

La 掺杂 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体的制备与微波吸收性能

武小娟, 赵海涛, 张 翌, 马瑞廷

(沈阳理工大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110168)

摘 要: 采用高分子凝胶法制备了 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{La}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 铁氧体, 采用 XRD, TEM 和 HP8510 网络分析仪对其结构、形貌、电磁和微波吸收性能进行了研究. 结果表明, 当煅烧温度为 600°C 时, 立方晶系尖晶石结构的 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{La}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$ 相初步形成, La 在尖晶石结构中固溶量有限. 与 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体相比, 掺杂 La 的 Ni-Zn 铁氧体的 $\tan\delta_m$ 值降低, $\tan\delta_e$ 值升高. 与 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体相比, $x=0.1$ 样品的吸波性能降低, 而 $x=0.05$ 样品的吸波性能提高, 其电磁波反射率小于 -10 dB 的频宽可达 2.7 GHz , 最小反射率为 -15.6 dB .

关键词: 镧; 掺杂; 镍锌铁氧体; 微波吸收性能

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2008)06-1237-04

1 前 言

具有尖晶石结构的 Ni-Zn 铁氧体由于具有高电阻率, 在磁电子学高频领域一直有重要应用^[1,2], 可用作防电磁波辐射设备及隐身材料中的吸波剂. 稀土元素因具有特异的电、磁性能常作为添加剂加在其他吸波材料中, 用以调节吸波材料的吸收性能^[3].

Gul 等^[4]采用化学共沉淀法制备了 $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. 云月厚等^[5]研究了化学共沉淀法制备的纳米 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Ce}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ 铁氧体的微波吸收特性. Gama 等^[6]和 Costa 等^[7]用燃烧合成法制备了 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Sm}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ 铁氧体, 并研究了合成温度对其结构和磁性能的影响. Ahmed 等^[8]对 La^{3+} 取代 Ni-Zn 铁氧体的结构和电性能进行了研究. Sun 等^[9]研究了固态反应法中 La_2O_3 对 Ni-Zn 铁氧体电性能和磁性能的影响, 但仅限于 $1\sim 300\text{ MHz}$ 范围. 到目前为止, 国内外用高分子凝胶法制备 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{La}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ 铁氧体并详细讨论复合氧化物的电磁性能和微波吸收性能未见文献报道. 本研究采用高分子凝胶法制备 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{La}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 铁氧体, 并研究了 La^{3+} 取代 Fe^{3+} 对 Ni-Zn 铁氧体在 $8.2\sim 12.4\text{ GHz}$ 频率范围内电磁性能和微波吸收性能的影响.

2 实 验

2.1 试剂与仪器

实验所用试剂有硝酸镍 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 沈阳化学试剂厂, 分析纯, 硝酸锌 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 天津市福晨化学试剂厂, 分析纯, 硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, 沈阳东陵精细化学公司, 分析纯, 硝酸镧 $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 国

药集团化学试剂有限公司, 分析纯], 丙烯酰胺 $(\text{C}_3\text{H}_5\text{NO})$, 沈阳化学试剂厂, 化学纯, N,N' -亚甲基双丙烯酰胺 $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)$, 国药集团化学试剂有限公司, 化学纯. 使用的仪器主要有 DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器 (巩义市英峪予华仪器厂), KQ-100E 型超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司), HH 系列恒温水浴锅 (江苏金坛中大仪器厂), 箱式电阻炉 (西安云汉高温炉业有限公司).

2.2 样品制备

分别取 10 mL 0.1856 mol/L 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 并按 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{La}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 的化学计量比称取一定量 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液加入烧杯中, 经搅拌和超声分散后形成均匀、稳定的溶液. 在搅拌下将 4 g 丙烯酰胺和 0.8 g N,N' -亚甲基双丙烯酰胺加入烧杯中, 放入 80°C 恒温水浴锅中, 加入少量 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (引发剂) 使其慢慢成胶, 在水浴中保温 1 h , 然后放入干燥箱中 90°C 烘干 12 h . 在不同温度下煅烧可制得 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{La}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 铁氧体.

