

УДК 621.35

Н. Н. ПРОСКУРИН, Н. Д. САХНЕНКО,
М. В. ВЕДЬ, Е. В. БОГОЯВЛЕНСКАЯ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ СЛОИСТЫХ СТРУКТУР ИЗ АКТИВНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,
Харьков, Украина*

Предложен способ получения покрытий активными диэлектриками (феррит ZnOFe_2O_4 и сегнетоэлектрик $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Zr}_{0,05}\text{Ti}_{0,95}\text{O}_3$) со слоистой структурой. Метод состоит из двух последовательных электрохимических этапов: микродугового оксидирования (МДО) и электрофоретического осаждения (ЭФО). Показано, что удельная мощность магнитного поля с ростом толщины покрытия ферромагнетиком от 40 до 70 мкм увеличивается в пределах $\sim(170\text{--}360)$ Вт/кг. Диэлектрическая проницаемость при толщине слоя сегнетоэлектрика 85 мкм имеет наибольшие значения в пределах от $2,4 \cdot 10^{-3}$ до $7,0 \cdot 10^{-3}$ в зависимости от температуры. Диэлектрическая прочность достигает значений 1,5–3,3 кВ/м при толщине слоя сегнетоэлектрика 40–100 мкм.

The authors propose a method to obtain the active dielectric of a laminated structure composed by ferrite ZnOFe_2O_4 and ferroelectric $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Zr}_{0,05}\text{Ti}_{0,95}\text{O}_3$. The method consists of two consecutive electrochemical processes that are the micro-arc oxidation (MAO) and the electrophoresis deposition (EPD). It is shown that magnetic field power density increases in the range of $\sim(170\text{--}360)$ W/kg with an increase in the ferrite coating thickness from 40 to 70 μm . At the ferroelectric layer thickness of 85 μm the dielectric permeability has the highest value in the range of $2.4 \cdot 10^{-3}$ – $7.0 \cdot 10^{-3}$ depending on the temperature. The dielectric strength reaches values of 1.5–3.3 kV/m at the thickness of ferroelectric layer about 40–100 μm .

Ключевые слова: феррит, сегнетоэлектрик, слоистая структура, магнитные и диэлектрические свойства.

Key words: ferrite, ferroelectric, laminated structure, magnetic and dielectric properties.

Стремительное развитие различных радиоэлектронных систем, таких как спутниковая мобильная связь, навигационные компьютерные и телекоммуникационные сети и т. п., в значительной степени обусловлено разработкой новых микроэлектронных устройств, которые проявляют магнитодиэлектрический эффект, т. е. обладают магнитными и диэлектрическими характеристиками одновременно. Управление такими приборами возможно как магнитным, так и электрическим полем [1], а для создания устройств с вышеуказанными свойствами наиболее подходящими материалами являются ак-

тивные диэлектрики, в частности, ферриты (ZnOFe_2O_4) и сегнетоэлектрики ($\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Zr}_{0,05}\text{Ti}_{0,95}\text{O}_3$) [2].

С целью получения наибольшего магнитодиэлектрического эффекта покрытия на основе этих материалов необходимо формировать в виде многослойных структур с последовательным чередованием слоев феррита и сегнетоэлектрика [3]. Среди существующих технологий формирования многослойных структур наиболее распространенными являются методы прессования и напыления [4]. Однако данные методы не позволяют формировать равномерные покрытия с высокой адгезией к металлической подложке, а также требуют использования дорогостоящего оборудования.

Поэтому, несомненно, актуальной является задача разработки нового способа формирования слоистых структур на основе феррита и сегнетоэлектрика, что и предопределило направление данной работы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для нанесения покрытий использовали методы микродугового оксидирования и электрофоретического осаждения. Процессы проводили в ячейках из термостойкого стекла при постоянном перемешивании. В качестве анода использовали алюминиевые пластины размером $20 \times 20 \text{ мм}^2$, катодом служила платиновая проволока. В качестве дисперсного материала использовали порошки феррита ZnOFe_2O_4 (марка НМ 2000) и сегнетоэлектрика $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Zr}_{0,05}\text{Ti}_{0,95}\text{O}_3$ с размером частиц 20–50 нм согласно методике, описанной в работе [5]. Концентрация дисперсного материала в электролите составляла 40 г/дм^3 . Напряжение и ток устанавливали при помощи источника постоянного тока Б5–44. Фотографии морфологии поверхности образцов получали при помощи сканирующего электронного микроскопа ZEISS EVO 40XVP с увеличением 100–10000 раз. Магнитные и диэлектрические исследования проводили на специально собранном высоковольтном стенде [5].

