

• 研究论文 •

## 掺杂 $\text{Co}^{2+}$ 和 $\text{Sm}^{3+}$ 对纳米 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 铁氧体的电磁损耗性质的影响

庄稼<sup>\*a</sup> 陈学平<sup>b</sup> 迟燕华<sup>a</sup> 杨定明<sup>a</sup>

(<sup>a</sup>西南科技大学材料科学与工程学院 绵阳 621002)

(<sup>b</sup>西南应用磁学研究所 绵阳 621000)

**摘要** 采用  $\text{NaHCO}_3$  与  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  进行室温固相反应制得碱式碳酸盐和氢氧化铁混合前驱物, 先微波加热, 再热分解分别制得复合氧化物  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  和  $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.95}\text{Sm}_{0.05}\text{O}_4$ . 由激光粒度分析仪、XRD 和 SEM 表征: 获得了颗粒分布均匀、平均粒度为 62 nm 左右的立方晶系尖晶石结构的纳米铁氧体粉体. 并测试样品的相对介电常数和相对磁导率, 研究了它们的电磁损耗特性. 结果表明: 在  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  中, 掺入  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  元素可以在 100~1800 MHz 测试频率范围内不同程度提高材料的电磁损耗特性.

**关键词** 纳米铁氧体; 稀土掺杂; 固相合成; 电磁损耗

## Effect of $\text{Sm}^{3+}$ and $\text{Co}^{2+}$ Doping into $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ Nano-ferrite on Electromagnetic Loss Property

ZHUANG, Jia<sup>\*a</sup> CHEN, Xue-Ping<sup>b</sup> CHI, Yan-Hua<sup>a</sup> YANG, Ding-Ming<sup>a</sup>

(<sup>a</sup>Institute of Material Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621002)

(<sup>b</sup>Southwest Institute of Applied Magnetics, Mianyang 621000)

**Abstract** The precursors of basic carbonates and ferric hydrate for ferrite were prepared by solid-state reaction at room temperature and characterized by TG-DSC. The nanometer spinel ferrites with the average size of 62 nm were obtained by microwave heating at 600 W for 10 min, then thermolysis at 550 °C, and studied by a laser granularity analyzer, XRD and SEM. The electromagnetic loss property was studied by the relative dielectric constant and relative magnetic permeability of the ferrites. The results show that when  $\text{Co}^{2+}$  partially substituted  $\text{Zn}^{2+}$  in  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , the electromagnetic loss property of materials was obviously improved in 100~1800 MHz. On the other hand when  $\text{Fe}^{3+}$  was substituted less by  $\text{Sm}^{3+}$  in  $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , the electromagnetic loss property of materials was increased properly.

**Keywords** nanoferrite; rare earth doped; solid state synthesis; electromagnetic loss

铁氧体吸波材料由于既具有电致损耗特性又具有磁致损耗特性而受到人们的关注, 其主要吸波原理是它可将吸收的电磁波的能量转化为热能或其它形式的能量而损耗掉. 纳米材料由于具有量子尺寸效应、宏观量子隧道效应以及界面效应等作用, 它们的光、电、磁等物理性质发生质的变化, 不仅磁损耗增大, 而且兼具吸波、透波、偏振等多种功能, 并且可以与结构复合材料

或结构吸波材料复合. 纳米铁氧体吸波材料不仅具有铁氧体的良好的磁损耗和介电损耗特性, 又能克服其密度大、吸收频带窄、温度稳定性差等不足, 是一种具有良好前途的微波吸收材料<sup>[1~4]</sup>. 通过不同途径改善铁氧体的电磁学性质, 一直是人们致力的工作内容, 而通过掺杂 Co 和稀土 Sm 对比其电磁学性质变化的工作还未见报道.

\* E-mail: zj@swust.edu.cn

Received March 14, 2005; revised August 15, 2005; accepted September 17, 2005.

国家自然科学基金(No. 20271042)资助项目.

在纳米铁氧体的制备中,目前采用得比较多的方法有溶胶-凝胶法<sup>[5~7]</sup>和共沉淀法<sup>[8~10]</sup>等.低热固相法是近年来兴起的一种制备纳米材料的新方法<sup>[11~12]</sup>,与前面的方法相比较,此法具有制备条件温和、原料来源广、价格低廉、方法简单、方便、易操作、产率高等特点.而更重要的是在低热条件下,可以得到介稳态固相反应产物,扩大材料的选择范围,为获得新材料提供了机会<sup>[13]</sup>.但是近年来采用低热固相反应制备铁氧体以及复合氧化物并不多见<sup>[14]</sup>.本文采用低热固相法,利用Co和Sm原子所具有的磁矩特性,对铁氧体进行掺杂,结合微波加热,制备了以ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>为基础的Co-Zn-Sm铁氧体纳米粉体.研究了掺杂Co和稀土Sm对材料的电磁损耗特性的影响,为研究新型吸波材料提供了有益的启示.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

热分析采用德国NETZSCH公司的STA449型综合热分析仪(升温速率:20 °C/min; N<sub>2</sub>气氛保护,流速:10 mL/min);粒度分析采用英国Zetasizer 3000HS激光粒度分析仪(采用无水乙醇作分散剂);XRD谱采用日本理学D/max-IIIB型X射线衍射仪[扫描速度:10 (°)/min; Cu Kα<sub>1</sub> (λ=0.15405 nm; 2θ: 15°~80°)];SEM图采用英国Leica Cambridge Ltd.的S440型立体扫描电子显微镜.电磁学性质采用美国Agilent-HP4291B型精密电磁阻抗测试仪.

FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O和NaHCO<sub>3</sub>均为分析纯.

### 1.2 纳米铁氧体粉体的制备

按  $n(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) : n(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) : n(\text{NaHCO}_3) = 1 : 2 : 8.5$  (物质的量之比),称取 17.25 g (0.06 mol) ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 32.44 g (0.12 mol) FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O和42.85 g (0.51 mol) NaHCO<sub>3</sub>试剂.在室温条件下,先将ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O和FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O放入研钵中研磨混匀,然后分3~5次加入NaHCO<sub>3</sub>,并不断研磨(约40 min)至反应完全,得到红棕色的反应物,先用去离子水洗涤反应产物5次,然后用无水乙醇洗涤3次,在真空干燥箱中于40 °C烘8 h,得到红棕色蓬松的混合碱式碳酸盐和氢氧化铁的混合前驱物粉体.然后先将前驱物放入微波炉中在600 W条件下微波加热10 min,再转入马弗炉中,在550 °C热处理2 h,获得纳米粉体.编号为1#样品.

按  $n[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] : n(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) : n(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) : n(\text{NH}_4\text{HCO}_3) = 0.5 : 0.5 : 2 : 8.5$  (物质的量之比),称取 8.73 g (0.03 mol) Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 8.63 g (0.03 mol)

ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 32.44 g (0.12 mol) FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O和42.85 g (0.51 mol) NaHCO<sub>3</sub>试剂.先将Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O和ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O放入研钵中,充分研磨,再加入FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O并充分研磨使它们混合均匀,得到前驱物粉体,其经与1#样品相同的微波加热和热处理获得纳米粉体.编号为2#样品.

按  $n[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] : n(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) : n(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) : n[\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] : n(\text{NH}_4\text{HCO}_3) = 0.5 : 0.5 : 1.95 : 0.05 : 9.5$  (物质的量之比),称取 8.73 g (0.03 mol) Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 8.63 g (0.03 mol) ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 31.63 g (0.117 mol) FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 1.33 g (0.003 mol) Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O和42.85 g (0.51 mol) NaHCO<sub>3</sub>试剂.先将Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O和Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O放入研钵中,磨细,再依次加入Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O和FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O并充分研磨使它们混合均匀,得到前驱物粉体,其经与1#样品相同的微波加热和热处理获得纳米粉体.编号为3#样品.

前驱物的热分解温度均由TG-DSC曲线确定.

### 1.3 纳米铁氧体粉末的电磁学性质测定

将纳米铁氧体粉体分别压制成直径为15 mm,厚度小于3 mm的圆片和外径为18.90 mm,内径为11.72 mm,高度小于10 mm的圆环,分别用于测定相对介电常数实部(ε'<sub>r</sub>),相对介电常数虚部(ε''<sub>r</sub>)和相对磁导率实部(μ'<sub>r</sub>),相对磁导率虚部(μ''<sub>r</sub>).测量频率范围为100 MHz~1.8 GHz.

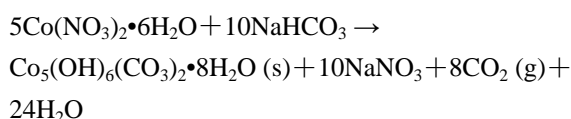
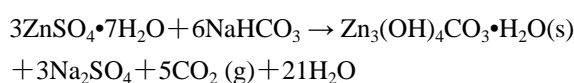
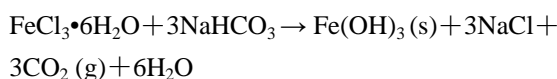
### 1.4 纳米铁氧体粉体化学组分分析

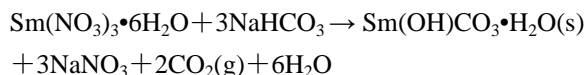
以磺基水杨酸为指示剂,用EDTA滴定法测定铁;二安替比林甲烷分光光度法测定钴;以二甲酚橙为指示剂,用EDTA滴定法测定锌;采用EDTA滴定法测定钕.

