



---

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
in der Helmholtz-Gemeinschaft

---

**Wissenschaftliche Berichte**  
FZKA 7175

# **Dielektrische Eigenschaften nanoskaliger Ferrite und Hochfrequenzmessungen**

**M. Bischoff**  
Institut für Materialforschung

Oktober 2005



Forschungszentrum Karlsruhe  
in der Helmholtz-Gemeinschaft  
Wissenschaftliche Berichte  
**FZKA 7175**

**Dielektrische Eigenschaften nanoskaliger Ferrite  
und Hochfrequenzmessungen**

**Marten Bischoff**

**Institut für Materialforschung**

Diplomarbeit  
im Fachbereich Elektro- und Informationstechnik  
der Fachhochschule Hannover

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2005

**Impressum der Print-Ausgabe:**

**Als Manuskript gedruckt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft  
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

**ISSN 0947-8620**

**urn:nbn:de:0005-071757**

## **Zusammenfassung**

In dieser Arbeit wird untersucht, inwieweit aus nanoskaligen Teilchen hergestellte Ferrite konventionelle Ferrite ersetzen können. Dazu wird die Permeabilität, die eine Auskunft über das magnetische Verhalten gibt, gemessen und ausgewertet. Es wird gezeigt, dass die Nanoferrite aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften, die z. B. aus dem Volumen/Oberflächen-Verhältnis resultieren, den herkömmlichen Ferriten für Anwendungen bei höchsten Frequenzen überlegen sind. Die bisherigen Ferrite erreichen ab ca. 10 MHz in der Anwendung ihre Grenzen. Ab diesem Frequenzbereich treten störende Resonanzerscheinungen auf, die zu hohen Verlusten führen. Superparamagnetische nanoskalige Ferrite weisen bei derartigen Frequenzen keine Verluste auf und werden als eine Alternative zu den herkömmlichen Ferriten vorgeschlagen.

## **Dielectric Properties of Nanoscaled Ferrites and High Frequency Measurements**

### **Abstract**

The possibility to replace conventional ferrites with nanoscaled ferrites is investigated. For this purpose the permeability, which gives an information about magnetic behaviour, is measured and discussed. The magnetic properties of nanoferrites are superior to the conventional ones at high frequencies. The conventional ferrites reach their application limit at frequencies of about 10 MHz. At higher frequencies resonance leads to unacceptable energy losses. Superparamagnetic nano-ferrites do not show energy losses in this frequency range and are proposed as an alternative solution.

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>GRUNDLAGEN .....</b>	<b>3</b>
2.1	MAGNETISCHES VERHALTEN DER MATERIE.....	3
2.2	PERMEABILITÄT .....	7
2.3	EINTEILUNG DER WERKSTOFFE .....	9
2.4	ENERGIEVERLUSTE DURCH UMMAGNETISIERUNG .....	14
2.5	SUPERPARAMAGNETISMUS .....	15
2.6	GRUNDSÄTZLICHES ZUM MIKROWELLEN-PLASMA-VERFAHREN.....	19
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTELLES .....</b>	<b>23</b>
3.1	DER VEKTORIELLE NETZWERKANALYSATOR .....	23
3.2	MESSAUFBAU .....	24
3.3	HERSTELLUNG DER PROBENKÖRPER .....	26
3.4	BERECHNUNG.....	27
3.4.1	<i>Berechnung ohne Korrekturen .....</i>	<i>29</i>
3.4.2	<i>Korrektur für Phasenverschiebung .....</i>	<i>30</i>
3.4.3	<i>Korrektur für Poren im Material .....</i>	<i>32</i>
3.5	BESTIMMUNG DER POROSITÄT IN DEN PRESSLINGEN .....	33
3.6	EXPERIMENTELLE PARAMETER UND UNTERSUCHTE MATERIALIEN.....	34
<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....</b>	<b>38</b>
4.1	BESTIMMUNG DER POROSITÄT IN DEN PROBEN .....	38
4.2	KCL ZUR EVALUIERUNG DER PORENKORREKTUR .....	39
4.3	FEHLERBETRACHTUNG .....	45
4.4	KONVENTIONELLER FERRIT .....	45
4.5	NANOMATERIALIEN.....	47
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....</b>	<b>63</b>

## Literaturverzeichnis

## 1 Einleitung

Die physikalisch bedingten Grenzen und Energieverluste herkömmlicher Ferrite mit Korngrößen im Mikrometerbereich sind durch die Unterteilung des magnetischen Materials in einzelne Domänen gleicher Magnetisierungsrichtung (s. auch Kap. 2.4) durch sogenannte Blochwände begründet. Das Ummagnetisieren eines derartigen Ferritmaterials geschieht dabei unter hohem energetischen Aufwand durch Drehen und Verschieben der Blochwände. Setzt man einen Ferriten einem magnetischen Wechselfeld aus kann bei zunehmender Frequenz diese in Resonanz mit der Bewegung der Blochwände kommen. Wegen der dadurch auftretenden Energieverluste sollte die maximale Anwendungsfrequenz deutlich unterhalb dieser Resonanzfrequenz bleiben. Bei modernen Ferriten für höchste Frequenzen wurde diese Resonanz in höhere Frequenzbereiche verschoben. Die maximal erreichten Anwendungsfrequenzen liegen bei einigen 100 MHz.

Es gilt nach J. Smit und H.P.J. Wijn<sup>1</sup>

$$\chi \propto \left( \frac{M_s}{f_r} \right)^2 \quad \text{Gl. 1.1}$$

mit  $\chi = \mu - 1$  (Suszeptibilität) Gl. 1.2

und  $M_s$  = Sättigungsmagnetisierung

und  $f_r$  = maximale Anwendungsfrequenz (Resonanzfrequenz)

Dies bedeutet, dass die Suszeptibilität quadratisch mit  $M_s$  und  $1/f_r$  zunimmt, also kleiner wird, wenn man die Anwendungsfrequenz erhöht. Dieser Zusammenhang zeigt die Grenzen der klassischen Ferrite im Hinblick auf Anwendungsfrequenz auf. In der Kommunikationstechnik arbeitet man heute z. B. mit Frequenzen von etwa 900 bzw. 1800 MHz. Für solche Frequenzen gibt es keine konventionellen Ferritmaterialien, die einen effizienten Einsatz erlauben. Nach den aufgezeigten Beziehungen für die maximale Anwendungsfrequenz ist hier derzeit auch keine signifikante Verbesserung zu erwarten. Diese Aussage ändert sich nicht, wenn man annimmt, dass die Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  noch als freier Parameter zur Verfügung steht, da hier die Variationsmöglichkeiten recht klein sind.

Für den Einsatz von Ferriten bei hohen Frequenzen stellen superparamagnetische Nanomaterialien, hergestellt aus Ferritnanopartikeln oder beschichteten Nanopartikeln,

möglicherweise eine gute Alternative als Werkstoff dar. Unterschreitet die Abmessung dieser Teilchen nämlich einen kritischen Wert von etwa 10 nm, setzt bei ferro- bzw. ferrimagnetischen Materialien das Auftreten von Superparamagnetismus ein<sup>2</sup> (s. Kap. 2.5) Eine Besonderheit dieses Phänomens ist die Möglichkeit der verlustlosen Ent- und Ummagnetisierung, da diese Stoffe keine Blochwände besitzen<sup>3</sup> (s. auch Kap. 2.4). Solche Werkstoffe bieten daher Anwendungsmöglichkeiten, die weit über die konventioneller Ferrite hinausgehen. Die nächste physikalische Begrenzung hinsichtlich Hochfrequenztauglichkeit finden diese Stoffe dann erst wieder in der Elektronen-Spin-Resonanz. Größenordnungsmäßig tritt diese bei Frequenzen über 1 GHz auf.<sup>4</sup>

Um das Anwendungspotential superparamagnetischer Materialien für diese Zwecke zu evaluieren, sollen in dieser Arbeit verschiedene nanoskalige Ferrite, Antiferromagnete und Nanocomposite bezüglich ihrer Hochfrequenzeigenschaften untersucht werden. Dazu ist es notwendig, die Vierpolparameter-Messung mit einem vektoriellen Netzwerkanalysator auf ihre Eignung zur Bestimmung elektromagnetischer Eigenschaften von Nanomaterialien aus Nanopartikeln zu untersuchen. Da es sich bei den untersuchten Werkstoffen um magnetische Materialien handelt, wird insbesondere die frequenzabhängige Permeabilität untersucht. Hochfrequenz-Untersuchungen an nanoskaligen Materialien sind schon oft vorgenommen worden, allerdings liegen meiner Kenntnis nach keine Arbeiten vor, die sich mit Ferriten, die nicht mit hohen Temperaturen gesintert sind, beschäftigen. Daher sind diese Ferrite von besonderem Interesse.

## 2 Grundlagen

Im Einzelnen beschäftigt sich diese Arbeit mit den Hochfrequenzeigenschaften von magnetischen Nanomaterialien auf Ferritbasis und Nanocomposites aus beschichteten Nanopartikeln. Daher wird in den folgenden Abschnitten genauer auf die Grundlagen des Magnetismus und auf den speziellen Herstellungsprozess für Nanopartikel und Nanocomposite eingegangen.

### 2.1 Magnetisches Verhalten der Materie

Experimentell lässt sich bestätigen, dass Materie die Stärke magnetischer Felder verändern kann. Dies wird durch elementare magnetische Dipole erklärt.

Das magnetische Dipolmoment  $\vec{p}_m$  eines Stromes  $I$ , der eine Fläche  $\vec{A}$  einschließt, ist definiert als

$$\vec{p}_m = I * \vec{A} \quad \text{Gl. 2.1}$$

mit  $I$  = Stromstärke und  $\vec{A}$  = Flächennormalenvektor

Die sich bewegenden Elektronen können als Kreisströme betrachtet werden, da sie bewegte Ladungen sind. Die Elektronen der Atome eines Festkörpers besitzen zwei verschiedene magnetische Momente: ein Bahnmoment  $\vec{p}_m$  und ein Spinnmoment  $\vec{s}_m$ . Beide magnetischen Momente des Atoms wechselwirken miteinander, sie sind aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung miteinander gekoppelt. Unter bestimmten Umständen koppeln auch die magnetischen Momente der einzelnen Atome miteinander und zeigen dann alle in die gleiche Richtung. Dies wird durch eine besondere Kraft, die Austauschwechselwirkung, hervorgerufen. Materialien, bei denen diese Ausrichtung auftritt, nennt man Ferromagnete, weil der Effekt als erstes beim Eisen beobachtet wurde. Das magnetische Moment eines Festkörpers ergibt sich aus der vektoriellen Summe aller atomaren magnetischen Momente pro Volumeneinheit und wird Magnetisierung  $\vec{M}$  genannt.

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_1^n (\vec{p}_m + \vec{s}_m) \quad \text{Gl. 2.2}$$

Für das Verständnis der Materialeigenschaften von Ferriten bedarf es einer detaillierteren Betrachtung der theoretischen Grundlagen über die atomare Beschaffenheit.

In konventionellen ferromagnetischen Stoffen existieren die sogenannten Weiß'schen Bezirke. Das sind Bereiche gleicher Magnetisierungsrichtung, das heißt, die einzelnen magnetischen Momente innerhalb dieser Bereiche sind auch ohne Einwirkung eines äußeren Feldes parallel ausgerichtet. Dieser Sachverhalt ist nur bis zu einer bestimmten, materialabhängigen Temperatur, der Curie-Temperatur  $T_c$  (z.B.  $770^\circ\text{C}$  für Eisen), zu beobachten. Oberhalb dieser Temperatur zerfallen die Weiß'schen Bezirke, so dass sich die magnetischen Momente nicht mehr einheitlich ausrichten. Ein Weiß'scher Bezirk umfasst mindestens 64 Elementarzellen des Kristalls und kann bis zu  $10^6$  Molekül- oder Atomgruppen umfassen<sup>5</sup> bzw.  $10^8$ - $10^{12}$  atomare Momente<sup>6</sup>. Die Größe der Bezirke erstreckt sich von etwa  $0,1\ \mu\text{m}$  bis  $10\ \mu\text{m}$  linearer Ausdehnung<sup>7</sup>. Die Grenzen zwischen den Weiß'schen Bezirken heißen Blochwände. Die Dicke der Blochwände ist je nach Material unterschiedlich, z. B.  $40\ \text{nm}$  für Fe<sup>8</sup>.

Um die Ausbildung der magnetischen Domänen zu erklären, hilft ein genauerer Blick auf die Energiebilanz. Die Gesamtenergie setzt sich aus Kristallenergie, Austauschenergie, Spannungsenergie und Feldenergie zusammen. Die Ausbildung der Bezirke geschieht unter Minimierung dieser Gesamtenergie.

Von Natur aus sind die Weiß'schen Bezirke bis zur Sättigung magnetisiert. (s. Bild 2.1).

Weiß'sche Bezirke kann man u. a. im Polarisationsmikroskop beobachten. Je nach Art des Kristallgitters gibt es verschiedene Vorzugsrichtungen für die Domänen. Im kubischen Modell gibt es vier äquivalente Orientierungen, im hexagonalen Modell z.B. sechs.

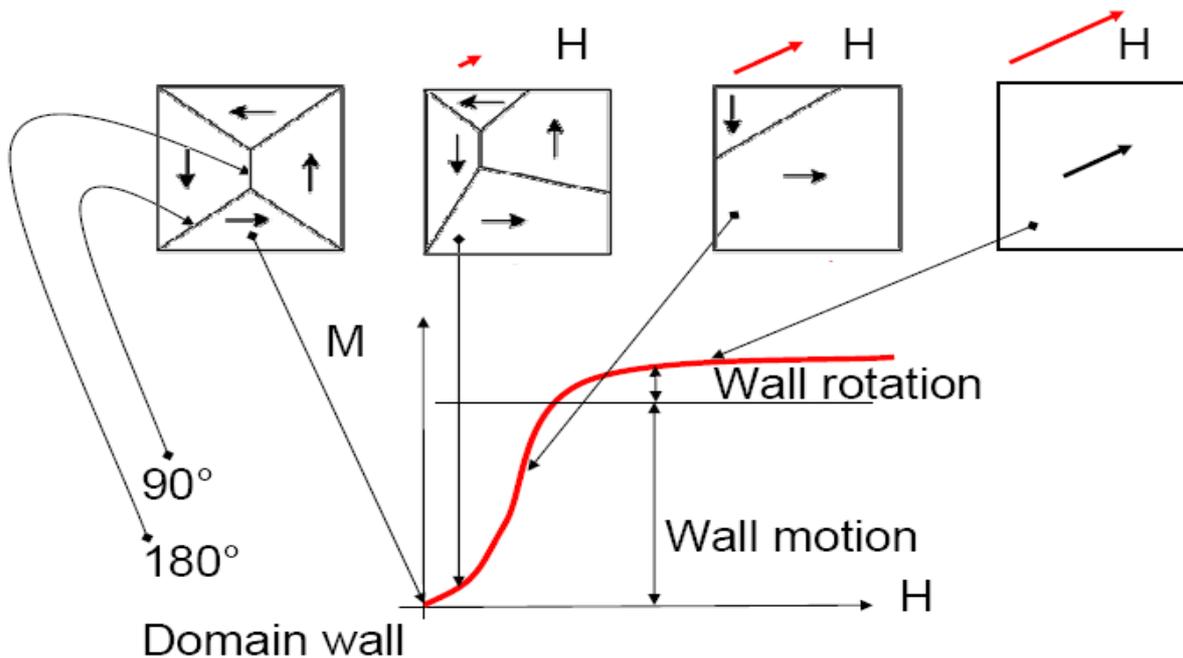


Bild 2.1: Blochwandbewegungen bei Magnetisierung.

Blochwände sind keine scharf definierten Schnittstellen, sondern eher relativ breite Übergangsbereiche, in denen sich die Orientierung der Elektronenspins fließend an die Nachbarbereiche anpasst. Blochwände werden von Gitterfehlern, Korngrenzen, Einschlüssen oder inneren Spannungen am Ort gehalten. Ein hartmagnetischer Stoff hat z. B. viele Gitterfehler und behindert so die Bewegung der Blochwände stark.

Bringt man einen ferromagnetischen Werkstoff in ein magnetisches Feld und erhöht langsam die Feldstärke, so steigt die Magnetisierung des Werkstoffs nicht stetig, sondern in kleinen Sprüngen, den Barkhausensprüngen (s. Bild 2.2). Die Ursache sind die elementaren magnetischen Momente, die in den Weiß'schen Bezirken gruppiert sind. Zuerst verschieben sich die Blochwände (wall motion), sie springen dabei von Gitterfehler zu Gitterfehler. Dadurch wachsen die Bereiche, die bereits einen spitzen Winkel mit den Feldlinien aufweisen auf Kosten der übrigen Bereiche. Bei größeren Feldstärken treten dann sprunghafte Verschiebungen der Blochwände auf. Die magnetischen Momente ganzer Weiß'scher Bezirke klappen dann auf einmal um. Dadurch ändert sich auch die Magnetisierung des Werkstoffs sprunghaft. Sind alle Bezirke optimal ausgerichtet, finden bei weiterer Erhöhung der Feldstärke Verdrehungen (wall rotation) der Magnetisierung aus der leichten Kristallrichtung (bevorzugte Richtung im Kristallgitter) statt. Dabei steigt die Magnetisierung des Werkstoffs nur noch langsam aber stetig bis zum Zustand der magnetischen Sättigung. Wird das

angelegte Feld weggenommen, bleibt eine Restmagnetisierung erhalten, die sogenannte Remanenz oder Remanenzflussdichte  $B_r$ . Ursache dafür sind die durch Energiezufuhr verschobene Blochwände, deren Zurückstellen in ihre Ausgangslage ebenfalls nur durch Energieaufwand erfolgen kann.

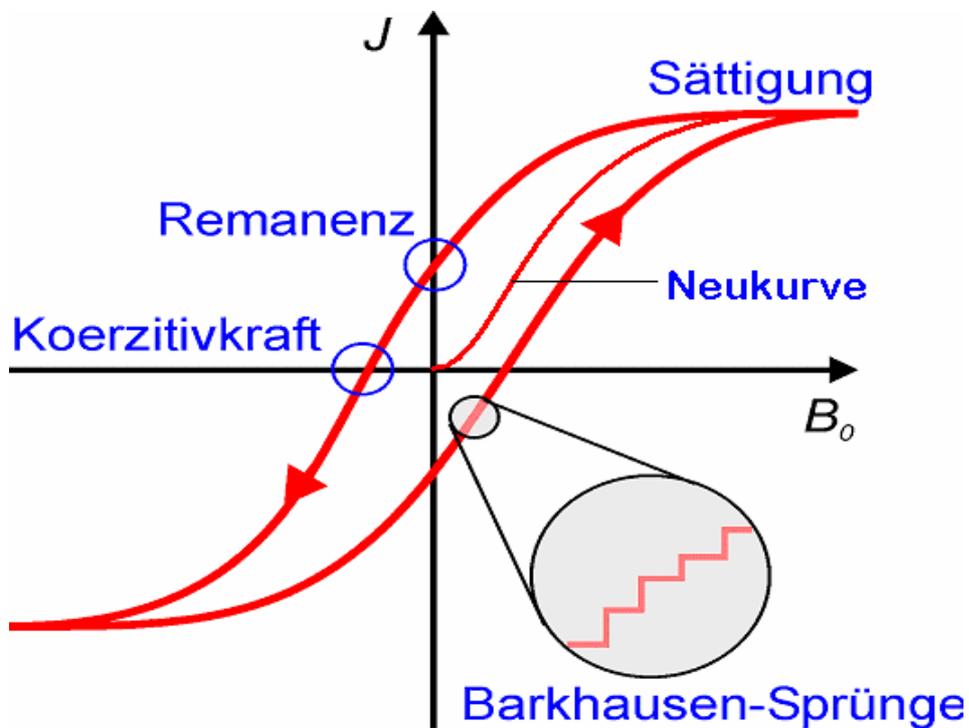


Bild 2.2: geschlossene Hysteresekurve und Neukurve eines ferromagnetischen Materials.

Die Magnetisierungskurve (Hysteresekurve, Bild 2.2) eines Ferriten steht also in direktem Zusammenhang mit den zur Ummagnetisierung benötigten Energien. Das Drehen und Verschieben der Blochwände ist dabei in reversible und nicht reversible Bereiche unterteilt.(s. Bild 2.3)

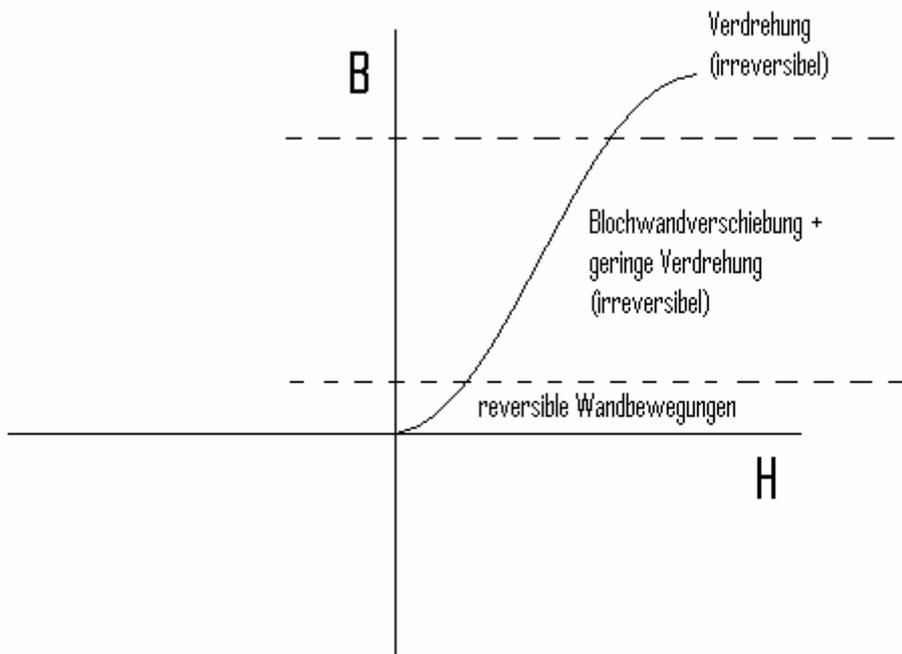


Bild 2.3: Unterteilung des Magnetisierungsvorganges bei der Neukurve.

## 2.2 Permeabilität

Beschrieben wird das magnetische Verhalten durch die komplexe relative Permeabilität  $\mu = \mu_r + \mu_i$ , wobei der Realteil  $\mu_r$  die Magnetisierbarkeit und der Imaginärteil  $\mu_i$  die Größe der Ummagnetisierungsverluste beschreibt. Sie ist direkt den Blochwandbewegungen zugeordnet. Bei einer Resonanz hat der Imaginärteil  $\mu_i$  ein Maximum.

Die Permeabilität ist eigentlich ein dreidimensionaler Tensor zweiter Stufe. In der Regel ist die Anisotropie der magnetischen Eigenschaften aber so klein, dass man für die meisten Anwendungen  $\mu$  als Skalar betrachten kann. Im materiefreien Raum ist der Zusammenhang zwischen magnetischer Feldstärke  $\vec{H}$  und magnetischer Induktion  $B$  (auch Flussdichte genannt) durch

$$\vec{B} = \mu_0 * \vec{H} \quad \text{Gl. 2.3}$$

gegeben.

Im materieverfüllten Raum muss diese Gleichung erweitert werden, denn die Elektronen der Atome wechselwirken mit dem äußeren Magnetfeld und nehmen dadurch Einfluss auf die Induktion. Die magnetische Induktion  $\vec{B}$  im Ferromagneten ist dann proportional zur Summe aus angelegtem Magnetfeld und induzierter Magnetisierung

$$\vec{B} = \mu_0 * (\vec{H} + \vec{M}) \quad \text{Gl. 2.4}$$

$$\vec{B} = \mu_0 * (\vec{H} + \chi * \vec{H}) \quad \text{Gl. 2.5}$$

$$\vec{B} = \mu_0 * (1 + \chi) \vec{H} \quad \text{Gl. 2.6}$$

$$\vec{B} = \mu_0 \mu \vec{H} \quad \text{Gl. 2.7}$$

Dieser Einfluss des Werkstoffs auf das äußere Feld wird also durch einen Faktor, die relative Permeabilität  $\mu$  (auch Permeabilitätszahl genannt) berücksichtigt, um den die Gleichung 2.3 erweitert wird. Die relative Permeabilität  $\mu$  ist dimensionslos. Das Produkt  $\mu_0 \cdot \mu$  wird in diesem Zusammenhang als absolute Permeabilität  $\mu_{abs}$  bezeichnet.

Oberhalb einer bestimmten Frequenz tritt bei allen magnetischen Werkstoffen eine deutliche Abnahme der Permeabilität auf. Als Grenzfrequenz  $f_g$  bezeichnet man die Frequenz, bei der die relative Permeabilität  $\mu$  auf 2/3 der Anfangspermeabilität  $\mu_{anf}$  ( $= \mu(f=0)$ ) gesunken ist.

Typische Werte für  $\mu$  sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 2.1 relative Permeabilität  $\mu$  einiger Stoffe nach Oberdorfer<sup>9</sup>.