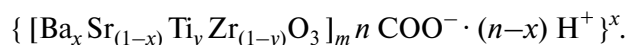
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами была предложена методология синтеза многослойных покрытий активными диэлектриками [6], которая включала два электрохимических процесса: микродуговое оксидирование (МДО) и электрофоретическое осаждение (ЭФО). На первом этапе формировали магнитный слой методом МДО из щелочного раствора путем заполнения пористой матрицы оксида алюминия дисперсным порошком феррита, механизм процесса описан нами ранее [7].

Зависимость напряжения формовки покрытия от продолжительности процесса для сплава алюминия в водном 0,17 М растворе КОН и с добавлением дисперсного магнитного материала (рис. 1) имеют классический характер с тремя областями. Добавление феррита в раствор приводит к увеличению напряжения, что, вероятно, обусловлено вкладом диэлектрических свойств дисперсного материала. Мы предполагаем, что, внедряясь в пористую матрицу

оксида алюминия, феррит уменьшает электропроводность пленки, что приводит к росту напряжения [8].

На следующем этапе формировали слой сегнетоэлектрика методом ЭФО из кислого раствора. Слой диэлектрика получен на аноде, что, вероятно, объясняется отрицательным зарядом на поверхности дисперсных частиц, а структуру мицеллы, вероятно, можно представить в виде:



Из данных рис. 2 следует, что зависимость толщины покрытия от времени при напряжениях в пределах от 40 до 60 В линейна.

Результаты исследования элементного состава образцов подтвердили наличие феррита и сегнетоэлектрика в синтезированных покрытиях.

Данные исследования методом сканирующей электронной микроскопии свидетельствуют, что покрытия на основе феррита (рис. 3) характеризуются равномерностью по толщине и развитой поверхностью. Следующий слой сегнетоэлектрика отличается от предыдущего мелкокристаллической структурой, меньшей пористостью и высокой равномерностью.

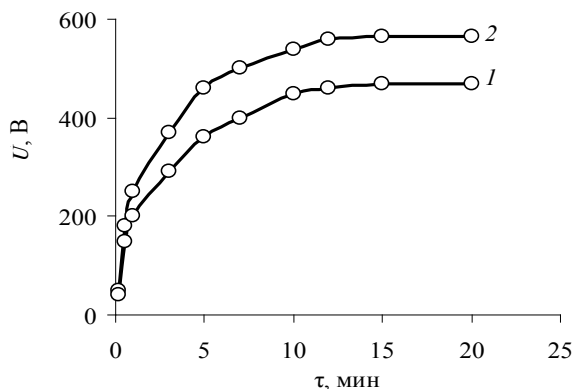


Рис. 1. Зависимость напряжения формовки покрытия ферритом от продолжительности процесса МДО для сплава алюминия в водном 0,17 М растворе КОН (1) и с добавлением в этот раствор 40 г/дм³ феррита (2)

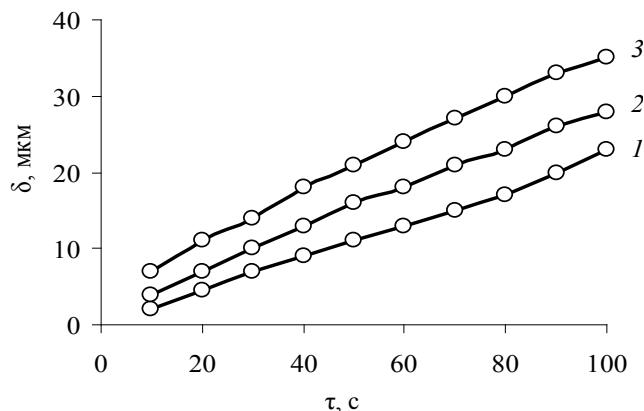


Рис. 2. Зависимость толщины покрытия (δ) от времени осаждения (τ) сегнетоэлектрика при напряжении 40 В (1), 50 В (2), 60 В (3)

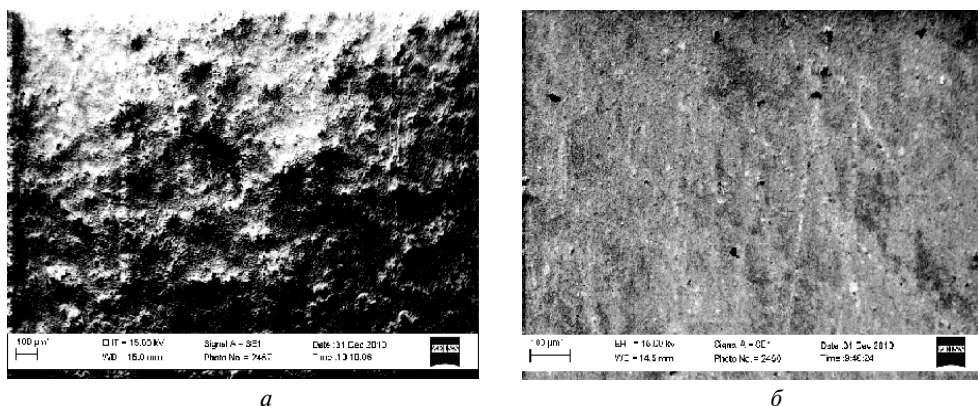


Рис. 3. Микрофотографии поверхности покрытий на основе активных диэлектриков: феррита (а) и сегнетоэлектрика (б)

