ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2020, том 121, № 3, с. 251–256

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.874.7

ПОВЫШЕННАЯ СПОСОБНОСТЬ Ho–Ce–Co-СПЛАВА К ПОГЛОЩЕНИЮ ИЗЛУЧЕНИЯ В СВЧ-ДИАПАЗОНЕ

© 2020 г. И. Хэ[a], *, С. К. Пань[a], Л. Ч. Чен[b], Цз. Л. Луо[a], И. Ц. Сю[a], Цз. Цз. Ю[a], К. Т. Хуан[a]

[a]*Факультет материаловедения и технологии материалов, Гуйлиньский университет электронной технологии, Гуйлинь, 541004 Китай*

[b]*Факультет материаловедения и технологии материалов, Центральный Южный университет, Чанша, 410083 Китай*

**e-mail: skpan888@163.com*

Поступила в редакцию 28.04.2018 г.
После доработки 18.09.2018 г.
Принята к публикации 04.10.2018 г.

В данном исследовании порошки сплава $Ho_xCe_{2-x}Co_{17}$ ($x = 0, 0.2, 0.6, 1.0$) были приготовлены методом механического легирования в шаровой мельнице. Влияние содержания гольмия (Ho) на фазовый состав, морфологию, электромагнитные параметры и способность к поглощению сверхвысокочастотного (СВЧ) излучения, было изучено на соответствующем специальном оборудовании. Исследование показало, что рост содержания Ho не сказывается на наличии в материале дисперсных частиц (основной) фазы Ce_2Co_{17}, имеет место уменьшение их размера. В целом, с ростом содержания Ho минимальная частота пика поглощения смещается в сторону ее меньших значений. Минимальное значение потери отражения (RL) образца $Ho_{0.6}Ce_{1.4}Co_{17}$ могла достигать –42.99 дБ при 6.48 ГГц при его толщине в 2.0 мм, а ширина частотного диапазона *RL* при значениях $RL < -10$ дБ – значения 1.6 ГГц. При изменении толщины порошкового образца сплава $Ho_{0.6}Ce_{1.4}Co_{17}$ от 1.5 мм до 3.5 мм, минимальное значение *RL* не превышало –15 дБ во всей *C*-зоне (4–8 ГГц), а порошок $Ho_{0.6}Ce_{1.4}Co_{17}$ может достичь минимального значения *RL* –12.74 дБ на частоте 3.6 ГГц при толщине 3.5 мм в *S*-зоне (2–4 ГГц). Эти результаты говорят о том, что Ho–Ce–Co-сплав обладает бóльшим потенциалом в плане его использования в широкополосном и низкочастотном диапазонах радиоволн с лучшими поглощающими свойствами.

Ключевые слова: сплав $Ho_xCe_{2-x}Co_{17}$, электромагнитный параметр, способность к поглощению микроволнового излучения

DOI: 10.31857/S0015323020020084

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время высокий уровень электромагнитных помех (ЭМП), которые классифицированы как четвертое по величине загрязнение в мире, становится все более и более угрожающим вследствие широкого применения во всех сферах человеческого существования электронных приборов бытового назначения [1, 2]. Загрязнение ЭМП не только мешает работе оборудования, но и угрожает здоровью людей [3–5]. Поэтому материалы, способные поглощать микроволновое излучение, привлекают большое внимание для предотвращения электромагнитного излучения и помех.

В настоящее время магнитомягкие материалы на основе кобальта привлекли к себе большое внимание из-за рекордных значений температуры Кюри, хорошей температурной стабильности, отличной намагниченности насыщения и высокой магнитной проницаемости в ГГц диапазоне частот [6, 7]. Редкоземельные (РЗ) ионы обладают незаполненными 4*f*-электронами и сильной спин-орбитальной связью углового момента, что в целом улучшает электрические и магнитные свойства магнито-мягких материалов на основе Co [2, 8]. Более того, магнитные свойства переходных элементов подвержены воздействию окружающей среды, происходящему от внешних электронов [9, 10]. Так, к примеру, магнитные свойстве РЗ-ионов имеют парамагнитную восприимчивость, намагниченность насыщения, магнитокристаллическую анизотропию и магнитострикцию, которые отличаются от переходных элементов Fe, Co и Ni, что способствует формированию материалов с превосходной способностью к поглощению СВЧ-излучения с широким диапазоном частот, малым удельным весом и толщиной [11, 12].

