

05;06;09;12

## Влияние формы, химического и фазового состава частиц на основе Fe на СВЧ-характеристики композитов с диэлектрической матрицей

© Е.П. Елсуков,<sup>1</sup> К.Н. Розанов,<sup>2</sup> С.Ф. Ломаева,<sup>1</sup> А.В. Осипов,<sup>2</sup> Д.А. Петров,<sup>2</sup>  
С.Н. Старостенко,<sup>2</sup> А.С. Шуравин,<sup>1</sup> А.Л. Ульянов,<sup>1</sup> А.А. Чулкина,<sup>1</sup> Д.В. Сурнин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт УрО РАН,  
426000 Ижевск, Россия

<sup>2</sup> Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН,  
125412 Москва, Россия  
e-mail: krozanov@yandex.ru

(Поступило в Редакцию 15 апреля 2008 г.)

Исследованы структура и СВЧ магнитные свойства порошков Fe, измельченных в аргоне и ацетоне, а также механически сплавленных в аргоне аморфных порошков Fe–Si–C и Fe–Co–Si–C. Исследование проведено методами рентгеновской дифракции, мёссбауэровской спектроскопии, гранулометрического и микроскопического анализов, магнитостатических измерений и СВЧ-спектроскопии. Целью исследования было выявление роли основных факторов, определяющих СВЧ материальные параметры композитных материалов с исследованными порошками в диапазоне частот 0.1–3 GHz, а именно формы, размера, химического и фазового состава частиц порошков. Показано, что основное различие СВЧ магнитной проницаемости исследованных порошков в низкочастотном диапазоне (до 3 GHz) возникает прежде всего из-за различия формы частиц. На более высоких частотах магнитные свойства обусловлены в основном скин-эффектом и определяются размером частиц порошков. Различия в СВЧ-свойствах композитов, вызванные различающимися магнитными свойствами материала включений, не столь велики и маскируются рассмотренными выше эффектами.

PACS: 41.20.-q

### Введение

СВЧ магнитные свойства нанокристаллических магнитных сплавов на основе железа, полученных методом высокоэнергетического размола, являются в последнее время объектом интенсивных исследований [1–6]. В композитных материалах с наполнением такими порошками могут быть получены высокие значения СВЧ магнитной проницаемости  $\mu = \mu' + i\mu''$  [6]. Такие композиты рассматриваются как перспективные материалы в качестве поглотителей электромагнитных волн [7] или магнитных подложек для полосковых антенн [8].

Хорошо известно, что магнитная проницаемость композитного материала зависит от проницаемости включений и морфологии композита, т.е. концентрации, формы и корреляции в расположении включений. В статьях [1–6] показано, что форма и размер частиц в значительной степени определяют значения магнитной проницаемости композита. Влияние химического и фазового состава порошков, используемых в качестве наполнителя в композите с диэлектрической матрицей, на свойства композита изучено в меньшей степени. В работе [6] было обнаружено, что использование вместо  $\alpha$ -Fe сплава  $\alpha$ -Fe<sub>87</sub>Si<sub>13</sub> при одинаковой форме и размерах частиц приводит к небольшому возрастанию мнимой части магнитной проницаемости  $\mu''$  в диапазоне частот  $f > 1$  GHz, несмотря на меньшее значение намагниченности насыщения сплава  $\alpha$ -Fe<sub>87</sub>Si<sub>13</sub>. Для выяснения

закономерности полученного результата необходимы дальнейшие исследования на порошках с различным химическим и фазовым составом.

Известно [9], что среда и время измельчения в высокоэнергетических мельницах могут в значительной степени влиять не только на форму и размер частиц Fe, но и существенно изменять химический состав измельченного порошка. При этом каждая частица представляет собой нанокompозит, состоящий из фаз с различным химическим составом. Другой способ механоактивации — механическое сплавление — позволяет получать однофазные пересыщенные твердые растворы [10] или аморфные сплавы [11] с большой концентрацией немагнитных элементов, таких как C, Al, Si и т.д.

