

# 铁磁纳米晶复合材料的制备及其高频特性

## The Production and its High Frequency Properties for Ferromagnetic Nano-crystalline Complax Materials

文隽亿 编译 姜劲 校

**摘要：**文章从电子设备的高频化、小型轻量化要求出发，论述了具有优良高频特性的一些纳米晶软磁材料的制备及其高频特性。

**关键词：**铁磁材料；纳米晶合金；复合材料；高频特性。

中图分类号：TM27

文献标识码：A

文章编号：1606-7517 (2007) 02-06-00

### 1引言

在过去的十多年中，随着无线通讯、便携式电脑和其它微小型化电子设备的发展，广大科技工作者在提高电子产品工作频率以及研发小型化、轻量化元器件及其所需的材料方面做了大量工作，也取得了巨大成就。

减小元器件尺寸，在微型和便携式设备与系统中显得尤其重要，例如移动通讯系统。相对而言，民用工业设备对元器件的小型化与轻量化要求就小得多，但其功率转换器（Power Converter）的驱协力问题则稍微复杂。因此在这类设备的研发与应用过程中，价格则是主要因素和重要特性。以全球用量达数十亿的插入式AC/DC变换器（Plugin AC/DC Converter）为例，这一类变换器的功率大约在10~50W，重量在200~400g、体积在100~200cm<sup>3</sup>。其一般的工作过程是用一个50或60Hz的变压器将网络上的电压降至10V左右，然后对其进行整流。考虑到半导体基元件（Semiconductor-based Unit）的价格低廉，磁性材料则价格稳定，故目前采用的比较有效的方式是直接整流网络上的电压，经高频限幅后再进行变换。用这种方法可以将一个12W的电源适配器（adapter）做到如普遍电源插头那样的尺寸。

高频条件下使用的变换器一般都采用铁氧体材料做磁心。铁氧体材料除了价格低廉以外，还具有高电阻率

可降低损耗，同时还可以方便地制造成多种形状的磁心等优点。但是，铁氧体材料电阻率是负温度系数，居里温度也较低。但其中具有高磁导率的MnZn铁氧体则有高的相对介电常数，高达10<sup>5</sup>，因而介质中的波速低，当磁心的尺寸规格在几毫米范围内时，大约在1MHz的频率处可以观察到其尺寸共振的现象（dimensional resonance phenomenon）。由于MnZn铁氧体材料的磁晶各向异性（magneto-crystalline anisotropy）程度较低，故其仅限制在铁磁共振（ferromagnetic-resonance-FMR）即所谓的Snoek频率范围内使用。

在高频范围内大电感级别的磁心常常采用绝缘金属粉末如坡莫合金（Permalloy）、羰基铁（Carbonyl iron）Fe(Co)<sub>5</sub>等粉末材料制造。这些粉末材料的绝缘氧化层引起的粉料间的间隙将产生局部的漏磁场（Stray field）而使其磁导率降低。例如，用10 μm粒度的铁硅铝合金（Sendust）的金属颗粒（成份——重量百分比——接近于Fe<sub>84</sub>Si<sub>10</sub>Al<sub>6</sub>wt%）制成的带有18nm厚的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>绝缘层的Nanocon材料，在频率高达10MHz的情况下，其相对磁导率可以大到168，填充因子（filling factor）能达到99%。

日本日立公司（Hitachi）金属材料试验室的科技人员于1998年发明了世界上首个纳米晶磁性材料，使磁性材料的研究迈出了新的一步。虽然这种Finemet材料的磁导率会随频率的增高而逐渐降低（见图1所示）。在高频范围