Medium	$\mu$
Supraleiter	0
Wasserstoff	$1,0 + 0,008 \cdot 10^{-6}$
Kupfer	$1,0 - 6,4 \cdot 10^{-6}$
Vakuum	1,0
Ferromagnetische und ferrimagnetische Materialien	100 – 100000
Mangan-Zink-Ferrit	3000

Bei zeitlicher Änderung der magnetischen Induktion treten in einem elektrisch leitenden Werkstoff Wirbelströme auf, die bewirken, dass die Permeabilität abnimmt und als komplexe (verlustbehaftete) Größe dargestellt werden muss. Es gibt verschiedene Meßmethoden zur Bestimmung der komplexen Permeabilität eines Werkstoffs. Die in dieser Arbeit verwendete Methode durch S-Parameter-Bestimmung mittels eines Netzwerkanalysators und anschließender Berechnung ist ein Standardverfahren, das z. B. auch von Nakamura<sup>10</sup> verwendet wird. Eine weitere gängige Methode ist die Verwendung eines Impedanzmeter<sup>11</sup> (transformer method).

Insgesamt wird festgestellt, dass die Permeabilität von Nanomaterialien kleiner ist als die des entsprechenden makroskopischen Materials. Yue et al.<sup>12</sup> untersuchen z. B. einen Nano-Ferrit-Composite im Bereich 10 MHz-1 GHz mit einem Netzwerkanalysator und messen für den Realteil der Permeabilität Werte im Bereich von  $\mu_r = 5$ .

### **2.3 Einteilung der Werkstoffe**

Die relative Permeabilität gibt die „verstärkende“ bzw. „schwächende“ Wirkung des jeweiligen Stoffes im Magnetfeld gegenüber dem materiefreien Raum an. Ist  $\mu = 1$ , so spricht man von einem antiferromagnetischen oder magnetisch neutralen Stoff (z.B. Luft). Die regellose Orientierung der Elementarfelder in solchen Materialien bleibt auch erhalten, wenn in ihr ein magnetisches Feld auftritt.

Für  $\mu \neq 1$  werden die Werkstoffe in drei Gruppen unterteilt. Dieser Einteilung liegt die Modellvorstellung der oben erwähnten Kreisströme der Elektronen zugrunde. Allerdings sind die von ihnen angeregten Elementarfelder im unmagnetisierten Zustand so unregelmäßig orientiert, dass kein resultierendes Feld nach außen in Erscheinung tritt.

#### **Diamagnetische Werkstoffe ( $\mu < 1$ )**

In den diamagnetischen Stoffen wirken die inneren Erregungen dem äußeren Feld entgegen und schwächen dieses ( $\mu < 1$ ). Die Ursache dafür ist die Induktion eines Gegenfeldes durch Veränderung der atomaren Kreisströme. Diamagnetismus tritt prinzipiell immer auf, wird jedoch nur dann beobachtet, wenn er nicht durch die viel stärkeren anderen noch zu besprechenden Magnetisierungsarten überdeckt wird. Ein Werkstoff ist diamagnetisch wenn die Atome des Werkstoffes abgeschlossene Elektronenschalen besitzen. Dann kompensieren sich alle magnetischen Momente der Elektronenbahnkreisströme und das Atom verhält sich

im Wesentlichen unmagnetisch. Beim Einschalten eines äußeren Magnetfeldes wirken aber trotzdem Kräfte auf die atomaren Kreisströme, die eine geringfügige Änderung der Elektronenbahnen bewirken. Die Schwächung des äußeren Feldes ist allerdings sehr gering und bewegt sich im ppm-Bereich.

Beispiele für diamagnetische Materialien sind Wismut, Zink, Kupfer und Wasser. In der Literatur<sup>9</sup> werden folgende Werte für die Permeabilität angegeben:

$$\text{Wismut (Bi):} \quad \mu = 1 - 170 \cdot 10^{-6},$$

$$\text{Zink (Zn):} \quad \mu = 1 - 12 \cdot 10^{-6},$$

$$\text{Kupfer (Cu):} \quad \mu = 1 - 10 \cdot 10^{-6},$$

$$\text{Wasser (H}_2\text{O):} \quad \mu = 1 - 9 \cdot 10^{-6}$$

In diamagnetischen Stoffen ist  $\mu$  unabhängig von  $\vec{B}$  bzw.  $\vec{H}$  und der Temperatur. Da alle Stoffe bis auf Wasserstoff (innere) abgeschlossene Elektronenschalen besitzen, tritt auch immer Diamagnetismus auf.

### **Paramagnetische Werkstoffe ( $\mu > 1$ )**

Paramagnetische Stoffe zeigen, ähnlich wie die diamagnetischen, nur eine äußerst schwache, allerdings verstärkende Wirkung auf das äußere Feld.

Die Ursache dafür liegt in den nicht vollständig gefüllten äußeren Elektronenschalen der Atome des Werkstoffes. Die magnetischen Momente der Elektronenkreisströme heben sich dabei nicht auf. Jedes Atom besitzt daher ein magnetisches Moment und wird in einem äußeren Feld entsprechend ausgerichtet, wodurch der verstärkende Effekt eintritt. Die Stärke dieser Polarisation ist relativ zum äußeren Feld gering. Sie wird bestimmt durch das Gleichgewicht zwischen dem Energiegewinn durch parallele Ordnung und der thermischen Bewegung. Daher nimmt der Effekt bei steigender Temperatur noch weiter ab. Das Curie-Weiß Gesetz beschreibt diesen Zusammenhang:

$$\chi_m = \frac{C}{T} \qquad \text{Gl. 2.8}$$

mit C = Curie-Konstante (materialabhängig) und mit T = Temperatur in K

Beispiele für paramagnetische Materialien sind: Aluminium, Palladium, Platin oder Sauerstoff. In der Literatur<sup>9</sup> werden folgende Werte für die Permeabilität angegeben:

Aluminium (Al):  $\mu = 1 + 22 \cdot 10^{-6}$ ,

Palladium (Pd):  $\mu = 1 + 690 \cdot 10^{-6}$ ,

Platin (Pt):  $\mu = 1 + 330 \cdot 10^{-6}$ ,

Sauerstoff (O<sub>2</sub>):  $\mu = 1 + 1,8 \cdot 10^{-6}$

$\mu$  ist bei den paramagnetischen Materialien unabhängig von  $\vec{B}$  bzw.  $\vec{H}$ , jedoch temperaturabhängig.

Sowohl für diamagnetische als auch für paramagnetische Werkstoffe gibt es aus rein magnetischer Sicht praktisch keine Anwendungen, da der verstärkende bzw. schwächende Effekt zu gering ist. Wesentlich bedeutsamer für die Praxis sind

### **Ferromagnetische Werkstoffe ( $\mu \gg 1$ )**

In ferromagnetischen Stoffen treten sehr große Verstärkungen des äußeren Feldes auf ( $\mu$  bis  $10^5$ ). Diese begründen sich im Aufbau der einzelnen Elementarmagnete, die nicht nur – wie bei den Dia- und Paramagneten - durch einzelne Atome repräsentiert werden, sondern sich aus einer Vielzahl von gleichgerichteten Elektronenspins bilden. Der Aufbau der Atomhülle erfolgt dabei nicht für jedes Atom einzeln, sondern für alle Atome des Kristalls zusammen nach den Hund'schen Regeln. Dies ist unmittelbar einsichtig, denn in Festkörpern hat man es nicht mit diskreten Energieniveaus einzelner Atome zu tun, sondern die Energieniveaus aller Atome des Kristalls bilden eine Bandstruktur. Die Wechselwirkungskräfte zwischen den einzelnen magnetischen Spinmomenten sind so stark, dass sie sich trotz der thermischen Bewegung einheitlich ausrichten. Dieser Vorgang wird als spontane Magnetisierung bezeichnet. Trotzdem zeigt sich der Körper nach außen hin nicht magnetisiert, da diese Magnetisierung nur innerhalb der aus gleichgerichteten Elektronenspins gebildeten Bezirke stattfindet, die sich zunächst kompensieren. Erst durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes werden die unterschiedlich orientierten Bezirke parallel zu diesem Magnetfeld ausgerichtet und kippen bei zunehmender Magnetfeldstärke alle in die gleiche Richtung. Ferromagnetismus ist also ein kollektives Phänomen, das nur bei Festkörpern auftritt.

Zwischen der Magnetisierung  $\vec{M}$  und der magnetischen Feldstärke  $\vec{H}$  besteht folgender physikalischer Zusammenhang:

$$\vec{M} = \chi * \vec{H} \quad \text{Gl.2.9}$$

mit  $\chi$  = magnetische Suszeptibilität

Die bereits in Kap. 1 erwähnte Suszeptibilität  $\chi$  bzw. die damit verknüpfte Permeabilität  $\mu$  ( $\mu = \chi + 1$ ) eines Werkstoffes beschreibt also den Zusammenhang zwischen dessen Magnetisierung  $\vec{M}$  und der äußeren Feldstärke  $\vec{H}$ .

Die einmal durch ein äußeres Feld in eine bestimmte Richtung orientierten Elementarmagnete kehren nach Verschwinden des äußeren Feldes nicht vollständig wieder in ihre regellose Ausgangslage zurück, d.h., es bleibt eine der Materie eigene Magnetisierung bei diesen Stoffen zurück. Die Ent- und Ummagnetisierung lässt sich durch ein Gegenfeld erreichen. Die Koerzitivfeldstärke  $H_c$  entspricht der Feldstärke, die benötigt wird, um den Werkstoff zu entmagnetisieren. Weiteres Erhöhen der entgegengesetzten Feldstärke führt zu einer Magnetisierung in umgekehrter Richtung. Dieser nichtlineare Zusammenhang zwischen Feldstärke  $\vec{H}$  und Flussdichte  $\vec{B}$  wird Hysterese genannt. Der geschlossene Umlauf der Flussdichte in Abhängigkeit von der Feldstärke bei den ferromagnetischen Werkstoffen bildet die Hysteresekurve (Hystereseschleife) (s. Bild 2.2).

Die Neukurve zeigt den Verlauf der Flussdichte für die erstmalige Magnetisierung eines Werkstoffes (siehe Bild 2.2). Für praktische Anwendungen von ferromagnetischen Materialien spielt die Hysterese eine wichtige Rolle. Bei Speicheranwendungen (wie z. B. Festplatten) wird sie bewusst ausgenutzt, bei Kernen für Spulen und Transformatoren wirkt sie störend. Je nachdem, in welcher Stärke das Eigenfeld nach Entfernen des äußeren Feldes bestehen bleibt, unterscheidet man weich- und hartmagnetische Stoffe (Naturmagnete).

## Antiferromagnetismus

Antiferromagnetismus zeichnet sich dadurch aus, dass sich die Spins benachbarter Atome antiparallel ausrichten und über den gesamten Kristall exakt kompensieren (s. Bild 2.4). Im Kristallgitter wechseln sich „spin up“ - und „spin down“ -Atome ab, so dass die magnetische Gitterkonstante“ doppelt so groß ist wie die kristallographische. Makroskopisch ist keine Magnetisierung messbar, die Permeabilität von Antiferromagneten ist - unterhalb der sogenannten werkstoffabhängigen Néel-Temperatur  $T_N$  - weitgehend temperaturunabhängig. Oberhalb  $T_N$  zeigen Antiferromagnete paramagnetisches Verhalten. Antiferromagnetismus tritt beispielsweise bei

Chrom, Cr ( $T_N = 308$  K),

Chromsesquioxid,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $T_N = 307$  K),

Kobaltoxid,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $T_N = 40$  K),

Mangan, Mn ( $T_N = 100$  K),

Mangan(II)-oxid, MnO ( $T_N = 110$  K),

Nickel(II)-oxid, NiO ( $T_N = 525$  K)

und den Halogeniden der 3d-Ferromagneten auf<sup>13,14</sup>.

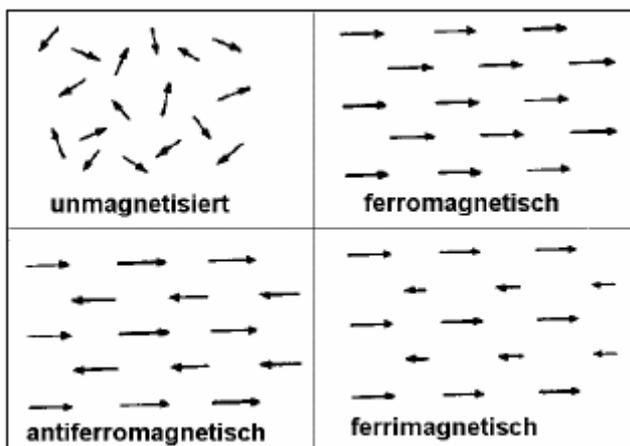


Bild 2.4: Spinorientierung bei den einzelnen Werkstoffklassen.

## Ferrimagnetismus

Bei ferrimagnetischen Stoffen sind magnetische Momente unterschiedlicher Größe antiparallel ausgerichtet und kompensieren sich nur teilweise (s. Bild 2.4). Ferrimagnetismus ist quasi ein unvollständig kompensierter Antiferromagnetismus. Ursache sind, wie beim Antiferromagnetismus, unaufgefüllte innere Elektronenschalen. Ferrimagnetismus tritt nur bei einer Klasse von Stoffen auf, den Ferriten. Die Kristallstruktur der Ferrite zeichnet sich durch zwei verschachtelte Untergitter mit unterschiedlich vielen Gitterplätzen aus. Sind die Spins der Atome auf jedem Untergitter streng parallel ausgerichtet und die der Untergitter antiparallel dazu, so ergibt sich aufgrund der unterschiedlichen Anzahl von Gitterplätzen trotzdem eine Magnetisierung.

Anwendung finden Magnetwerkstoffe auf Ferritbasis vor allem in der Elektrotechnik. Da sie kaum elektrisch leitfähig sind und daher nahezu keine Wirbelstromverluste auftreten, sind sie auch für hohe Frequenzen geeignet. Der wesentliche Unterschied zwischen Ferromagneten und Ferriten ist, dass letztere Nicht-Leiter sind.

Ein typisches Beispiel sind (Eisen-) Ferrite wie zum Beispiel  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

## 2.4 Energieverluste durch Ummagnetisierung

Es treten abhängig von der Art des Ferriten bzw. ferromagnetischen Materials entsprechend hohe Ummagnetisierungsverluste auf. Diese lassen sich in Hysterese- und Wirbelstromverluste trennen, die Summe beider nennt man Eisenverluste.

Hystereseverluste: In jeder Periode wird die Hysteresekurve einmal umfahren. Das Integral  $\int BdH$  der Kurve hat die Dimension  $\frac{Vs}{m^2} \cdot \frac{A}{m} = \frac{J}{m^3} = \text{Energie/Volumen}$ . Der Hystereseverlust entsteht also bei der vollständigen Ummagnetisierung (Ausrichten der Weiß'schen Bezirke) entsprechend der gesamten Hystereseschleife.

Wirbelstromverluste: Ändert sich der magnetische Fluss entstehen Wärmeverluste aufgrund von Wirbelströmen. Die Wirbelstromverluste nehmen mit der magnetischen Flussdichte und deren Frequenz quadratisch zu.

Der Energiebetrag, der für die Ummagnetisierung aufgebracht werden muss, ist proportional zu der Fläche, die von der Hysteresekurve eingeschlossen wird. Daher kann bei gleichbleibender Sättigungsmagnetisierung die Aussage getroffen werden, dass je höher der Wert für die Koerzitivfeldstärke  $H_c$  ist, desto mehr Energie wird für die Ummagnetisierung benötigt. Weichmagnetische Stoffe (Koerzitivfeldstärke  $H_c < 103 \text{ mA/cm}$ ) sind leicht

ummagnetisierbar. Sie werden für Transformatorenbleche, als magnetisches Abschirmmaterial oder als Sensoren eingesetzt. Die Fläche der Hysteresekurve wächst bei konstanter Maximalinduktion  $\bar{B}$  mit der Frequenz des Ummagnetisierungsvorganges aufgrund von Wirbelstromverlusten. Somit nimmt also auch die Ummagnetisierungsarbeit mit der Frequenz zu, die Permeabilität nimmt aufgrund des flacheren Anstiegs der Hysterese bei gleichbleibender Sättigungsmagnetisierung ab. Setzt man einen Ferrit einem wechselnden Magnetfeld aus, so kann dessen Frequenz in Resonanz mit der Bewegung der Blochwände im Material kommen und die eingestrahlte Energie absorbieren. Daher muss die maximale Anwendungsfrequenz deutlich unterhalb dieser Resonanzfrequenz liegen.

## 2.5 Superparamagnetismus

Als besondere Eigenschaft, die auch bei den später gemessenen Materialien beobachtet wird, gebührt dem Superparamagnetismus eine gesonderte Betrachtung.

Der Superparamagnetismus ist eine Eigenschaft einzelner, isolierter Teilchen, die bei einem Teilchendurchmesser unterhalb etwa 10 nm (abhängig vom Material) auftritt<sup>2</sup>. Ein einzelnes Teilchen ist superparamagnetisch, wenn sein Magnetisierungsvektor thermisch fluktuiert<sup>3</sup>. Das tritt auf, wenn die thermische Energie  $kT$  des Teilchens größer wird als die Anisotropieenergie  $Kv$ . Als Kriterium für das Auftreten von Superparamagnetismus gilt:

$$Kv < kT \quad \text{Gl. 2.10}$$

mit  $K$  = Anisotropiekonstante,  $v$  = Volumen,  $k$  = Boltzmann-Konstante und  $T$  = Temperatur

Die Temperatur  $T_b = Kv/k$ , bei der beide Energien gleich sind, nennt sich Blockingtemperatur. Oberhalb dieser Temperatur folgt die Magnetisierung  $M$  von superparamagnetischen Werkstoffen der Langevin-Funktion<sup>2</sup>. Daraus ergibt sich für die Suszeptibilität  $\chi$  bei kleinen Feldern:

$$\chi = nm^2/3kT \quad \text{Gl. 2.11}$$

mit  $n$  = Anzahl der Teilchen und  $m$  = magnetisches Moment eines Teilchens

Das Moment eines Teilchens ist proportional zu seinem Volumen. Will man eine hohe Suszeptibilität erreichen, benötigt man große Volumina. Um trotzdem die Bedingung aus Gleichung 2.10 zu erfüllen, muss das Material eine kleine Anisotropiekonstante besitzen. Diese Bedingung ist bei Ferriten mit Spinellstruktur erfüllt, bei denen Mn, Mg, oder Zn als zweiwertiges Metall zugegeben wird. Co im Gegensatz dazu erhöht die Anisotropiekonstante<sup>22</sup>.

Nanoskalige magnetische Partikel verhalten sich wie ein großes magnetisches Partikel, wenn sie miteinander wechselwirken. Ein neues Materialkonzept<sup>2</sup> ermöglicht es in einem kompaktierten Werkstück die Eigenschaften der isolierten Partikel zu erhalten. Durch Verwendung von beschichteten Nanopartikeln als Ausgangsmaterial werden die einzelnen Nanopartikel auf Abstand gehalten und eine Agglomeration der magnetischen Kerne unterdrückt. Somit können die einzelnen magnetischen Teilchen untereinander nicht wechselwirken, und die Eigenschaften der isolierten Kerne bleiben auch nach der Verarbeitung des nanoskaligen Pulvers zu einem Werkstück erhalten. Solche beschichteten Nanoteilchen wurden durch Vollath und Szabó hergestellt und als superparamagnetisch charakterisiert<sup>2</sup>.

Bild 2.5 zeigt die statische Magnetisierungskurve eines Ferrit/Polymer Nanocomposites, gemessen bei 300 K nach Vollath und Szabo<sup>2</sup>. Der Keramikanteil des Materials beträgt etwa 50 vol%. Das Material ist statisch hysteresefrei.

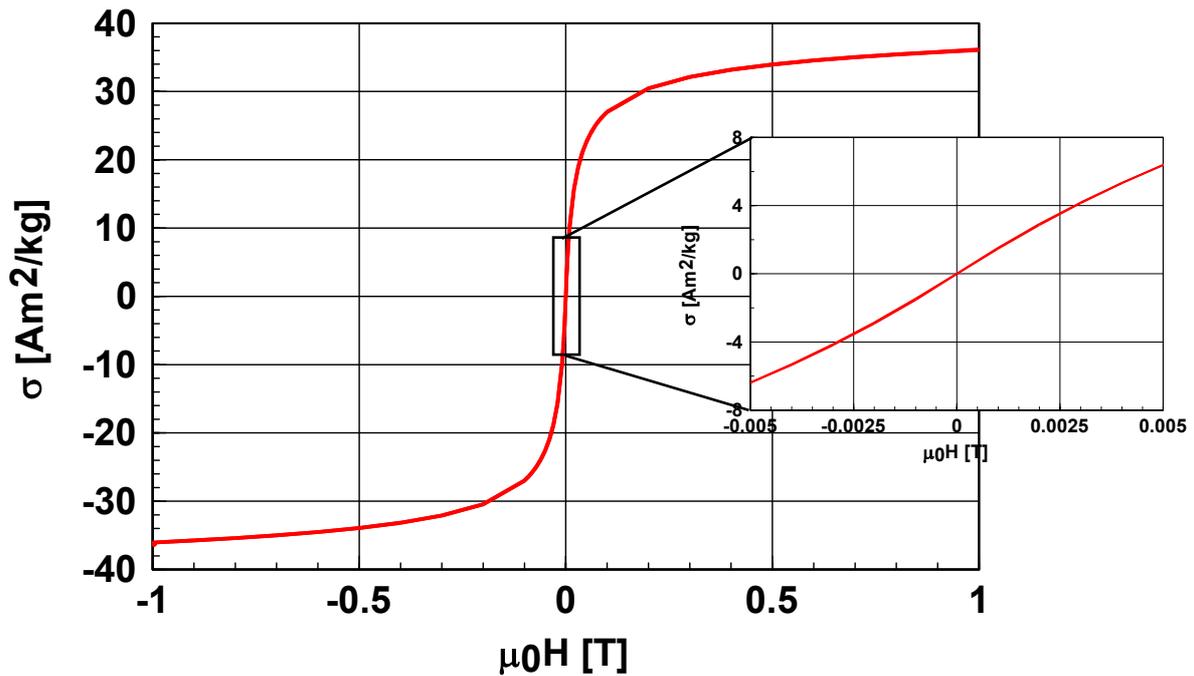


Bild 2.5: Beispiel für eine statische Magnetisierungskurve eines superparamagnetischen Ferrit/Polymer Nanocomposites.

Der zweifelsfreie Nachweis von Superparamagnetismus erfolgt durch Mößbauerspektroskopie<sup>15</sup>. Das wurde für diese Materialien am Institut für Materialforschung für den dynamischen Fall durch Szabo und Vollath<sup>16</sup> bestätigt. Bei einer eisenhaltigen, nichtmagnetischen Substanz zeigt die Mößbauermessung ein Doublett infolge einer Quadrupolaufspaltung. Ferro- und ferrimagnetische zeigen ein Sextett von Linien.

Bild 2.6 zeigt das Mößbauerspektrum eines vollständig superparamagnetischen Materials. Es ist nur das magnetische Doublett aufgrund der Quadrupolaufspaltung zu sehen. Dieses Material ist vollständig superparamagnetisch und kann daher verlustlos ummagnetisiert werden.

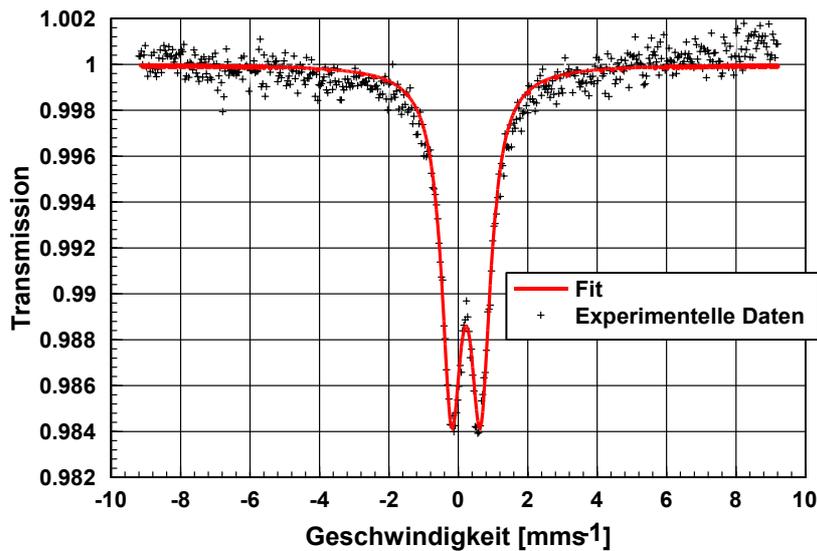


Bild 2.6: Mößbauerspektrum von PMMA umhüllten, vollständig superparamagnetischen  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Teilchen<sup>3</sup>.

Zum Vergleich ist in Bild 2.7 das Mößbauerspektrum einer Probe, bestehend aus einem Gemisch von normal ferrimagnetischem und superparamagnetischem Ferrit dargestellt. Hier ist sowohl Dublett als auch Sextett zu sehen.

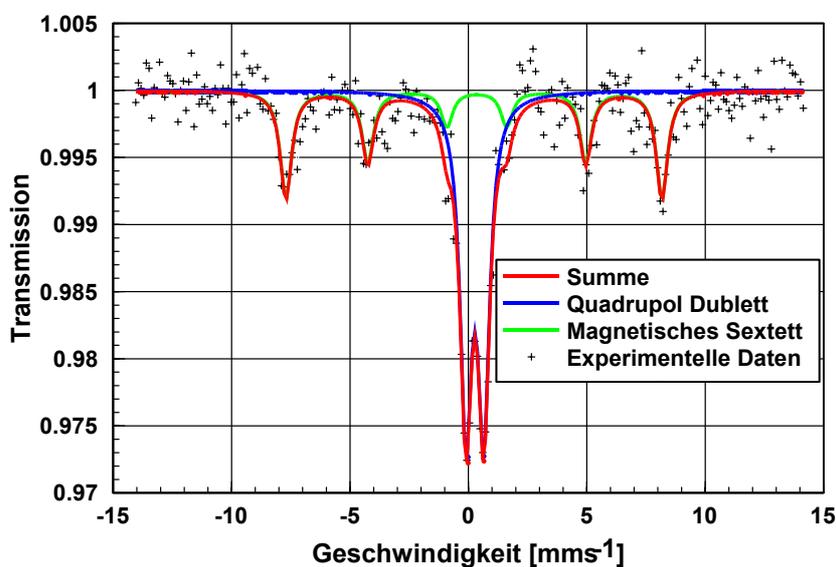


Bild 2.7: Mößbauerspektrum einer Probe, bestehend aus einem Gemisch von normal ferrimagnetischem und superparamagnetischem Ferrit.