Целью настоящей работы было получение и исследование порошков Fe измельчением в инертной (Ar) и жидкой органической (ацетон) среде, а также механически сплавленных порошков Fe–Si–C и Fe–Co–Si–C. Исследованы структура, фазовый и химический состав, форма и размер частиц, магнитостатические свойства полученных порошков, а также СВЧ-характеристики композитных материалов, наполненных исследуемыми порошками, в диапазоне частот от 0.1 до 3 GHz. На основании полученных результатов сделаны выводы об основных факторах и механизмах, определяющих величину СВЧ магнитной проницаемости и вид ее частотной зависимости.

## Методика эксперимента

В качестве исходных материалов использованы высококачественные порошки Fe, Co, Si и C (графит) с размерами частиц около  $300\ \mu\text{m}$ . Механическая обработка осуществлялась в шаровой планетарной мельнице Пульверизетте-7. В качестве материала сосудов и шаров использовалась упрочненная шарикоподшипниковая сталь ШХ-15, содержащая 1 mass.% C и 1.5 mass.% Cr (остальное Fe). В сосуд помещали 10 g порошка, отношение масс шары/порошок было близким к 10:1. Измельчение порошка Fe проводили в инертной среде (Ar) и ацетоне. В последнем случае сосуд полностью заполнялся жидкостью. Механическое сплавление смесей порошков Fe, Co, Si и C в атомных соотношениях  $\text{Fe}_{71.4}\text{Si}_{14.3}\text{C}_{14.3}$  и  $(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{71.4}\text{Si}_{14.3}\text{C}_{14.3}$  проводили в аргоне. Время механической обработки во всех случаях составляло 24 h. Таким образом, в настоящей работе сравниваются свойства четырех порошков: порошков Fe после измельчения в Ar (образец 1) и в ацетоне (образец 2), а также порошков, полученных механическим сплавлением в Ar смесей Fe–Si–C и Fe–Co–Si–C (образцы 3 и 4 соответственно).

Для анализа формы и размеров частиц порошка после механической обработки применялся оже-спектрометр JAMP-10S в режиме вторично-электронного изображения. Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре ДРОН-3 в  $\text{CuK}\alpha$  монохроматизированном излучении (монохроматор — графит). При нахождении структурных и субструктурных параметров форму рефлексов  $K\alpha_1$  и  $K\alpha_2$  аппроксимировали функциями Фойгта. Мёссбауэровские спектры получены на спектрометре ЯГРС-4М в режиме постоянных ускорений с источником  $\gamma$ -излучения  $^{57}\text{Co}$  в матрице Cr. Функции  $P(H)$  распределения сверхтонких магнитных полей (СТМП) найдены с использованием обобщенного регулярного алгоритма [12]. Для получения образцов для рентгеновских и мёссбауэровских измерений необходимое количество порошка насыпали на плоскую подложку и заливали клеевым раствором. Кривые намагничивания в полях до 16–18 kOe измеряли на вибрационном магнитометре; при этом порошок насыпали в медную капсулу диаметром 6 mm и высотой 2 mm и заливали жидким парафином, а магнитное поле прикладывали вдоль плоской капсулы.

Для проведения СВЧ-измерений были изготовлены образцы композитных материалов, содержащие около 20 vol.% исследуемых порошков. В качестве связующего композитов использовался парафин. Процесс приготовления композитных образцов заключался в механическом перемешивании порошков в расплавленном парафине. Измерения СВЧ диэлектрической и магнитной проницаемостей композитных материалов проводили с использованием векторного анализатора цепей Hewlett Packard 8720 в диапазоне частот от 0.1 до 3 GHz. Образцы помещали в коаксиальную измерительную ячейку, имеющую диаметр центральной жилы 3 mm и диаметр

внешнего электрода 7 mm. Изготовленные образцы полностью заполняли сечение ячейки и имели толщину от 1 до 5 mm. Диэлектрическую и магнитную проницаемости образцов определяли из результатов измерения коэффициентов отражения при расположении образца непосредственно на короткозамыкателе измерительной линии и на заданном расстоянии от короткозамыкателя [13].

Все измерения выполнены при комнатной температуре.

## Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены изображения частиц исследованных порошков. Частицы образца 1 имеют камневидную форму с неоднородным распределением по размерам от 5 до  $40\ \mu\text{m}$ . Использование ацетона в качестве среды измельчения (образец 2) приводит к значительному уменьшению размера частиц и существенно более однородному распределению по размерам в интервале 1– $4\ \mu\text{m}$ . Форму частиц можно определить как камневидную. Образец 3 имеет частицы как камневидной, так и пластинчатой формы, а частицы образца 4 имеют преимущественно пластинчатую форму. Размеры частиц образцов 3 и 4 находятся в интервале от 2 до  $15\ \mu\text{m}$ .

Рентгеновские дифрактограммы приведены на рис. 2. Дифрактограмма образца 1 показывает присутствие только объемно-центрированной (ОЦК) фазы. В образце 2 вместе с ОЦК-структурой обнаруживается еще одна фаза с рефлексами слабой интенсивности. В соответствии с штрихдифрактограммой, приведенной внизу рис. 2, 2, можно предположить, что вторая фаза является цементитом  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Однако на основании только рентгеновских данных не удалось установить структурные

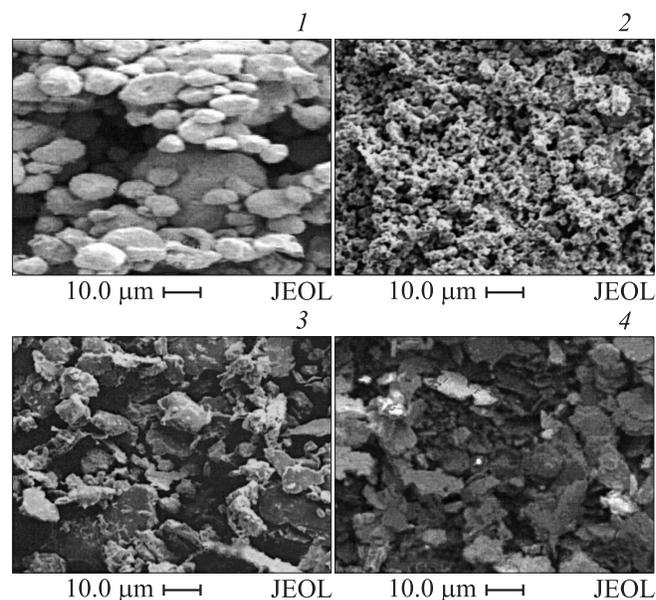
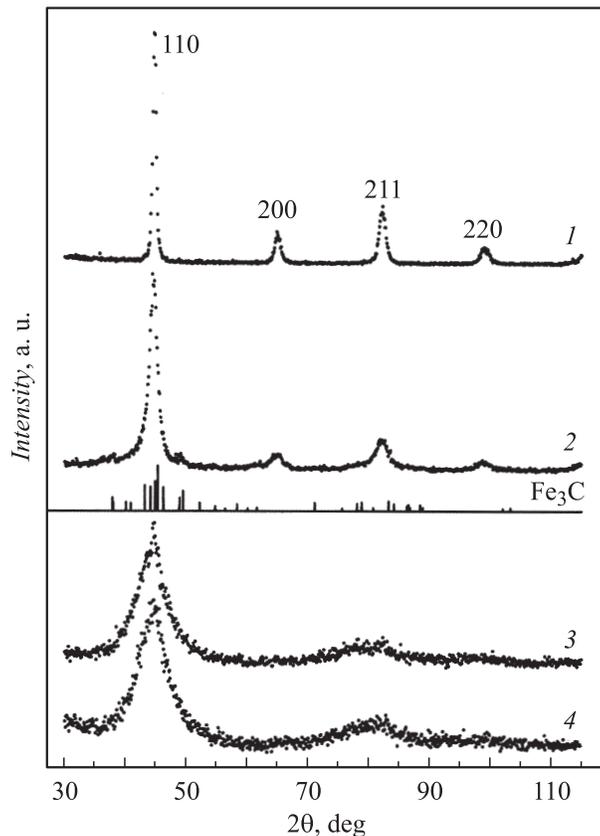


Рис. 1. Изображения частиц во вторичных электронах. Номера образцов порошка приведены на рисунке.