Далее в статье описываются детали получения, морфология и электромагнитные свойства порошков с хлопьевидными частицами Ho–Ce–Co-сплава. Основная цель статьи состоит в изуче-

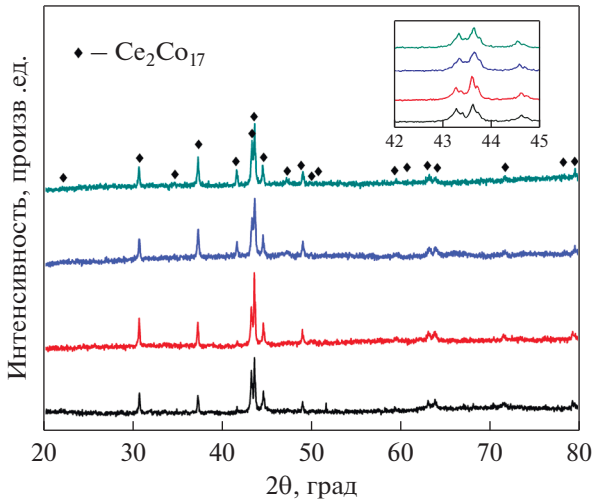

Рис. 1. Дифрактограммы с порошковых образцов $Ho_xCe_{2-x}Co_{17}$ ($x = 0$, 0.2, 0.6, 1.0).

нии влияния добавок тяжелого РЗ-элемента Ho на структуру, морфологию, электромагнитные параметры и абсорбционные свойства сплава Ce_2Co_{17} в микроволновом диапазоне частот поглощения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для изготовления сплавов $Ho_xCe_{2-x}Co_{17}$ ($x = 0$, 0.2, 0.6, 1.0) в качестве их компонентов были выбраны Ho (>99.99% чистоты), Ce (>99.99%) и Co (>99.999%). Слитки сплавов были выплавлены в защитной атмосфере аргона высокой чистоты, в электродуговой вакуумной плавильной печи модели WK-II. Надо отметить, было добавлено еще 5% Ce и 3% Ho, чтобы компенсировать возможные потери на испарение при выплавке. Слитки были запаяны в кварцевые трубки и отожжены при температуре 800°C в течение 20 дней для обеспечения гомогенизации, затем закалены в смесь воды со льдом. Закаленные образцы были раздроблены в порошки и контроль их дисперсности показал, что размер частиц менее 0.15 мм. Механический помол производили в планетарной шаровой мельнице марки QM-lSP в течение 20 ч на скорости вращения 300 об./мин, с отношением веса шаров из ZrO_2 к весу порошка 20 : 1, в защитной среде этилового спирта с целью получения порошков с частицами хлопьевидной морфологии.

Рентгеноструктурный (РСА) анализ проводили на дифрактометре Empyrean PIXcel 3D, в Cu-$K\alpha$-излучении, в области углов 2θ от 20° до 80°, при 45 кВ и 40 мА. Морфология частиц порошка изучена с помощью растрового электронного (РЭМ) микроскопа модели JSM-5610-LV. Смесь порошков компонентов в среде керосина с соотношением масс 1 : 4 прошла формование в образец тороидальной формы с внутренним диаметром 3.0 мм и внешним диаметром 7.0 мм. Комплексная магнитная проницаемость и комплексная диэлектрическая проницаемость тороидальных образцов были измерены на векторном анализаторе цепей (ВАЦ) модели Agilent 8722ES, в частотном диапазоне 2–12 ГГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ порошков по составу и морфологии. Дифрактограммы порошков $Ho_xCe_{2-x}Co_{17}$ ($x = 0$, 0.2, 0.6, 1.0), представленные на рис. 1, свидетельствуют о том, что образцы в основном состояли из Ce_2Co_{17}-фазы. Это говорит о том, что добавка гольмия (Ho) не влияет на фазовый состав образцов.