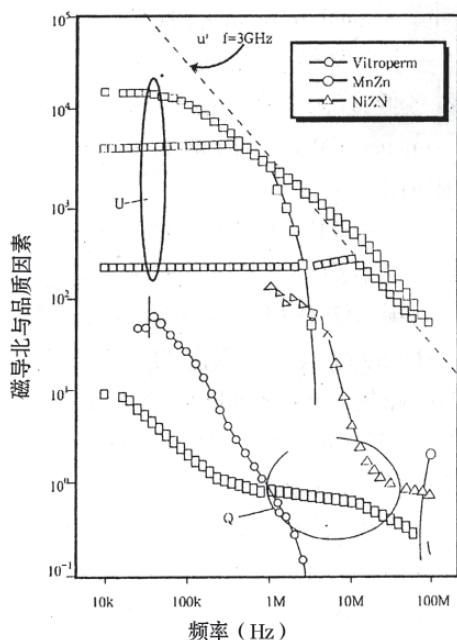


图1 铁基纳米晶和铁氧体材料的磁导率和品质因素随频率的变化情况

内，Finemet材料与MnZn铁氧体、NiZn铁氧体的性能是重叠的，由图1可见，在高频范围内Finement的品质因数比铁氧体材料更差。所以，在实际应用中，这些材料仅在声频范围(0~100kHz)内最为有效。另一方面，由于这些材料都是金属，导电性能好，介电常数又较低，所以在高频范围内绝对观察不到尺寸共振的现象。

现在，在使用单层非晶或纳米晶薄带(或薄膜)生产微型磁性元件方面，已经研究出许多有效方法。但这些微型磁性元件大多在1W以下的功率使用。近几年来，已经使用纳米晶合金来替代经典的磁性材料——坡莫合金。在使用在MHz级频率范围的磁性材料中，除了纳米晶合金薄膜之外，还开发出了多种金属氧化物薄膜，例如Fe-(Co)-M-O(M=Hf、Zr、Ti、V、Nb、Y、Cr、W、B、Al、Ce、Nd、Dy等)。它们的制造方法是在氧化物的基体中掺入纳米级尺寸的铁磁颗粒。这种材料在100MHz频率范围的品质因子可高达15。

本文的目的是推介和评论用于高频电源系统的并能够改变其容量/功率比(Volume/Power efficiency)的多种软磁材料。也介绍了几种由多磁畴纳米晶粉末(颗粒的尺寸在20~100μm之间)和单磁畴纳米晶粉末制备的并适用于射频范围的粉末磁心。

## 2 纳米晶合金基(nanocrystalline alloy-based)薄带和粉末磁心的制备

大多数的纳米晶合金材料都是通过原始的非晶材料的局部渐晶(Partial devitrification)作用而制备的。材料的标称成分为： $Fe_{73.5}Si_{X.}B_{22.5-X}Nb_3Cu_1$ (通常情况下 $X=13.5$ 或16.5at%)并称其为Finemet材料，这是一种平均直径为10~14nm的体心立方(BCC)的Fe-Si晶体镶嵌在残余非晶基体上的结构。合金纳米化的过程是以成核元素(尤其是Cu元素)和抑制晶粒长大的元素(如Nb，它比铁原子的直径大)交叠作用为基础进行的。应该注意到，科技工作者虽然已经测试了许多具有不同浓度的成核元素和抑制元素(如在日立公司的专利技术中介绍了150多种不同的合金)，但迄今为止，就其磁导率、铁损和热稳定性而言，发现的最佳添加元素是Cu和Nb。

纳米晶合金材料除了以Fe-Si-B为基体的Finemet这一系列外，还有第二大系列即以Fe-ETM-B为基体的材料，被称之为Nanoperm牌号(其中，ETM=5~7at%的Zr、Hf、Nb以及2~6at%的B)。在这一系列材料中，要得到细小而均匀的颗粒结构，则并不一定要添加Cu元素。但如果添加1%的Cu元素的话，则该合金的性能会得到改善。这一系列的材料中，标称成分为 $Fe_{84}Nb_{3.5}Zr_{3.5}B_8Cu_1$ 的合金具有最优良的软磁特性。