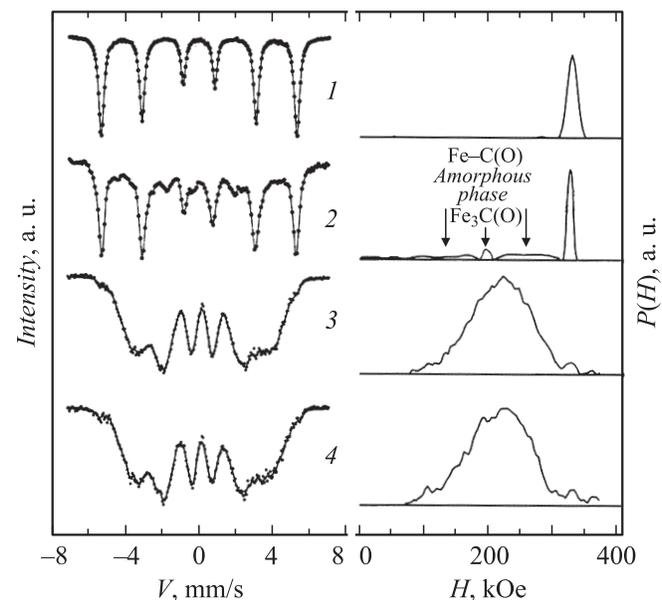
**Рис. 2.** Рентгеновские дифрактограммы образцов. Номера образцов порошка приведены на рисунке.

параметры и количество второй фазы. Параметр ОЦК-решетки для образцов 1 и 2 находится в пределах  $0.2868 \pm 0.0002$  nm и совпадает с параметром, найденным ранее в [14] для нанокристаллического  $\alpha$ -Fe. Средний размер зерен в ОЦК-фазе уменьшается от 11 nm (образец 1) до менее чем 3 nm (образец 2). Вид дифрактограмм образцов 3 и 4 позволяет охарактеризовать их как рентгеноаморфные.

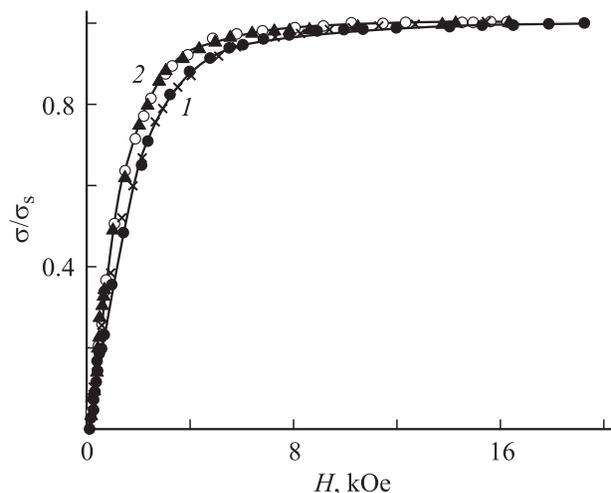
Мёссбауэровские спектры образцов и найденные из них функции распределения СТМП  $P(H)$  представлены на рис. 3. Для образца 1 не обнаружено никаких изменений по сравнению со стандартными образцами Fe, используемыми для калибровки мёссбауэровских спектрометров. Спектр образца 2 кроме  $\alpha$ -Fe ( $H = 330$  kOe) содержит еще две составляющие: компонента с СТМП  $H = 190$  kOe и компонента с широким распределением СТМП в интервале 0–300 kOe со средним значением  $\langle H \rangle \approx 195$  kOe. Широкое распределение СТМП свидетельствует о наличии большого количества неэквивалентных локальных конфигураций атомов Fe в этой фазе и является характерным для аморфных или разупорядоченных кристаллических структур. Обозначим эту фазу АФ. В ней кроме железа присутствуют кислород и углерод, так как после отжига при  $550^\circ\text{C}$  (1 h) в образце формируется цементит  $\text{Fe}_3\text{C}$  и магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [9]. В чи-

стом цементите  $\text{Fe}_3\text{C}$  СТМП  $H = 205$ – $210$  kOe [15,16], поэтому компоненту с полем 190 kOe можно приписать цементиту  $\text{Fe}_3\text{C}(\text{O})$ , в котором часть атомов С замещена атомами О. Таким образом, порошок Fe, измельченный в ацетоне, представляет собой наноккомпозит  $\alpha$ -Fe/ $\text{Fe}_3\text{C}(\text{O})$ /АФ с процентным содержанием атомов Fe в нем 51/9/40 соответственно. Спектры и функции  $P(H)$  образцов 3 и 4 являются типичными для однофазных аморфных или разупорядоченных кристаллических сплавов с немагнитными *sp*-элементами Si и C.