На рис. 2 представлены РЭМ-изображения порошков сплавов $Ho_xCe_{2-x}Co_{17}$. По мере увеличения содержания Ho, средний размер частиц порошка, проверенный на измерительном приборе Nano Measurer 1.2, снизился со значениями 5.55, 4.85, 4.45 и 4.35 мкм соответственно. При этом все образцы имеют хлопьевидную форму после продолжительного размола порошков. Такая структура приоритетна для улучшения поглощающих свойств адсорбционных материалов благодаря сильной структурной анизотропии, обусловленной хлопьевидной формой частиц порошка, согласно исследованиям Янагимото [13, 14].

Анализ электромагнитных параметров. На рис. 3 представлены графики зависимости электромагнитных параметров образцов в диапазоне частот 2–12 ГГц. Как видно из рис. 3а, 3б, значения как ε', так и ε'' увеличиваются с ростом содержания Ho, что обусловлено снижением энергии активации диффузии, вызванной радиоэлектронной релаксационной поляризацией системы. Согласно уравнениям (1)–(4) [15], величины ε' и ε'', обратно пропорциональные энергии активации диффузии, возрастают с увеличением содержания Ho. Кроме того, резонансная частота для ε'' смещается в сторону низких значений вследствие уменьшения электропроводности, обусловленного увеличением количества дефектов кристаллического строения, из-за уменьшения размера частиц [15].

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\frac{1}{1+(\omega\tau)^2}, \quad (1)$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\frac{\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2}, \quad (2)$$

$$\tau = \frac{\varepsilon_S + 2}{\varepsilon_\infty + 2}\tau_D, \quad (3)$$

$$\tau_D = \frac{\pi}{\omega_0}e^{\Delta E/(kT)}. \quad (4)$$

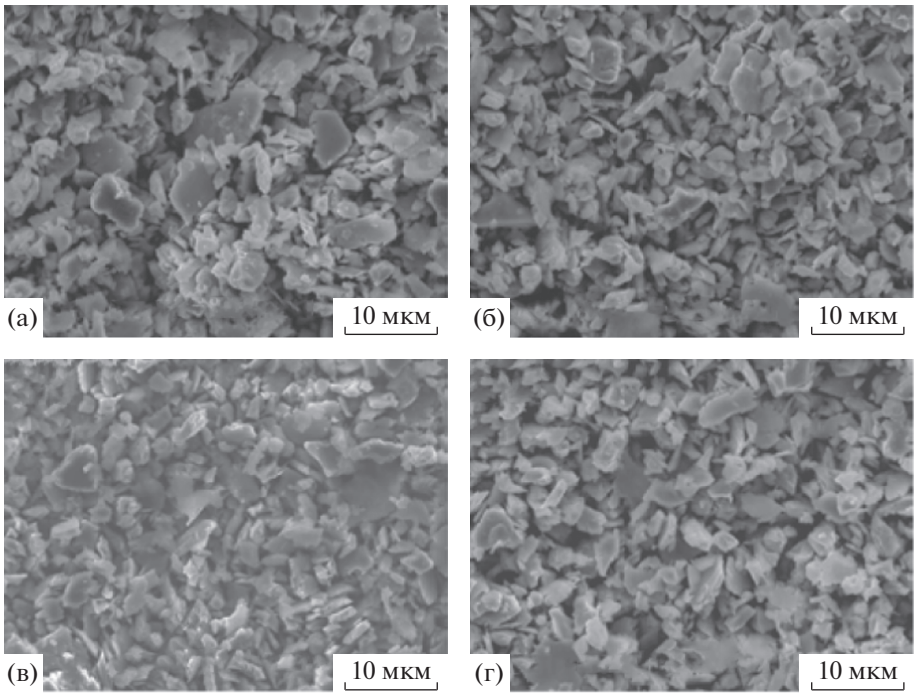

Рис. 2. РЭМ-изображения с образцов порошков сплавов $Ho_xCe_{2-x}Co_{17}$ ($x = 0$, 0.2, 0.6, 1.0): (а) $x = 0$; (б) $x = 0.2$; (в) $x = 0.6$; (г) $x = 1.0$.