用涡流的状态可以很充分地描述纳米晶合金材料的复合磁导率(Complex Permeability)和频率之间的关系：磁导率越高，趋肤效应的深度就越小。对于高磁导率的纳米晶合金材料而言，在300~500kHz频率范围可以采用，因为其磁导率在10~100kHz范围是衰减的。在许多通讯设备中应用的磁性材料，要求它们在很宽的频率范围内具有恒定的磁导率，而电源电子学中则要求其电感值与电流和频率成线性函数关系。因此，必须在不损失低矫顽力带来的好处的前提下最大限度地减小纳米晶合金材料磁导率的衰减。实验证明，这可以通过在薄带中的横向感生各向异性和在粉末纳米晶合金中使用退磁效应来实现。

### 2.1 用应力退火的Finemet材料绕制的磁心性能

横向磁场只能感应产生若干个 $10J/m^3$ ，而以应力退火则可感生100多个 $10J/m^3$ 。研究表明，由于材料中非晶相的存在而产生交互张应力，其蠕变诱发的各向异性(Creep-induced anisotropy)虽然很大，但仅以磁性—弹性能量的形

成局限在晶粒的内部。这就如有科学家指出的那样，磁导率减小了3个数量级，而矫顽力只减小1个数量级。一般情况下，目前只能在几个10cm长的薄带上进行应力退火。这就阻碍着它们达到推广应用的程度。后来，工程师们发明了一种方法，能把在退火炉中连续应力退火的薄带就地直接绕制成磁心。其主要原理是用缠绕马达的速度来控制退火时间，而应力由薄带边缘的制动器力矩控制，退火温度则略高于常规退火温度。这样所得到的磁心的磁性能与传统的应力退火方法获得的磁心性能基本吻合。

需要注意的是，Nanoperm型Fe84Zr7B6Cu1合金在应力退火中会导致纵向的各向异性，它由Z型环（Z-type loop）表示。这种现象目前尚无解释理论，但有一种可能性：这种应力诱发的纵向各向异性与纳米晶中的原子对的有序化排列有关，因为晶相是由纯铁决定的。

## 2.2 纳米晶粉末磁心

由于Finemet纳米晶合金是脆性的，故可以比较容易地通过研磨而制成20  $\mu$  m以下颗粒度的粉末。同时因为非晶相在纳米晶化的过程中被强烈地赋予了稳定性，所以纳米晶结构不会产生明显的改变。鳞片状颗粒是在树脂或焊接用的玻璃器具中压制成功的，其压力方向与“鳞片”的取向一致。磁心的磁性能与气隙的分布状态有关，也受鳞片状颗粒尺寸及磁心成型的压力大小制约（成型应有良好的重复性）。含有5%的焊接玻璃剂的大尺寸（1mm）鳞片状颗粒经热压后可以获得最大磁导率（6000）但是这又会导致其截止频率（10kHz）降低。相反，含有50%树脂的20  $\mu$  m的鳞片状颗粒经冷压后的磁导率最小（约为7~10），但其截止频率（100kHz）最高。因为Nanoperm材料与Finemet材料比较，其电阻率低，抗研磨的稳定性也较低，所以就纳米晶粉末磁心所使用的场合而言，Finemet材料可能是更理想的合金。另外，另一种Hitperm(FeCo)<sub>38</sub>Zr-B<sub>4</sub>Cu<sub>1</sub>合金适合用于存在高温的场合。

对于一些存在脆性的，处于亚稳定状态的金属化合物的制备，可以用平面流铸造（Planar Flow Casting）方法，然后再将薄带制作转化成粉末颗粒状材料，这样可以同样得到与急冷快淬技术所获得的同样的纳米晶结构。例如，富硅的合金薄带可以破碎成具有纳米结构的微细颗粒。在此，特别可指出的是Fe<sub>2</sub>Si合金，由于它是高度无序的B<sub>2</sub>亚稳态纳米结构（其晶粒尺寸约为50nm）、电阻率高达