## 2 结果与讨论

### 2.1 室温固相反应制备前驱物

在室温条件下,NaHCO<sub>3</sub>和Zn<sup>2+</sup>,Co<sup>2+</sup>,Fe<sup>3+</sup>,Sm<sup>3+</sup>盐发生固相反应,分别生成Zn<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>CO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O,Co<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O,Sm(OH)CO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O和Fe(OH)<sub>3</sub>沉淀,并伴随有热量放出.体系的化学反应方程式分别为<sup>[15]</sup>:





## 2.2 前驱物的热分解

图 1 是 1<sup>#</sup> 样品的前驱物的 TG-DSC 曲线图。从该图的 TG 曲线中可以看出, 该物质的主要失重温度范围在 90~210 °C 之间, 随后物质的失重量在继续增加, 当到 530 °C 左右前驱物失重基本稳定, 失重率为 26.59%, 535 °C 以后前驱物的质量保持不变。由该图的 DSC 曲线可知, 在 157.9 °C 处有一明显的吸热峰, 这主要是由于前驱物失去吸附水和吸附乙醇以及发生部分分解所致。在 378.6 °C 处有一微弱的放热峰, 这是由于有少量的铁氧体生成所致, 在 448.5 °C 处有一明显的放热峰, 这是由于前驱物分解后生成大量的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  铁氧体相变所致。由该图的 TG-DSC 综合分析确定 1<sup>#</sup> 样品的前驱物的分解温度为 550 °C。

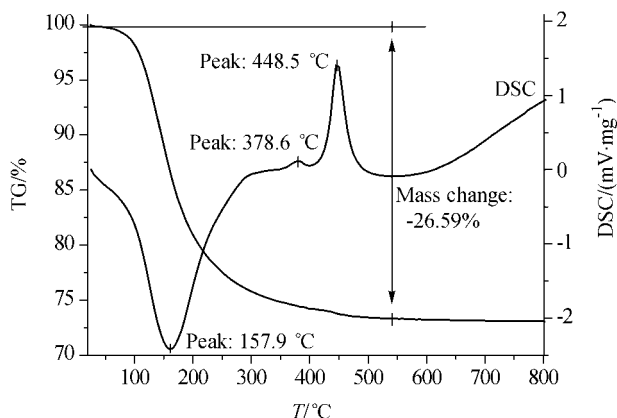


图 1 1<sup>#</sup> 样品的前驱物的 TG-DSC 曲线  
Figure 1 TG-DSC curves of precursor sample 1<sup>#</sup>

图 2 是 2<sup>#</sup> 样品的前驱物的 TG-DSC 曲线图。从该图可知, 2<sup>#</sup> 样品的前驱物的主要失重温度范围在 80~160 °C 之间, 且在 122 °C 处有一明显的吸热峰, 这也是由于前驱物失去吸附水和吸附乙醇以及发生部分分解所致。随后前驱物的质量逐渐减少, 到 515 °C 左右前驱物基本分解完全, 520 °C 以后前驱物的质量保持不变, 失重率共计达 33.69%, 同时在 469 °C 处有一明显的放热峰, 这也是由于相变生成铁氧体所致。由此确定 2<sup>#</sup> 样品的前驱物的分解温度为 550 °C。

## 2.3 微波加热

微波加热是指在工作频率范围内对物体进行的体加热。其加热机制主要包括偶极子转向极化(取向极化)与界面极化。其特点如下: (1)微波加热可以大幅度提高化学反应的成核速率, 使粒子的成核速率大于核增长速率, 从而有利于纳米微粒的生成; (2)微波加热具有均匀性, 可以防止或减少纳米晶粒的二次结晶, 从而有效防

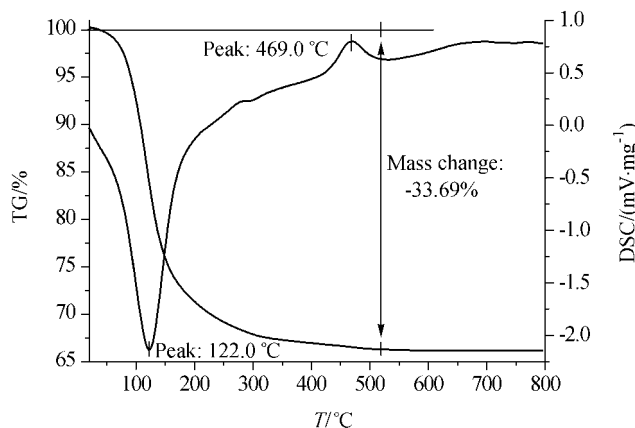


图 2 2<sup>#</sup> 样品的前驱物的 TG-DSC 曲线  
Figure 2 TG-DSC curves of precursor sample 2<sup>#</sup>

止了纳米粒子的进一步长大, 进而使纳米粒子保持其均匀性。本研究将铁酸锌的前驱物进行了微波加热和非微波加热的对比实验。图 3 是粒度差异对比分布曲线图。

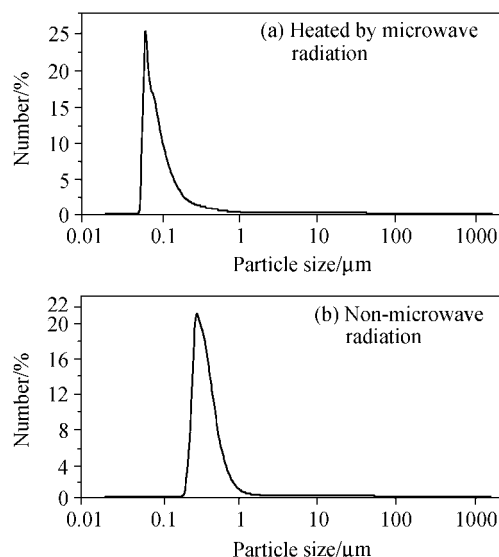


图 3 微波加热和非微波加热的粒度分布曲线图  
Figure 3 Size distribution curves of samples heated by microwave and non-microwave, respectively