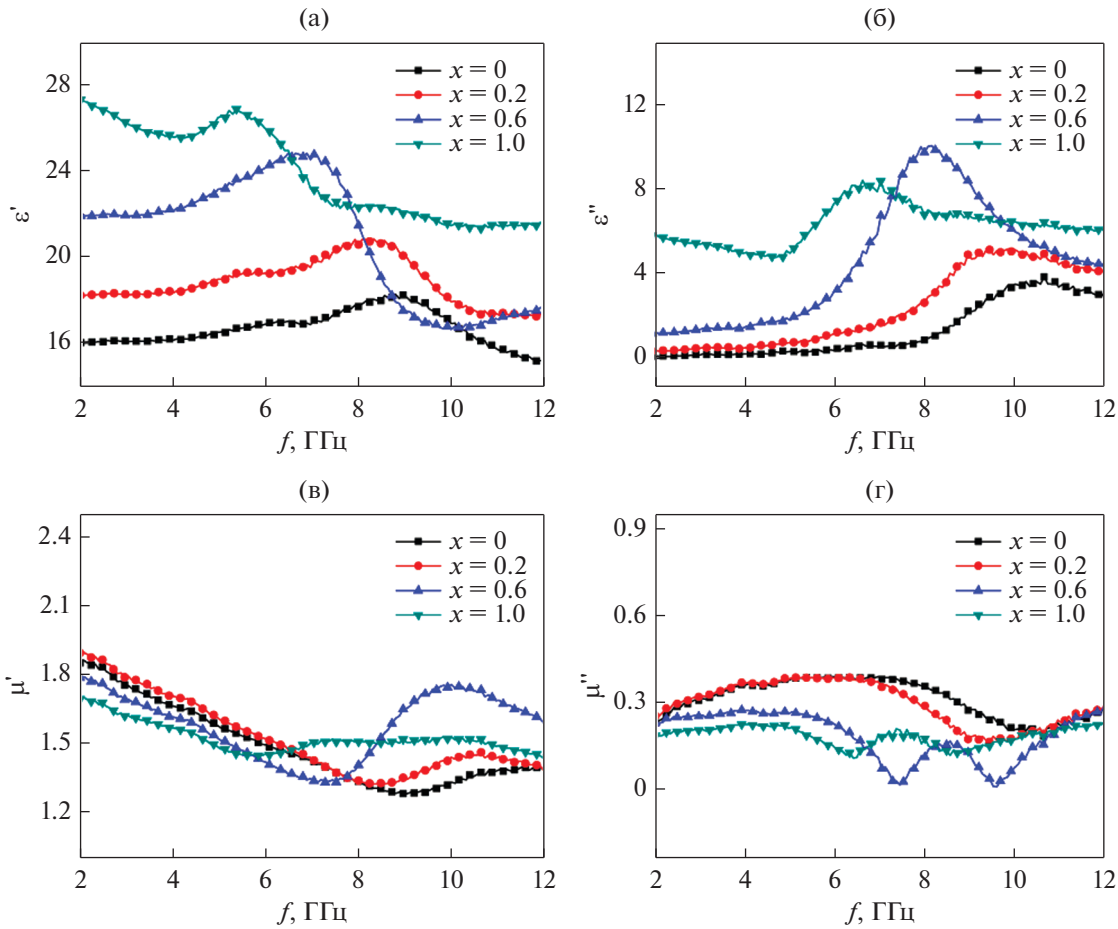

Рис. 3. Электромагнитные параметры образцов: (а) ε'; (б) ε''; (в) μ'; (г) μ''.

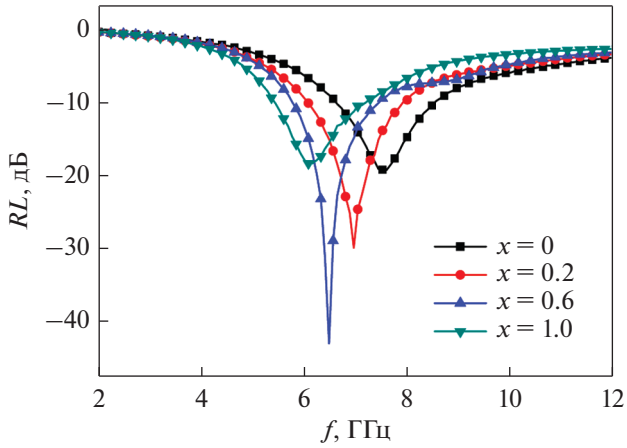

Рис. 4. Потери на отражение для порошков ($d = 2.0$ мм) сплавов $Ho_xCe_{2-x}Co_{17}$ ($x = 0, 0.2, 0.6, 1.0$).