Исследование магнитных свойств оксидных пленок алюминия, заполненных ферромагнитным дисперсным веществом (феррит), обусловлено технологическим интересом по причине использования их в качестве носителей большого объема информации в запоминающих устройствах современного уровня. Результаты исследований образцов покрытий, которые были получены при проведении испытаний на рабочем стенде [5], позволили построить зависимости магнитной индукции покрытия от напряженности внешнего магнитного поля. Графическое изображение петли гистерезиса образца представлено на рис. 4.

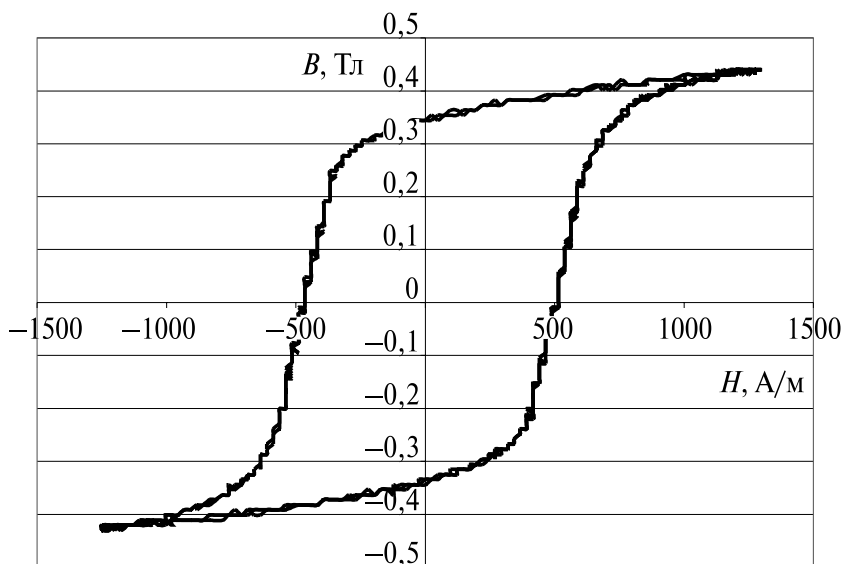


Рис. 4. Петля гистерезиса образца с покрытием феррита толщиной 40 мкм, частота насыщения 100 Гц

На основании анализа полученных зависимостей рассчитаны значения удельной мощности магнитного поля при варьировании толщины магнитного покрытия, представленные в таблице.

Рост значения мощности магнитного поля, вероятно, объясняется увеличением количества и размеров доменов в структуре ферритмагнетика при увеличении толщины покрытия. Известно [9], что размер доменов влияет на значение обменной энергии (напряженность магнитного поля) и энергии анизотропии (мощность магнитного поля). При увеличении размера доменов напряженность магнитного поля уменьшается вследствие уменьшения количества границ доменов, а мощность магнитного поля увеличивается из-за роста объема замыкающих призм.

Значения магнитных свойств покрытия

Толщина покрытия, мкм	Частота магнитного насыщения, Гц	Напряженность магнитного поля, А/м	Магнитная индуктивность, Гн	Удельная мощность магнитного поля, Вт/кг
40	3000	514	0,344	170,25
55	1000	560	0,401	219,08
70	100	462	0,262	361,04

Исследование влияния толщины слоя сегнетоэлектрика на величину диэлектрической проницаемости образца приведено на рис. 5.

Варьирование толщины покрытия не приводит к существенным изменениям характера зависимости, но способствует увеличению значения диэлектрической проницаемости. Так, при толщине 85 мкм ее значения наибольшие и находятся в пределах от $2,4 \cdot 10^{-3}$ до $7,0 \cdot 10^{-3}$ в зависимости от температуры. Температура фазового перехода диэлектрика — точка Кюри (экстремум) во всех случаях остается примерно одинаковой и составляет 50–53 °С.

Зависимость диэлектрической прочности образца от толщины покрытия сегнетоэлектриком (рис. 6) характеризуется линейным характером, что является закономерным, поскольку рост толщины сегнетоэлектрика приводит к увеличению электрического сопротивления покрытия.