图 3(a), (b) 分别是将铁酸锌前驱物进行 10 min 微波加热和没有进行微波加热, 然后在 550 °C 继续分解后得到的粒度分布曲线图。由图可见, 经过微波加热的样品明显粒度细小, 75.42% 的粒子在 100 nm 以下; 而未经微波加热的样品, 最小的粒度也在 200 nm, 粒子分布在 200~500 nm 之间的量占了 89.16%。可见微波加热对于细化粒度具有明显作用。

为什么在微波加热以后还继续采用较高温度对样品处理, 原因在于微波加热速率快, 样品热分解不完全, 通过再次的温度处理可以让其分解完全, 保证其完全生成目标产物。经过热分析确定, 采用 10 min 微波加热的

先驱物只有 12% 左右的失重率; 3 个未经微波加热的样品的失重率在 26.59%~33.69% 之间, 原因就在于此。

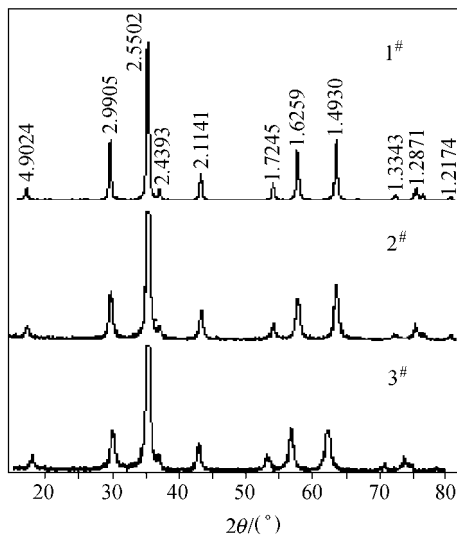
## 2.4 纳米粉体的化学组分及 XRD 分析

表 1 是 1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup> 和 3<sup>#</sup> 三个样品的化学组分分析结果。从表 1 中可知: 1<sup>#</sup> 样品的化学组成是  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  铁氧体, 2<sup>#</sup> 样品是  $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  铁氧体, 3<sup>#</sup> 样品是  $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.95}\text{Sm}_{0.05}\text{O}_4$  铁氧体。

**表 1** 1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup> 和 3<sup>#</sup> 三个样品的化学组分分析结果  
**Table 1** Chemical composition of samples 1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup> and 3<sup>#</sup>

Sample	w/%					Chemical composition
	Zn	Co	Fe	Sm	O	
1 <sup>#</sup>	27.12	0.00	46.33	0.00	26.55	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$
2 <sup>#</sup>	12.39	13.75	46.96	0.00	26.90	$\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$
3 <sup>#</sup>	12.15	13.48	44.89	3.10	26.38	$\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.95}\text{Sm}_{0.05}\text{O}_4$

图 4 是 1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup> 和 3<sup>#</sup> 样品的 XRD 图谱。在 1<sup>#</sup> 样品图中, 无锌和铁的单一氧化物的 X 射线衍射特征峰存在, 说明 1<sup>#</sup> 粉体中无  $\text{ZnO}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  存在, 而是完全形成了铁和锌组成的复合氧化物。也无先驱物等其它杂相存在。查阅粉体的标准 X 射线衍射图谱可知, 该图与  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  粉体的标准 JCPDS (No.79-1150) 卡片完全一致, 由此说明 1<sup>#</sup> 样品是  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  铁氧体粉体。这与化学分析所得的结果相一致。



**图 4** 1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup> 和 3<sup>#</sup> 样品的 X 射线衍射图谱  
**Figure 4** XRD patterns of samples 1, 2 and 3

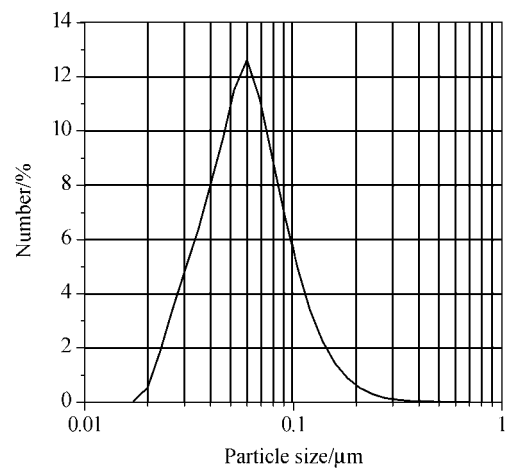
2<sup>#</sup> 样品图中, 同样无锌、铁和钴的单一氧化物的 X 射线衍射特征峰存在, 说明图中无锌、铁和钴单一氧化物的物相存在, 因此, 2<sup>#</sup> 样品是由 Co, Zn 和 Fe 三种金属元素组成的复合氧化物, 由化学分析结果可知该物质为  $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  铁氧体粉体。