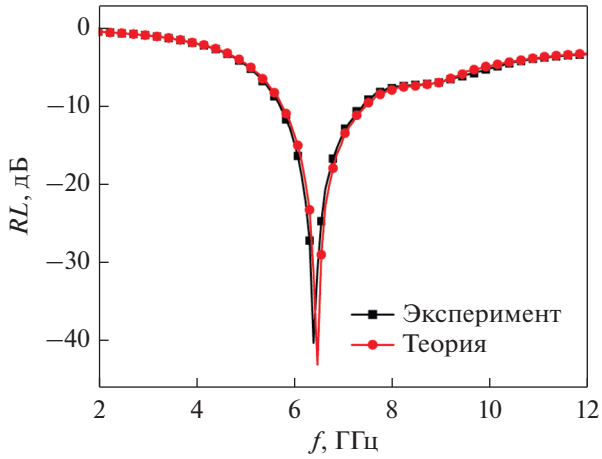

Рис. 5. Частотная зависимость потерь на отражение для (образца из) порошка сплава $Ho_{0.6}Ce_{1.4}Co_{17}$ при (его) толщине 2.0 мм. Кривая *1* – экспериментальный результат. Кривая *2* – модельный результат.

Действительная μ' и мнимая части μ" комплексной магнитной проницаемости сдвигается в сторону меньших частот, что в основном связано с естественным резонансом, а также вихревым током [1, 15–17]. Как видно на рис. 3г, значение μ", выступающей в качестве мерила потерь, обусловленных перегруппировкой спаренных магнитных моментов, обнаруживает, в целом, тенденцию к понижению [18]. Это явление может быть отнесено на счет усиления эффекта вихревых токов, генерирующих магнитное поле противоположного знака большой амплитуды [15].

Анализ поглощающей способности СВЧ. На основе теории линий передачи, потери на отражение (*RL*) однослойного поглощающего (излучение) материала можно рассчитать по следующей формуле с электромагнитными параметрами, при фиксированной частоте излучения и толщине образца [19]:

$$RL = 20\lg\left|\frac{\sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}}\mathrm{th}\left(j\frac{2\pi fd}{c}\sqrt{\mu_r\varepsilon_r}\right)-1}{\sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}}\mathrm{th}\left(j\frac{2\pi fd}{c}\sqrt{\mu_r\varepsilon_r}\right)+1}\right|. \quad (5)$$

Здесь ε_r, μ_r, d и f – относительная диэлектрическая проницаемость, относительная магнитная проницаемость, толщина поглощающего излучение материала и частота электромагнитных волн соответственно; c – скорость распространения электромагнитного излучения в пустом пространстве, j – мнимая единица.

Таблица 1. Минимум *RL* и частоты наблюдения пика поглощения при различном содержании Ho ($d = 2.0$ мм)

Содержание Ho	$x = 0$	$x = 0.2$	$x = 0.6$	$x = 1.0$
Минимум RL, дБ	−19.26	−29.91	−42.99	−18.38
f_{max}, ГГц	7.6	6.96	6.48	6.08
Эффективная ширина диапазона, ГГц	1.84	1.76	1.6	1.76

На рис. 4 и в табл. 1 приведены значения потерь на отражение порошковых образцов сплавов $Ho_xCe_{2-x}Co_{17}$ толщиной 2.0 мм. Как можно видеть, сначала минимальное значение *RL* образцов увеличивается, а затем снижается по мере роста содержания Ho, что говорит о способности подходящего количества Ho оптимизировать абсорбционные свойства материала по излучению. Более того, минимальная частота пика поглощения смещается в сторону малых значений, аналогично электромагнитным параметрам. Минимум *RL* может достигать −42.99 дБ (скорости поглощения микроволнового излучения 99.99%) при 6.48 ГГц, а частотная ширина диапазона для $RL < -10$ дБ составляет 1.6 ГГц.