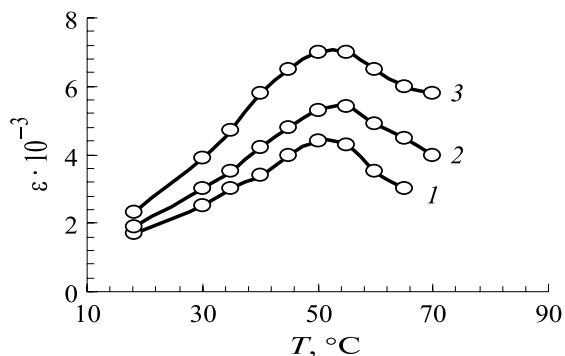


Рис. 5. Зависимость диэлектрической проницаемости образца от температуры при толщине покрытия сегнетоэлектриком, мкм: 1 – 40, 2 – 60, 3 – 85

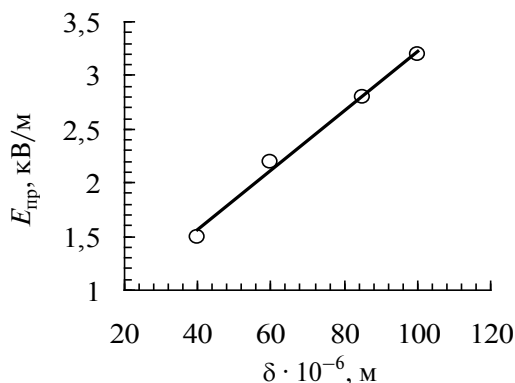


Рис. 6. Зависимость диэлектрической прочности образца от толщины покрытия сегнетоэлектриком при комнатной температуре

Диэлектрическая прочность покрытий толщиной 40–100 мкм достигает значений 1,5–3,3 кВ/м.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен способ, включающий два последовательных электрохимических процесса (микродуговое окислирование и электрофоретическое осаждение), который позволяет синтезировать покрытия со слоистой структурой на основе активных диэлектриков, характеризующиеся высокой адгезией к металлической подложке. Способ позволяет формировать слои феррита ZnOFe_2O_4 и сегнетоэлектрика $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Zr}_{0,05}\text{Ti}_{0,95}\text{O}_3$ необходимой последовательности и толщины. По данным сканирующей электронной микроскопии слои феррита равномерны по толщине и имеют развитую поверхность, слои сегнетоэлектрика имеют более мелкокристаллическую структуру, меньшую пористость и высокую однородность.

Анализ результатов исследования магнитных свойств указывает на увеличение удельной мощности магнитного поля в пределах $\sim(170\text{--}360)$ Вт/кг с ростом толщины покрытия ферритмагнетиком от 40 до 70 мкм. Значения диэлектрических свойств покрытий сегнетоэлектриком (диэлектрическая проницаемость и прочность) увеличиваются с возрастанием толщины слоя. Так, при толщине 85 мкм значения диэлектрической проницаемости наибольшие и находятся в пределах от $2,4 \cdot 10^{-3}$ до $7,0 \cdot 10^{-3}$ в зависимости от температуры. Диэлектрическая прочность достигает значений 1,5–3,3 кВ/м при толщине слоя сегнетоэлектрика 40–100 мкм. Температура фазового перехода (точка Кюри) практически не зависит от толщины покрытия и составляет 50–53 °С, поскольку она определяется составом сегнетоэлектрика.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Дурилин Д. А., Овчар О. В., Белоус А. Г. // Укр. хим. журн. 2006. Т. 72, № 1. С. 34–36.
2. Petrov P. K., McN Alford N., Gevorgyan S. // Meas. Sci. Technol. 2004. Vol. 15, № 1. P. 583–589.
3. Белянцев А. М., Козырев А. Б. // Журнал технической физики. 2001. Т. 71, вып. 7. С. 79–82.
4. Белявский П. Ю., Голиков А. Н., Семенов А. А. [и др.] // Известия вузов России. Радиоэлектроника. 2005. Вып. 1. С. 58–63.
5. Резинкин О. Л., Резинкина М. М., Лисачук Г. В. // Технічна електродинаміка, тем. випуск «Силова електроніка та енергоефективність». 2007. Ч. 3. С. 28–34.
6. Сахненко Н. Д., Ведь М. В., Проскурин Н. Н. [и др.] // Вопр. хим. техн. 2011. Т. 2. С. 167–169.
7. Сахненко Н. Д., Ведь М. В., Богоявленська О. В. [и др.] // Вісник НТУ «ХПІ». 2011. № 31. С. 15–19.
8. Ведь М. В., Сахненко М. Д., Ярошок Т. П. [и др.] // Вісник НТУ «ХПІ». 2006. № 13. С. 10–15.
9. Гуревич А. Г. Ферриты на сверхвысоких частотах // М. : Физматгиз. 1960.

Поступила в редакцию 09.04.2012.