3<sup>#</sup> 样品图中, 由分析可知 3<sup>#</sup> 样品中无金属元素的

单一氧化物物相存在, 结合化学组分分析可以确定, 3<sup>#</sup> 样品是  $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.95}\text{Sm}_{0.05}\text{O}_4$  铁氧体。从图 4 中还可以看出, 三个样品的 X 射线衍射特征峰的位置基本相同, 说明三种产物为异质同构体。由此进一步说明, 三种产物均属于立方晶系尖晶石结构的铁氧体。

## 2.5 纳米粉体的颗粒粒度分析和 SEM 分析

图 5 是 2<sup>#</sup> 样品的数量-粒度分布图。该粒度分布图属于正态分布, 粒度在 100 nm 以下的占 88% 左右。1<sup>#</sup> 和 3<sup>#</sup> 样品的颗粒粒度分布图与 2<sup>#</sup> 样品基本相同(在此略去), 它们的颗粒粒度在 100 nm 以下的也占 88% 左右。它们粒度分析的  $D_{10}$ ,  $D_{50}$ ,  $D_{90}$  值列于表 2 中。从表 2 中可以看出, 1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup> 样品的平均颗粒粒度(正态分布的  $D_{50}$  值等于它的平均值)分别为 62, 60, 64 nm, 且它们的  $D_{10}$ ,  $D_{90}$  值也相差不大。由粒度分析的结果我们可以确定 1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup> 和 3<sup>#</sup> 样品的粒度均达到纳米级。从三个样品粒度分布的一致性可以充分说明低热固相法在制备纳米铁氧体粉体中具有良好的重现性。



**图 5** 2<sup>#</sup> 样品的粒度分布图  
**Figure 5** Size distribution for sample 2

**表 2** 1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup> 和 3<sup>#</sup> 三个样品的颗粒粒度分析结果

Sample	$D_{10}/\text{nm}$	$D_{50}/\text{nm}$	$D_{90}/\text{nm}$
1 <sup>#</sup>	32	62	117
2 <sup>#</sup>	31	60	114
3 <sup>#</sup>	33	64	120

图 6 是 3<sup>#</sup> 样品的扫描电镜图。从该 SEM 图中可以看出 3<sup>#</sup> 样品的形貌近似球形, 颗粒分布比较均匀, 尽管颗粒之间有些团聚, 但还是能进一步证实该粉体是纳米粉体。1<sup>#</sup> 和 2<sup>#</sup> 样品的 SEM 图与 3<sup>#</sup> 样品相似, 略去。

## 2.6 纳米铁氧体的电磁学特性

铁氧体是一类具有磁致损耗和电致损耗的双损耗

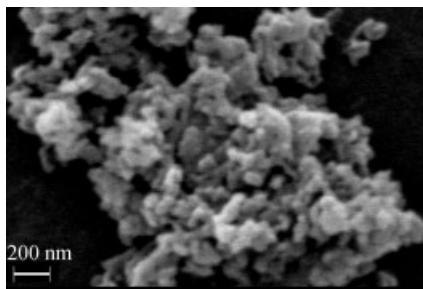


图 6 3#样品的 SEM 电镜图

Figure 6 SEM image of sample 3

特性的吸波材料. 其对电磁波损耗的大小可用损耗角正切( $\tan \delta$ )来表示, 它包括电损耗角正切( $\tan \delta_e$ )和磁损耗角正切( $\tan \delta_m$ )<sup>[16]</sup>. 它们的计算关系式如下:

$$\tan \delta_e = \varepsilon_r'' / \varepsilon_r', \quad \tan \delta_m = \mu_r'' / \mu_r'$$

$$\tan \delta = \tan \delta_e + \tan \delta_m = \varepsilon_r'' / \varepsilon_r' + \mu_r'' / \mu_r'$$

式中,  $\varepsilon_r'$  和  $\varepsilon_r''$  分别为材料相对复介电常数的实部和虚部;  $\mu_r'$  和  $\mu_r''$  分别为材料相对复磁导率的实部和虚部. 由上式可见, 材料的相对介电常数的虚部和相对磁导率的虚部越大, 则材料对电磁波的吸收损耗越大, 吸收效能越好.

图 7 是 1#, 2# 和 3# 三个样品的电损耗角正切与频率的关系曲线. 从该曲线中可以看出, 在 100~1800 MHz 内, 随着频率的增加, 1# 样品的电损耗角正切 ( $\tan \delta_e$ ) 值几乎保持不变, 2# 和 3# 样品的电损耗角正切值的变化趋势相同, 先减小而后增大. 同时, 2# 和 3# 样品的电损耗角正切相差不大, 但它们均明显大于 1# 样品. 这表明, 在 100~1800 MHz 的测试频率范围内, 2# 和 3# 样品的电损耗特性明显优于 1# 样品.