На рис. 5 представлены экспериментальная и теоретическая кривые потерь на отражение образца $Ho_{0.6}Ce_{1.4}Co_{17}$ толщиной 2.0 мм. Экспериментальный результат был получен на коаксиальной короткозамкнутой цепи, аналогичной той, что была предложена в [20]. Экспериментальная и теоретическая кривые потерь на отражение хорошо согласуются друг с другом.

На рис. 6 и в табл. 2 представлена зависимость потерь на отражение образцов сплава $Ho_{0.6}Ce_{1.4}Co_{17}$. Можно видеть, что потери на отражение порошковых образцов $Ho_{0.6}Ce_{1.4}Co_{17}$ разной толщины, от 1.5 мм до 3.0 мм, дают значения, меньшие −10 дБ. Более того, минимальная частота реализации абсорбционного пика смещается в сторону ее мень-

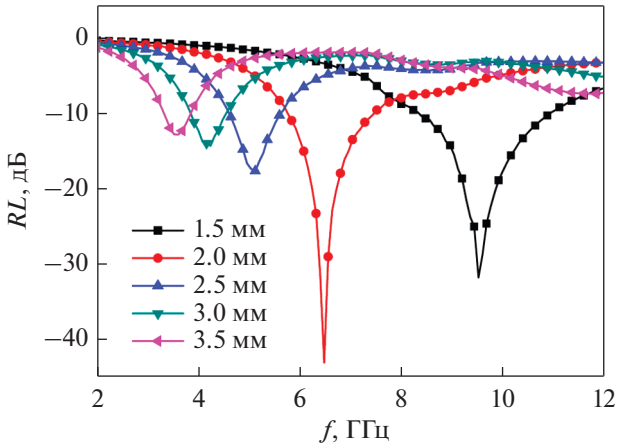

Рис. 6. Потери на отражение для порошковых образцов сплава $Ho_{0.6}Ce_{1.4}Co_{17}$, разной толщины.

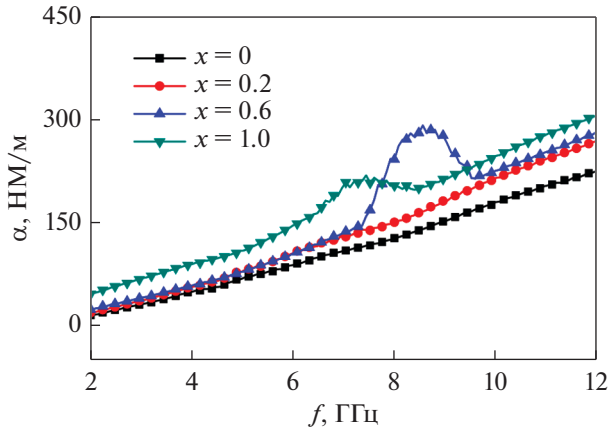

Рис. 7. Коэффициент затухания для порошковых образцов сплавов $Ho_xCe_{2-x}Co_{17}$.

ших значений, что можно понять, следуя уравнению [21, 22]:

$$d_m = \frac{\lambda_m}{4} = \frac{nc}{4f_m\sqrt{|\mu_r||\varepsilon_r|}} \quad (n = 1,3,5...). \qquad (6)$$

Здесь f_m и d_m – частота пика поглощения и отвечающая ему толщина образца.

Показатель *RL* для порошка $Ho_{0.6}Ce_{1.4}Co_{17}$ может достигать –12.74 дБ при 3.6 ГГц, что указывает на степень поглощения около 94.68%. Это также доказывает применимость использования порошка $Ho_{0.6}Ce_{1.4}Co_{17}$ в S частотном диапазоне (2–4 ГГц) для поглощения СВЧ-излучения. Словом, мы можем улучшить поглощающие свойства материала в СВЧ-диапазоне и изменить пределы полосы поглощения, варьируя толщину образца, чтобы обеспечить применимость материала в разных областях приложения.