2.3 样品的表征

用 Philips EM 420 透射电子显微镜观察粉体的形貌, 高压 100 kV ; 物相分析用 X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪 (荷兰 PANALYTICAL B.V 公司), 测试条件: 铜靶, $\lambda=0.1542\text{ nm}$, 电压 35 kV , 扫描速率 $0.04^\circ/\text{s}$, 扫描范围 $2\theta=20^\circ\sim 70^\circ$; 用 HP8510 矢量网络分析仪测量试样在 $8.2\sim 12.4\text{ GHz}$ 频率范围的复介电常数和复磁导率.

复介电常数 $\epsilon=\epsilon'-j\epsilon''$, 复磁导率 $\mu=\mu'-j\mu''$. 介电损耗角正切值 $\tan\delta_e=\epsilon''/\epsilon'$, 磁损耗角正切值 $\tan\delta_m=\mu''/\mu'$. 用专用软件计算材料的反射率曲线.

3 结果与讨论

3.1 结构和形貌分析

图1为 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{La}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$ 铁氧体干胶在400, 600, 800和1000℃下煅烧所得产物的XRD谱图。由图可以看出, 400℃煅烧所得产物没有衍射峰, 表现出无定型状态。当煅烧温度为600℃时, 出现了立方晶系尖晶石结构的衍射峰, 证明 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{La}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$ 纯相初步形成。随着煅烧温度升高, 所有晶面的衍射峰变得尖锐, 相对强度增强, 说明形成的晶体晶型趋向完整。当温度升高到1000℃, 产物中出现少量的第2相 LaFeO_3 。

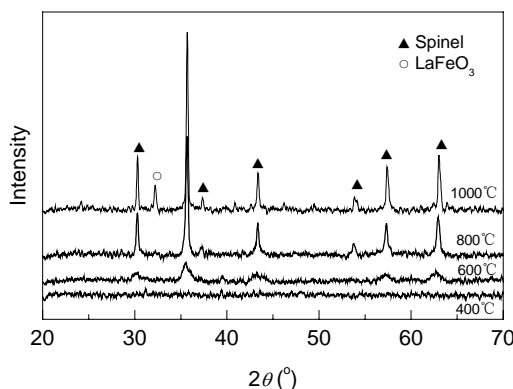


图1 不同煅烧温度下所制 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{La}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$ 铁氧体的XRD谱图

Fig.1 XRD patterns of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{La}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$ ferrite calcined at different temperatures

800℃煅烧所得 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{La}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.05, 0.1$)铁氧体的XRD谱图见图2, $x=0$ 和0.05时为单相尖晶石结构。根据燃烧理论, 铁氧体形成过程可用下式表示:

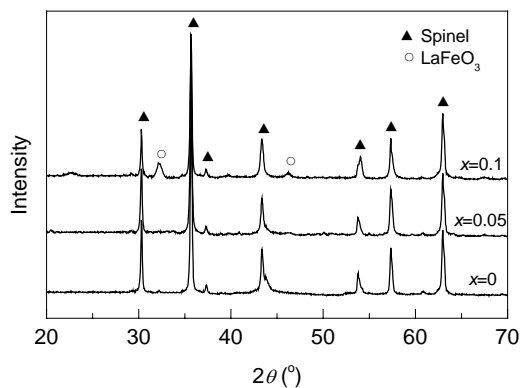
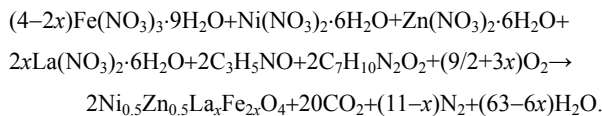


图2 800℃下所制 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{La}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ 铁氧体的XRD图
Fig.2 XRD patterns of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{La}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ferrites calcined at 800℃

当 $x=0.1$ 时, 第2相 LaFeO_3 出现。 La 掺杂的 Ni-Zn 铁氧体中 LaFeO_3 的出现表明 La 在尖晶石结构中的固溶量是有限的。因为在尖晶石结构中 Fe^{3+} 被其他离子取代的程度取决于取代离子的半径, 而 La^{3+} 的半径(0.106 nm)比 Fe^{3+} 的半径(0.064 nm)大, 晶格中 Fe^{3+} 被 La^{3+} 取代的程度是有限的, 多余的 La^{3+} 在晶界处形成 LaFeO_3 。

800℃煅烧的 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{La}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$ 铁氧体的透射电镜照片如图3所示。可以看到, 铁氧体粉呈球形结构, 均匀分散, 粒径为30~80 nm。

