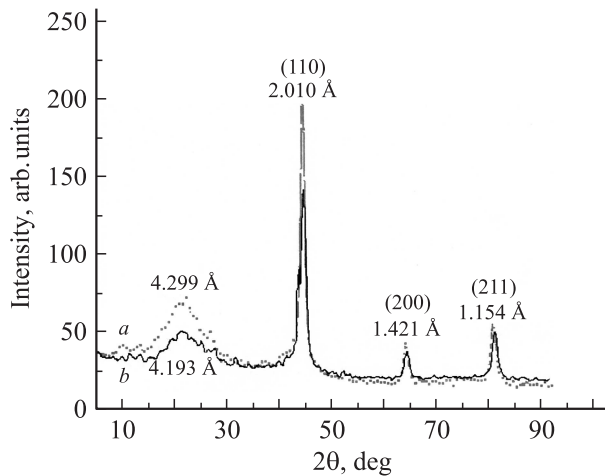
## 3. Результаты и обсуждение

Как показали магнитные измерения композитов с микрочастицами сплава 5БДСР с концентрацией 10–20 mass %, магнитная проницаемость становится малой, а коэрцитивная сила увеличивается с повышением их размеров в диапазоне 45–90  $\mu\text{m}$ , достигая значений  $\mu \approx 7$  и  $H_c \approx 5 \text{ A/m}$ . Такая же квазисупермагнитная тенденция отмечена в аналогичных исследованиях [7]. Результаты анализа спектров ФМР (рис. 1) показали, что их ориентационное поведение следует качественно формулам Киттеля [8,9]. Однако при направлении магнитного поля, близком к перпендикулярному по отношению к плоскости композита, ФМР-спектр в диапазоне 0–3000 Ое (рис. 1) усложняется вследствие появления ступенчатой формы структур, напоминающей эффект Баркгаузена, но с более значительным шагом (300–500 Ое). Аналогичное поведение ФМР-спектров было замечено ранее при исследовании ленты FINEMET [10] и объяснялось конкуренцией аморфной и нанокристаллической фаз. Но рассматриваемый нами случай еще усложняется эффектами, связанными с разбросом размеров и ориентаций микрочастиц [11].

Исследования с помощью мессабауэровской спектроскопии показали лишь небольшие изменения в области



**Рис. 1.** ФМР-спектры. Углы ориентации магнитного поля  $H$  по отношению к плоскости композита составляют  $0-90^\circ$  и  $0-16^\circ$  (на вставке).

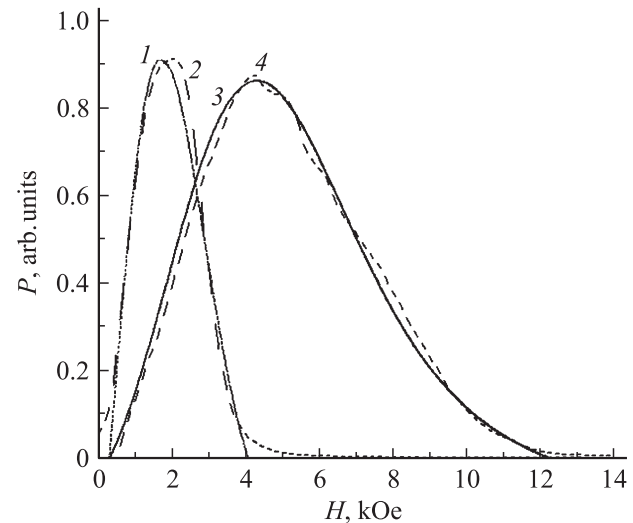


**Рис. 2.** Рентгенографический фазовый анализ полимерного композита, наполненного магнитными микрочастицами сплава 5БДСР размером  $57-71 \mu\text{m}$  с концентрацией 40 mass%.  $a$  — с техническим углеродом (6 mass%);  $b$  — без наполнения техническим углеродом.