На рис. 7 представлена частотная зависимость коэффициента затухания для порошков сплавов $Ho_xCe_{2-x}Co_{17}$, характеризующего способность материала ослаблять электромагнитное излучение в СВЧ-диапазоне длин волн [23]:

$$\alpha = \frac{2\pi f}{c}(\mu'\varepsilon')^{1/2} \times$$
$$\times \left\{\frac{1}{2}\left[\frac{\mu''\varepsilon''}{\mu'\varepsilon'} - 1 + \left(1 + \frac{\mu''^2}{\mu'^2} + \frac{\varepsilon''^2}{\varepsilon'^2} + \frac{\mu''^2\varepsilon''^2}{\mu'^2\varepsilon'^2}\right)^{1/2}\right]\right\}^{1/2}. \qquad (7)$$

Как показано на рис. 7, коэффициент затухания возрастает с ростом частоты излучения. Таким образом, порошки Ho–Ce–Co-сплавов обладают отличными поглощающими свойствами в частотном диапазоне 2–12 ГГц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Порошковые образцы сплавов $Ho_xCe_{2-x}Co_{17}$ (x = 0, 0.2, 0.6, 1.0) были успешно приготовлены, при использовании электродуговой вакуумной плавильной печи (с нерасходуемым электродом) и высокоэнергетической планетарной (шаровой) мельницы. Размер хлопьевидных частиц порошков сплавов $Ho_xCe_{2-x}Co_{17}$ уменьшался с ростом содержания гольмия. Аналогично изменению средней резонансной частоты электромагнитных параметров ε" и μ", с ростом содержания Ho минимальная частота пика поглощения смещается в сторону меньших частот. Кроме того, минимальное значение потерь на отражение (*RL*) для $Ho_{0.6}Ce_{1.4}Co_{17}$ могло достигать величины –42.99 дБ (степень поглощения СВЧ излучения 99.99%) при 6.48 ГГЦ и толщине образца 2.0 мм. Порошок $Ho_{0.6}Ce_{1.4}Co_{17}$ мог достигать минимума *RL* порядка –12.74 дБ (степень поглощения СВЧ излучения – 94.68%) при 3.6 ГГц и толщине порошкового образца в 3.5 мм в S диапазоне частот излучения (2–4 ГГц). Все эти результаты говорят о том, что порошки Ho–Ce–Co-сплавов могут высту-

Таблица 2. Минимум *RL* и частоты реализации пика поглощения на образцах разной толщины

Толщина	1.5 мм	2.0 мм	2.5 мм	3.0 мм	3.5 мм
Максимум RL, дБ	–31.68	–42.99	–17.56	–14.23	–12.74
f_{max}, ГГц	9.52	6.48	5.12	4.24	3.6
Эффективная ширина диапазона, ГГц	2.48	1.6	0.96	0.56	0.48

пать в качестве материалов, эффективно поглощающих излучение в низкочастотном диапазоне, в частности, в *S* и *C*-областях его спектра.