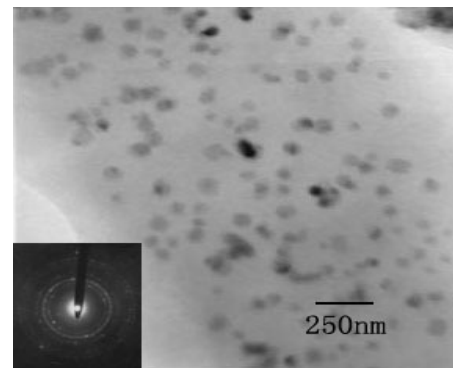


图3 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{La}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$ 铁氧体的透射电镜照片
Fig.3 TEM image of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{La}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$ ferrite (800℃)

3.2 电磁性能

图4为 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{La}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.05, 0.1$)铁氧体的磁损耗角正切 $\tan\delta_m$ 在X波段随频率变化谱线。从图可以看出, 在8.2~12.4 GHz范围内, $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体的 $\tan\delta_m$ 平均值为0.091, 掺杂 La 的 Ni-Zn 铁氧体的 $\tan\delta_m$ 值均比未掺杂的低, 且随着 La 掺杂量的增加而降低。

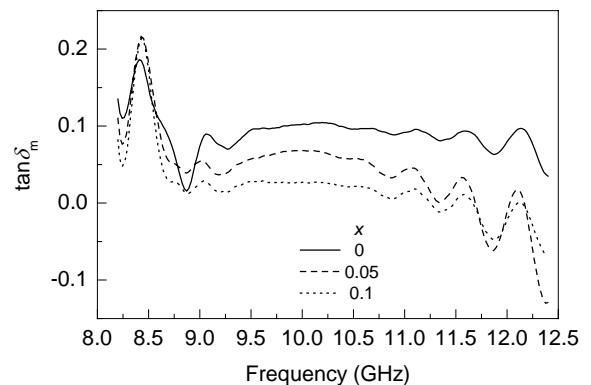


图4 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{La}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ 铁氧体磁损耗角正切随频率的变化
Fig.4 $\tan\delta_m$ vs. frequency for $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{La}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ferrites

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, 间隙分为四面体位(A位)和八面体位(B位)。在 Ni-Zn 铁氧体中, 由

于 Ni^{2+} 有强烈趋势占据 B 位, Zn^{2+} 占据 A 位, 而 Fe^{3+} 分布于 B 位和 A 位之间, 因此, 阳离子的分布情况为^[8,10] $(\text{Zn}_x^{2+}, \text{Fe}_{1-x}^{3+})[\text{Ni}_{1-x}^{2+}, \text{Fe}_{1+x}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$, 其中, ()代表 A 位、[]代表 B 位。

Ni-Zn 铁氧体掺杂 La 元素后, La^{3+} 将优先进入 B 位取代 Fe^{3+} 。由于 La^{3+} 比 Fe^{3+} 具有更大的离子半径, La^{3+} 取代 Fe^{3+} 后降低了 B 位的磁矩, 因而总的净磁矩 ($m=m_B-m_A$) 降低^[11]。另一方面, La^{3+} 取代半径较小的 Fe^{3+} 后破坏了晶格结构, 改变了材料的均一性, 以上因素导致掺杂 La 的 Ni-Zn 铁氧体的 $\tan\delta_m$ 值降低。

图 5 为 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{La}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 铁氧体的介电损耗角正切 $\tan\delta_e$ 在 X 波段随频率变化谱线。从图可以看出, 在 8.2~12.4 GHz 范围内, 掺杂 La 的 Ni-Zn 铁氧体的 $\tan\delta_e$ 值均比未掺杂的高, 且随 La 掺杂量的增加而增大, $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$ 铁氧体的 $\tan\delta_e$ 平均值可达 0.714。 $\tan\delta_e$ 值增大有以下两方面原因: 第一, 铁氧体的电性能主要是由于界面极化和本征电偶极子极化引起的。本征电偶极子极化主要源于电子的跃迁。Ni-Zn 铁氧体掺杂 La 元素后, La^{3+} 将优先进入 B 位取代 Fe^{3+} , 这样会有更多的 Fe^{3+} 变为 Fe^{2+} , 而 Fe^{2+} 比 Fe^{3+} 更容易极化, 随着 Fe^{2+} 量不断增加, 界面极化会增大; 第二, 纳米粒子有较多的晶体缺陷, 当 La^{3+} 取代 Fe^{3+} 进入铁氧体晶格中时会导致四面体(A 位)或八面体(B 位)产生无序性, 同时伴有少量阳离子或阴离子空穴出现, 因此会增加晶体缺陷。大量的晶体缺陷可以提高离子跃迁极化的可能性^[9], 因此, 掺杂 La 的 Ni-Zn 铁氧体的 $\tan\delta_e$ 值增大。