Die Größenabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung nanoskaliger Eisenoxid-Partikel wurde bereits von Berkowitz<sup>17</sup> in den sechziger Jahren untersucht. Han et al.<sup>18</sup> ermittelten für

die Sättigungsmagnetisierung als Funktion der Teilchengröße anhand eines  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - und eines  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Ferriten die in Bild 2.8 dargestellten Ergebnisse. Es ist zu sehen, dass die Sättigungsmagnetisierung mit abnehmender Teilchengröße abnimmt.

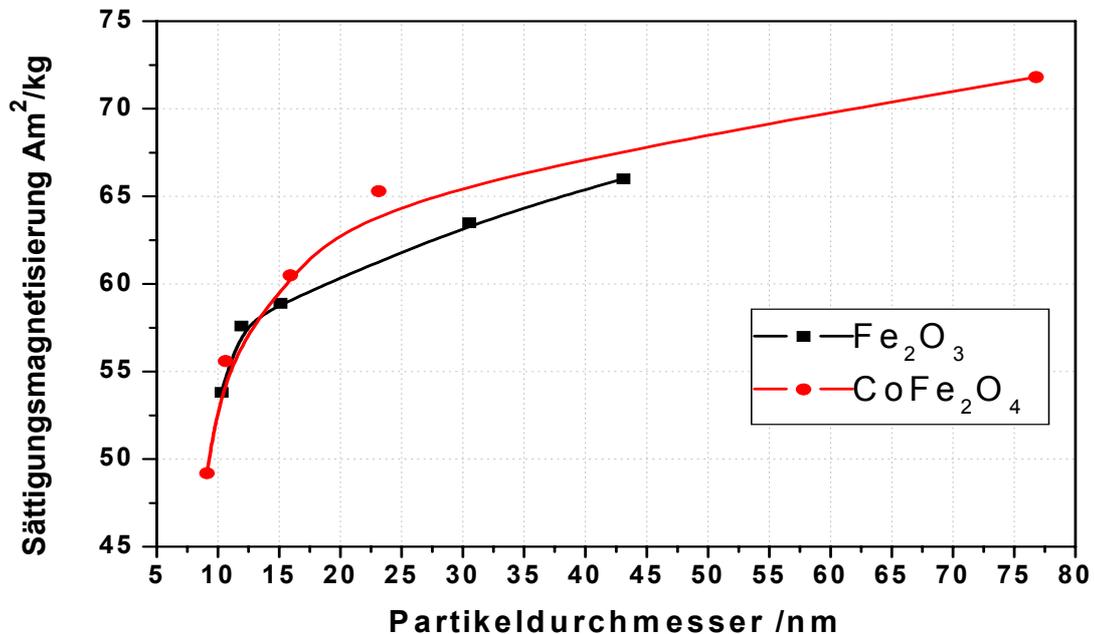


Bild 2.8: Sättigungsmagnetisierung als Funktion der Teilchengröße für zwei unterschiedliche Ferrite, gemessen bei Raumtemperatur<sup>18</sup>.

Diese Aussage gilt generell für Teilchendurchmesser  $d < 100$  nm. Eine geringere Sättigungsmagnetisierung hat aber auch eine niedrigere Permeabilität zur Folge. Damit ergibt sich der Zwiespalt zwischen hoher Magnetisierbarkeit und der Tauglichkeit für Hochfrequenzanwendungen aufgrund verlustloser Ummagnetisierbarkeit durch Superparamagnetismus. Wie bei konventionellen Ferriten müssen die Nanoferrite für die jeweilige Anforderung hohe Magnetisierbarkeit oder hohe Frequenz optimiert werden.

## 2.6 Grundsätzliches zum Mikrowellen-Plasma-Verfahren

Am Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Materialforschung III (IMF III) wurde 1992 das Mikrowellen-Plasma-Verfahren entwickelt<sup>19</sup>. Es eignet sich zur Herstellung von Nanopartikeln und bietet gegenüber anderen, konventionellen Verfahren einige zum Teil bedeutende Vorteile. Es erlaubt, besonders kleine Teilchen (je nach Verfahrensparametern zwischen 2 und 10 nm Durchmesser) mit enger Teilchengrößenverteilung herzustellen. Diese

engen Teilchengrößenverteilungen sind immer dann wichtig, wenn die Eigenschaften volumenabhängig sind. Das ist z.B. bei magnetischen Eigenschaften der Fall (siehe Gl. 2.10). Als Beispiel hierfür zeigt Bild 2.9 die Teilchengrößenverteilung für eine Charge  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Zum Vergleich:  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikel, die mit einem Heiß-Wand-Reaktor hergestellt werden, haben einen Durchmesser von 5-16 nm, einzelne Teilchen sogar über 20 nm<sup>20</sup>. Dies führt zu einer breiten Verteilung der magnetischen Eigenschaften.

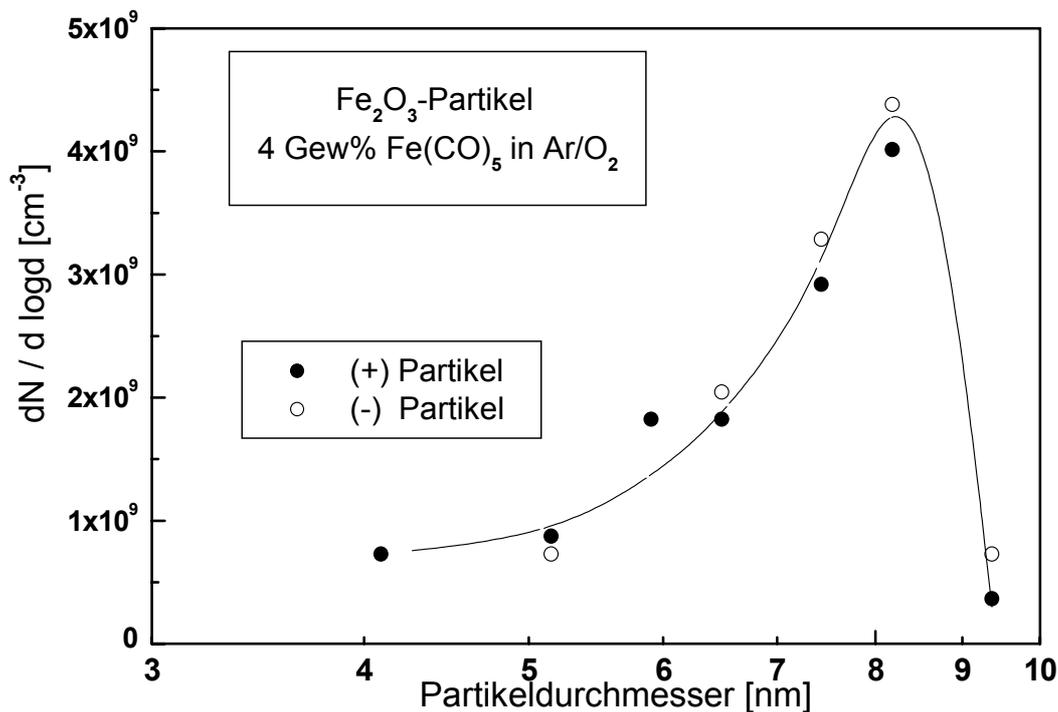


Bild 2.9: Teilchengrößenverteilung bei der Mikrowellenplasmasynthese von superparamagnetischem  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, gemessen mit einem Partikelmassenspektrometer<sup>21</sup>.

Eine weitere Besonderheit des Verfahrens ist, dass mit dieser Synthesemethode in einem Verfahrensschritt durch Hintereinanderschalten mehrerer gleichartiger Reaktionskammern Nanopartikel hergestellt und keramisch (z.B. mit ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>) beschichtet werden können. Eine Beschichtung mit organischen Komponenten (z.B. Farbstoffe, Polymere wie PMMA) außerhalb der Reaktionskammer ist ebenfalls möglich. Es sind auch mehrfach beschichtete Nanopartikel herstellbar. Bild 2.10 zeigt als Beispiel für diesen Typ von Nanocompositen TEM-Aufnahmen eines polymerbeschichteten, superparamagnetischen  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Pulver bzw. als Mikrotomschnitt eines Presslings. Die Polymerbeschichtung dient in diesem Fall als

Abstandshalter, um die Wechselwirkung zwischen den magnetischen  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Kernen zu unterbinden.

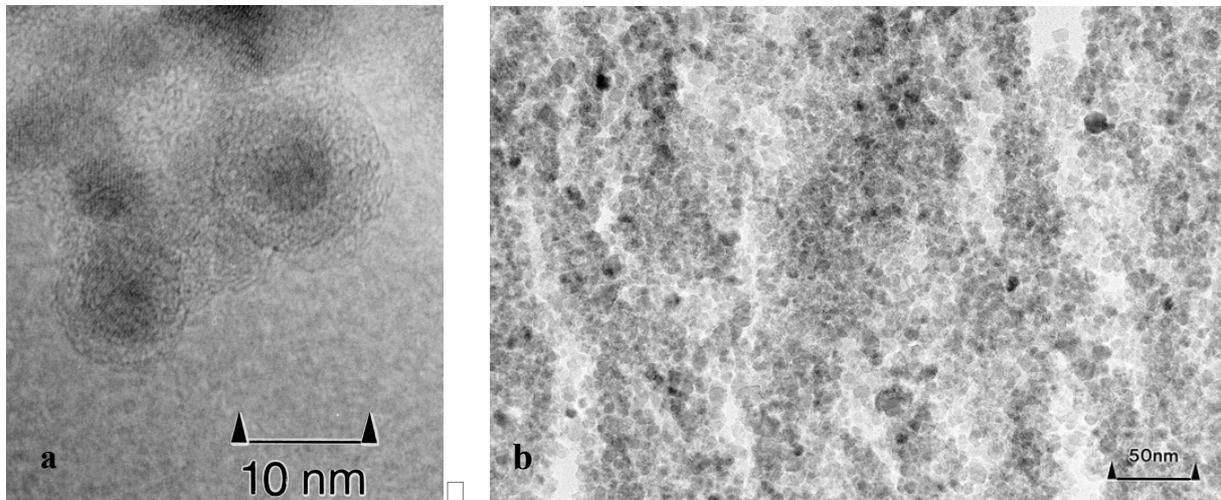
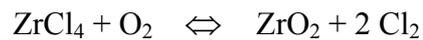
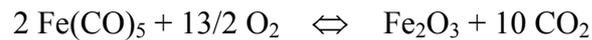


Bild 2.10:

a) Transmissions-Elektronen-Mikroskopie-Aufnahme von vereinzelt, superparamagnetischen Eisenoxidnanopartikeln, die mit einem Polymer als Abstandshalter beschichtet sind. Die Eisenoxidkerne sind die dunklen Bereiche, der Saum darum ist die Polymerbeschichtung<sup>22</sup>.

b) Transmissions-Elektronen-Mikroskopie-Aufnahme eines gepressten  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /PMMA Nanocomposites. Die Probe wurde mittels Ultramikrotom geschnitten und ist 20 nm dünn. An dieser Aufnahme ist die enge Teilchengrößenverteilung gut sichtbar<sup>23</sup>.

Das am IMF III entwickelte Verfahren beruht auf einer Gasphasenreaktion in einem Mikrowellenplasma. Das Plasma wird durch einen Mikrowellengenerator mit 2,45 GHz und maximal 2 kW Leistung erzeugt. Vorläuferverbindungen, wie z.B. wasserfreie Chloride, Carbonyle oder metallorganische Verbindungen, werden außerhalb des Reaktionsraumes verdampft und mit einem Ar-Trägergasstrom in die Reaktionszone geleitet. Gleichzeitig wird ein Reaktionsgasstrom, der für die Herstellung von Oxiden Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) enthält, eingeleitet. In der Reaktionszone liegen alle Komponenten teilweise ionisiert oder dissoziiert vor. Dort reagieren die Komponenten gemäß der Thermodynamik miteinander. Für die Herstellung von  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  wird üblicherweise  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  als Vorläuferverbindung verwendet. Für die Herstellung einer keramischen Beschichtung aus  $\text{ZrO}_2$  wird üblicherweise  $\text{ZrCl}_4$  als Vorläuferverbindung verwendet. Beispielhaft sind an dieser Stelle die Reaktionsgleichungen angegeben:



Besonderheit dieses Verfahrens sind die niedrigen Reaktionstemperaturen, die meist im Bereich von 100 – 300°C liegen. Dadurch wird die Bildung von harten, zusammengesinterten Agglomeraten, wie sie bei Verfahren mit höheren Temperaturen entstehen, unterbunden. Die Strömungsgeschwindigkeit der Gase im Reaktor ist so hoch, dass die Aufenthaltszeit der gebildeten Teilchen in der Reaktionszone nur wenige Millisekunden beträgt. Das beschränkt das Partikelwachstum. Hinter der Plasmazone werden die hergestellten Teilchen durch Ausnutzung des thermophoretischen Effekts in einem von außen beheizten Sammeltopf an dessen wassergekühlten Einsatz abgeschieden.

Wie bereits erwähnt, ist eine enge Teilchengrößenverteilung von Nanopartikeln immer dann besonders wichtig, wenn physikalische Eigenschaften direkt vom Volumen/Oberflächen-Verhältnis abhängen. So geht beispielsweise schon bei einem geringen Anteil größerer Partikel in einer Probe die Transparenz aufgrund von Streueffekten verloren.

### 3 Experimentelles

Die Bestimmung der komplexen Permeabilität erfolgt mit einem vektoriellen Netzwerkanalysator. Die ringförmige Probe befindet sich in einer koaxialen Messstrecke. Funktionsweise, Meßaufbau und Vorgehensweise bei der Auswertung werden in den folgenden Abschnitten detailliert beschrieben.

#### 3.1 Der vektorielle Netzwerkanalysator

Netzwerkanalysatoren messen die Verstärkung und Phase linearer Netzwerke durch Vergleich der durch die Probe transmittierten und an der Probe reflektierten elektrischen Signale.

Dazu wird die einlaufende Welle über einen Leistungsteiler in zwei amplituden- und phasengleiche Signale (Mess- und Referenzsignal) aufgeteilt. Die Transmission und Reflexion des Messsignals wird mit dem ausgekoppelten Referenzsignal verglichen. Die Ergebnisse werden durch die vier S-Parameter,  $S_{11}$ ,  $S_{21}$ ,  $S_{12}$ , und  $S_{22}$  angegeben.

Ein lineares Netzwerk mit je einem Eingang und Ausgang wird als Vierpol oder Zweitor bezeichnet. Die vier S-Parameter eines Zweitors sind jeweils definiert als das komplexe Verhältnis der Spannungen eines Response-Signals (reflektierte oder transmittierte Welle) zu der eines Stimulus-Signals (einlaufende Welle). In Bild 3.1 sind die Bezeichnungen eingetragen.

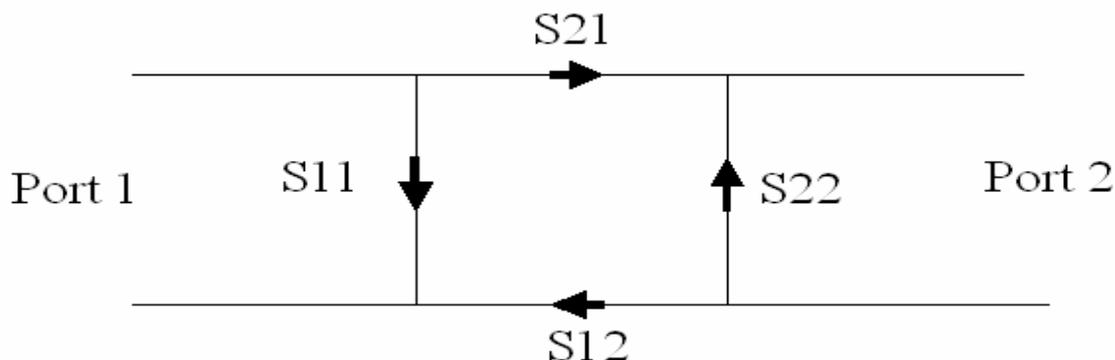


Bild 3.1 : Bezeichnung der S-Parameter am einem Zweitor (Vierpol)

Die Bezeichnungen der Indizes der S-Parameter geschieht dabei nach dem Prinzip  $S_{out/in}$ , wobei der erste Index den Ausgangsport repräsentiert, der zweite den Eingangsport. So

beschreibt z.B.  $S_{11}$  das Verhältnis des an Port 1 durch das DUT (Device under Test) reflektierte Signal zu dem von Port 1 ausgehenden Anregungssignal (s. Bild 3.1).

Aufgrund der getrennt ansteuerbaren Ports können unmittelbar nach der Messung der Parameter  $S_{11}(S_{21})$  auch die Parameter  $S_{22}(S_{12})$  gemessen werden. Dieses Verfahren wird auch 2-Port-Verfahren genannt.

Bevor mit dem Messaufbau aus Messkabel (50-Ohm-Koaxkabel), Adapterstücken und Probenhalter korrekt gemessen werden kann, muss dieser zunächst insgesamt kalibriert werden. Da gleichzeitig Transmission und Reflexion gemessen werden soll, wird ein 2-Port-Kalibrierverfahren benötigt. Verwendet wurde das „TOSM“-Kalibrierverfahren (Through Open Short Match), da dieses das ausführlichste 2-Port-Kalibrierverfahren ist. Hierzu gibt es verschiedene Standard-Kalibrierabschlüsse (Through, Open, Short und Match), die nacheinander anzuschließen und zu vermessen sind. Für die „Open“-Abschlüsse müssen vorher die Polynomkoeffizienten für parasitäre Kapazitäten (nicht beseitigbare Kapazitäten zwischen den einzelnen Leitungen bzw. (parasitären) Widerständen eines Bauteils, die sich bei Zunahme der Frequenz störend auf die Linearität auswirken), in den Netzwerkanalysator eingegeben werden. Die Werte werden dem beigefügten Datenblatt des Herstellers entnommen. Die Kalibrierung wird abschließend intern gespeichert und bleibt auch nach Ausschalten des Gerätes erhalten.

Der hier verwendete Netzwerkanalysator stammt aus dem Hause Rohde&Schwarz (Vektorieller Netzwerkanalysator ZVC). Der Messbereich dieses Gerätes beträgt 300 kHz – 8 GHz.

### **3.2 Messaufbau**

Zur Untersuchung des Werkstoffs bedarf es eines geeigneten Probenhalters zur Aufnahme des Probenmaterials. Für diesen Zweck steht ein 7-mm-Probenhalter der Firma Rosenberger zur Verfügung. Zur Montage des Probenhalters an die Messkabel gibt es passende Steckverbinder (RPC-7) des gleichen Herstellers. Es handelt sich dabei um 50 Ohm Präzisionsausführungen, ausgelegt für Anwendungen in der Mikrowellen-Messtechnik bis 18 GHz. Bei diesem "Zwitter-Steckverbinder" erfolgt die elektrische Verbindung sowohl am Innen- als auch am Außenleiter durch Stirnkontakt, die mechanische Verbindung wird durch eine versenkbare Gewindebuchse realisiert (s. Bild 3.2 und 3.3).

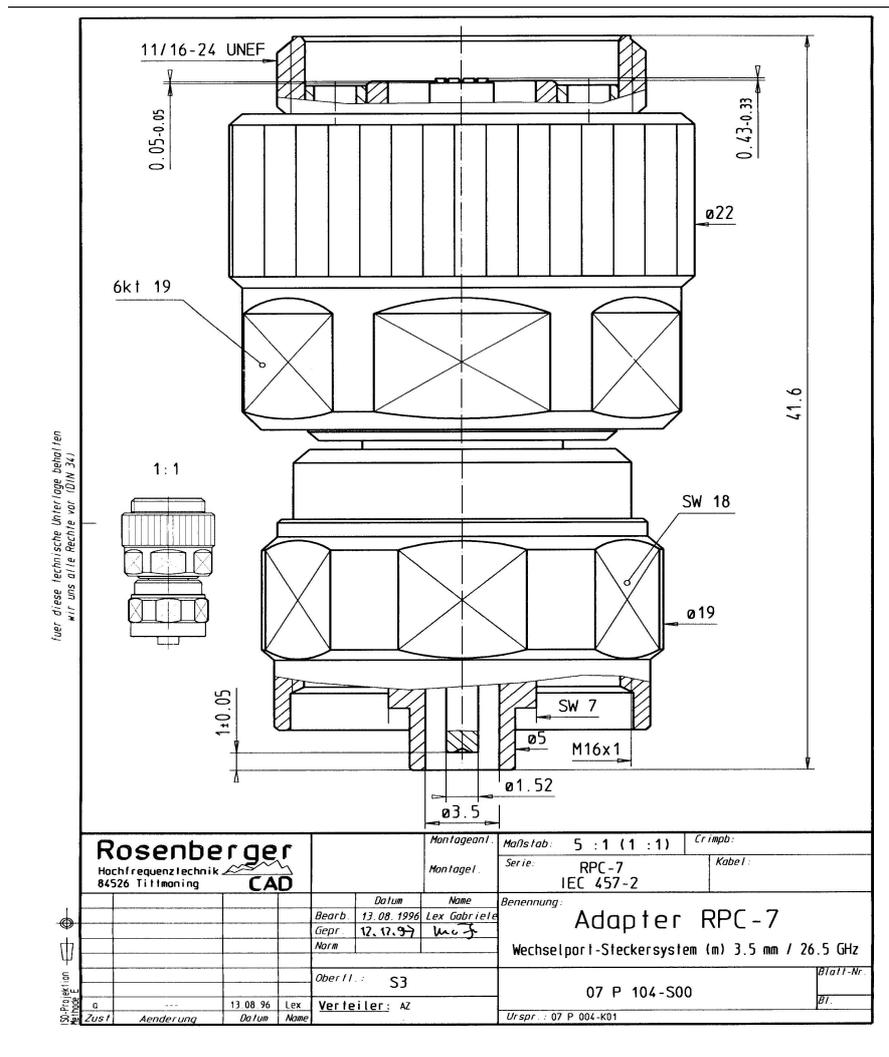


Bild 3.2: Werkszeichnung des Adapterstückes RPC-7.

Der zu untersuchende Werkstoff wird in Form eines Ringes in die koaxiale Messleitung eingebracht. Dabei werden sterile Handschuhe verwendet damit keine Verschmutzungen in den Probenhalter gelangen. Die eingangsseitigen Begrenzungsflächen des Presslings sollten möglichst planparallel zur rückwärtigen und senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Welle, also parallel zu ihren elektrischen und magnetischen Feldkomponenten ausgerichtet sein, um Feldverzerrungen an der Übergangsstelle Luft/Medium zu vermeiden. Somit kann der materialgefüllte Teil der Messstrecke als symmetrischer Leitungsvierpol betrachtet werden und damit gemäß Kap. 3.3 die Messung der S-Parameter (mit Berücksichtigung der Korrekturen, s. Kap 3.5) vorgenommen werden.

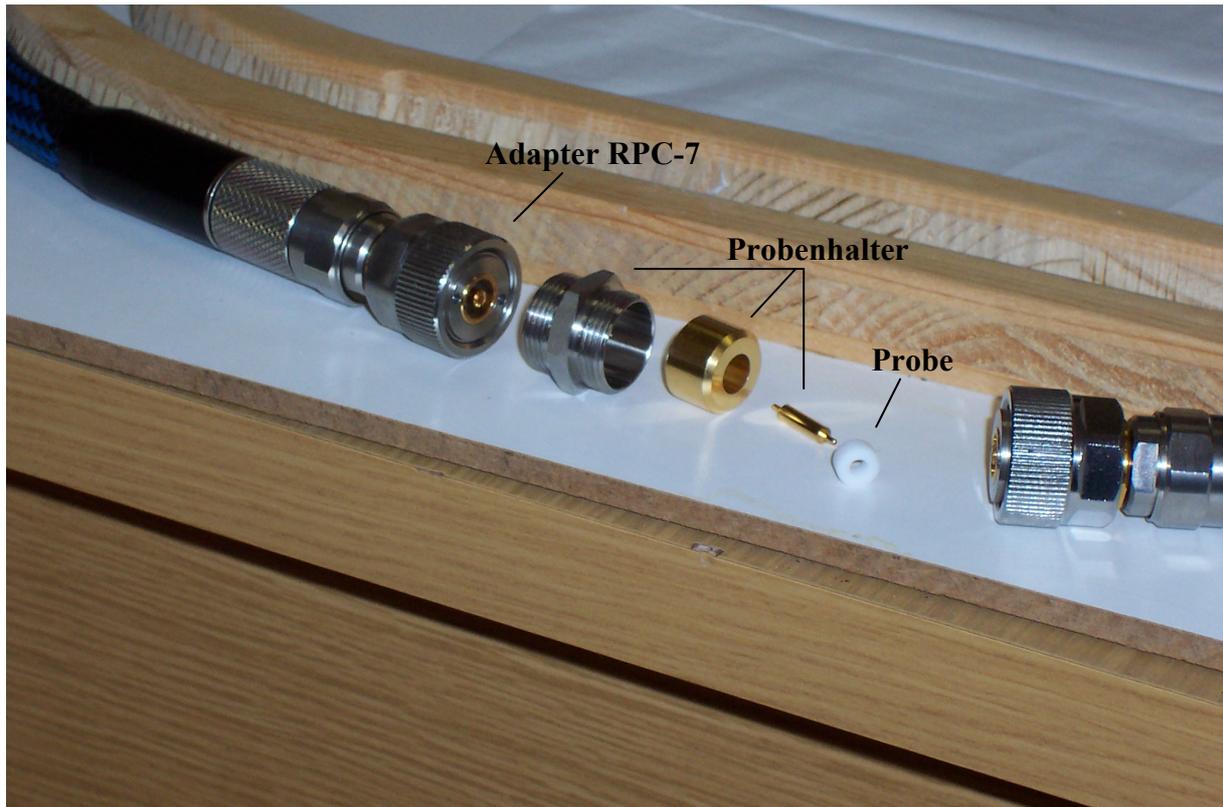


Bild 3.3: Messkabel mit Adapterstück und Probenhalter.