Работа поддержана Национальным Фондом Естественных Наук Китая (проект № 51361007), средствами (на 2017 г.) из директорского фонда Ведущей лаборатории в Гуанси по проблемам беспроводной широкополосной коммуникации (WWC) и обработки сигнала (SP) (гриф GXKL06170107), и по проблемам Информационных Материаловедческих Технологий (IM) (под грифом 161010-Z), а также в рамках Инновационного проекта GUET по магистерской подготовке № 2018YJCX87.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Liu Y., Li Y.Y., Luo F., Su X.L., Xu J., Wang J.B., He X.H., Shi Y.M.* Electromagnetic and microwave absorption properties of flaky FeCrAl particles // J. Mater. Sci: Mater. Electron. 2017. V. 28. P. 6619–6627.
2. *Huang X.G., Chen J., Wang L.X., Zhang Q.T.* Electromagnetic and microwave absorbing properties of W-type barium ferrite doped with Gd^{3+} // Rare Metals. 2011. V. 30. P. 44–48.
3. *Liu S.H., Liu J.M., Dong X.L., Duan Y.P.* Electromagnetic shielding and absorbing materials. Chemical Industry Press, Beijing, 2013.
4. *Song W.L., Guan X.T., Fan L.Z., Cao W.Q., Wang C.Y., Zhao Q.L., Cao M.S.* Magnetic and conductive graphene papers toward thin layers of effective electromagnetic shielding // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 2097–2107.
5. *Wang Y.P., Lai Y.R., Wang S.Y., Jiang W.* Tunable electromagnetic wave absorption properties of nickel microspheres decorated reduced graphene oxide // Ceram. Int. 2017. V. 43. P. 1887–1894.
6. *Li Q.F., Feng Z.K., Yan S.Q., Nie Y., Wang X.* Comparison of the Magnetic and Absorption Properties of Flaky Super Sendust and Sendust Alloys // J. Electron. Mater. 2015. V. 44. P. 3777–3781.
7. *Qiao Z.Q., Pan S.K., Xiong J.L., Cheng L.C., Yao Q.R.* Structure and microwave absorption properties of Nd–Co–Ni alloys // J. Mater. Sci: Mater. Electron. 2016. V. 27. P. 7487–7493.
8. *Song J., Wang L.X., Xu N.C., Zhang Q.T.* Microwave electromagnetic and absorbing properties of Dy^{3+} doped MnZn ferrites // J. Rare Earth. 2010. V. 3. P. 451.
9. *Brooks M.S.S., Eriksson O., Johansson B.* From the transition metals to the rare earths – via the actinides // J. Alloys Comp. 1995. V. 223. P. 204.
10. *Wang X.K.* Study on preparation and electromagnetic properties of Re–Fe based microwave absorbing alloys // (Guilin University of Electronic Technology, Guilin, 2012).
11. *Ahmed M.A., Okasha N., Kershi R.M.* Influence of rare-earth ions on the structure and magnetic properties of barium W-type hexaferrite // J. Magn. Magn. Mater. 2008. V. 320. P. 1146–1150.
12. *Hu G.G., Yin P., Lv Q.R.* Conducting and Absorbing Properties of $La_xSr_{1-x}MnO_3$ // J. Rare Earth. 2002. V. 20. P. 179.
13. *Yanagimoto K., Majima K., Sunada S.* Effect of powder compositions on GHz microwave absorption of EM absorbing sheets // J. Jpn. Soc. Powder. Met. 2004. V. 51. P. 293–296.
14. *He L., Chang P.P., Yang H.B., Xie H.W., Zhang C.* Giant enhancement of microwave absorption property in spherical and flake-like $BaFe_{12}O_{19}$/Polyvinyl Butyral ternary composite // Mater. Lett. 2017. V. 195. P. 45–47.
15. *Liao S.B.* Ferromagnetic science (Next volume), (Science Press, Beijing, 1998.).
16. *Guo Y.C.* Ferromagnetics (Peking University press, Beijing, 2014).
17. *Gu X.S., Tan G.G., Chen S.W., Man Q.T., Chang C.T., Wang X.M., Li R.W., Che S.L., Jiang L.Q.* Microwave absorption properties of planar-anisotropy $Ce_2Fe_{17}N_{3-\delta}$ powders/Silicone composite in X-band // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 424. P. 39–43.
18. *Zhi X., Xiao J.* Theory and practical technology of microwave transmission line (Science Press, Beijing, 1996).
19. *Anwar H., Maqsood A.* Microwave magnetic and absorption properties of $Li_{0.5}Mn_{x/2}Zn_{0.75-x/2}Fe_2O_4$ soft nano ferrites prepared by Sol-Gel auto combustion method // Electron. Mater. Lett. 2013. V. 9. P. 641–647.
20. *Zhang Y.Z., Kang Z.T., Chen D.* Synthesis and microwave absorbing properties of Mn–Zn nanoferrite produced by microwave assisted ball milling // J. Mater. Sci. 2014. V. 25. P. 4246–4251.
21. *Wang B.C., Wei J.Q., Yang Y., Wang T., Li F.S.* Investigation on peak frequency of the microwave absorption for carbonyl iron/epoxy resin composite // J. Magn. Magn. Mater. 2011. V. 323. P. 1101–1103.
22. *Kong I., Ahmad S.H., Abdullah M.H., Hui D., Yusoff A.N., Puryanti D.* Magnetic and microwave absorbing properties of magnetite–thermoplastic natural rubber nanocomposites // J. Magn. Magn. Mater. 2010. V. 322. P. 3401–3409.
23. *Dan C., Liu X., Yu R., Ye J., Shi Y.* Enhanced microwave absorption properties of flake-shaped FePCB metallic glass/graphene composites // Compos. Part A: Appl. Sci. Manufac. 2016. V. 89. P. 33–39.