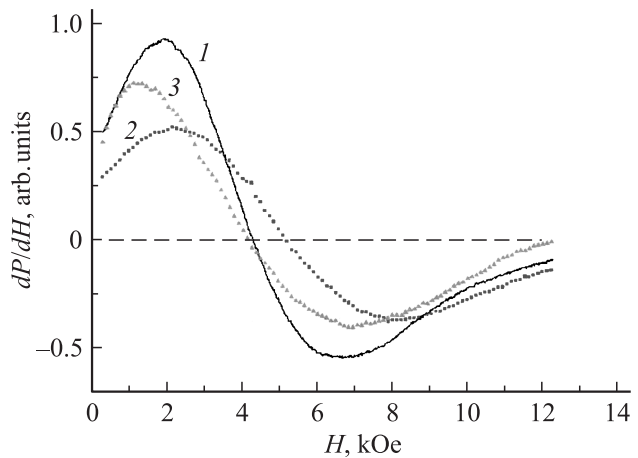
около нулевых скоростей, связанные с увеличением концентрации микрочастиц размером  $\geq 45 \mu\text{m}$  в диапазоне 10–20 mass%. При измерении нейтронодифракционных спектров с точностью 10% при наложении перпендикулярного магнитного поля напряженностью 9 кОе были отмечены пики с постоянными решетки 1.163 и 2.013 Å для микрочастиц до  $230 \mu\text{m}$  с концентрацией 25 mass%. Тогда как в случае микрочастиц размером до  $90 \mu\text{m}$  с концентрацией 30 mass% были отмечены пики с постоянными решетки 1.166 и 2.019 Å, что указывает на изменение магнитной микроструктуры композита.

Для анализа влияния внедрения немагнитных микрочастиц был использован технический углерод (рис. 2).

В случае перпендикулярного магнитного поля увеличение его концентрации привело к уменьшению интенсивности и увеличению ширины разброса ФМР-спектров. Тот же самый результат был получен при рентгеноструктурном анализе спектра. Спектр был охарактеризован широкой диффузной полосой с постоянной решетки 4.2 Å и полушириной углов  $7^\circ$  и пиками магнитной структуры от микрочастиц 5БДСР. С увеличением концентрации технического углерода от 6 mass% значительно увеличивается интенсивность гало и уменьшаются интенсивности спектральных пиков магнитных подрешеток.



**Рис. 3.** Спектры поглощения ФМР. Размеры микрочастиц  $57-71 \mu\text{m}$ , концентрация 40 mass%. 1, 2 — поле  $H$  параллельно плоскости композита: 1 — эксперимент, 2 — теория с учетом разброса полей,  $H_a = -600 \text{ Oe}$ ,  $H_a = -1600-400 \text{ Oe}$ ; 3, 4 — поле  $H$  перпендикулярно плоскости композита: 3 — эксперимент, 4 — теория с учетом разброса полей,  $H_a = 4400 \text{ Oe}$ ,  $H_a = 1400-400 \text{ Oe}$ .



**Рис. 4.** ФМР-спектры. Поле  $H$  перпендикулярно плоскости образца. Размер микрочастиц  $57-71 \mu\text{m}$ , концентрация 40 mass%. Содержание технического углерода, mass%: 1 — 0, 2 — 6, 3 — 12.

Как показывает ФМР (рис. 3), спектры при магнитных полях перпендикулярного (линии 3, 4) и параллельного (линии 1, 2) направлений различаются: спектральная кривая в последнем случае значительно более узкая. Поэтому выбор перпендикулярного направления магнитного поля является более оправданным для формирования магнитной структуры композита. С этой целью было рассмотрено внедрение наночастиц технического углерода. Видно (рис. 4), что оно существенно влияет на форму спектров ФМР. При концентрации технического углерода 6 mass % увеличивается ширина кривой и уменьшается ее интенсивность. Тогда как при 12 mass.% происходит увеличение интенсивности намагниченности уменьшение ее разброса. По-видимому, это связано с уменьшением размагничивающих факторов и увеличением доли микрочастиц (в перпендикулярном направлении). Кроме того, хорошо известно, что при увеличении содержания технического углерода (до 6–7 mass %) происходит слабое развитие проводящей системы, которое приводит к разбросу магнитной анизотропии. В области 9–18 mass % образуются цепочные структуры из технического углерода, которые способствуют упорядочению перпендикулярной намагниченности [12].