### 3.3 Herstellung der Probenkörper

Das aus der Synthese gewonnene Nanopulver wird zu ringförmigen Probekörpern (Presslingen) verpresst. Hierzu dienen ein Presswerkzeug und eine Hydraulik-Handpresse der Firma P.O.Weber. Das Presswerkzeug hat einen Ring-Außendurchmesser von 6,95 mm und einen Ring-Innendurchmesser von 3,1 mm. Die geringen Abweichungen von den Maßen des Probenhalters (Außendurchmesser 7 mm, Innendurchmesser 3 mm) gewährleisten eine leichte Einführung der Probe in den Probenhalter.

Die Dicke  $d$  der Presslinge variiert je nach verpresster Pulvermenge und Pressdruck. Es werden z. B. mit 200 mg Pulver 2-3 mm dicke Proben hergestellt. Für die Herstellung der Probekörper wurde eine Presskraft von 12 kN verwendet. Die Dicke des Probekörpers sollte einen Wert von  $d = 1$  mm nicht unterschreiten, da dies zu unsinnigen Messergebnissen führt.

### 3.4 Berechnung

Im Folgenden wird die Vorgehensweise bei der Berechnung von  $\mu$  und  $\varepsilon$  aus den S-Parametern beschrieben. Die Bestimmung der Permeabilität über die S-Parameter ist eine gängige Methode<sup>10,24,25,26</sup> Bild 3.4 zeigt beispielhaft die gemessenen S-Parameter wie sie am Netzwerkanalysator dargestellt werden.

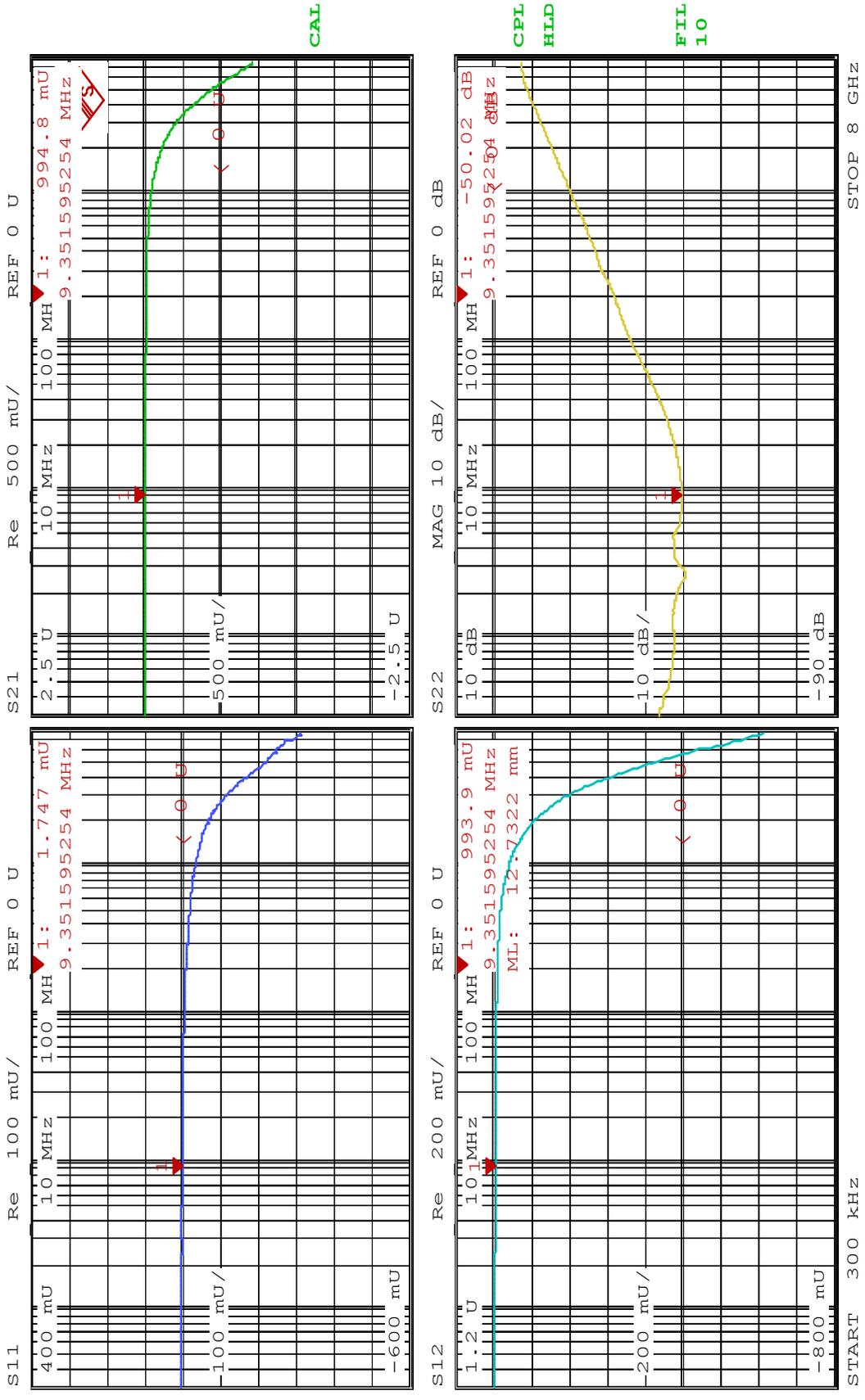


Bild 3.4: S-Parameter-Darstellung am Netzwerkanalysator

### 3.4.1 Berechnung ohne Korrekturen

Die Wechselwirkung einer elektromagnetischen Welle mit einem von ihr durchsetzten, isotropen Medium kann eindeutig durch vier S-Parameter beschrieben werden.

Das hier angewandte Prinzip der Berechnung der dielektrischen Eigenschaftswerte  $\mu$  und  $\varepsilon$  aus gemessenen S-Parametern wurde zuerst von Nicholson und Ross beschrieben<sup>27</sup>.

Nach<sup>28</sup> gilt für die 50-Ohm-Koaxial-Leitung:

$$S_{11}(\omega) = \frac{(1 - T^2)\Gamma}{1 - T^2\Gamma^2} \quad \text{Gl. 3.1}$$

$$S_{21}(\omega) = \frac{(1 - \Gamma^2)T}{1 - T^2\Gamma^2} \quad \text{Gl. 3.2}$$

mit  $\Gamma = \frac{\sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon} - 1}}{\sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon} + 1}}$  und  $T = \exp[-j(\omega/c)\sqrt{\mu * \varepsilon} * d]$

und  $d$  = Dicke des Presslings

Für die Bestimmung von  $\mu$  und  $\varepsilon$  folgt nach<sup>28</sup>:

$$\Gamma = K \pm \sqrt{K^2 - 1} \quad \text{Gl. 3.3}$$

mit  $K = \frac{\{S_{11}^2(\omega) - S_{21}^2(\omega)\} + 1}{2S_{11}(\omega)}$

$$T = \frac{\{S_{11}(\omega) + S_{21}(\omega)\} - \Gamma}{1 - \{S_{11}(\omega) + S_{21}(\omega)\}\Gamma} \quad \text{Gl. 3.4}$$

$$\mu = \frac{1 + \Gamma}{\Lambda(1 - \Gamma)\sqrt{\frac{1}{\lambda_0^2} - \frac{1}{\lambda_c^2}}} \quad \text{Gl.3.5}$$

mit  $\omega = 2\pi f_0$  = Kreisfrequenz,  $\lambda_0$  = Wellenlänge der Messfrequenz,  $\lambda_c$  = "cutoff"-Wellenlänge des Wellenleiters (bei koaxialer Messleitung ist  $\lambda_c = \infty$ )<sup>28</sup>

und  $\frac{1}{\Lambda^2} = -\left[\frac{1}{2\pi d} \ln\left(\frac{1}{T}\right)\right]^2$

$$\varepsilon = \frac{\left( \frac{1}{\Lambda^2} + \frac{1}{\lambda_c^2} \right) \lambda_0^2}{\mu} \quad \text{Gl. 3.6}$$

Nach <sup>28</sup> gilt für den Fall einer koaxialen Messleitung  $\lambda_c = \infty$ . Damit ergibt sich

$$\mu = \frac{(1+\Gamma) \cdot \lambda_0}{\Lambda \cdot (1-\Gamma)} \quad \text{Gl. 3.7}$$

und

$$\varepsilon = \frac{\lambda_0^2}{\Lambda^2 \cdot \mu_r} \quad \text{Gl. 3.8}$$

Diese Formeln sind in ein Auswerteprogramm implementiert und liefern für jede gemessene Frequenz die zugehörigen komplexen Permeabilitäts- und Permittivitätswerte. Es werden also pro vermessener Frequenz je zwei Werte (Betrag und Phase) für Permeabilität und Permittivität ermittelt und gespeichert.

### 3.4.2 Korrektur für Phasenverschiebung

Für die Verwendung der Formeln von Nicholson und Ross<sup>27</sup> zur Berechnung der dielektrischen Eigenschaftswerte sollte der Probekörper den Probenhalter komplett ausfüllen, so dass keine Luft mitgemessen wird. Diese verursacht eine Phasenverschiebung des gemessenen Signals. Da aber mehrere Gramm Nanopulver erforderlich wären, um einen Pressling in der Länge des Probenhalters (10 mm) herzustellen, jedoch pro Synthese nur max. 0,5 g hergestellt wird, ist eine Korrekturrechnung in die Auswertesoftware implementiert. Für die somit in der Praxis auftretende Phasenverschiebung an  $S_{11}(\omega)$  bzw.  $S_{21}(\omega)$  gilt

$$\text{Phasenverschiebung } S_{11}(\omega) = \frac{360^\circ * f_0 \sqrt{1 - \left( \frac{f_c}{f_o} \right)^2}}{c} * 2 * l_1 \quad \text{Gl. 3.9}$$

$$\text{Phasenverschiebung } S_{21}(\omega) = \frac{360^\circ * f_0 \sqrt{1 - \left( \frac{f_c}{f_o} \right)^2}}{c} * (l_1 + l_2) \quad \text{Gl. 3.10}$$

$f_0$  = Messfrequenz,  $f_c$  = „Cutoff“-Frequenz des Wellenleiters,  $f_c = 0$  für Koaxkabel,

$c$  = Lichtgeschwindigkeit (Vakuum),  $l_1$  = Abstand zwischen Kalibrationsebene und Referenzebene der Messung an Port 1 (s. Bild 3.5) und  $l_2$  = Abstand zwischen Kalibrationsebene und Referenzebene der Messung an Port 2 (s. Bild 3.5)

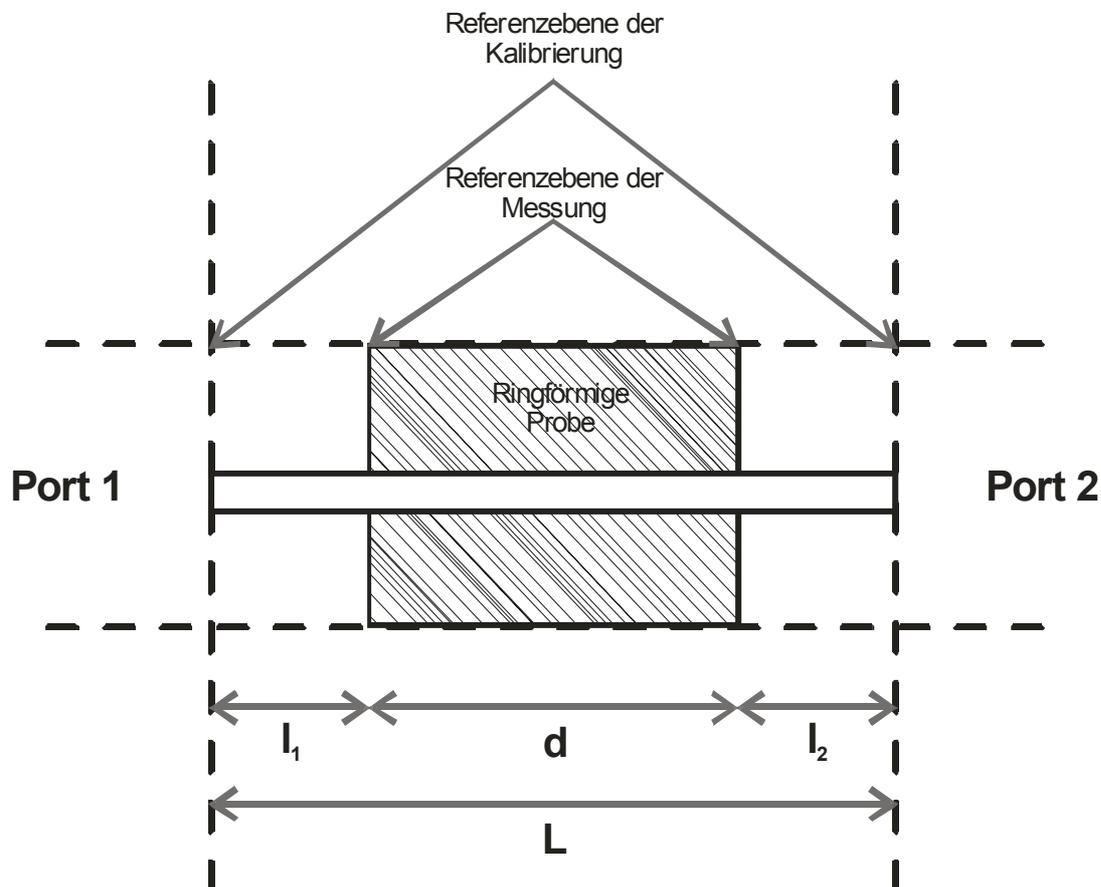


Bild 3.5: Schematische Darstellung des Probenhalters mit Probe. Eingezeichnet sind ebenfalls die verschiedenen Referenzebenen, die für die Korrekturen wichtig sind.

Unterscheidet sich die Referenzebene der Messung von der Referenzebene der Kalibrierung, muss die Phasenverschiebung der gemessenen  $S_{11}(\omega)$  und  $S_{21}(\omega)$  Werte für die weitere Auswertung korrigiert werden.

Nach Pelster<sup>29</sup> gilt

$$S_{21}^{Probe} = S_{21}^{mess} * \exp(i\omega * (L - d) / c) \quad \text{Gl. 3.11}$$

$$S_{11}^{Probe} = S_{11}^{mess} * \exp(i\omega * (2 * l_1) / c) \quad \text{Gl. 3.12}$$

$$S_{12}^{Probe} = S_{12}^{mess} * \exp(i\omega * (L - d) / c) \quad \text{Gl. 3.13}$$

$$S_{22}^{Probe} = S_{22}^{mess} * \exp(i\omega * (2 * l_2) / c) \quad \text{Gl. 3.14}$$

Die Längen  $l_1$  und  $l_2$  bezeichnen den leeren Platz im Probenhalter am Port 1 bzw. Port 2 (es gilt:  $l_1 + l_2 = L - d$ ) (s. Bild 3.5).

Durch geschicktes Platzieren der Probe am Port 1 zugewandten Ende kann  $l_1 = 0$  gesetzt werden. Somit muss bei der Auswertung nur die Länge  $l_2$  eingegeben werden, die sich unmittelbar aus der Dicke des Presslings bestimmen lässt.

### 3.4.3 Korrektur für Poren im Material

Nanopulver mit Teilchengrößen unterhalb 100 nm lassen sich im Allgemeinen schlecht verdichten<sup>30</sup>. Shun et al.<sup>31</sup> messen für einen  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Grünkörper eine Dichte von 60%, Mishra et al.<sup>32</sup> ermitteln durch Vergleich mit der theoretischen Dichte des Materials Werte für die Gründichte im Bereich 30% - 35%. Vaßen<sup>30</sup> stellt fest, dass die relative Dichte mit kleiner werdender Teilchengröße proportional abnimmt.

Es stellt sich also das Problem, dass im fertigen Pressling Poren enthalten sind, die das Ergebnis beeinflussen, da diese zum Messwert der Permeabilität nicht beitragen. Durch Sintern bei höheren Temperaturen kann zwar die Dichte des Werkstücks erhöht werden, allerdings entstehen dann größere Teilchen durch Agglomeration<sup>3</sup> und somit ändern sich die größenabhängigen Eigenschaften. Zur Korrektur der Poren im Werkstück werden deshalb verschiedene Modelle verwendet, anhand derer die Nanopartikel (sowohl reine Ferrit-Nanopartikel als auch Nanocomposite Partikel) als einzelne Partikel (Dispergent) betrachtet werden<sup>36,37,38</sup>. Die Luft ( $\mu = \varepsilon = 1$ )<sup>33</sup> wird als Matrix oder Medium betrachtet. Dies erlaubt die Verwendung von Mischungsregeln, wie sie auch z. B. von Wu et al.<sup>25</sup>, Paterson et al.<sup>34</sup> oder Pelster und Simon<sup>35</sup> angewandt werden. Es existieren insgesamt zahlreiche verschiedene Modelle, wobei in dieser Arbeit drei gängige Modelle nach Looyenga<sup>36</sup>, Bruggmann<sup>37</sup> und ein logarithmisches Modell nach Lichtenegger<sup>38</sup> im Auswerteprogramm implementiert sind. Die drei Modelle sind in den Gleichungen 3.15 bis 3.20 dargestellt, wobei  $f$  jeweils für den Materialgehalt in Vol% des Presslings steht. Dieser Wert heißt Gründichte.

Für die Mischungsregel nach Looyenga gilt

$$\mu = \left( \frac{(\mu_{gem}^{1/3} - (1 - f))}{f} \right)^3 \quad \text{Gl.3.15}$$

$$\varepsilon = \left( \frac{(\varepsilon_{gem}^{1/3} - (1-f))}{f} \right)^3 \quad \text{Gl. 3.16}$$

mit  $\mu_{gem}$  = gemessene komplexe relative Permeabilität,  $\mu$  = korrigierte komplexe relative Permeabilität,  $\varepsilon_{gem}$  = gemessene komplexe relative Permittivität und  $\varepsilon$  = korrigierte komplexe relative Permeabilität

Für die Mischungsregel nach Bruggemann gilt:

$$\mu = \frac{\mu_{gem} * (3 * f - 2 + 2 * \mu_{gem})}{(3 * f * \mu_{gem} + 1 - \mu_{gem})} \quad \text{Gl.3.17}$$

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_{gem} * (3 * f - 2 + 2 * \varepsilon_{gem})}{(3 * f * \varepsilon_{gem} + 1 - \varepsilon_{gem})} \quad \text{Gl. 3.18}$$

Für die Mischungsregel nach Lichtenegger (logarithmische Mischungsregel) gilt:

$$\mu = \exp\left(\frac{\log(\mu_{gem})}{f}\right) \quad \text{Gl. 3.19}$$

$$\varepsilon = \exp\left(\frac{\log \varepsilon_{gem}}{f}\right) \quad \text{Gl. 3.20}$$

In allen drei Fällen werden die Presslinge als Composite betrachtet, die zum einen aus dem eigentlichen Nanomaterial als Dispergent und der Luft als Medium bestehen.

Die einzelnen Ergebnisse der Modelle können in separaten Dateien gespeichert werden. Vor der Berechnung muss lediglich der Materialgehalt  $f$  des Presslings in Volumenprozent eingegeben werden.

### 3.5 Bestimmung der Porosität in den Presslingen

Die Methode zur Bestimmung der Gründichte durch Vergleich der aus Geometrie und Masse berechneten mit der theoretischen Dichte ist für die in dieser Arbeit untersuchten Materialien nicht möglich, da es kaum Referenzwerte für die theoretische Dichte der hier mit dem Mikrowellen-Plasma-Verfahren hergestellten Stoffe gibt. Daher wurde die Dichte der Nanopulver mit einem He-Pyknometer gemessen. Dazu wird ein Gerät der Firma Micromeritics (AccuPyc 1330) eingesetzt, das die Dichte mit He als Messgas bestimmt. Die eingestellten Parameter sind in Tabelle 3.1 wiedergegeben.

Tabelle 3.1: Mess-Parameter für He-Pyknometrie

Spül/Fülldruck	2,3 bar
Messung/Fülldruck	2,3 bar
Gleichgewicht	0,00034 bar

Zur Bestimmung der Gründichte wird die geometrische Dichte  $\rho_{\text{berechnet}}$  aus der Geometrie und der Masse  $m_{\text{Pressling}}$  des Presslings nach Gl. 3.21 berechnet und mit dem gemessenen Wert der Dichte  $\rho_{\text{gemessen}}$  ins Verhältnis gesetzt.

$$\rho_{\text{berechnet}} = \frac{m_{\text{Pressling}}}{\pi \cdot d \cdot (R^2 - r^2)} \quad \text{Gl. 3.21}$$

mit  $d$  = Dicke des Presslings,  $R$  = Außenradius und  $r$  = Innenradius

Die Dichtemessung muss am Pressling erfolgen, da die Menge des losen Materials selbst bei komplett gefülltem Messraum nicht die minimal benötigte Masse für eine zuverlässige Messung erreicht.

Unter der Voraussetzung, dass die Poren im Pressling für das Helium zugänglich sind, gibt die Gleichung 3.22 den Materialgehalt  $f$  des Presslings in Vol% an:

$$f = \frac{\rho_{\text{berechnet}}}{\rho_{\text{gemessen}}} \quad \text{Gl. 3.22}$$

### 3.6 Experimentelle Parameter und untersuchte Materialien

Die Messungen der S-Parameter erfolgen mit dem Netzwerkanalysator ZVC der Firma Rohde&Schwarz unter den in Tabelle 3.2 aufgeführten Bedingungen:

Tabelle 3.2: Messparameter des Netzwerkanalysators.

Sweep Mode	Frequency Sweep
Skalierung	500 mV/div
Darstellung	Quad Split
Messbereich	300 kHz-8 GHz
Anzahl Messpunkte	401
Temperatur	Raumtemperatur

Während des Umgangs mit dem Probenmaterial wird ein Erdungsarmband getragen. Dadurch sollen störende statische Aufladungen vermieden werden.

Die grundsätzliche Funktionalität der Messung ohne Korrekturen wurde anhand eines industriell gefertigten, dichten Teflonringes mit der Dicke  $d = 10$  mm überprüft. Hierbei sind keinerlei Korrekturen notwendig. Auch die Messung kürzerer Proben (gleiches Material), die eine Phasenverschiebung in dem nicht gefüllten Teil des Probenhalters verursachen, weisen durch die dafür eingesetzte Korrekturrechnung sehr genaue Werte auf; beim Vergleich mit der Messung ohne Phasenverschiebung lässt sich kein merklicher Unterschied feststellen.

Danach werden Referenzmessungen durchgeführt. Zunächst erfolgt eine Evaluierung der Qualität der einzelnen Korrekturmodelle anhand von KCl als Referenzmaterial. Da sich die Korrekturen der Permittivität deutlich stärker als die der Permeabilität bemerkbar machen, bietet sich eine Überprüfung anhand der Permittivität an. Im Gegensatz zu Nanopulvern lässt sich KCl mit kleiner Presskraft (ca. 0,1 kN) aus der Pulverform zu einem handhabbaren Werkstück mit einem relativ hohen Porenanteil von 40vol% verarbeiten. Die Dicke  $d$  des Presslings wird durch die Pulvermenge so gewählt, dass ein Probenkörper mit  $d = 10$  mm entsteht und so der Probenhalter komplett gefüllt ist. Das schließt eine Beeinflussung durch Mängel der Korrektur der Phasenverschiebung in nicht gefüllten Teilen der Messstrecke aus. Damit wird ein Vergleich der drei vorgestellten Porenkorrekturmodelle gut möglich.

Als weitere Referenz wird ein konventioneller, gesinterter Ferrit (Firma AFT, Bez. M8-7240-33) gemessen, der als Vergleichsmaterial zu den gemessenen Nanomaterialien (s. Tabelle 3.3) dient. Die Nanomaterialien stehen aus früheren Synthesen zur Verfügung und werden entsprechend ihrer Materialstruktur und Vergleichbarkeit untereinander ausgewählt. Da pro Herstellungsprozess nur wenige hundert Milligramm Pulver erzeugt werden, existiert nur für einige Proben genug Material zur Fertigung eines brauchbaren Presslings. Liegt die Dicke  $d$  der Probe unter 1 mm liefert die Messung keine sinnvollen Ergebnisse.