220  $\mu$  cm，磁性极化强度则相对较低，为0.6T，但这已足够高频范围的应用。到目前为止的实验结果看，铸造型薄带的性能是令人满意的。但是，为了确定退火研磨等对合金材料的组织结构、磁性能和输送特性的影响，则还有很多工作要探讨。

## 3 纳米粒子基复合材料（Nanoparticle-based composite）磁心的制备

本文没有对那些生产超顺磁性胶状粒子（dispersed Particles）（用化学方法）或薄膜（用溅射法）的技术展开讨论，仅对金属纳米颗粒的生产技术进行评述。

### 3.1 惰性气体凝聚法（inert-gas condensation）

惰性气体凝聚法是制备纳米颗粒最常使用的方法之一，其基本过程是，材料在低压的惰性气体（如纯氦）中被蒸发，其蒸气在一个用液氮冷却的旋转圆柱的表面上凝结成纳米级尺寸的颗粒。当惰性气体产生的密度较小且金属的熔点较高时，形成的颗粒尺寸就较小。将这些在圆柱体表面形成的近似于球形的颗粒“刮削”下来，收集到一个压缩模具里。以上过程都是在同一个真空设施里进行的。磁心的压制通常分两步：在颗粒料收集到模具里后，第二步是加压大约1Gpa。制成品的典型形状是最大直径为15mm、厚度1mm的盘片。制成品的最终相对密度取决于合金材料的延展性，大致范围在70%~97%之间；而颗粒的大小范围在2到100nm之间。由于使用惰性气体凝聚法这项技术无污染，非常适合于有关物理特性的基础研究。

根据随机各向异性模型（RAM），如果晶粒的尺寸小于各向异性交换长度（anisotropy exchange lenght），则有效的各向异性就减小（A/K<sub>1</sub>）<sup>1/2</sup>，其中K<sub>1</sub>为各向异性常数，A为交换常数。有科学家指出，K的衰减并由此引起的矫顽磁场的衰减只在颗粒尺寸小于17nm的情况下存在，而不是理论上的30nm。小尺寸颗粒的矫顽磁场的最小值仍然要比理论上预期的矫顽磁场高出2个数量级。随机各向异性模型（RAM）在此状态下失效，表明还需要考虑表面各向异性因为残留多孔性和磁——弹性效应所导致的退磁作用。

惰性气体凝聚法技术经改进完善将可应用于大生产中。

### 3.2 高能研磨技术（high-energy milling）

很多纳米晶结构的亚稳态合金，可以用机械合金化（Mechanical Alloying）技术制备，其制成的粉末颗粒尺

寸在微米级。而磁铁矿或赤铁矿等氧化物经球研磨 (Ball Milling) , 可以得到纳米级尺寸的颗粒。纯铁若要得到纳米颗粒可以通过对这些材料进行氢还原来制造。

### 3.3 低温熔融技术( Cryogenic Melting)

当金属接触到低温液体时, 会在其表面形成一个气体层——所谓的“发热层”( Calefaction Layer ), 在这个发热层中, 金属蒸气将凝结成超细颗粒, 其尺寸大小基本上取决于蒸气的压力。从氩氮等低温液体产生的气体将颗粒传送到帆布滤网。

为了获得足够大的蒸气压力, 必须将金属加热到高于其溶点的温度几百度以上(如对Fe、Ni、Co等金属, 要加热至2000以上)。为此, 铁磁金属的低温冶炼不能在陶瓷坩埚里进行, 因为在这种温度状况下的坩埚要产生反应。工程师们使用了无坩埚悬浮熔融法 ( Levitation Melting Method ) , 即使用射频 ( RF ) 电抗器在金属中感应产生涡流, 既保证了金属悬浮又使其被加热。使用时, 金属棒向下置于反应器内, 熔融金属在边缘形成滴液落入电抗器, 滴液悬浮在电抗器中并在该位置完成向纳米颗粒的转变。生产以150g/h的速率连续进行, 所获得的铁纳米粉末为球状, 平均直径为32nm ( 78%的颗粒小于20nm ) 。