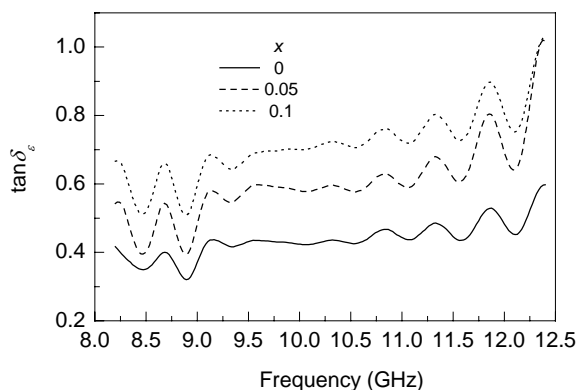


图 5 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{La}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ 铁氧体介电损耗角正切随频率的变化
Fig.5 Plot of $\tan\delta_e$ vs. frequency for $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{La}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ferrites

3.3 微波吸收性能

图 6 为 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{La}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.05, 0.1$) 的反射率计算曲线(设定厚度 2 mm)。由图可见, $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体具有一定的吸波特性, 在 9.8 GHz 处有一吸收峰,

峰值为 -11.4 dB。Ni-Zn 铁氧体掺杂稀土 La 后对微波的吸收特性发生了改变, 随 La 掺杂量的增加, 2 个样品的吸收峰都向高频移动。与未掺杂稀土 La 的 Ni-Zn 铁氧体相比, $x=0.1$ 样品的吸波性能降低, 这与杂相的形成有关。而 $x=0.05$ 样品的吸波性能显著提高, 其电磁波反射率小于 -10 dB 的频宽可达 2.7 GHz, 最小反射率为 -15.6 dB。

$\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{La}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$ 铁氧体具有较高吸波性能的原因可能是: 第一, 掺杂 La 后, 由于 Ni-Zn 铁氧体的晶格畸变造成的晶粒不规则使微波在其内部传播时增大反射次数, 所以材料在整个微波段的吸收特性得到提高; 第二, 掺杂的稀土 La 会有部分分布在畴壁上, 对畴壁的运动起到阻碍作用, 从而增大畴壁共振引起的损耗, 所以 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{La}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$ 在整个微波段的吸收特性有所提高^[12]。

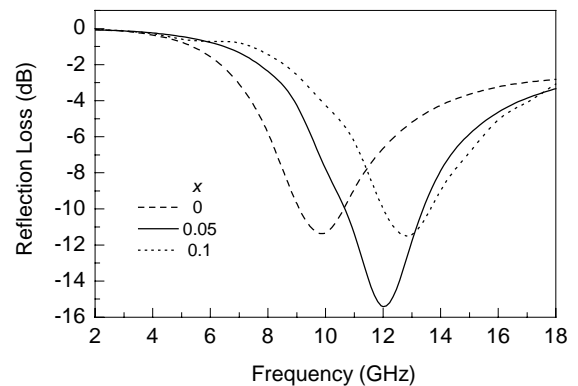


图 6 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{La}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ 铁氧体的反射率
Fig.6 Reflection loss curves of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{La}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ferrites

4 结论

(1) 当煅烧温度为 600 °C 时, 立方晶系尖晶石结构的 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{La}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$ 相初步形成。随着温度升高, 形成的晶体晶型趋向完整。到 1000 °C 时, 产物中出现第 2 相 LaFeO_3 。

(2) 当 $x=0$ 和 0.05 时, $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{La}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ 是单相尖晶石结构; 当 $x=0.1$ 时, 第 2 相 LaFeO_3 出现, 表明 La 在尖晶石结构中固溶性有限。 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{La}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$ 铁氧体粉呈球形结构, 粒径为 30~80 nm。

(3) 在 8.2~12.4 GHz 内, 掺杂 La 的 Ni-Zn 铁氧体的 $\tan\delta_m$ 值均比 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体低, 且随 La 掺杂量的增加而降低; 掺杂 La 的 Ni-Zn 铁氧体的 $\tan\delta_e$ 值均比 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体高, 且随其增加而增大。

(4) 掺杂稀土 La 后, Ni-Zn 铁氧体的吸收峰移向高频。与未掺杂稀土 La 的 Ni-Zn 铁氧体相比, $x=0.1$ 样品的吸波性能降低, 而 $x=0.05$ 样品的吸波性能提高, 其电

磁波反射率小于-10 dB 的频宽可达 2.7 GHz, 最小反射率为-15.6 dB.