Tabelle 3.3: Übersicht der untersuchten Materialien

Werkstoff (Kern/Hülle)	Interne Bezeichnung	Dicke d in mm	Gewicht in g	Sättigungs-Magnetisierung <sup>39</sup> $M_S$ in Am <sup>2</sup> /kg
Referenz KCl	-	10,0	0,3856	Keine Angabe
Referenz konv. Ferrit	AFT	7,1	0,6975	Keine Angabe
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ITC-Tab	1,4	0,1026	Keine Angabe
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / PMMA	C-51	2,2	0,1474	Keine Angabe
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / PMMA	C-7	2,8	0,1220	4,0
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / PMMA	C-8	3,0	0,1210	26,1
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / ZrO <sub>2</sub>	B-408	2,3	0,1719	Keine Angabe
ZrO <sub>2</sub> / $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B-436	1,6	0,1413	Keine Angabe
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / ZrO <sub>2</sub> / PMMA	B-371	1,7	0,1431	34,3
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / PMMA	B-363	1,0	0,0486	30,0
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /PMMA	B-382	1,5	0,0884	9,6
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / PMMA	B-365	3,9	0,2989	30,0
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / CoO / PMMA	B-398	1,5	0,0401	29,1
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	B-588	1,5	0,2101	Keine Angabe
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PMMA	B-491	1,5	0,1071	0,38
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /PMMA	B-317	0,9	0,0254	11,7
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / ZrO <sub>2</sub>	B-301	3,6	0,1592	0,2
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / PMMA	B-302	2,0	0,0852	0,3

Das zuerst genannte Material in der Spalte „Werkstoff“ repräsentiert das Kernmaterial. Die nachfolgend genannten Materialien sind die Beschichtungen.

Die Werte für die Sättigungsmagnetisierung wurden mit einem SQUID-Magnetometer (Superconducting Quantum Inteference Device) bei 1 T und Raumtemperatur aufgenommen<sup>39</sup>. Für reines  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird in der Literatur<sup>40</sup> eine Sättigungsmagnetisierung  $M_S$  von 73,5 Am<sup>2</sup>/kg angegeben, für MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 80 Am<sup>2</sup>/kg und für CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ebenfalls 80 Am<sup>2</sup>/kg (jeweils bei Raumtemperatur). Nach Han et al.<sup>18</sup> sowie Parker et al.<sup>41</sup> ist die Sättigungsmagnetisierung nanokristalliner Ferrite kleiner als die der makroskopischen Stoffe. Dies wird durch Teilchengrößenabhängigkeit der

Sättigungsmagnetisierung sowie zusätzlich durch sogenanntes „spin-canting“ erklärt, was eine magnetisch amorphe Außenschicht der Atome bezeichnet.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Zunächst werden die Ergebnisse der KCl-Messung für die Evaluierung der Porenkorrektur beschrieben. Es wird das beste Modell gewählt, mit Hilfe dessen die Auswertung für die Nanomaterialien erfolgt. Die Messung des konventionellen Ferriten (keine Poren, da gesintert) dient als Vergleich für die Nanoferrite.

### 4.1 Bestimmung der Porosität in den Proben

Tabelle 4.1 zeigt die nach der in Kap. 3.5 beschriebenen Methode ermittelten Gründichten für die Materialien aus Tabelle 3.3.

Tabelle 4.1: Ermittelte Gründichten der untersuchten Materialien

Werkstoff (Kern/Hülle)	Interne Bezeichnung	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ] (geometrisch)	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ] (gemessen)	Gründichte %
Referenz KCl	-	1,18	1,97	60
Konv. Ferrit	AFT	-	-	100
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ITC-Tab	2,38	4,20	56,61
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / PMMA	C-51	2,17	4,00	54,35
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / PMMA	C-7	1,41	3,79	37,29
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / PMMA	C-8	1,36	4,08	33,33
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / ZrO <sub>2</sub>	B-408	2,42	3,77	64,25
ZrO <sub>2</sub> / $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B-436	2,95	4,05	72,86
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / ZrO <sub>2</sub> / PMMA	B-371	2,73	4,33	63,05
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / PMMA	B-363	1,58	5,19	30,37
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /PMMA	B-382	1,98	4,70	42,20
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / PMMA	B-365	2,49	4,54	54,72
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / CoO / PMMA	B-398	0,87	5,70	15,22
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	B-588	4,54	4,80	94,68
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PMMA	B-491	2,38	4,88	48,80
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /PMMA	B-317	0,92	6,35	14,42
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / ZrO <sub>2</sub>	B-301	1,43	3,14	45,75
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / PMMA	B-302	1,42	3,03	46,83

Die gemessenen Dichtewerte für die Proben B-398 und B-317 sind deutlich höher als die Werte für die theoretischen Dichten von  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  ( $5,00 \text{ g/cm}^3$ ) bzw.  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ( $5,29 \text{ g/cm}^3$ ). Da es sich um Composite handelt, die ein Polymer enthalten, welches die Dichte reduziert, ist das nicht möglich. Der fehlerhafte Messwert liegt offensichtlich an dem zu geringen Probenvolumen für die Messung. Damit sind auch die Werte für die Gründichte der Presslinge zu niedrig. Sie liegen sowohl deutlich unterhalb von Literaturwerten<sup>31,32</sup> für Gründichten von Werkstücken aus Nanomaterialien als auch deutlich unterhalb den übrigen gemessenen Werten. Es ist daher zweifelhaft, dass diese Werte stimmen, zumal der optische Eindruck ebenfalls einen deutlich höheren Materialgehalt als 15% vermuten lässt. Für die Auswertung wird deshalb ein Erfahrungswert von 50% angenommen.

#### 4.2 KCl zur Evaluierung der Porenkorrektur

Anhand von Kaliumchlorid (KCl), dessen Permittivität  $\varepsilon$  in der Literatur mit  $\varepsilon=4,94$ <sup>42</sup> bzw.  $5,03$ <sup>43</sup> (bei 10 kHz, jedoch nahezu frequenzunabhängig) angegeben wird, erfolgt eine Berechnung der Permittivität bei komplett gefüllter Messleitung aus gemessenen S-Parametern mit den oben genannten Formeln.

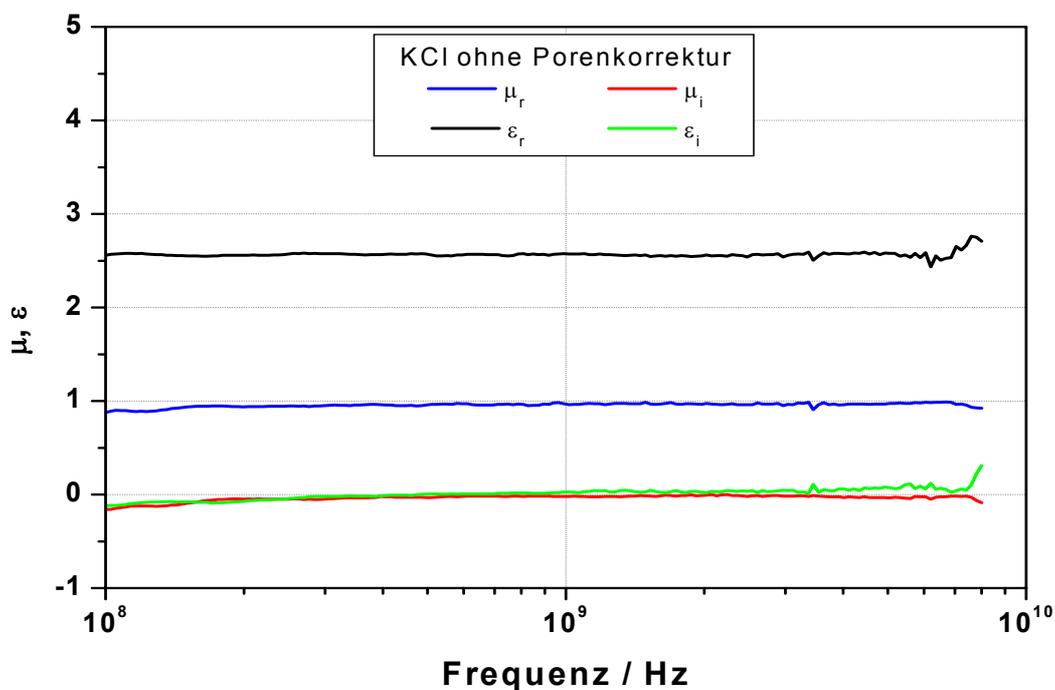


Bild 4.1: komplexe Permeabilität und Permittivität für KCl in Abhängigkeit von der Frequenz, ohne Porenkorrektur.

Der ermittelte Wert für  $\varepsilon$  ist frequenzunabhängig und liegt mit  $\varepsilon = 2,6$  wesentlich unter dem Referenzwert. Da hier aufgrund des komplett gefüllten Probenhalters keine Phasenverschiebung zu erwarten ist, handelt es sich offensichtlich nur um den Beitrag der Poren in der Probe.

Die drei vorgestellten Korrekturmodelle werden nun auf die Messung des Kaliumchlorid-Presslings angewandt. Mit dem ermittelten Materialgehalt von 60% ergeben sich die in Bild 4.2 bis 4.4 gezeigten Darstellungen.

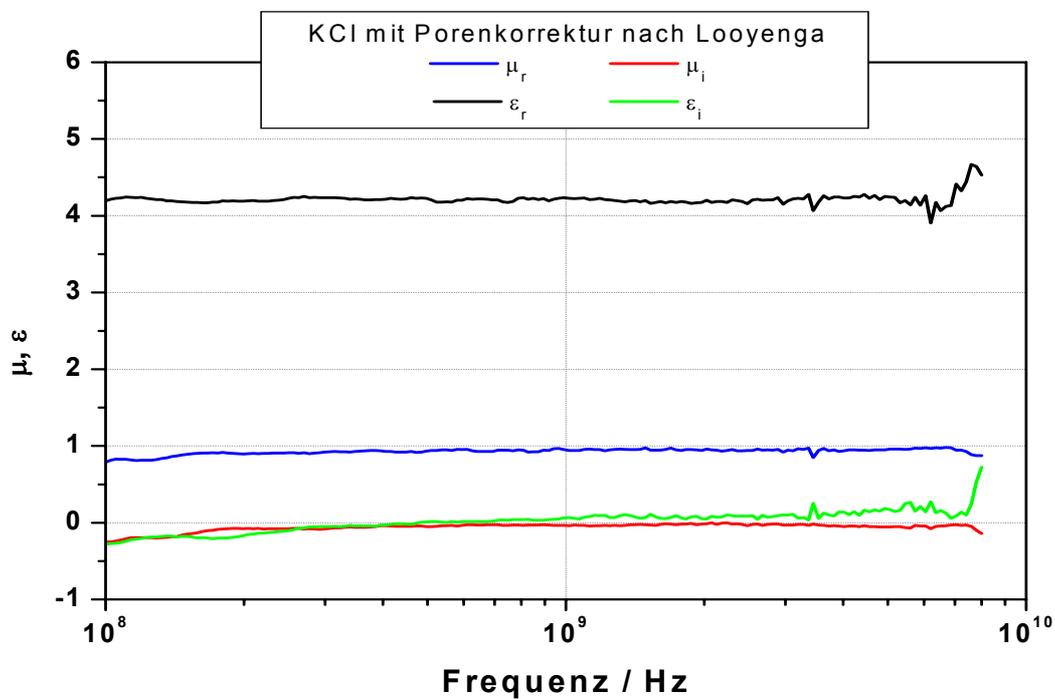


Bild 4.2: komplexe Permeabilität und Permittivität für KCl in Abhängigkeit von der Frequenz, Korrekturmodell nach Looyenga.

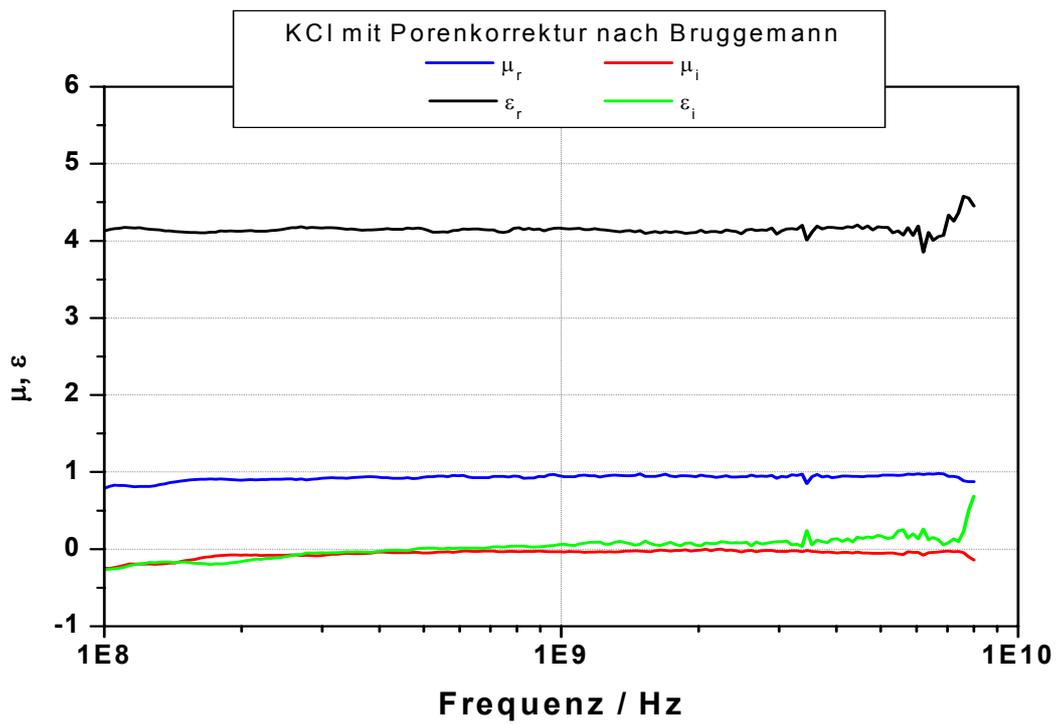


Bild 4.3: komplexe Permeabilität und Permittivität für KCl in Abhängigkeit von der Frequenz, Korrekturmodell nach Bruggemann.

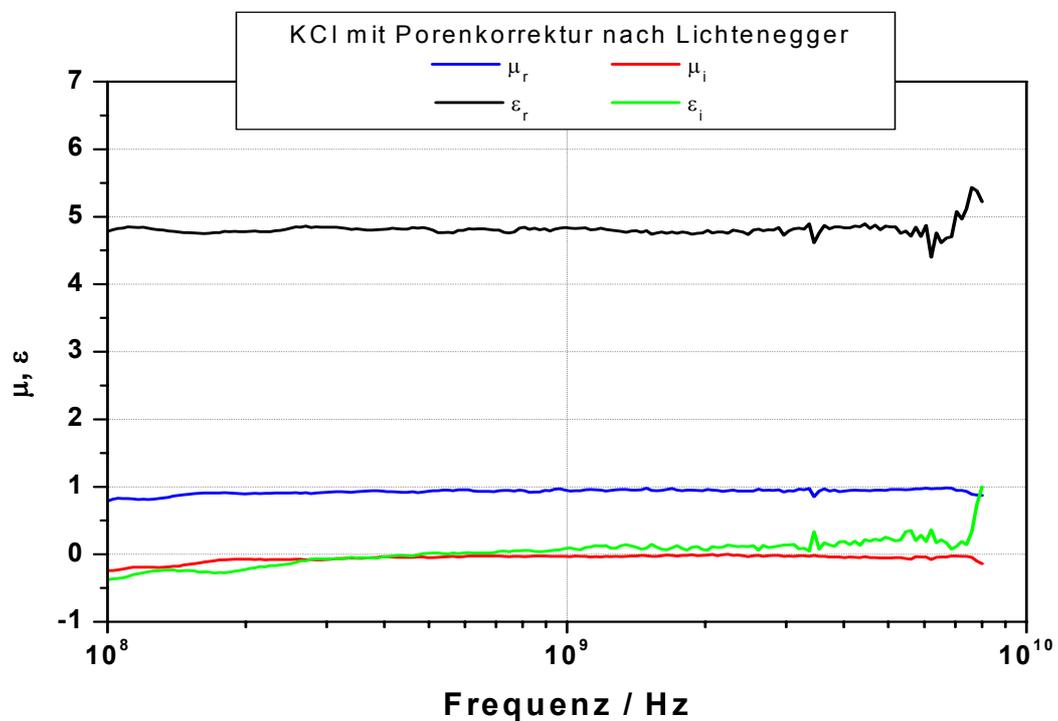


Bild 4.4: komplexe Permeabilität und Permittivität für KCl in Abhängigkeit von der Frequenz, Korrekturmodell nach Lichtenegger.

Die genaueste Übereinstimmung mit dem Referenzwert ( $\varepsilon = 4,94$ ) liefert das logarithmische Korrekturmodell von Lichtenegger mit  $\varepsilon \approx 4,8$ , praktisch frequenzunabhängig. Die Ergebnisse der Modelle nach Bruggemann und Looyenga unterscheiden sich nur unwesentlich untereinander. Die Werte liegen aber mit  $\varepsilon_{Bruggemann} = 4,15$  und  $\varepsilon_{Looyenga} = 4,2$  deutlich unterhalb des Referenzwertes. In anderen Arbeiten<sup>44</sup> werden für reine Keramikwerkstoffe allerdings abweichende Ergebnisse festgestellt; dort werden mit dem logarithmische Modell etwas zu hohe Werte für die Permittivität ermittelt. Wu et al.<sup>25</sup> stellen fest, dass für niedrige Gründichte die Modelle nahezu identische Ergebnisse liefern. Übereinstimmend ist die Feststellung, dass die Modelle nach Looyenga und Bruggemann sich kaum unterscheiden.

In den folgenden Bildern 4.5-4.8 ist die Differenz der Modelle von Bruggemann und Lichtenegger bzw. Bruggemann und Looyenga als Absolutwert dargestellt.

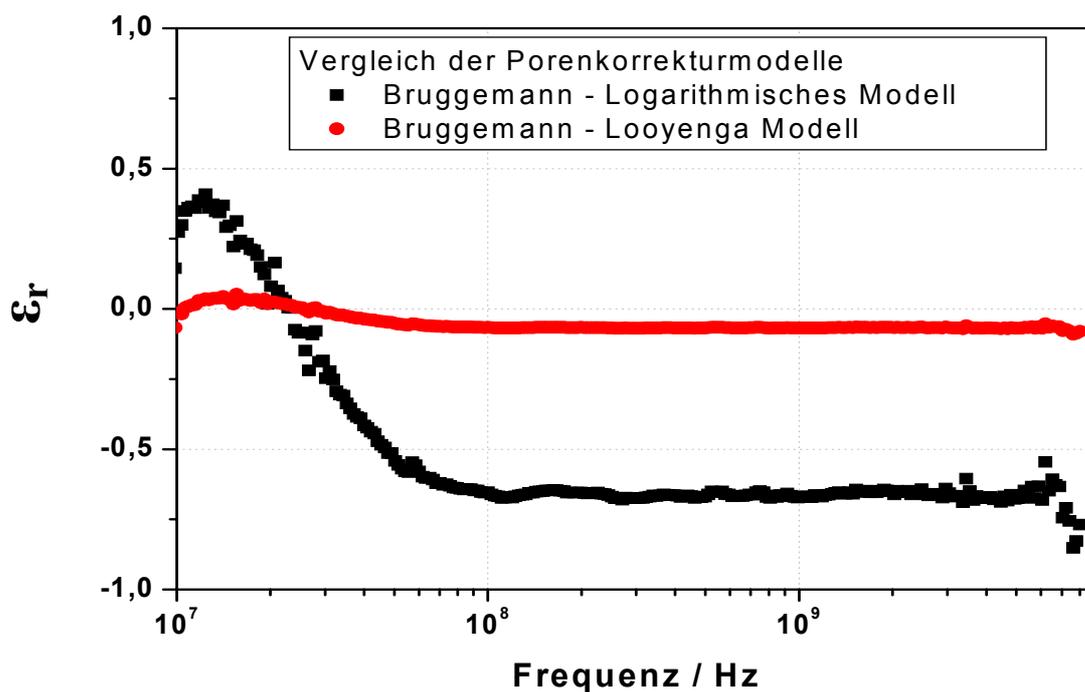


Bild 4.5: Differenz der realen Permittivität zwischen den Modellen Bruggemann/Lichtenegger bzw. Bruggemann/Looyenga.

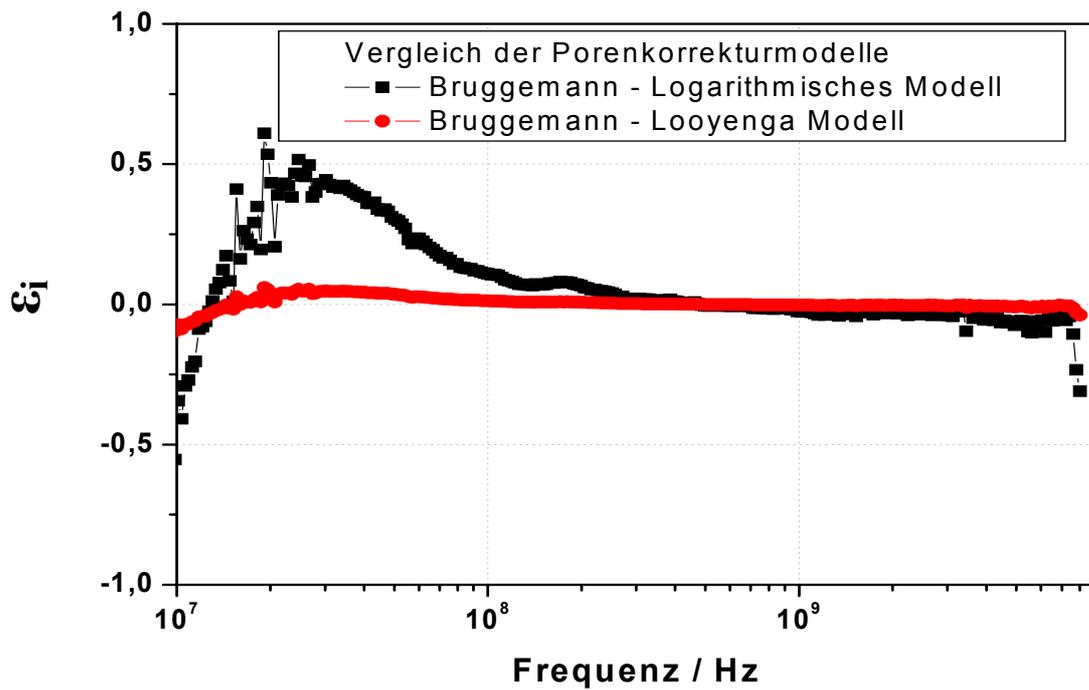


Bild 4.6: Differenz der imaginären Permittivität zwischen den Modellen Bruggemann/Lichtenegger bzw. Bruggemann/Looyenga.

Für  $\epsilon_r$  und  $\epsilon_i$  sind die Unterschiede zwischen Bruggemann und Looyenga-Modell nur minimal. Daher wurde im Folgenden auf die Darstellung der Differenz zwischen Looyenga-Modell und logarithmischem Modell verzichtet. Es lässt sich ein deutlicher Unterschied zwischen dem Modell von Lichtenegger und den beiden anderen Modellen feststellen.

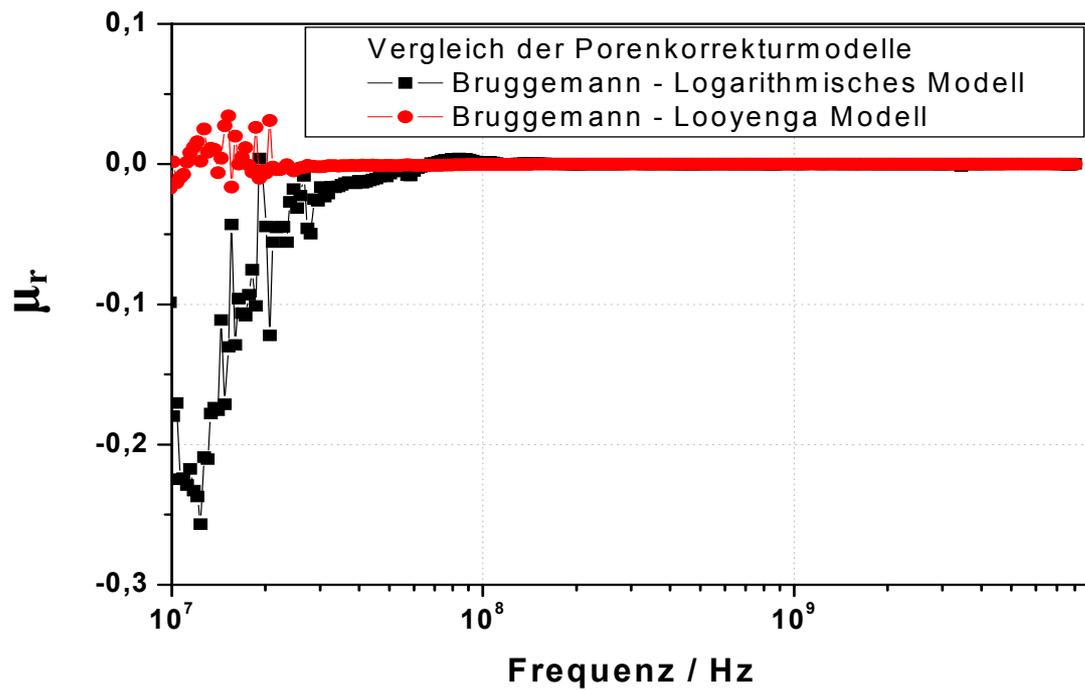


Bild 4.7: Differenz der realen Permeabilität zwischen den Modellen Bruggemann/Lichtenegger bzw. Bruggemann/Looyenga.