在钝化的氧化物层的厚度达到大约1nm时, 颗粒不再会“自燃”( Pyrophoric ), 所以可在空气中处理加工。30nm的纯铁颗粒样品所测得的磁化强度为177Am<sup>2</sup>/kg, 约比块状材料的磁化强度减少了20%, 这与用穆斯堡尔谱估测的氧化物占14%的比例相吻合, 其磁矩与大块材料的相同。在含有35%的FeCo纳米颗粒的材料中也观察到了类似的结果, 其磁化强度减小5%。

## 4 纳米复合材料(Nanocomposites)的高频磁性能

### 4.1 晶体材料的理论频率

计算一个内含非磁晶界颗粒集合体系灵敏度 ( Susceptibility ) , 通常都要假设一个三维框架, 并把非晶界颗粒视作立方体, 其本征灵敏度为 $X_i$ , 有规则的区间 ( Regular gap ) 则为 $g$ , 计算式应为 :

$$x = \frac{x_i d}{d + x_i g} = \frac{x_i}{1 + x_i (P^{-1/3} - 1)}$$

这个简化式称为非磁晶界模型 ( non-magnetic grain boundary model-NMGB ) , 它适用于直径为 $d$ 、填充率

( Packing fraction )  $P$ 在30~60%之间的球状颗粒。如果颗粒尺寸比交换长度小, 并且是耦合交换, 根据随机各向异性模型, 则其有效各向异性系数  $|K|$  就减小, 其灵敏度变成 :

$$x = \frac{J_s^2}{3\mu_0|K|}$$

式中  $|K| = P^2 \frac{K^4 d^6}{A^3}$  ,  $J_s$  和  $A$  分别为饱和极化强度和

交换常数。

在以铁磁导电颗粒为基材的复合材料中, 颗粒与颗粒之间必须彼此绝缘, 在工作频率状况时, 颗粒尺寸应小于趋肤深度。但是, 铁磁材料的工作频率极限不仅受涡流的影响, 同时也受小颗粒集合体系中可能出现的各种状态的影响。现在我们来阐述铁磁复合材料中限制其工作频率的相关因素。

由于涡流的影响因素, 致使工作频率极限与趋肤深度相关 :

$$f_{EC} = \frac{4\rho}{\pi\mu_0(X+1)d^2}$$

式中,  $\rho$  为电阻率。

对电阻率大的材料或对颗粒尺寸小的材料, 还有一个影响因素是畴壁共振 :

$$f_w = \sqrt{\frac{2sd_1}{3\pi(1+x)}} \cdot \frac{\nu J_s}{2\pi\mu_0}$$

其中  $d_1$  为畴壁厚度  $[4(A/K)^{1/2}]$  ,  $J_s$  为饱和极化强度; 畴壁体的积分数由式  $Sd_1 = d_1(n+1)/d$  给出, 其中  $n$  是直径为  $d$  的颗粒中的畴壁数目。

如果材料在低磁场中被磁化, 则铁磁共振发生时的旋磁比为  $=3.517 \times 10^4 \text{ Hz m/A}$  。铁磁共振频率取决于各向异性常数。最后, 还要考虑形状和表面各向异性系数, 后者可能与纳米颗粒尺寸有关, 但目前还难以做出解释。

最后要讨论的是尺寸共振问题。对于金属来说, 这个问题并不重要, 但是对于有大介电常数的材料如铁氧体而言就要另当别论了: 当样品的一个维度的尺寸仅为特征波长的一半时, 则将出现电磁波的全反射。

图2比较了同一种复合材料的各种不同类型的工作频率极限。这种复合材料的基体被假设成是非磁绝缘的, 其中的80%为Fe颗粒。当  $d$  小于  $3 \mu \text{m}$  时, 第一位的频率限制