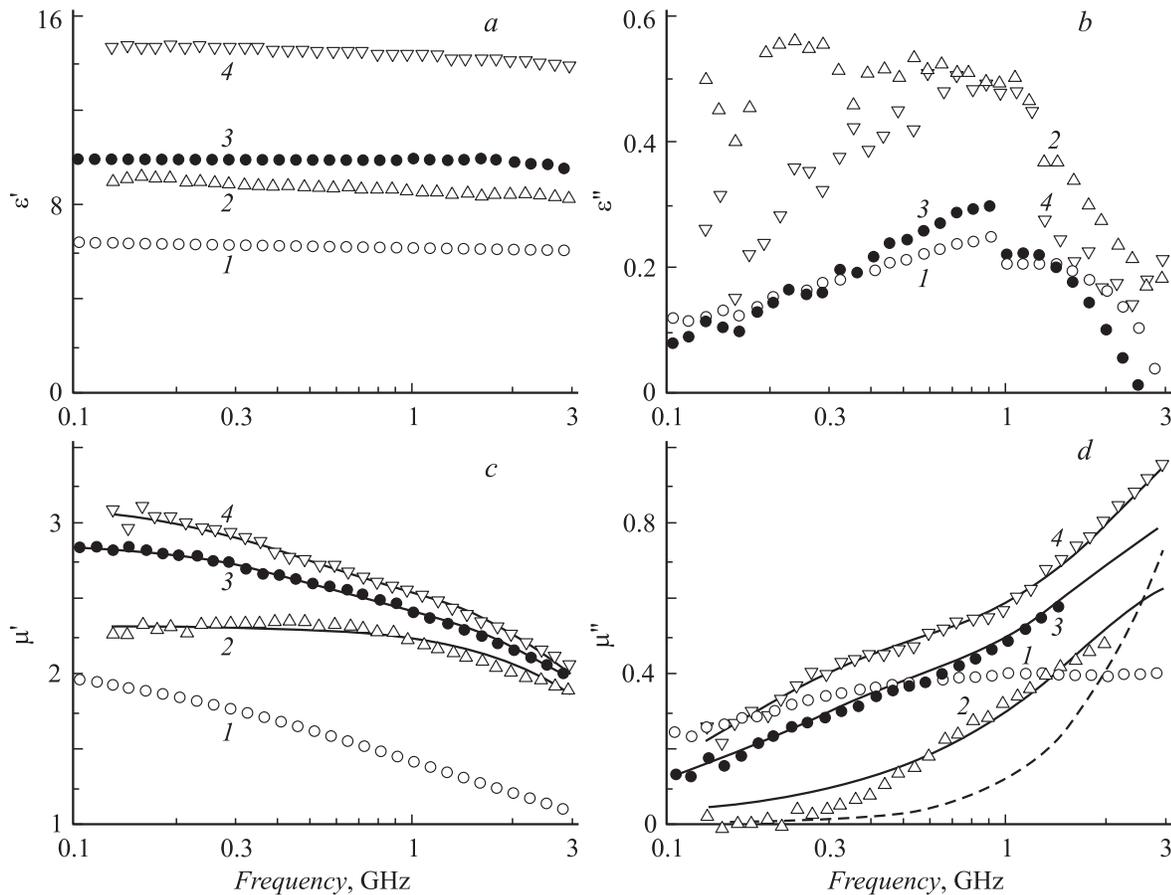
На рис. 4 представлены приведенные кривые намагничивания  $\sigma/\sigma_s(H)$  исследуемых порошков, нормированные на их намагничённость насыщения  $\sigma_s$ . Кривая 1 соответствует образцам 1 и 2, кривая 2 — образцам 3



**Рис. 3.** Мёссбауэровские спектры и функции  $P(H)$  образцов. Номера образцов порошка приведены на рисунке.



**Рис. 4.** Кривые намагничивания образцов. Кривая 1 соответствует образцам 1 и 2, кривая 2 — образцам 3 и 4.



**Рис. 5.** Частотные зависимости действительных ( $\epsilon'$ ,  $\mu'$ ) и мнимых ( $\epsilon''$ ,  $\mu''$ ) частей диэлектрической ( $\epsilon$ ) и магнитной ( $\mu$ ) проницаемостей для композитов, содержащих 20 vol.% исследуемых образцов. Номера образцов порошка приведены на рисунке. Измеренные значения показаны символами. Сплошные линии — лоренцевы аппроксимации измеренных частотных зависимостей, пунктир — оценка СВЧ-потерь из распределения полей анизотропии.