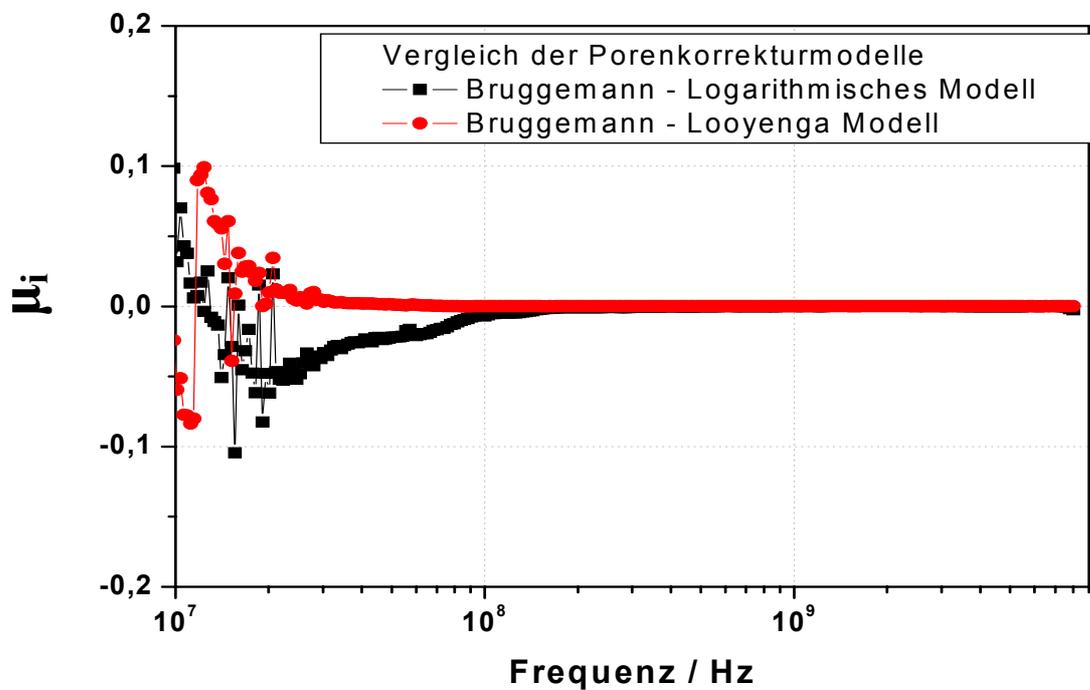


Bild 4.8: Differenz der imaginären Permittivität zwischen den Modellen Bruggemann/Lichtenegger bzw. Bruggemann/Looyenga.

Oberhalb von 100 MHz ist zwischen den Modellen für die Permeabilität quasi kein Unterschied festzustellen. Bei der realen Permittivität hingegen zeigen die Modelle von Looyenga und Bruggemann deutliche Abweichung vom Modell nach Lichtenegger. Da das Modell von Lichtenegger für die Permittivität die beste Übereinstimmung ergab (Abweichung maximal 3%), wird in den folgenden Ausführungen die Korrektur des Poreneinflusses nach diesem Modell durchgeführt.

Da sich die folgenden Untersuchungen hauptsächlich mit den magnetischen Eigenschaften beschäftigen, wird nur die Permeabilität dargestellt.

### **4.3 Fehlerbetrachtung**

Von Seiten der Messprobe wird eine ideale Ringform für die Dichteberechnung angenommen. Abweichungen durch die nicht ideal planen Begrenzungsflächen des Presslings ergeben einen geschätzten maximalen Fehler von 10% für die berechnete Dichte. Der Fehler der gemessenen Dichte wird größenordnungsmäßig unter 10% angenommen. Abweichungen von der Homogenität des Materials werden zahlenmäßig nicht festgelegt, da die Auswirkungen (hauptsächlich Reflexionen) in der Probe maximal tendenziell beschrieben werden können.

Nach R. Eichacker<sup>45</sup> liegt der Fehler für  $\mu$  bei der Messung ohne Korrekturen in der Größenordnung 1% - 3%. Legt man das Modell nach Lichtenegger zugrunde, ist der Fehler der hier durchgeführten Messungen sogar mit Korrekturen noch in diesem Rahmen.

### **4.4 Konventioneller Ferrit**

Um die Grenzen herkömmlicher Ferrite hinsichtlich der Anwendung bei hohen Frequenzen noch einmal zu verdeutlichen, wird als nächstes der gesinterte, konventionelle Ferrit ausgewertet. Das Bild 4.9 zeigt den qualitativen Verlauf der Permeabilität in Abhängigkeit von der Frequenz. Zum Vergleich ist in Bild 4.10 eine durch Rado et al.<sup>46</sup> aufgenommene komplexe Permeabilität eines Magnesiumferriten dargestellt.

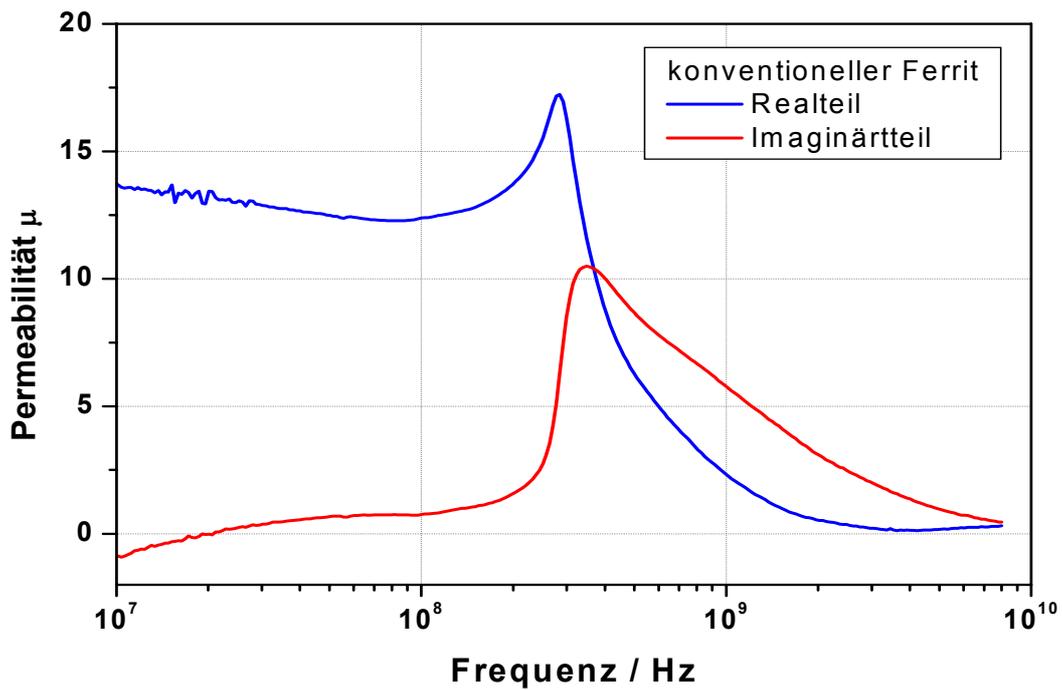


Bild 4.9: gemessene komplexe Permeabilität des konventionellen, gesinterten Ferriten (AFT) als Funktion der Frequenz.

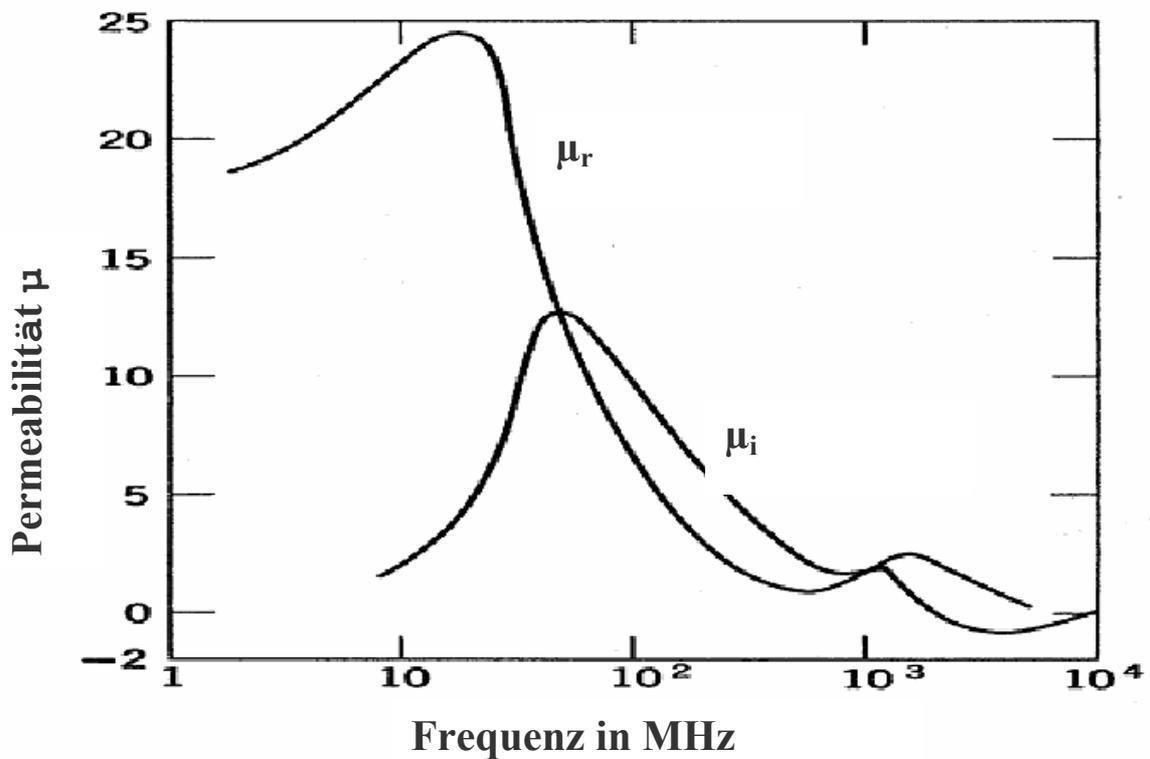


Bild 4.10: komplexe Permeabilität eines gesinterten Magnesiumferrites als Funktion der Frequenz aufgenommen von Rado et al.<sup>4</sup>.

Die deutliche Resonanzhöhung bei ca. 350 MHz des in Bild 4.9 dargestellten Ferriten liefert eine experimentelle Bestätigung für Blochwandresonanz. Unterhalb dieser Resonanzfrequenz  $f_r$  zeigt das Material kaum Frequenzabhängigkeit, oberhalb davon sinkt die reale Permeabilität drastisch ab und erreicht bei etwa 3 GHz den Wert  $\mu_r = 0$ . Für  $f_0 > f_r$  liegt der Imaginärteil deutlich über dem Realteil, was für starke Verluste spricht. Gleiches zeigen die Ergebnisse von Rado et al.<sup>4</sup>, wobei dort die Resonanzfrequenz bei ca. 50 MHz liegt. Der Wert für  $f_r$  wird durch die Materialkombination bestimmt. Für einen Ni-Zn-Ferriten z. B. liegt die Resonanzfrequenz laut Matsushita et al.<sup>47</sup> mit 650MHz noch höher. Eine Anwendung z. B. als Übertragerkern kann für derartige Ferrite trotzdem ausgeschlossen werden, da die heutzutage eingesetzten Frequenzen zum Teil noch höher sind. Bei den später untersuchten beschichteten Nanomaterialien erwartet man keine Resonanzerscheinung durch Blochwandbewegungen, da diese, wie in Kapitel 2 erläutert, keine Blochwände besitzen.

#### **4.5 Nanomaterialien**

Im Folgenden werden die Ergebnisse der nach Tabelle 3.3 gemessenen Nanomaterialien diskutiert. Zunächst wird der reine, unbeschichtete Ferrit (ITC-TAB) betrachtet. Da es sich um unbeschichtetes Material handelt, erwartet man eine Wechselwirkung der einzelnen Teilchen. Diese würde sich durch Blochwandresonanzen bemerkbar machen.

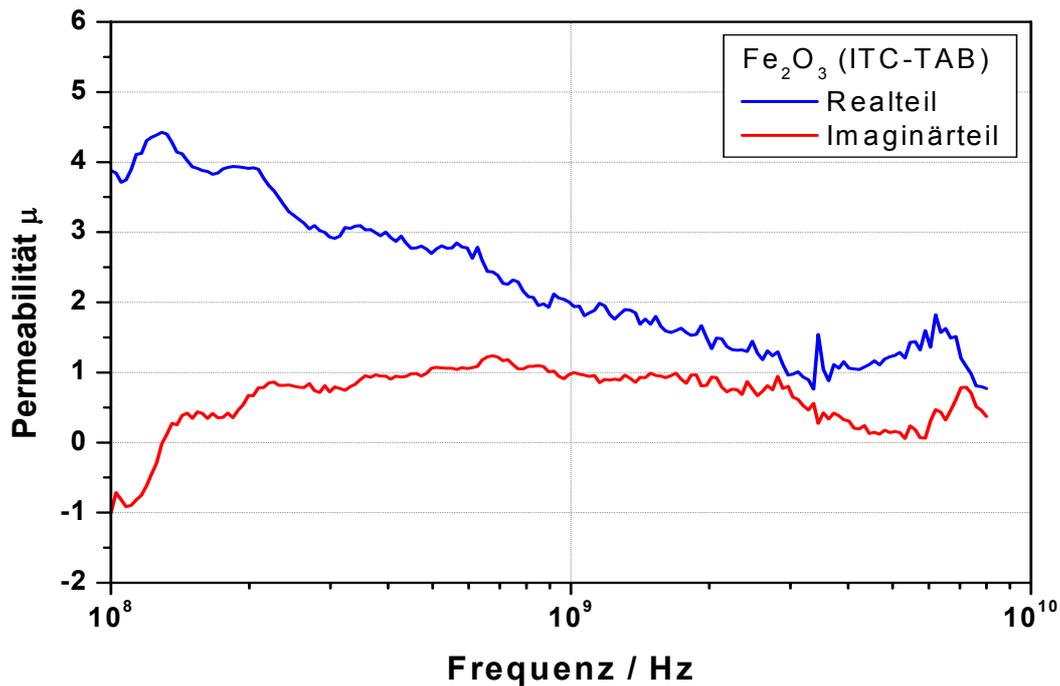


Bild 4.11: komplexe Permeabilität für  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Abhängigkeit von der Frequenz, aufgenommen bei Raumtemperatur.

In Abb. 4.11 erkennt man eine annähernd (Abweichungen unter 10%) proportionale Abhängigkeit der realen Permeabilität zur Frequenz bis etwa 3 GHz. Danach sinkt der Wert nicht weiter und liegt im Gegensatz zu den eben betrachteten konventionellen Ferriten deutlich über Null. Größenordnungsmäßig ( $\mu_r \approx 2$ ) stimmen die Werte gut mit einem von Nakamura<sup>10</sup> gemessenen Ferriten überein. Eine Resonanzerhöhung durch Blochwandbewegungen, wie sie vermutet wurde, wird allerdings nicht beobachtet. Für die Erklärung gibt es zwei Ansätze: zum einen lässt sich das Ausbleiben von Resonanzen durch eine magnetisch amorphe Außenschicht (spin-canting<sup>41</sup>) in Verbindung mit der relativ kleinen Teilchengröße begründen. Im Prinzip wirkt diese Schicht wie ein Abstandhalter zwischen den magnetischen Kernen.

Zum anderen könnte sich eine Hydroxidschicht um die Kerne gebildet haben, die ebenfalls die magnetischen Kerne an deren Wechselwirkung hemmt. Da diese Effekte quantitativ nicht reproduzierbar sind, wird auf eine Beurteilung der Eignung für Hochfrequenzanwendungen verzichtet.

Eine bessere Übereinstimmung zwischen Prognosen und Ergebnissen findet man bei den im Folgenden betrachteten, mit PMMA beschichteten,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanokompositen, die in den Abbildungen 4.12 bis 4.14 dargestellt sind. Hier wird die Wechselwirkung der Teilchen untereinander gezielt durch Beschichtung mit PMMA unterdrückt.

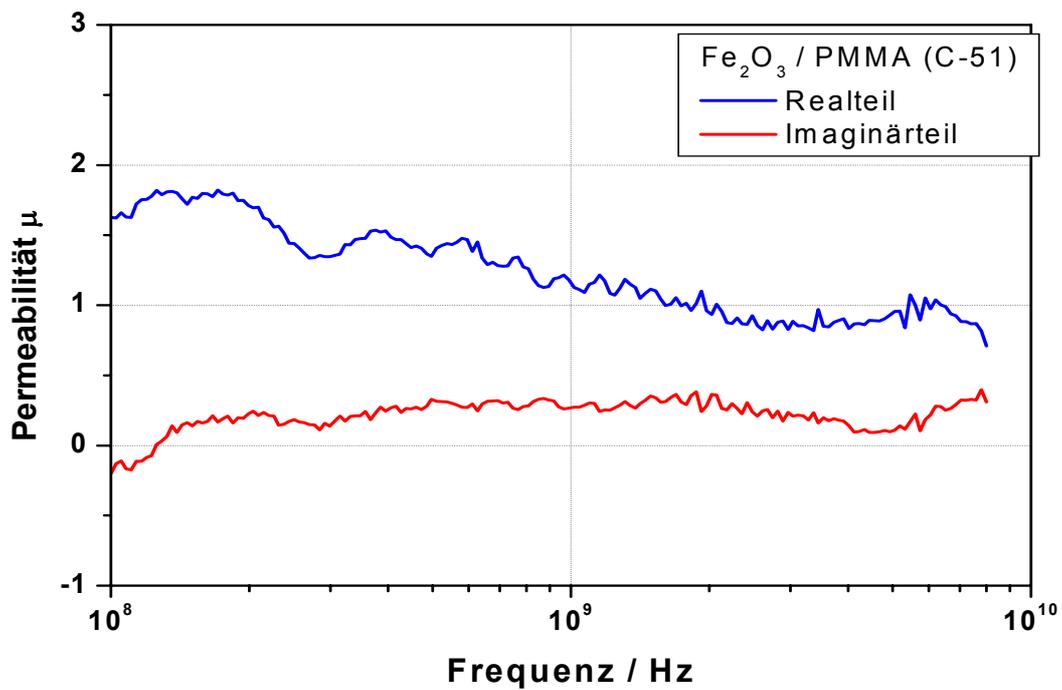


Bild 4.12: komplexe Permeabilität von  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PMMA (C-51) in Abhängigkeit der Frequenz bei Raumtemperatur.

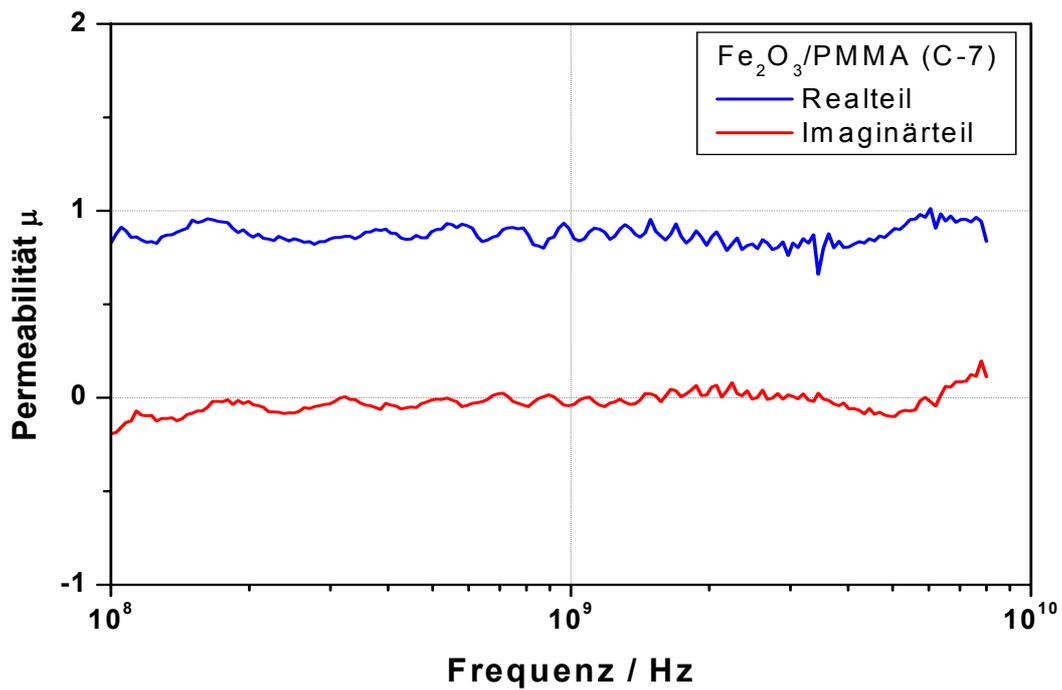


Bild 4.13: komplexe Permeabilität von  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{PMMA}$  (C-7) in Abhängigkeit der Frequenz bei Raumtemperatur.

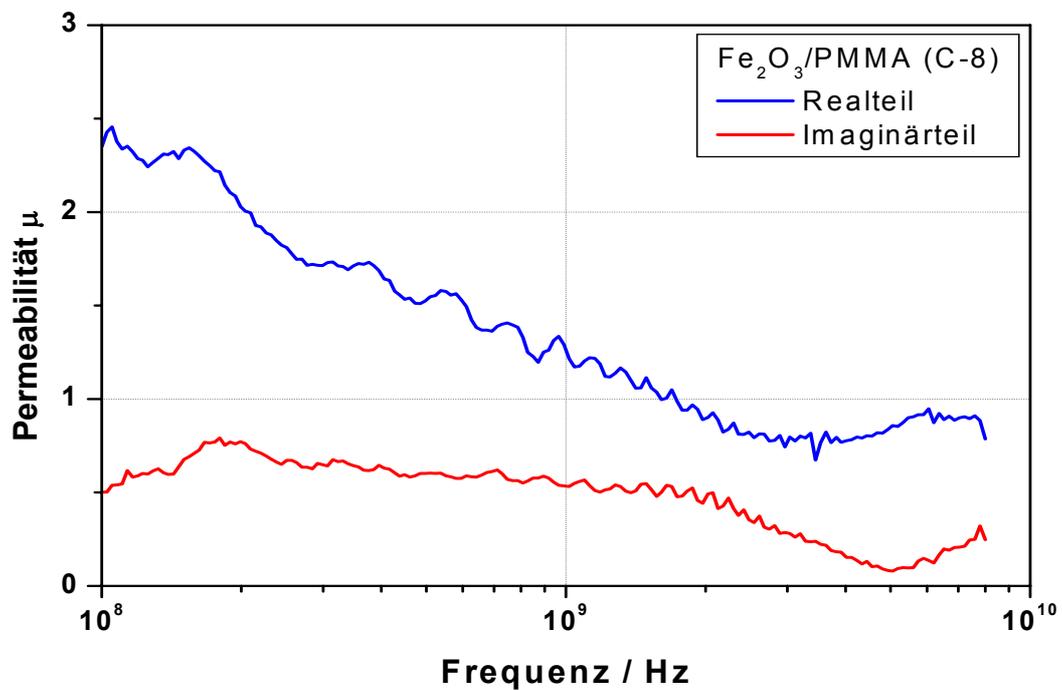


Bild 4.14: komplexe Permeabilität von  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{PMMA}$  (C-8) in Abhängigkeit der Frequenz bei Raumtemperatur.

Alle drei Proben (Abb. 4.12 bis 4.14) weisen erwartungsgemäß keine Resonanzerscheinungen durch Blochwandbewegungen auf. Dies wird auf die im Vergleich zum Kerndurchmesser relativ dicke Umhüllung aus PMMA zurückgeführt und wird auch durch die Mößbauermessungen belegt: alle drei Proben zeigen kaum Sextetaufspaltung im Mößbauerspektrum<sup>39</sup>.

Die Proben C-51 und C-7 (Abb. 4.12 und 4.13) haben beide reale Permeabilitäten im Bereich  $\mu_r \approx 1$ , wobei erstere etwas höhere Werte im unteren Messbereich und eine schwache Frequenzabhängigkeit aufweist. Bis auf diesen Unterschied sind diese beiden Proben einander sehr ähnlich. Die niedrigen Werte für  $\mu_r$  spiegeln sich auch in der kleinen Sättigungsmagnetisierung  $M_s = 4,0 \text{ Am}^2/\text{kg}$  (C-7)<sup>39</sup> wieder. Die Messung der Probe C-8 (Abb. 4.14) liefert etwas höhere Werte für  $\mu_r$  von 2,5 bei 100MHz. Die Sättigungsmagnetisierung ist bei C-8<sup>39</sup> mit  $M_s = 26,1 \text{ Am}^2/\text{kg}$  auch deutlich höher als bei C-7, was auf einen höheren Gehalt von  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  hinweist. Die Frequenzabhängigkeit ist allerdings auch größer, wie es für superparamagnetische Ferrite typisch ist.  $\mu_r$  sinkt bis unter 1 im GHz-Bereich. Die unterschiedlichen Werte der Permeabilität für diese artgleichen Materialien werden durch die verschiedenen Eisengehalte gedeutet. Yue et al.<sup>12</sup> ermittelten je nach Fe-Gehalt Werte für die Permeabilität eines Ferrit-Composites in derselben Größenordnung. Dass Ferrite dieser Art bei tieferen Frequenzen im Bereich 1-1000 MHz größenordnungsmäßig durchaus Tendenzen wie die konventionellen Ferrite aufweisen, wurde durch Vollath und Szabó<sup>23</sup> bestätigt.