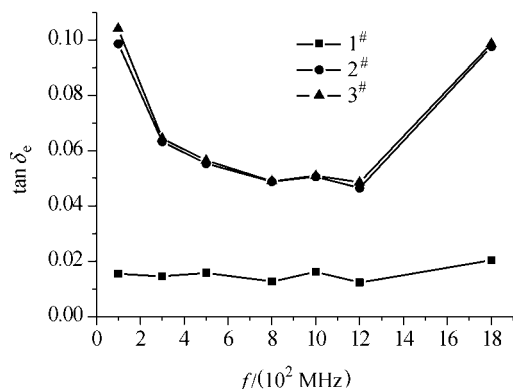


图 7 三个样品的电损耗角正切与频率的关系曲线

Figure 7 Relationship of  $\tan \delta_e$  and  $f$  for three samples

图 8 是 1#, 2# 和 3# 三个样品的磁损耗角正切与频率的关系曲线. 在 100~1800 MHz 内, 随着频率的增加, 1# 样品的磁损耗角正切( $\tan \delta_m$ )值几乎保持不变, 2# 和 3# 样品的磁损耗角正切值的变化趋势相同, 均随频率的增

大而增大. 在整个测试频率范围内, 2# 和 3# 样品的磁损耗角正切值均明显大于 1# 样品, 而 3# 样品的  $\tan \delta_m$  值又明显大于 2# 样品. 这说明, 在 100~1800 MHz 内, 2# 和 3# 样品的磁损耗特性明显优于 1# 样品, 而 3# 样品的磁损耗特性又明显好于 2# 样品.

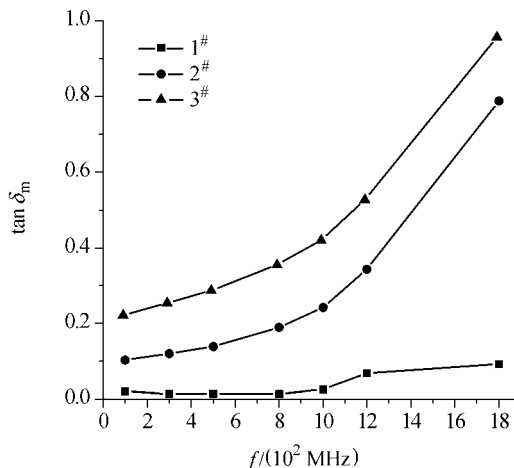


图 8 三个样品的磁损耗角正切与频率的关系曲线

Figure 8 Relationship of  $\tan \delta_m$  and  $f$  for three samples

图 9 是 1#, 2# 和 3# 三个样品的损耗角正切与频率的关系曲线. 在 100~1800 MHz 的测试频率范围内, 随着频率的增加, 1# 样品的损耗角正切值几乎保持不变, 2# 和 3# 样品  $\tan \delta$  值的变化趋势均随频率的增大而增大. 在整个测试频率范围内, 2# 和 3# 样品的  $\tan \delta$  值均明显大于 1# 样品, 且随着频率的增加, 差别越明显, 同时, 与 2# 样品相比, 3# 样品  $\tan \delta$  值在相应频率上均有明显的提高. 这说明, 在 100~1800 MHz 内, 2# 和 3# 样品的电磁损耗特性明显优于 1# 样品, 而 3# 样品的电磁损耗特性又明显好于 2# 样品.

综合图 7~9 的分析结果可知, 在一定的频率范围

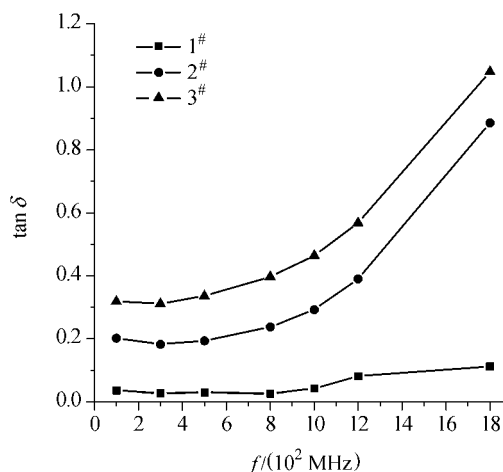


图 9 三个样品的损耗角正切与频率的关系曲线

Figure 9 Relationship of  $\tan \delta$  and  $f$  for three samples

内,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  铁氧体中非磁性  $\text{Zn}^{2+}$  离子被磁性  $\text{Co}^{2+}$  离子部分取代后不仅可以明显提高材料的电损耗特性, 还可以明显提高它的磁损耗特性, 从而提高材料的吸波损耗特性. 在  $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  中, 少量的  $\text{Fe}^{3+}$  被稀土  $\text{Sm}^{3+}$  取代能明显提高材料的吸波损耗特性, 这主要是由于提高材料的磁损耗特性所致.