#### 4. Теория

С целью подгонки физических вкладов в уширение спектральных линий была использована теория [13], согласно которой мнимая часть ферромагнитной проницаемости имеет вид

$$\mu_2 = \frac{4\pi\gamma^2 M_0 [H_0 + (N_y - N_z)M_0] 2\omega/T_2}{(-\omega^2 + \omega_0^2)^2 + 4\omega^2/T_2^2} \quad (1)$$

с резонансной частотой  $\omega_0$ , описываемой выражением

$$\omega_0^2 = \gamma^2 [H_0 + (N_x - N_z)M_0][H_0 + (N_y - N_z)M_0] + \frac{1}{T_2^2}. \quad (2)$$

Здесь  $\gamma$  — гиромагнитное отношение,  $M_0$  — постоянная намагниченность насыщения,  $H_0$  — внешнее постоянное магнитное поле,  $\omega$  — частота радиочастотного магнитного поля,  $T_2$  — коэффициент, учитывающий затухание в уравнении движения для магнитного момента,  $N$  — размагничивающие факторы. Для теоретических кривых была написана компьютерная программа, в которой для величины  $T_2^{-1}$  было выбрано типичное для комнатной температуры значение  $T_2^{-1} = 5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$  [13]. Гиромагнитное отношение было оценено по формуле (2) при сравнении значений резонансных полей  $H_0$  для перпендикулярной и параллельной ориентации  $H_0$  относительно плоскости образца (для образцов с размером 57–71  $\mu\text{m}$ , концентрация микрочастиц Fe 40 mass %).

Поскольку диаметры микрочастиц в приближении эллипсоидальной формы составляют  $d = 57\text{--}71 \mu\text{m}$ , а толщина измельченной пленки  $a \approx 30\text{--}40 \mu\text{m}$ ,  $\Lambda = a/d < 1$  и формула для размагничивающего фактора имеет вид

$$N_a = \frac{4\pi}{\Lambda^2 - 1} \left[ \frac{\Lambda}{\sqrt{\Lambda^2 - 1}} \ln \left( \Lambda + \sqrt{\Lambda^2 - 1} \right) - 1 \right]. \quad (3)$$

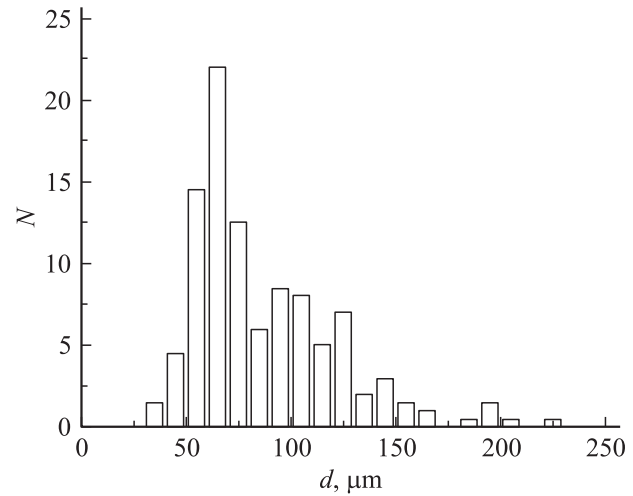


Рис. 5. Гистограмма распределения микрочастиц сплава 5БДСР в зависимости от их размеров.

Диаметры  $d$  частиц представлены гистограммой (рис. 5). Учет распределения наночастиц по размерам приводит к тому, что теоретическая кривая будет состоять из набора резонансных пиков. Для совпадения теоретической кривой с экспериментальной необходимо было учесть разброс кристаллографической анизотропии  $H_a$ , которая приводит к слиянию пиков в одну уширенную спектральную кривую (рис. 3).