Es folgt ein Vergleich der Proben B-408 und B-436. Es handelt sich jeweils um Composite aus  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZrO}_2$ , wobei bei der Probe B-408 die magnetischen Kerne durch die Beschichtung mit  $\text{ZrO}_2$  voneinander isoliert sind. Bei Probe B-436 stellt  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  jedoch die äußere Beschichtung der  $\text{ZrO}_2$ -Kerne dar und es wird eine Wechselwirkung erwartet.

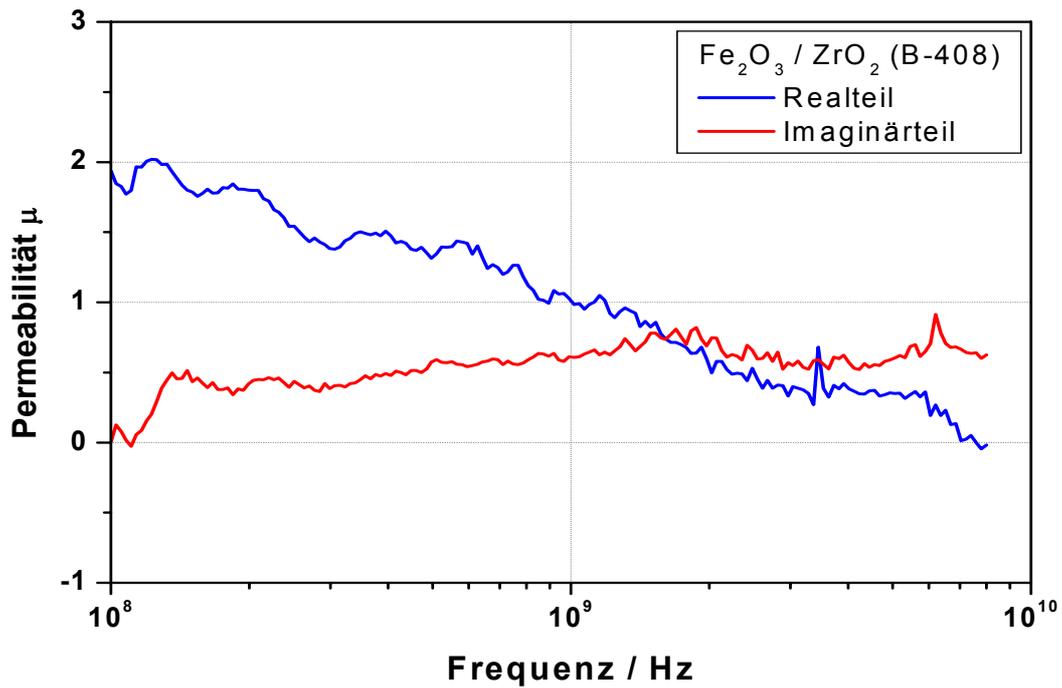


Bild 4.15: komplexe Permeabilität von  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> in Abhängigkeit der Frequenz bei Raumtemperatur.

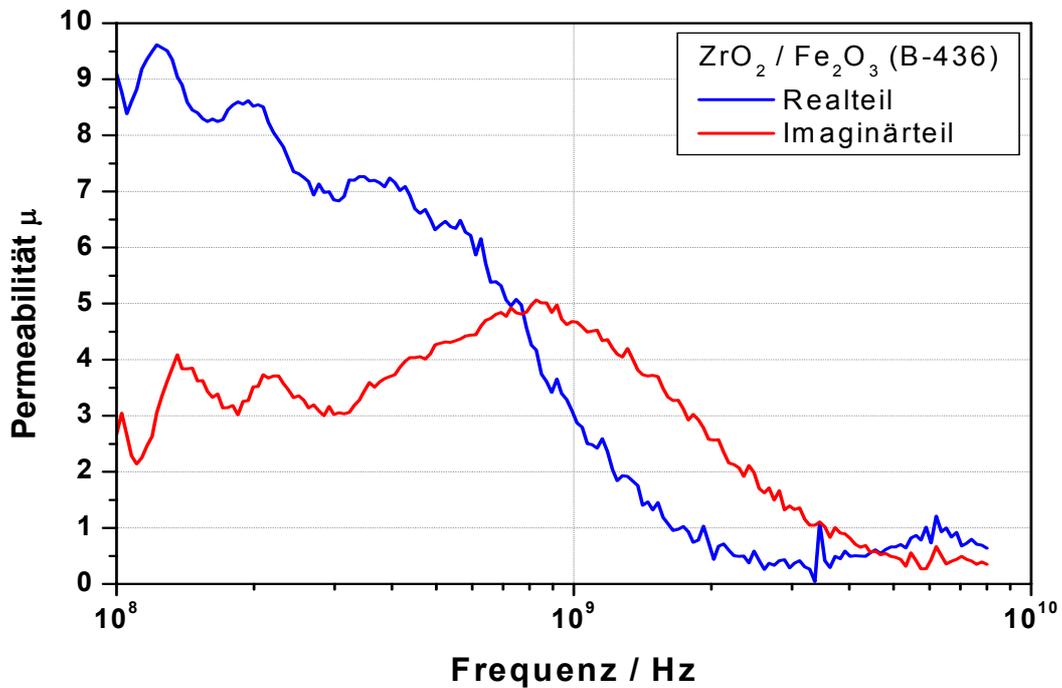


Bild 4.16: komplexe Permeabilität von ZrO<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Abhängigkeit der Frequenz bei Raumtemperatur.

Beim Material B-408 erreicht die reale Permeabilität nur mäßige Werte um 2 im unteren Messbereich (Bild 4.15). Das deutet auf einen geringen Anteil  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  im Material hin. Dies wird durch die helle Färbung des Pulvers, das eine „dicke“  $\text{ZrO}_2$ -Beschichtung anzeigt, untermauert. Durch das Ausbleiben von Blochwandresonanzen wird ebenfalls ein hoher Anteil an Beschichtung mit  $\text{ZrO}_2$  bestätigt.

Im Gegensatz zum Material B-408, bei dem die magnetischen Eisenkerne durch eine Hülle voneinander isoliert sind, macht sich bei der Probe B-436 die Wechselwirkung des nun außenliegenden magnetischen Anteils deutlich durch Resonanzerhöhung bemerkbar (Bild 4.16). Die reale Permeabilität liegt unterhalb des Gigahertzbereichs noch relativ hoch, fällt dann aber stark ab; die Werte im Bereich 1-8 GHz ( $\mu_r = 0,5$  bei 4 GHz) stimmen gut mit einem durch Mallégo<sup>48</sup> ( $\mu_r = 0,5$  im Bereich 4-7 GHz) gemessenen  $\text{ZnO/Fe}_2\text{O}_3$ -Composite überein. Ebenso wird dort auch eine Resonanzerhöhung bei etwa 1 GHz festgestellt. Dass es sich um Blochwandresonanz handelt wird durch das ausgeprägte Sextett der Mößbauermessung bestätigt<sup>39</sup>. Dieses Material ist nur sehr schwach superparamagnetisch.

Einen ebenfalls schwachen Anteil superparamagnetischen Materials besitzt das die Probe B-371 (Bild 4.17).

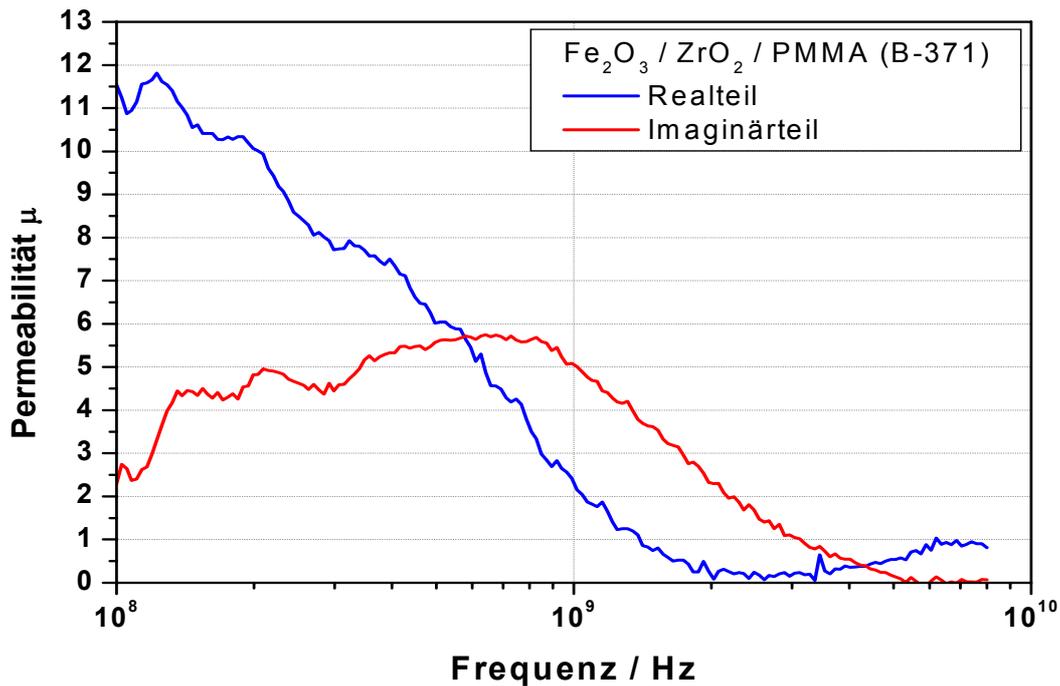


Bild 4.17: komplexe Permeabilität von  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>/PMMA in Abhängigkeit der Frequenz bei Raumtemperatur.

Das Material zeigt, trotz der zweifachen Beschichtung, mit  $\mu_r \approx 11,5$  eine wesentlich höhere Permeabilität im unteren Frequenz-Messbereich (Bild 4.17). Die Werte liegen bereits in der Größenordnung konventioneller Ferrite. Allerdings nimmt die Permeabilität bei höherer Frequenz auch stark ab. Die hohe Permeabilität deutet auf einen großen Anteil an magnetischem  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hin, also eine dünne Beschichtung. Bei  $f_0 \approx 0,7$  beobachtet man eine leichte Resonanz, was wenig Abschirmung der Teilchen voneinander bestätigt – die magnetischen Kerne wechselwirken. Die Mößbauermessung<sup>39</sup> bestätigt diese Aussagen, diese zeigt ein Sextett. Oberhalb der Resonanzfrequenz liegt der Imaginärteil deutlich über dem Realteil, was wieder für hohe Verluste spricht. Insgesamt treten also durch die dünne Beschichtung bei diesem Material die Schwächen, wie sie konventionelle Ferrite besitzen (Blochwandresonanz), in Erscheinung.

Durch die hohe Sättigungsmagnetisierung<sup>39</sup>  $M_s = 34,3 \text{ Am}^2/\text{kg}$  wird noch einmal der Zusammenhang zwischen hoher Sättigung und hoher Permeabilität belegt.

Die im Folgenden beschriebene Probe B-363 (Bild 4.18) ist ebenfalls ein zweifach beschichtete  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

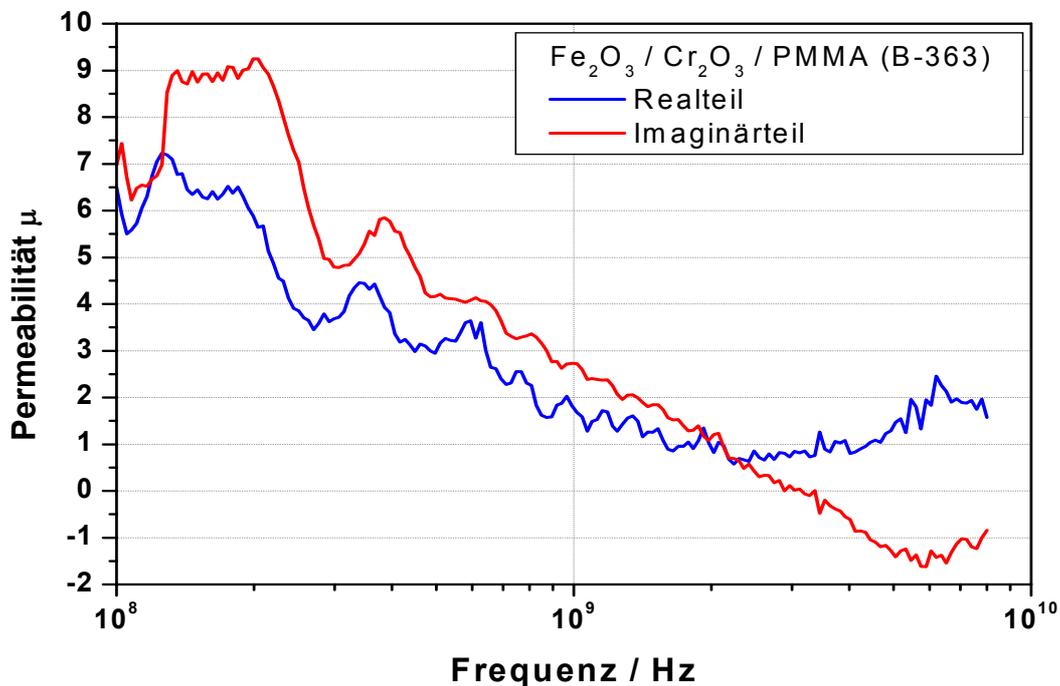


Bild 4.18: komplexe Permeabilität von  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CrO}_2/\text{PMMA}$  in Abhängigkeit der Frequenz bei Raumtemperatur.

Dieses Material weist erneut eine deutlich größere Permeabilität im unteren Frequenz-Messbereich auf als das einfach beschichteten  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , allerdings mit der Frequenz stark abfallend (Bild 4.18). Die Sättigungsmagnetisierung liegt mit  $M_s = 30,0 \text{ Am}^2/\text{kg}$  entsprechend hoch<sup>39</sup>. Eine Resonanz wird nicht festgestellt, was aufgrund der statischen Hysteresefreiheit und dem nur minimal ausgeprägten Sextett der Mößbauermessung<sup>39</sup> zu erwarten war. Dennoch sind die Verluste insgesamt recht hoch, ausgedrückt durch den hohen imaginären Anteil.

Bei der im folgenden beschriebenen Probe B-382 (Bild 4.19) ist das  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  im Gegensatz zur eben beschriebenen Probe B-363 (Bild 4.18) nicht als Zwischenschicht, sondern mit im Kern enthalten. Es bildet mit  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  einen Mischkristall.

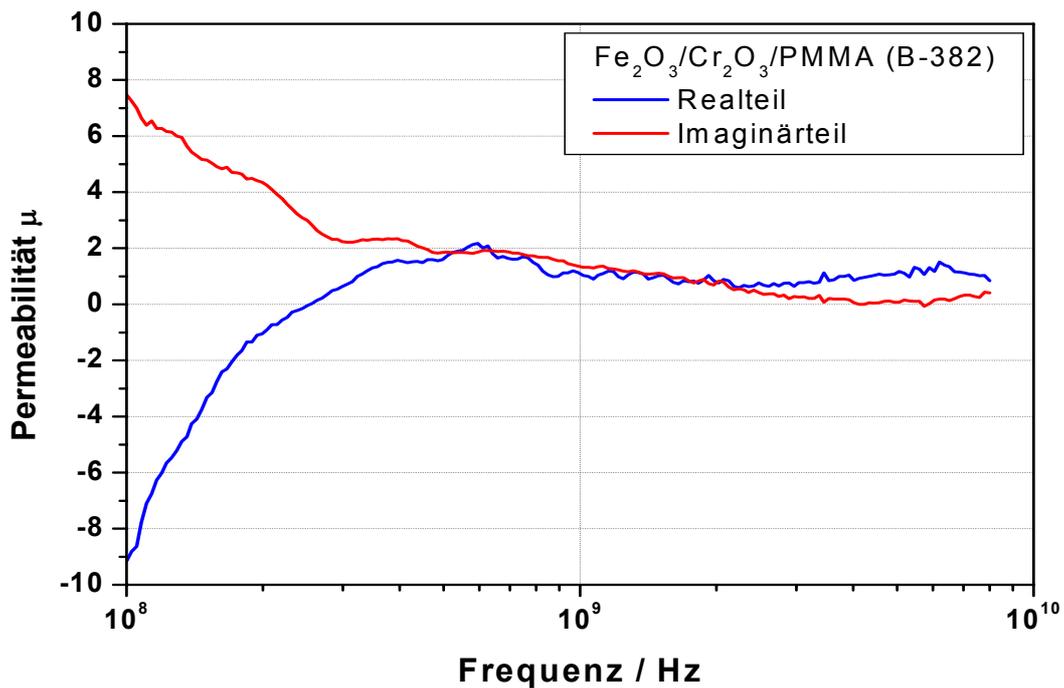


Bild 4.19: komplexe Permeabilität von  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PMMA in Abhängigkeit der Frequenz bei Raumtemperatur.

Die reale Permeabilität zeigt sich stark negativ im unteren Frequenz-Messbereich, ab 400 MHz aber relativ konstant mit  $\mu_r \approx 1$  (Bild 4.19). Blochwandresonanz wird auch hier nicht beobachtet. Die Verluste sind im GHz-Bereich gering. Auch für dieses Material ist durch die Messung mit dem SQUID Hysteresefreiheit für den statischen Fall festgestellt worden<sup>39</sup>. Die Sättigungsmagnetisierung liegt mit  $M_s = 9,6 \text{ Am}^2/\text{kg}$  relativ niedrig<sup>39</sup>.

Es werden nun die MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Ferrite mit Beschichtung behandelt.

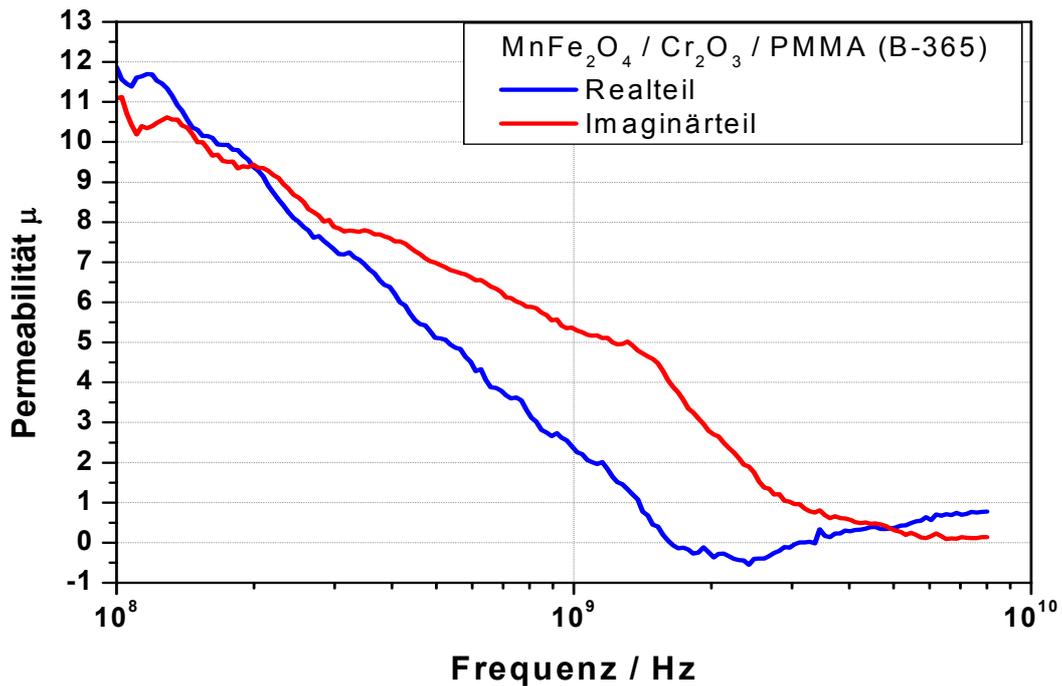


Bild 4.20: komplexe Permeabilität von  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{PMMA}$  in Abhängigkeit der Frequenz bei Raumtemperatur.

Probe B-365 ist ein  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  Ferrit mit einer zweifachen Beschichtung aus  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und PMMA. Das Material besitzt hohe Permeabilität im MHz-Bereich (Bild 4.20) in der Größenordnung konventioneller Ferrite und zeigt keine Resonanz. Mit dem SQUID-Magnetometer wurde statische Hysteresefreiheit und eine Sättigungsmagnetisierung  $M_s = 30,0 \text{ Am}^2/\text{kg}$  ermittelt<sup>39</sup>. Das Spektrum der Mößbauermessung zeigt nur ein minimales Sextett<sup>39</sup> was sich in der Messung der Permeabilität nicht sichtbar äußert. Die Permeabilität nimmt jedoch mit der Frequenz stark ab. Dieser prinzipielle Verlauf der komplexen Permeabilität mit verschwindend kleinen Werten im Gigahertzbereich ist auch von Nakamura<sup>10</sup> beobachtet worden. Der Imaginärteil liegt zudem über dem Realteil, gleichbedeutend mit hohen Verlusten. Dieses Material ist demnach für magnetische Zwecke nicht brauchbar. Eine antiferromagnetische Zwischenschicht aus  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  bringt offensichtlich keine Verbesserungen in Bezug auf die Permeabilität bei hohen Frequenzen.

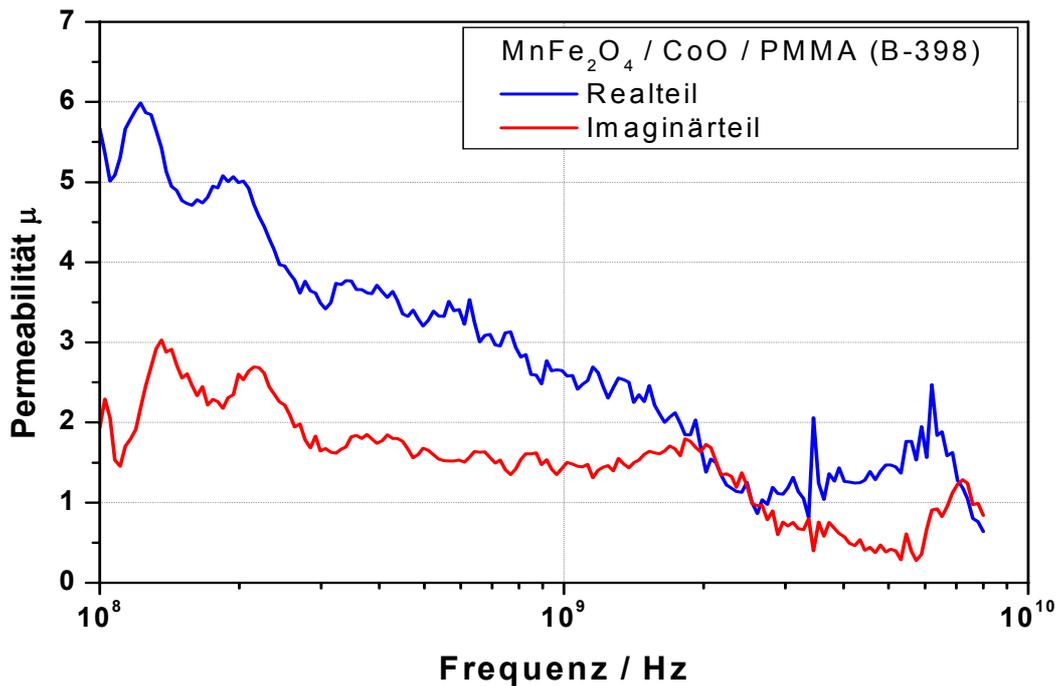


Bild 4.21: komplexe Permeabilität von  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{CoO}/\text{PMMA}$  in Abhängigkeit der Frequenz bei Raumtemperatur.

Eine zweiter  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  Ferrit ist mit  $\text{CoO}$  und  $\text{PMMA}$  beschichtet. Bei diesem Material ist die Permeabilität deutlich frequenzabhängig und erreicht im unteren Messbereich nur mäßige Werte um  $\mu_r \approx 5$  (Bild 4.21), obwohl die Sättigung mit  $M_s = 29,1 \text{ Am}^2/\text{kg}$  relativ hoch ist<sup>39</sup>. Resonanzen sind nicht vorhanden, demnach sind keine Blochwände vorhanden. Bei 1 GHz hat das Material noch gute Werte um  $\mu_r \approx 2,5$  bei geringen Verlusten. Dies könnte an dem  $\text{Co}$ -Anteil liegen, da nach Wu et al.<sup>25</sup> die Permeabilität mit zunehmendem  $\text{Co}$ -Anteil steigt. Die Korrektheit der Größenordnung der gemessenen Werte wird ebenfalls durch Vergleich der von Wu et al.<sup>25</sup> gemessenen,  $\text{Co}$ -haltigen Ferrite untermauert, ebenso wie durch die Messungen von Szabo und Vollath<sup>3</sup> an beschichteten  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ -Materialien .

Als weitere Materialien wurden unbeschichtetes und mit  $\text{PMMA}$  beschichtetes Kobaltoxid untersucht.