и 4. Различие этих кривых обусловлено анизотропной формой частиц механически сплавленных порошков и соответственно появлением текстуры „укладки“ при приготовлении образцов [6]. Абсолютные значения удельной намагниченности насыщения  $\sigma_s$  приведены в

Характеристики исследуемых порошков: К — камневидная форма, П — пластинчатая (чешуйчатая) форма;  $d$  — интервал размеров частиц;  $\langle L \rangle$  — средний размер зерен;  $P$  — фазовый состав (доля атомов в фазах);  $x$  — концентрация немагнитных  $s$ - $p$ -элементов в образцах;  $\sigma_s$  — удельная намагниченность насыщения

Параметр	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4
Форма частиц	К	К	К+П	П
$d$ , $\mu\text{m}$	5–40	1–4	2–15	2–15
$\langle L \rangle$ , nm	11	< 3	–	–
$P_{\text{Fe}}$ , %	100	51	–	–
$P_{\text{Fe}_3\text{C}(\text{O})}$ , %	–	9	–	–
$P_{\text{AF}}$ , %	–	40	100	100
$x$ , at.%	0	~ 13	28.6	28.6
$\sigma_s$ , $\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$	210	165	137	130

таблице вместе с другими важными количественными характеристиками, полученными при аттестации образцов. Уменьшение  $\sigma_s$  в образце 2 по сравнению с образцом 1, очевидно, обусловлено наличием фаз  $\text{Fe}_3\text{C}(\text{O})$  и АФ с существенно меньшими собственными значениями  $\sigma_s \approx 130\text{--}150 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$  [17]; общее количество немагнитных элементов (С и О) в образце 2 может быть оценено приблизительно как 13 at.%. Еще большее снижение  $\sigma_s$  обнаружено в аморфных сплавах Fe–Si–C и Fe–Co–Si–C, в которых количество немагнитных элементов составляет 28.6 at.%.

На рис. 5 приведены частотные зависимости диэлектрической и магнитной проницаемости композитных материалов, содержащих 20 vol.% исследуемых порошков. Мнимая часть диэлектрической проницаемости таких композитов существенно зависит от состояния поверхности частиц порошка, от контактов между этими частицами и пр.; кроме того, эта величина характеризуется большой погрешностью измерения, поэтому данные о мнимой части диэлектрической проницаемости не будут использованы в дальнейшем рассмотрении. Действительная часть диэлектрической проницаемости не зависит

от частоты, а магнитная проницаемость имеет ярко выраженную частотную дисперсию в пределах исследованного частотного диапазона.

Частотная зависимость СВЧ магнитной проницаемости может определяться следующими физическими механизмами: резонанс доменных границ (РДГ), естественный ферромагнитный резонанс (ФМР) и скин-эффект на проводящих включениях. Соотношение между вкладом от этих механизмов зависит от формы, состава и концентрации включений, частоты и многих других факторов.

Влияние скин-эффекта на вид частотной зависимости магнитной проницаемости растет с увеличением размера и проводимости частиц включений и частоты и приводит к тому, что частотный пик магнитных потерь сильно размывается [18], так что мнимая часть магнитной проницаемости слабо зависит от частоты. Именно такой вид магнитной дисперсионной кривой наблюдается для образца 1. Действительно, из всех исследованных образцов образец 1 характеризуется самым большим размером частиц (а также самым широким распределением частиц по размеру, что может способствовать размыванию пика магнитных потерь) и самым низким содержанием немагнитных элементов, т. е. наибольшей проводимостью. Особенности частотной зависимости, связанные с ФМР и РДГ, неразличимы на фоне значительного скин-эффекта.