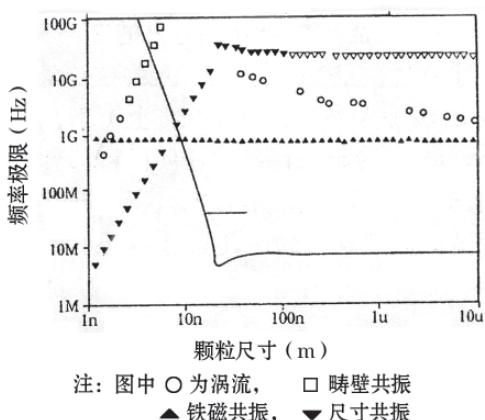


图2估算的铁基颗粒粉末磁心的工作频率极限。其中绝缘良好的颗粒占80%

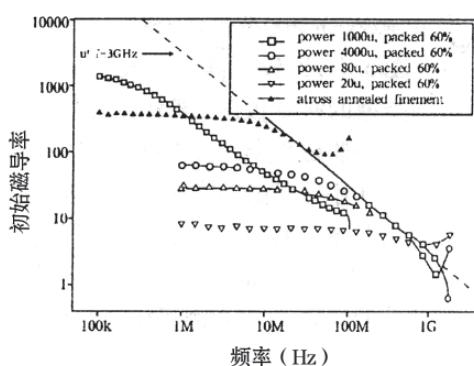


图3 填充率为50%~60%（见图右上角例）的Finemet粉末磁心和在100Mpa状况中连续退火的薄带磁心的频率特性比较。

因素不再是涡流，而是铁磁共振。当仅考虑磁导率时，用10nm的耦合交换单畴颗粒可以获得最高的工作频率。在此例子中，估算尺寸共振时，是假定了一个1mm厚度的压缩样品。这项计算揭示，对于颗粒尺寸小于3nm的材料，出现尺寸共振的频率比铁磁共振的要低。这里由于按照随机各向异性模型预测的灵敏度估算值达到了一个不切实际高数值。据推测，在纳米颗粒状态下，铁磁共振是临界极限。对MnZn铁氧体进行类似的计算后表明，当颗粒尺寸小于或大于10  $\mu$  m时，频率极限分别由铁磁共振与畴壁共振引起。

#### 4.2 纳米晶合金基薄带和粉末磁心的实验

实验中，我们使用工作频率低于10kHz的美国ORTEC公司的EG&G5210同步放大器（lock-in amplifiers）10kHz到500MHz的HP4394A阻抗分析仪以及500MHz以上的HP4291B材料特性分析仪测量了纳米晶合金基带和粉末磁心的复合

磁导率频谱。

Finemet粉末磁心和在100Mpa状况下连续应力退火复合材料的磁导率在图3中描绘。图中可见，该材料的带通性能与静态初始磁导率有关。这个结果与相同磁导率的羰基Fe(Co)<sub>5</sub>、坡莫合金粉末磁心以及NiZn铁氧体材料的相似。从这个低场强性能的情况看，经应力退火的Finemet复合材料并不存在相关的优点。相反，在较高的磁感应强度（应大于100mT以上）时，因为Finemet复合材料比其它任何材料都具有较高的电阻率和较低的矫顽力，所以其铁损在很宽的频率范围都要比其它材料低至一个数量级。非常突出的是，应力退火的材料和粉末的Finemet复合材料在  $\mu f$  乘积这一项上都有最高值为3.3GHz。

用快速急冷淬火技术（melt-Spun）制备的纳米晶Fe<sub>2</sub>Si薄带具有很高的电阻率，故它们具有优良的高频特性。在高达10MHz频率时仍保持着相当大的且是恒定的约250的磁导率（见图4）。此外，用退火的方法消除这些材料的内应力时，并不会将其亚稳态结构分解成为稳定状态的Fe<sub>3</sub>Si+Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>结构。