## 2.7 电磁学特性差异分析

Zn, Co 和 Fe 都属于第四周期的过渡金属元素, 它们的主要区别在于 d 电子层容纳的电子数不同, 从而表现出不同的性质差异.  $\text{Co}^{2+}$  的 d 电子层容纳了 7 个电子, 其中有 3 个单电子, 因此, 它的电子自旋磁矩为  $3 \mu_{\text{B}}$ , 是一种磁性金属离子, 而  $\text{Zn}^{2+}$  的 d 电子层填满, 无单个电子, 因此, 它的电子自旋磁矩为 0, 是一种非磁性金属离子.  $\text{Fe}^{3+}$  的 d 电子层呈半充满状态, 该电子层有 5 个单电子, 它的电子自旋磁矩为  $5 \mu_{\text{B}}$ , 是一种磁性很强金属离子.

铁氧体的电磁学特性主要取决于金属阳离子的分布. 在尖晶石结构的铁氧体中, 氧离子按立方紧密堆积排列, 金属离子则分布在氧离子的间隙中, 这种间隙分为四面体(A 位)和八面体(B 位). 在  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  中, 由于  $\text{Zn}^{2+}$  属于  $\text{sp}^3$  杂化, 倾向于占 A 位,  $\text{Fe}^{3+}$  属于  $\text{d}^2\text{sp}^3$  杂化, 倾向于占 B 位, 因此, 阳离子的分布情况为:  $(\text{Zn}^{2+})[\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$  (其中, ( ) 代表 A 位, [ ] 代表 B 位), 形成正型尖晶石铁氧体. 由于 B-B 的超交换作用,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的每个分子饱和磁矩为 0. 当  $\text{Co}^{2+}$  取代部分  $\text{Zn}^{2+}$  后, 由于  $\text{Co}^{2+}$  在 B 位上晶格电场的能量较低, 比较稳定, 所以,  $\text{Co}^{2+}$  进入 B 位后将部分  $\text{Fe}^{3+}$  挤入 A 位, 这样, 当有  $\delta$  份的  $\text{Zn}^{2+}$  被  $\text{Co}^{2+}$  取代后, 金属离子的分布情况为:  $(\text{Zn}_{1-\delta}^{2+}\text{Fe}_{\delta}^{3+}) - [\text{Co}_{\delta}^{2+}\text{Fe}_{2-\delta}^{3+}]\text{O}_4$ . 它的每个分子的饱和磁矩为:  $m = 10\delta + 3(1-\delta) [\mu_{\text{B}}]$ . 当  $\delta=0.5$  时, 形成了  $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  铁氧体, 它的阳离子分布情况为:  $(\text{Zn}_{0.5}^{2+}\text{Fe}_{0.5}^{3+})[\text{Co}_{0.5}^{2+}-\text{Fe}_{1.5}^{3+}]\text{O}_4$ , 每个分子的理论饱和磁矩为  $6.5 \mu_{\text{B}}$ , 大大提高了每个分子的理论饱和磁矩, 从而显著提高了材料的电致损耗和磁致损耗, 所以材料的吸波损耗特性明显增强, 这与我们的试验结果一致.

稀土元素 Sm 的性质主要在于它的 4f 电子层的未成对电子数的自旋运动和轨道运动. 在  $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  铁氧体中, 当少量  $\text{Fe}^{3+}$  被  $\text{Sm}^{3+}$  取代后, 由于  $\text{Sm}^{3+}$  的离子半径 (97.9 pm) 大于  $\text{Fe}^{3+}$  (60 pm),  $\text{Sm}^{3+}$  倾向于占 B, 因此  $\text{Sm}^{3+}$  直接取代了 B 位中的  $\text{Fe}^{3+}$ , 取代后金属离子的分布情况为:  $(\text{Zn}_{0.5}^{2+}\text{Fe}_{0.5}^{3+})[\text{Co}_{0.5}^{2+}\text{Fe}_{1.5-\delta}^{3+}\text{Sm}_{\delta}^{3+}]\text{O}_4$ . 由于  $\text{Fe}^{3+}$  的 d 轨道受晶体场的影响较大, 轨道运动对磁矩的贡献被周围配位原子的电场所抑制, 几乎完全消失,  $\text{Fe}^{3+}$  的离子磁矩主要来源于它的未成对电子的自旋运动磁矩, 为  $5 \mu_{\text{B}}$ , 而  $\text{Sm}^{3+}$  的外层 (4f 电子层) 有 5 个未成

对电子, 虽然和  $\text{Fe}^{3+}$  外层 (3d 电子层) 的未成对电子数相同, 但  $\text{Sm}^{3+}$  的离子半径较大, 它的 f 轨道受晶体场的影响较小, 离子磁矩包含未成对电子的自旋运动磁矩和轨道运动磁矩, 大于  $5 \mu_{\text{B}}$ . 所以,  $\text{Sm}^{3+}$  取代后的稀土铁氧体的每个分子的饱和磁矩大于  $6.5 \mu_{\text{B}}$ . 当  $\delta=0.05$  时, 形成了  $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.95}\text{Sm}_{0.05}\text{O}_4$  稀土铁氧体, 它的每个分子的饱和磁矩大于  $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  铁氧体. 因此, 在  $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  铁氧体中掺杂少量的稀土  $\text{Sm}^{3+}$  后, 由于提高了物质的分子饱和磁矩, 从而提高了它的吸波损耗特性.