参考文献:

- [1] Wu K H, Ting T H, Liu C I, et al. Electromagnetic and Microwave Absorbing Properties of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ /Bamboo Charcoal Core-Shell Nanocomposites [J]. *Compos. Sci. Technol.*, 2008, 68: 132-139.
- [2] 王九经, 郁黎明, 曹世勋, 等. 镍锌铁氧体薄膜的显微结构和低温磁性 [J]. *功能材料*, 2005, 36(12): 1855-1858.
- [3] 谢伟, 程海峰, 唐耿平, 等. 稀土吸波材料的吸波机理与研究现状 [J]. *材料导报*, 2005, 19(5): 291-293.
- [4] Gul I H, Ahmed W, Maqsood A. Electrical and Magnetic Characterization of Nanocrystalline Ni-Zn Ferrite Synthesis by Co-precipitation Route [J]. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2008, 320: 270-275.
- [5] 云月厚, 刘永林, 张伟. 化学共沉淀法制备的纳米 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Ce}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ 铁氧体微波吸收特性研究 [J]. *材料工程*, 2008, (3): 58-62.
- [6] Gama L, Diniz A P, Costa A C F M, et al. Magnetic Properties of Nanocrystalline Ni-Zn Ferrites Doped with Samarium [J]. *Physica B*, 2006, 384: 97-99.
- [7] Costa A C F M, Diniz A P A, Melo A G B, et al. Ni-Zn-Sm Nanopowder Ferrites: Morphological Aspects and Magnetic Properties [J]. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2008, 320: 742-749.
- [8] Ahmed M A, Ateia E, Salah L M, et al. Structural and Electrical Studies on La^{3+} Substituted Ni-Zn Ferrites [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2005, 92: 310-321.
- [9] Sun J J, Li J B, Sun G L. Effects of La_2O_3 and Gd_2O_3 on Some Properties of Ni-Zn Ferrite [J]. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2002, 250: 20-24.
- [10] Jacobo S E, Duhalde S, Bertorello H R. Rare Earth Influence on the Structural and Magnetic Properties of NiZn Ferrites [J]. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2004, 272: 2253-2254.
- [11] Shen G Z, Xu Z, Li Y. Absorbing Properties and Structural Design of Microwave Absorbers Based on W-type La-doped Ferrite and Carbon Fiber Composites [J]. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2006, 301: 325-330.
- [12] 焦明春, 李国栋. 纳米镍铜铁氧体粒子的制备与微波吸收特性研究 [J]. *功能材料*, 2005, 36(2): 295-297.

Preparation and Microwave Absorption Properties of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Doped with Lanthanum

WU Xiao-juan, ZHAO Hai-tao, ZHANG Gang, MA Rui-ting

(School of Materials Science and Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang, Liaoning 110168, China)

Abstract: $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{La}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.05, 0.1$) ferrite was prepared using polyacrylamide gel method. Its structural characteristics, morphology, electromagnetic and microwave absorption properties were analyzed by XRD, TEM, and HP8510 network analyzer. The results indicated that a pure spinel structure of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{La}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$ formed at 600 °C. La^{3+} had limited solid solubility in the spinel lattice of La-doped Ni-Zn ferrites. The $\tan\delta_m$ values of La-doped Ni-Zn ferrites were lower than that of the sample without La, but the $\tan\delta_e$ values of La-doped Ni-Zn ferrites were higher than that without La doping in the X band. The microwave absorbing property was worse for the specimen at $x=0.1$ than that without doping, but better for the specimen at $x=0.05$ than that without doping. Its minimum reflection loss was -15.6 dB with a -10 dB bandwidth over the extended frequency range of 2.7 GHz.

Key words: lanthanum; doped; Ni-Zn ferrite; microwave absorbing property