#### 5. Заключение

Анализ ФМР-спектров показал, что при относительно малых напряженностях магнитного поля возникает скачкообразное изменение намагниченности с размерами ступенек, значительно превышающими скачки Баркгаузена. Данное явление наиболее ярко выражено вблизи перпендикулярного по отношению к пластине направления магнитного поля. Результаты, связанные с внедрением в композит наночастиц технического углерода, демонстрируют немонотонные изменения формы спектральной кривой ФМР, что показывает возможность модификации параметров магнитной структуры композита (см. также [14,15]) и их применения в создании технических устройств. Весьма важными являются также исследования, связанные с влиянием на магнитные параметры различной формы внедряемых микрочастиц, которая может играть существенную роль в диполь-дипольных взаимодействиях [16].

Авторы благодарят Г.В. Мамина и А.А. Родионова за проведение спектроскопических исследований методом ФМР, О.С. Зима за изготовление полимерных композитов, Ю.Д. Перфильева за проведение мессбауровских измерений, А.И. Бескровного за проведение нейтронодифракционных измерений, В.В. Власова, А.А. Шинкарева и Н.И. Наумкину за выполнение рентгенографического фазового анализа.

## Список литературы

- [1] Y. Yoshizava, S. Oguma, R. Yamauchi. *J. Appl. Phys.* **64**, 6044 (1988).
- [2] А.В. Митин, А.Ф. Прокошин. *Электротехника* **11**, 11 (1996).
- [3] В.В. Садчиков, Е.И. Мальцев, В.В. Соснин. *Сталь* **11**, 58 (1997).
- [4] А.В. Митин. Тр. 5-й Междунар. конф. „Электромеханика, электротехнология и электроматериаловедение“. Алушга (2003). Ч. 1. С. 194, 195.
- [5] А.В. Митин, К.Я. Шайдаров. *Электротехника* **4**, 55 (2004).
- [6] A.V. Mitin, O.C. Zeemar, V.A. Tarasov, K.Ya. Shidarov, R.A. Nazipov, G.V. Marmin, Yu. D. Perfiliev, A.I. Bescrovniy. In: Int. Conf. „Structural chemistry of partially ordered systems of nanoparticles and nanocomposites“. St. Petersburg, Russia (2006). P. 96, 97.
- [7] R. Nowosielski. *J. Achievements Mater. Manufactur. Eng.* **24**, 68 (2007).
- [8] G. Kittel. *J. Phys. Rad.* **12**, 291 (1951).
- [9] S. Tomita, K. Akamatsu, H. Shinkai, S. Ikeda, H. Nawafune, Ch. Mitsumata, T. Kashiwagi, M. Hagiwara. *Phys. Rev. B* **71**, 180 414 (2005).
- [10] S. Suran, H. Quahmane, D.H. Shin. *J. Appl. Phys.* **91**, 8429 (2002).
- [11] E.F. Valstyn, J.P. Hanton, A.H. Morrish. *Phys. Rev.* **128**, 2078 (1962).
- [12] R. Bandyopadhyaya, W. Rong, S.K. Friedlander. *Chem. Mater.* **16**, 3147 (2004).
- [13] N. Blomembergen. *Phys. Rev.* **78**, 572 (1950).
- [14] A. Ceglan, C.C. Baker, S.K. Hasanain, S.I. Shah. *Phys. Rev. B* **72**, 134 411 (2005).
- [15] J.-M. Beaujor, A.D. Kent, D. Ravelosona, I. Tudosa, E.E. Fullerton. arXiv: 1010.0268 v2 [cond-mat.mes.-hall] (2010).
- [16] M. Beliggia, S. Tandon, Y. Ehu, M. De Graef. *J. Magn. Magn. Mater.* **278**, 270 (2004).