## 3 结论

(1) 本文采用固相化学反应, 结合微波加热, 制得了形貌近似球形、颗粒分布比较均匀、平均颗粒粒度在 62 nm 左右的立方晶系尖晶石结构  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.95}\text{Sm}_{0.05}\text{O}_4$  的纳米铁氧体粉体. 证明该方法在制备纳米复合铁氧体中具有操作简单、方法可靠易行、产率高等优点.

(2) 通过测试 1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup> 和 3<sup>#</sup> 三个样品的介电常数 ( $\epsilon'_r$ ,  $\epsilon''_r$ ) 和磁导率 ( $\mu'_r$ ,  $\mu''_r$ ), 研究了它们的电磁损耗特性, 结果表明: 在 100~1800 MHz 测试频率范围内, 2<sup>#</sup> 样品的电损耗和磁损耗特性均明显大于 1<sup>#</sup> 样品, 从而可证明显著提高了它的损耗特性; 同样, 在相同频率范围内, 3<sup>#</sup> 样品的磁损耗特性又明显大于 2<sup>#</sup> 样品. 这意味着: 在  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  中, 当非磁性离子  $\text{Zn}^{2+}$  被磁性离子  $\text{Co}^{2+}$  部分取代后, 不仅可以显著提高材料的电损耗特性, 还能显著提高它的磁损耗特性, 从而可以提高它的电磁损耗特性, 在取代后的 Co-Zn 铁氧体中, 以稀土  $\text{Sm}^{3+}$  取代少量的  $\text{Fe}^{3+}$  后, 又能进一步提高材料的电磁损耗特性. 所以,  $\text{Co}^{2+}$  和稀土  $\text{Sm}^{3+}$  联合取代后所获得的  $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.95}\text{Sm}_{0.05}\text{O}_4$  铁氧体是一种既具有良好的电损耗特性又具有良好的磁损耗特性的电磁波吸收材料.

## References

- 1 Yusoff, A. N.; Abdullah, M. H. *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, 269, 271.
- 2 Pignard, S.; Vincent, H.; Flavin, E. *J. Magn. Magn. Mater.* **2003**, 260, 437.
- 3 Giannakopoulou, T.; Kontogeorgakos, A.; Kordas, G. *J. Magn. Magn. Mater.* **2003**, 263, 173.
- 4 Ladgaonkar, B. P.; Bakare, P. P.; Sainkar, S. R.; Vaingankar, A. S. *Mater. Chem. Phys.* **2001**, 69, 19.
- 5 Kwang, P. C.; Leea, J. G.; Hyzzuck, S. K.; Leeb, Y. B. *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, 283, 103.
- 6 Kum, J. S.; Kim, S. J.; Shim, I. B.; Kim, C. S. *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, 272~276, 2227.

- 7 Kundu, A.; Anand, S.; Verma, H. C. *Powder Tech.* **2003**, 132, 131.
- 8 Kim, Y. I.; Kim, D.; Lee, C. S. *Physica B* **2003**, 337, 42.
- 9 Doha, S. G.; Kimb, E. B.; Leeb, B. H.; Oha, J. H. *J. Magn. Mater.* **2004**, 272, 2238.
- 10 Ramesh, B. B.; Periasamy, P.; Thirunakaran, R. *Int. J. Inorg. Mater.* **2001**, 3, 401.
- 11 Fey, G. T.; Lu, C. Z.; Kumar, T. P. *Mater. Chem. Phys.* **2003**, 80, 309.
- 12 Sileo, E. E.; Rotelo, R.; Silvia, E. J. *Physica B* **2002**, 320, 257.
- 13 Stein, A.; Keller, S. W.; Mallouk, T. E. *Science* **1993**, 259, 1558.
- 14 Li, F.; Yu, X. H.; Pan, Y. J.; Wang, M. L.; Xin, X. Q. *Solid State Sci.* **2000**, 2, 767.
- 15 Chao, Z.-L.; Wang, Z.-Y. *Handbook of Inorganic Chemical Reaction Equation*, Hunan Science and Technology Press, Changsha, **1982**, p. 332, 215, 359 (in Chinese). (曹忠良, 王珍云, 无机化学反应方程式手册, 湖南科学技术出版社, 长沙, **1982**, p. 332, 215, 359.)
- 16 Meaz, T. M.; Attia, S. M.; Abo, A. M. *J. Magn. Mater.* **2003**, 257, 296.

(A0503144 SHEN, H.; DONG, H. Z.)