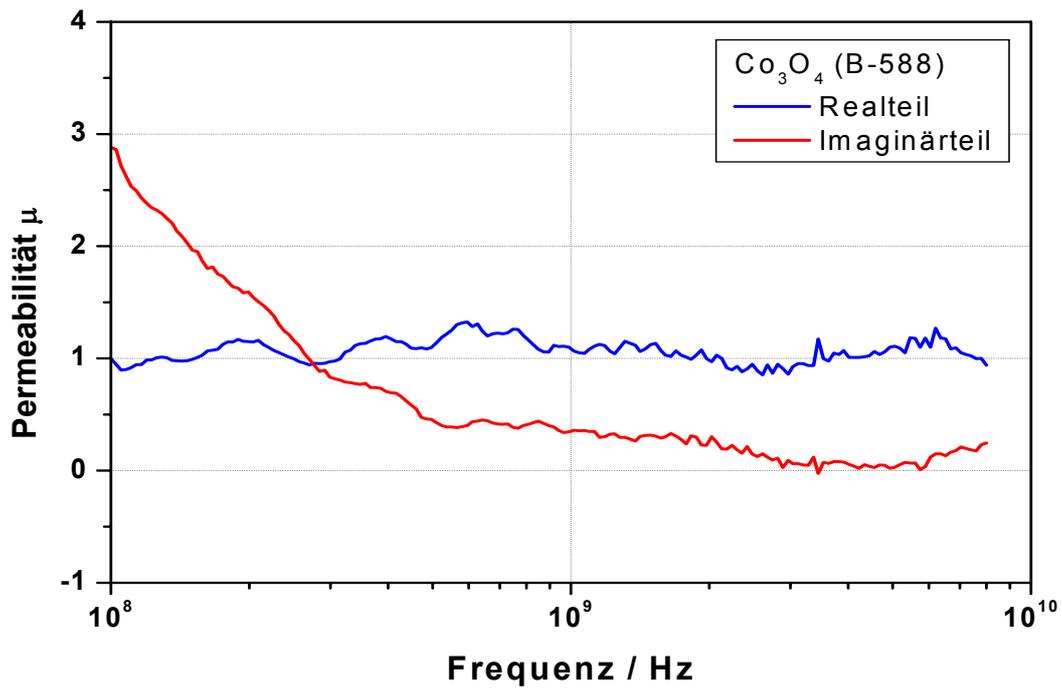


Bild 4.22: komplexe Permeabilität von Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in Abhängigkeit der Frequenz bei Raumtemperatur.

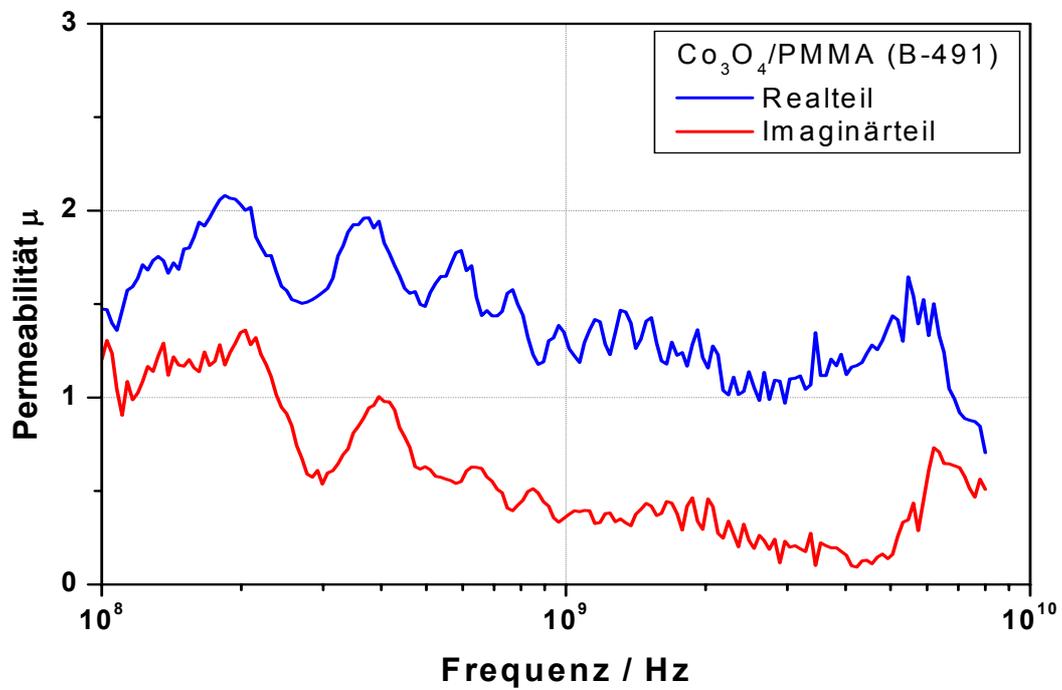


Bild 4.23: komplexe Permeabilität von Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PMMA in Abhängigkeit der Frequenz bei Raumtemperatur.

Das unbeschichtete Kobaltoxid (Probe B-588) zeigt eine nahezu konstante reale Permeabilität in der Größe  $\mu_r \approx 1$  für den gesamten Messbereich (Bild 4.22). Eine Resonanz ist nicht zu beobachten und die Verluste sind bei hohen Frequenzen gering. Das mit PMMA beschichtete Kobaltoxid (Probe B-491) liefert Werte für  $\mu_r$  in der gleichen Größenordnung (Bild 4.23). Die geringen Werte stehen in Übereinstimmung mit der geringen Sättigungsmagnetisierung<sup>39</sup>  $M_s = 0,4 \text{ Am}^2/\text{kg}$ . Die starke Verrauschtheit des Signals wird auf die unebene Begrenzungsfläche des Presslings zurückgeführt. Eine Resonanz ist aber auch hier nicht zu erkennen.

Die folgende Darstellung (Bild 4.24) zeigt die Ergebnisse eines Kobalt-Eisen-Mischkristall mit PMMA-Beschichtung.

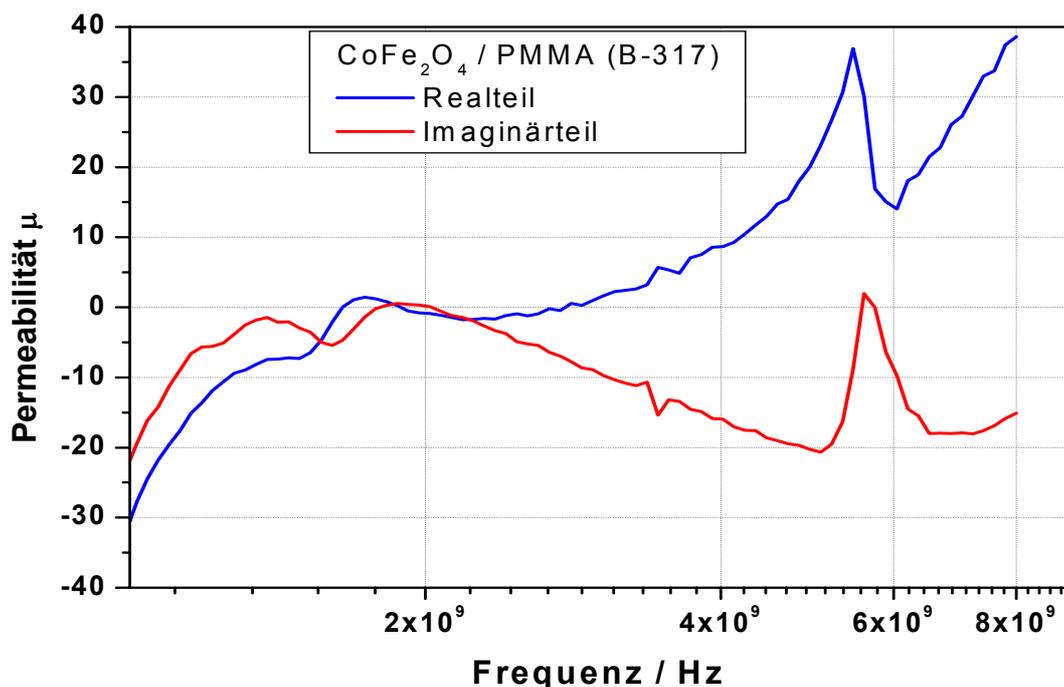


Bild 4.24: komplexe Permeabilität von  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PMMA}$  in Abhängigkeit der Frequenz bei Raumtemperatur.

Die Permeabilität liegt im unteren Frequenz-Messbereich bei stark negativen Werten und bei knapp 6 GHz erscheint ein „Peak“ in der Messkurve (Bild 4.24).

Bei dieser Messung zeigen sich deutlich die Grenzen der verwendeten Messmethode. Aufgrund der niedrigen Probendicke  $d = 0,9 \text{ mm}$  treten Reflexionen auf, die zu unvernünftigen Werten führen, sowohl für Real- als auch Imaginärteil.

Abschließend werden die verschiedenen beschichteten Chromoxide verglichen (Bild 4.25 und 4.26).

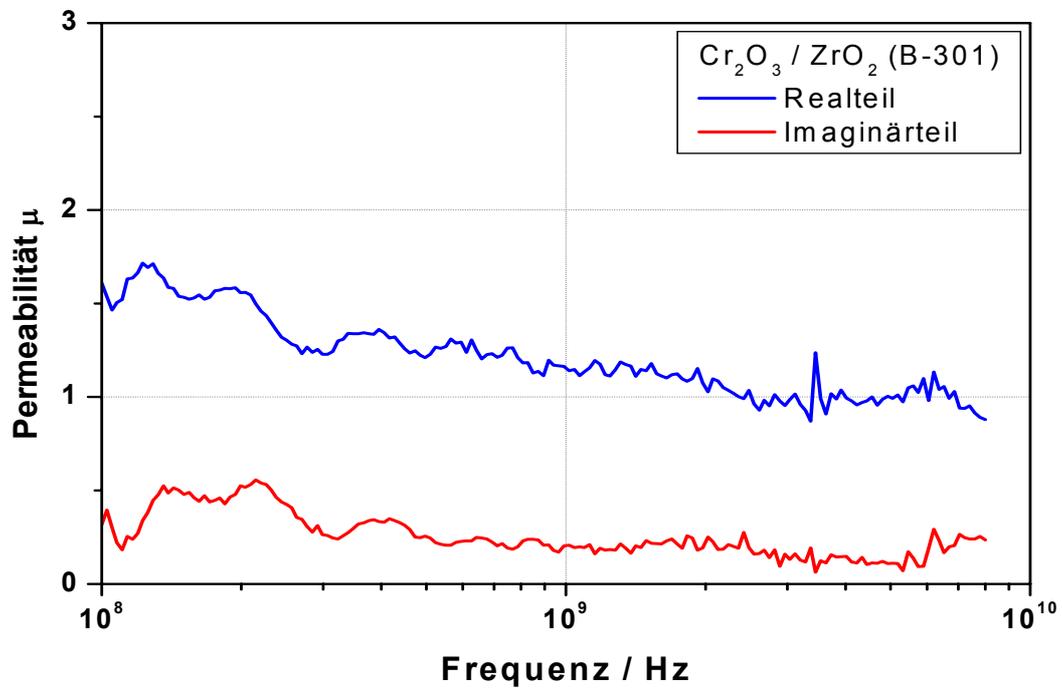


Bild 4.25: komplexe Permeabilität von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> in Abhängigkeit der Frequenz bei Raumtemperatur.

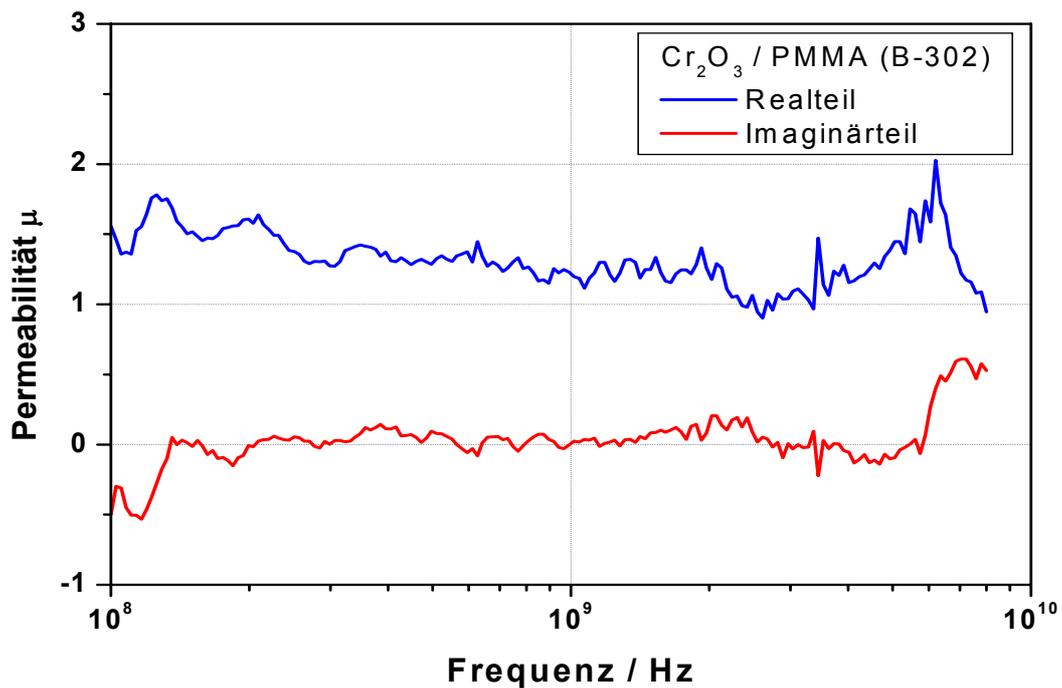


Bild 4.26: komplexe Permeabilität von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PMMA in Abhängigkeit der Frequenz bei Raumtemperatur.

Die Proben B-301 und B-302 sind beide antiferromagnetische Materialien. Bei Probe B-301 ist Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit ZrO<sub>2</sub> beschichtet bei Probe B-302 mit PMMA. Gemäß den niedrigen Sättigungsmagnetisierungen<sup>39</sup> von 0,2 Am<sup>2</sup>/kg (B-301) bzw. 0,3 Am<sup>2</sup>/kg (B-302) sind die Permeabilitäten entsprechend klein. Probe B-301 weist nur eine schwache, Probe B-302 keine Frequenzabhängigkeit auf. Eine Resonanz ist nicht zu erkennen. Die statische Hysteresemessung<sup>39</sup> bestätigt für beide Proben einen hohen superparamagnetischen Anteil. Das Material der Beschichtung scheint demnach keinen großen Einfluss auf die Eigenschaften des Werkstoffs zu haben, die Schichtdicke vermutlich schon.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Nanoskalige Ferrite eignen sich aufgrund ihres resonanzfreien Verhaltens im GHz-Bereich grundsätzlich als neuartige Werkstoffe für Hochfrequenzanwendungen. In dieser Arbeit wurden verschiedene am Forschungszentrum Karlsruhe hergestellte (Ferrit-)Materialien auf ihre Hochfrequenzeignung, im speziellen die komplexe Permeabilität, untersucht. Durch die vorgenommenen Messungen mittels Vierpol-Parameter-Methode wurde nicht nur die Resonanzfreiheit aufgrund von Superparamagnetismus des Materials bestätigt. Es wurde zudem festgestellt, dass oberhalb des Bereiches, bei dem für konventionelle Ferrite Blochwandresonanzen beobachtet werden, für die nanoskaligen Ferrite z. T. noch brauchbare, d. h. deutlich über Null liegende Werte für die Permeabilität zu messen sind. Dass die Werte der Permeabilität bei höchsten Frequenzen durchaus noch besser (höher) liegen könnten ist ein Problem aller Ferrite. Yue et al.<sup>49</sup> messen größenordnungsmäßig ähnliche Werte in für die Permeabilität eines Ferrit-Composites im Bereich 10 MHz-1 GHz. Es besteht also weiterer Bedarf an Optimierung der Materialkombination und -eigenschaften. Grundsätzlich bleibt die Aufgabe, durch geeignete Wahl der einzelnen Stoffkomponenten (als Beschichtung oder auch Mischkristall) einerseits die Bedingung für Superparamagnetismus zu erfüllen und andererseits hohe Werte der Permeabilität durch z. B. größere Teilchen zu erreichen. Größere Teilchendurchmesser unter Beibehaltung der superparamagnetischen Eigenschaften sind möglich wenn man Stoffe wie Mn, Mg oder Zn zugibt, welche die Anisotropiekonstante verringern. Wie konventionelle Ferrite müssen nanoskalige Ferrite für den jeweiligen Anwendungsfall - hohe Permeabilität oder hohe Betriebsfrequenz - optimiert werden. Höhere Permeabilität durch größere Teilchen reduzieren die Betriebsfrequenz, umgekehrt wird durch kleinere Teilchen die Betriebsfrequenz erhöht aber die Permeabilität verringert.

Die Permeabilität von z.B.  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>/PMMA (Probe B-371) erreicht dazu bei kleiner werdender Frequenz im Bereich 100 MHz Werte in der Größenordnung der herkömmlichen Ferrite, obwohl das Werkstück einen beachtlichen Anteil nichtmagnetischen Materials enthält. Der schwache Abfall der Permeabilität zu höheren Frequenzen ist typisch für superparamagnetische Materialien. Da aber konventionelle Ferrite oberhalb der Resonanzfrequenz nicht mehr zu gebrauchen sind und hier die superparamagnetischen Ferrite noch brauchbare Werte liefern, sind sie eine gute Alternative. Mögliche Einsatzgebiete für derartige Materialien sind z. B. in der Telekommunikationstechnik (Leistungsübertrager) und Medizintechnik (Kontrastmittel für Kernspintomographie).

## Literatur

---

- <sup>1</sup> J. Smit und H.P.J. Wijn, Ferrite, Phillips Technische Bibliothek
- <sup>2</sup> D.V.Szabo, D.Vollath, Nanopulver und Nanocomposite: Grundlegende Betrachtung und Anwendungsperspektiven, DKG Handbuch Technische Keramische Werkstoffe, Kap 4.4.3.3, 2000
- <sup>3</sup> D. V. Szabó, D. Vollath, Nanocomposites from coated Nanoparticles, Advanced Materials, Vol. 11, Nr. 15, S. 1313-1316, 1999
- <sup>4</sup> G.T. Rado, R.W. Wright, W.H. Emerson, A. Terris, Phys. Rev. 88, 1952
- <sup>5</sup> R. Geißler, ET 2-skript, FH Gießen, 2000
- <sup>6</sup> T. Hebbeker, Physik 2, RWTH Aachen, 2002
- <sup>7</sup> wikipedia, freie enzyklopädie, [http://de.wikipedia.org/wiki/Wei%C3%9Fsche\\_Bezirke](http://de.wikipedia.org/wiki/Wei%C3%9Fsche_Bezirke)
- <sup>8</sup> Erich Schmidt Institut, <http://www.oeaw.ac.at/esi/download/LV430415/FerroAntiferroMagn.pdf>
- <sup>9</sup> G. Oberdorfer, Lehrbuch der Elektrotechnik, R. Oldenbourg Verlag, 1961
- <sup>10</sup> T. Nakamura, Snoek's limit in high-frequency permeability of polycrystalline Ni-Zn, Mg-Zn, and Ni-Zn-Cu spinel ferrites, Journal of Applied Physics, Vol. 88, No. 1, S. 348-353, 2000
- <sup>11</sup> Y. D. Zhang, X. Q. Ma, S. Hui, M. Wu, S. H. Ge, W. A. Hines, J. I. Budnick, B. M. Cetegen, S. Y. Semenov, Structure and magnetic properties of NiFe/SiO<sub>2</sub> and Co/SiO<sub>2</sub> nanocomposites consolidated by detonation compaction, Journal of Applied Physics, Vol. 93, Nr. 10, S. 6969-6971, 2003
- <sup>12</sup> Z. Yue, L. Li, J. Zhou, H. Zhang, Z. Ma, Z. Gui, Preparation and electromagnetic properties of ferrite-cordierite composite, Materials Letters, Vol. 44, S. 279-283, 2000
- <sup>13</sup> Y. Shapira and C. C. Becerra, Magnetic phase boundaries near the bicritical and Néel points of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Phys. Rev. B, Vol. 16, No. 11, S. 4920-4935, 1977
- <sup>14</sup> [encyclopedia.blackwire.ca/co/Cobalt.html](http://encyclopedia.blackwire.ca/co/Cobalt.html)
- <sup>15</sup> G. Schatz, A. Weidinger, Nukleare Festkörperphysik, Teubner Studienbücher, 1997
- <sup>16</sup> D. Vollath, D. V. Szabó, J. Fuchs, Nachrichten – Forschungszentrum Karlsruhe, Vol. 30, S.167, 1998
- <sup>17</sup> Berkowitz, Appl. Phys, Vol 39, 1968
- <sup>18</sup> D. H. Han, J. P. Wang, H. L. Luo, J. of Magnetism and Magn. Mat., Vol. 136, S. 176, 1994
- <sup>19</sup> Nanostructured Materials Vol. 1, pp.427-437, 1992
- <sup>20</sup> Tim Huelser, Strukturelle und magnetische Eigenschaften von Eisencarbid und Eisenoxid Nanopartikel, Diplomarbeit Universität Duisburg-Essen, 2003
- <sup>21</sup> H.-R. Paur, W. Baumann, H. Mätzing, H. Seifert, Bildung von Nanopartikeln in Flammen und Mikrowellenplasma – Messungen mit einem Partikelmassenspektrometer und numerische Simulation, Nachrichten – Forschungszentrum Karlsruhe, Vol. 37, S. 89-95, 2005
- <sup>22</sup> D. Vollath, E. Pellegrin, D. V. Szabó, Superparamagnetic Ferrites Realization and Physical Obstacles, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 581, S.41-46, 2000
- <sup>23</sup> D. Vollath, D. V. Szabó, Coated Nanoparticles: A new way to improved nanocomposites, Journal of Nanoparticle Research, Vol. 1, S. 235-242, 1999
- <sup>24</sup> T. Nakamura, Low-temperature sintering of Ni-Zn-Cu ferrite and its permeability spectra, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 168, S. 285-291, 1997
- <sup>25</sup> M. Wu, H. Zhang, X. Yao, L. Zhang, Microwave Characterization of ferrite particles, J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 34, S.889-895, 2001

- 
- <sup>26</sup> P. Singh, V. K. Babbar, A. Razdan, R. K. Puri, T. C. Goel, Complex permittivity, permeability, and x-band microwave absorption of CaCoTi ferrite composites, *Journal of applied Physics*, Vol. 87, Nr. 9, S. 4362-4366, 2000
- <sup>27</sup> A. M. Nicholson, G. F. Ross „Measurement of the Intrinsic Properties of Materials by Time Domain Techniques“ *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, Vol. IM-19, pp. 377-382, 1970
- <sup>28</sup> Product Note 8510-3, *Materials Measurement*, Hewlett Packard
- <sup>29</sup> Rolf Pelster, Uni Köln, private Mitteilung
- <sup>30</sup> R. Vaßen, *Densification and Grain Growth of Nano-Phase Ceramics*, DKG, *Ceramic Forum International*, Vol. 76, No. 4, S. 19-22, 1999
- <sup>31</sup> S. J. Wu, L. C. De Jonghe, M. N. Rahaman, *Sintering of Nanophase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powder*, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 79 [8], S. 2207-11, 1996
- <sup>32</sup> R. S. Mishra, J. A. Schneider, J. F. Shackelford, A. K. Mukherjee, *Plasma Activated Sintering of Nanocrystalline  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, *Nanostructured Materials*, Vol. 5, No. 5, S. 525-544, 1995
- <sup>33</sup> [de.wikipedia.org/wiki/Permeabilität\\_\(Magnetismus\)](http://de.wikipedia.org/wiki/Permeabilität_(Magnetismus))
- <sup>34</sup> J. H. Paterson, R. Devine, A. D. R. Phelps, *Complex permeability of soft magnetic ferrite/polyester resin composites at frequencies above 1 MHz*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 196-197, S. 394-396, 1999
- <sup>35</sup> R. Pelster, U. Simon, *Nanodispersions of conducting particles: preparation, microstructure and dielectric properties*, *Colloid Polym Sci*, Vol. 277, S.2-14, 1999
- <sup>36</sup> H. Looyenga, *Physica*, 31, 401, 1965
- <sup>37</sup> D.A.G. Bruggemann, *Ann. Phys.*, 24, 636, 1935
- <sup>38</sup> K. Lichtenegger, *Phys. Z.*, 10, 1005, 1908
- <sup>39</sup> unveröffentlichte Ergebnisse Vollath/Szabó
- <sup>40</sup> W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics (zweite Ausgabe)*, A Wiley-Interscience Publication, 1976
- <sup>41</sup> F. T. Parker, M. W. Foster, D. T. Margulies, A. E. Berkowitz, *Phys. Rev.*, Vol. B 47, S. 7885, 1993
- <sup>42</sup> [wikipedia Freie Enzyklopädie, www.wikipedia.de/permittivität](http://wikipedia.de/wiki/Permittivität)
- <sup>43</sup> H. Stöcker, *Taschenbuch der Physik*, Verlag Harri Deutsch, 2000
- <sup>44</sup> *Macromol. Symp.* 181, S. 393-398, 2002
- <sup>45</sup> R. Eichacker, *Ein Meßplatz zur Bestimmung der elektromagn. Stoffkonstanten (.)*, *Rohde&Schwarz-Mitteilungen*, Vol. 11, S.186-205, 1958
- <sup>46</sup> G. T. Rado, R. W. Wright, W. H. Emerson, A. Terris, *Phys. Rev.*, Vol. 88,S. 909, 1952
- <sup>47</sup> N. Matsushita, C. P. Chong, T. Mizutani, M. Abe, *Ni-Zn ferrite films with high permeability (.)*, *Journal of applied Physics*, Vol. 91, Nr. 10, S. 7376-7378, 2002
- <sup>48</sup> S. Mallegol, C. Brosseau, P. Queffelec, A. Konn, *Measurement of the permeability tensor in nanophases of granular metal oxides (.)*, *Physical Review*, Vol. 68, 174422-1-6, 2003
- <sup>49</sup> Z. Yue, L. Li, H. Zhang, Z. Ma, Z. Gui, *Preparation and electromagnetic properties of ferrite-cordierite composite*, *Materials Letters*, Vol. 44, S. 279-283, 2000