目前，已经通过对溅射的玻璃态Fe-M-O的局部渐晶作用，制备成功了绝缘Fe的纳米颗粒。纳米晶Fe<sub>61</sub>Hf<sub>13</sub>O<sub>26</sub>合金是一种由嵌在富Hf和O的非晶基体中的10nm的Fe基颗粒状组织结构。值得注意的是，高的磁导率表明交换输送（exchange transmission）可以通过非晶态氧化物的间隙隔基进行（见图4）。对材料的磁导率和频率极限的实验结果与理论分析是完全一致的。

以纳米粉末制备复合材料的研究尚处于初始阶段。用干式压制（dry compaction）和烧结成型技术制备纯铁化纳

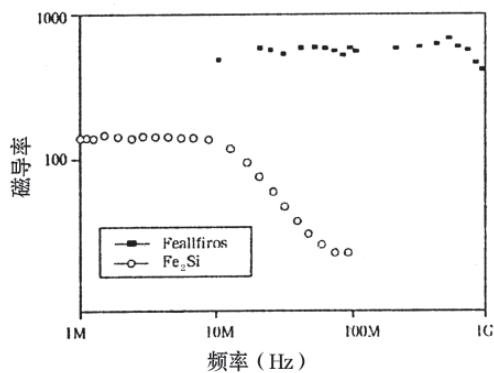


图4 用快速急冷淬火技术制备的纳米Fe<sub>2</sub>Si薄带和纳米Fe-Hf-O薄带的磁导率

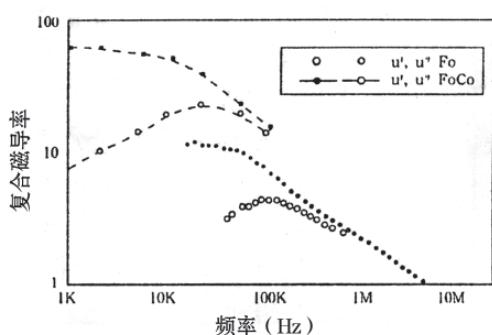


图5 用氧化纳米颗粒以干压法制备的样品的复合磁导率（实例值和理论值）

米颗粒，再用这种纳米颗粒制备出的纳米复合材料，还不能获得上述那种材料所具有的良好高频性能。它们的截止频率较低，可能与颗粒间绝缘程度不够良好而导致涡流损耗有关（见图5）。还有一种解释是可以与它们在制备过程中氧化铁的偏析并引起电流渗透有关。在存在氧化物层的FeCo颗粒中也观察到了类似的情况，其电阻率仅仅增加了一个数量级。上述的纯铁化纳米颗粒用低温熔融技术制备，Fe-Co纳米颗粒用等离子吹管合成技术（Plasma torch synthesis）制备。

## 5 结论

由于用应力退火的Finemet材料具有横向各向异性特性，

可以贮存能量，故是很有使用价值的材料，其缺点是磁导率小，生产工艺复杂。Finemet粉末磁心具有与NiZn铁氧体材料可比拟的软磁特性，适合于高频范围内应用。在高磁感应强度或高极化条件下，它们可以与MnZn铁氧体开气隙磁心（ferrite-gepped cores）的性能相抗衡，而且铁损更低。它们的频率特性与坡莫合金或羰基铁 $Fe(Co)_5$ 粉末磁心的频率特性不相上下，且铁损还要小得多。

由于纳米粉末制备的纳米复合材料的交换软化（exchange softening）技术所必需的条件还有一些问题没有解决，故其矫顽力还很高。必须说明的是，铁磁纳米颗粒的研究主要集中在超顺磁状态开展的，而不是高密度的颗粒，也没有考虑粒子的交互作用，故颗粒之晶界结构作用尚不清楚。另外，纳米颗粒之间的绝缘问题也还是难题。由于只有经过烧结才能获得高密度比的材料，而烧结又将导致晶粒的长大以及氧化物团的生成。再则，为了制备在高频条件下具有较佳软磁特性的高密度纳米晶复合材料，在压制技术方面还有一些技术问题需要研究，对于含有Co、Ni、Al、Mo、Si等微量元素的铁合金的低各向异性的纳米颗粒尚待研究开发。

参考文献（略）