Для остальных образцов мнимая часть магнитной проницаемости монотонно растет с частотой в пределах исследованного частотного диапазона, что свидетельствует о слабом скин-эффекте. В этом случае частотная зависимость магнитной проницаемости часто описывается суммой двух лоренцевых кривых [19], более низкочастотная из которых отвечает за РДГ, а более высокочастотная — за ФМР. Соответствующие аппроксимации для образцов 2–4 показаны на рис. 5 сплошными линиями; видно, что аппроксимации хорошо совпадают с измеренными значениями. Для образца 2 РДГ отсутствует, что связано с тем, что размер частиц этого порошка близок к пределу однодоменности —  $1 \mu\text{m}$ . Параметры лоренцева пика, связанные с ФМР, близки для всех трех образцов, незначительно различаясь лишь по амплитуде. Частота, на которой расположен пик магнитных потерь, может быть оценена из аппроксимаций как 4 GHz.

Частоту ФМР можно также оценить на основе кривых намагничивания, приведенных на рис. 4. Известно [20], что распределение полей анизотропии  $p(H_a)$  в магнитном материале может быть найдено из кривой начального намагничивания  $\sigma(H)$  по формуле:

$$p(H_a) = -H \frac{d^2\sigma(H)}{dH^2}; \quad (1)$$

при этом выражение (1) описывает как кристаллическую анизотропию частиц, так и анизотропию, связанную с формой частиц. После этого, предполагая, что форма частиц близка к сферической, так что частота ФМР

равна  $f_r = \gamma H_a$  (где  $\gamma = 2.8 \text{ GHz/kOe}$ ), и пренебрегая собственной шириной линий ФМР, частотную зависимость мнимой части магнитной проницаемости, связанную с ферромагнитным резонансом, можно оценить как  $\mu''(f) \propto p(H_a/\gamma)$ . Коэффициент пропорциональности в этой формуле определяется условием согласия статического значения магнитной проницаемости с экспериментальными данными. Применение уравнения (1) к обеим кривым на рис. 4 приводит к близким результатам с максимумом распределения полей анизотропии вблизи 2.5 kOe, что соответствует пику зависимости  $\mu''(f)$  при 7.5 GHz. Частотная зависимость мнимой части магнитной проницаемости, полученная таким образом для образца 2, показана на рис. 5, *d* пунктиром.

Пунктирная кривая на рис. 5 значительно отклоняется от измеренных значений. Причинами этого могут быть пренебрежение собственной шириной пика, зависимость резонансной частоты от формы частицы для несферических частиц, а также скинирование. Из перечисленных причин только скин-эффектом можно объяснить различие приведенных выше оценок частоты, на которой расположен пик магнитных потерь. Таким образом, можно сделать заключение, что в образцах 2–4 ход частотной зависимости магнитной проницаемости в области частот выше 3 GHz определяется в основном скин-эффектом. То, что согласно аппроксимации максимум магнитных потерь в этих образцах расположен на близких частотах, можно объяснить тем, что наименьший размер частиц порошков, который и определяет величину скин-эффекта, близок по порядку величины: из рис. 1 видно, что во всех трех образцах он составляет приблизительно  $1 \mu\text{m}$ .

Дальнейшие выводы могут быть сделаны из сопоставления действительных частей диэлектрической и магнитной проницаемости. Известно, что проницаемость композита тем выше, чем больше доля частиц несферической формы. Из рассматриваемых материалов максимальное значение обеих проницаемостей имеет образец 4, в котором все частицы пластинчатые. Для образца 3 значения обеих проницаемостей ниже. При этом различие в диэлектрической проницаемости между образцами 3 и 4 значительно, в магнитной — меньше, что связано с высокой электрической поляризуемостью проводящих включений и конечностью их магнитной проницаемости. Проницаемость образца 2 выше, чем у образца 1, несмотря на то что форма частиц обоих порошков близка к сферической. Причиной этого может являться образование кластеров, имеющих несферическую форму, в композите с наполнением порошком 2 из-за магнитной агломерации однодоменных частиц.

## Заключение

Таким образом, основное различие СВЧ-свойств исследованных порошков в низкочастотном диапазоне (до 3 GHz) возникает прежде всего из-за различия формы

частиц, связанного с их различной ковкостью. На более высоких частотах магнитные свойства обусловлены в основном скин-эффектом и определяются размером частиц порошков. Различия в СВЧ-свойствах композитов, вызванные различающимися магнитными свойствами материала включений, не столь велики и маскируются рассмотренными выше эффектами.

С точки зрения практического применения порошки с частицами пластинчатой формы, имеющие высокие магнитные потери на СВЧ, могут быть эффективно применены для подавления высокочастотного магнитного поля, в том числе для создания поглотителей электромагнитных волн. Частицы малого размера, обладающие низкими потерями, могут быть полезны для концентрации поля в антеннах, резонаторах и т. д.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 06-08-00788).

## Список литературы

- [1] *Yoshida S., Sato M., Sugawara E., Shimada Y.* // J. Appl. Phys. 1999. Vol. 85. N 8. P. 4636–4638.
- [2] *Yoshida S., Ando S., Shimada Y. et al.* // J. Appl. Phys. 2003. Vol. 93. N 10. P. 6659–6661.
- [3] *Zhou P.H., Deng L.J., Xie J.L. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2005. Vol. 292. P. 325–331.
- [4] *Kim S.-S., Kim S.-T., Yoon Y.-C., Lee K.-S.* // J. Appl. Phys. 2005. Vol. 97. P. 10F905.
- [5] *Zhang B., Feng Y., Xiong J. et al.* // IEEE Trans. Magn. 2006. Vol. 42. N 7. P. 1778–1781.
- [6] *Елсуков Е.П., Розанов К.Н., Ломаева С.Ф. и др.* // ФММ. 2007. Т. 104. № 3. С. 261–269.
- [7] *Розанов К.Н., Старостенко С.Н.* // РЭ. 2003. Т. 48. № 6. С. 715–723.
- [8] *Ikonen P.M.T., Rozanov K.N., Osipov A.V. et al.* // IEEE Trans. Antennas Propagat. 2006. Vol. 54. N 11. Pt 2. P. 3391–3399.
- [9] *Ломаева С.Ф.* Механизмы формирования структуры, фазового состава и свойств наносистем на основе железа при механоактивации в органических средах. Дисс. док. физ.-мат. наук. Ижевск, 2007.
- [10] *Yelsukov E.P., Dorofeev G.A.* // J. Mater. Sci. 2004. Vol. 39. P. 5071.
- [11] *Yelsukov E.P., Maratkanova A.N., Lomayeva S.F. et al.* // J. Alloys and Compounds. 2006. Vol. 407. P. 98.
- [12] *Voronina E.V., Ershov N.V., Ageev A.L., Babanov Yu.A.* // Phys. Stat. Sol. (b). 1990. Vol. 160. P. 625.
- [13] *Розанов К.Н., Симонов Н.А., Осипов А.В.* // РЭ. 2002. Т. 47. № 2. С. 229–238.
- [14] *Елсуков Е.П., Дорофеев Г.А., Ульянов А.И. и др.* // ФММ. 2001. Т. 91. № 3. С. 46.
- [15] *Huffman G.P., Errington P.R., Fisher R.M.* // Phys. Stat. Sol. 1967. Vol. 22. P. 473.
- [16] *Ron M., Mathalone Z.* // Phys. Rev. B. 1971. Vol. 4. N 3. P. 774.
- [17] *Yelsukov E.P., Ulyanov A.L., Zagainov A.V., Arsenyeva N.B.* // J. Magn. Magn. Mater. 2003. Vol. 258–259. P. 513.
- [18] *Lagarkov A.N., Osipov A.V., Rozanov K.N., Starostenko S.N.* // Proc. of Symp. R: Electromagnetic Materials. 3<sup>rd</sup> Int. Conf. on Materials for Advanced Technologies (ICMAT 2005). Singapore, July 3–8. 2005. P. 74–77.
- [19] *Li Z.W., Wu Y.P., Lin G.Q.* // J. Appl. Phys. 2007. Vol. 102. P. 083 908.
- [20] *Bottoni G., Candolfo D., Cecchetti A.* // J. Appl. Phys. 1997. Vol. 81. N 8. P. 3794–3796.