隐身材料专题

稀土掺杂镍基铁氧体的制备和性能

刘渊，刘祥萱，苟小莉，王煊军，陈鑫
（第二炮兵工程大学，西安 710025）

[摘 要] 在同等条件下，通过溶胶-凝胶法，制备了四种稀土离子掺杂的镍基复合铁氧体 $NiA_yFe_{2-y}O_4$（A 为 Ce，Nd，La 或 Y，$y=0.1$）。对粉末的结构和磁性能进行表征，结果表明：四种离子掺杂后，均能形成在室温条件下具有超顺磁性的镍基铁氧体粉末，Y^{3+}掺杂可以形成纯净的镍基铁氧体。对粉末的电磁性能进行表征，结果表明：掺杂后，铁氧体的复介电常数实部 ε' 和虚部 ε'' 在 2～18 GHz 增大，尤以 La^{3+}掺杂的效果最为明显；与未掺杂的样品相比，四种离子掺杂的样品复磁导率实部 μ' 和虚部 μ'' 均减小，在 2～18 GHz，四种样品的复磁导率实部 μ' 先急剧减小，后逐渐增大；掺杂离子的半径和掺杂量对电磁参数的改变起主要作用。

[关键词] 溶胶凝胶法；离子掺杂；镍基铁氧体；电磁性能
[中图分类号]TB34；TJ765.5 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2013)03-0103-05

Preparation and the Properties of Rare Earth Doped Nickel-based Ferrite

LIU Yuan, *LIU Xiang-xuan*, *GOU Xiao-li*, *WANG Xuan-jun*, *CHEN Xin*
(The Second Artillery Engineering College, Xi'an 710025, China)

[**Abstract**] The binary nickel composite ferrite $NiA_yFe_{2-y}O_4$ (A=Ce, Nd, La, Y, $y=0.1$) were prepared under the same condition via sol-gel method. The structure and magnetic property of powder were characterized. The results show that the replacement of four kinds of ions can form super paramagnetic nickel-based ferrite powder at room temperature. Y^{3+} deping can form pure nickel-based ferrite. After the ions replacement, ε'' and ε'' of the ferrite samples has increased during 2～18 GHz, especially La^{3+} doping is obvious effect. The real part of complex permeability μ' and imaginary part μ'' of the four samples being replaced by Ce^{3+}, Nd^{3+}, La^{3+}, Y^{3+} has little change compare with $NiFe_2O_4$ during 2～18 GHz. The radius of the dopant ions and the doping amount of the change of electromagnetic parameters play a major role.

[**Key words**] Sol-gel method; ion droped; nickel-based ferrite; magnetic properties

铁氧体因具有价格低廉、制备工艺简单、吸波性能良好的优点，在雷达波吸收和电磁屏蔽领域获得了广泛的应用。但是，铁氧体吸波剂也存在一定缺陷，如阻抗匹配厚度较大、吸波频带较窄等，这使其应用受到一定的限制。近年来，对以单元铁氧体为基体掺入多种微量添加剂而形成复合铁氧体基材料的研究，越来越引起人们的关注。不同的离子取代基与铁氧体复合后，其电磁参数具有可调性，由此可以优化设计高吸收电磁波能力的新型复合材料[1]。

稀土元素具有特异的电磁性能，常作为添加剂加在其它材料中，用以调节材料的电磁性能[2—3]。稀土离子呈双重六角晶格或超六角晶格，晶体对称性比较低，具有很高的磁晶各向异性，并且稀土元素的 4f 层电子受 5s2 和 5p6 电子场的静电屏蔽，受晶体电场的影响比较弱，因此轨道动量矩猝灭较少，轨道角动量 L 不为 0，存在比晶场作用更强的自旋-轨道作用。这些作用有利于铁氧体电磁性能的改善和电磁波吸收频段的调整[4]。通过添加一定量的稀土元素改变铁氧体结构，以此希望改善铁氧体的性能，是重要的研究方向之一[5—7]。

[收稿日期]2012-12-25；[修回日期]2013-02-01
[基金项目]陕西省自然科学基金(2011JQ2007)
[作者简介]刘渊(1986—)，男，博士生，助理工程师，主要研究方向为功能材料。

目前对稀土元素掺杂铁氧体的研究多为单个离子掺杂改性[8—10],将多个稀土元素离子在同一实验条件下进行掺杂取代,并对其性质进行研究的报道则较少涉及。本文采用溶胶-凝胶法制备了四种稀土离子(La^{3+},Ce^{3+},Nd^{3+}和Y^{3+})掺杂的镍基复合铁氧体,对掺杂样品的结构、形貌、磁性能和电磁参数进行了研究。

1 实验

1.1 稀土掺杂复合铁氧体的制备

按掺杂铁氧体 $NiA_yFe_{2-y}O_4$(A 代表 Ce,Nd,La 或 Y,$y=0.1$)化学计量比 $1:y:(2-y)$称取 $Ni(NO_3)_2$,$Fe(NO_3)_3$和 $A(NO_3)_3$ 于烧杯中,加入一定量去离子水配成溶液,按物质的量比 $n_{CA}:(n_{Fe^{3+}}+n_{B^{3+}}):n_{Ni^{2+}}=4:2:1$向溶液中加入一定量的柠檬酸(CA),搅拌半小时形成均匀的透明溶液。在不断搅拌下,向混合溶液中滴入浓氨水调节溶液至 pH=7,此时溶液呈墨绿色,将盛有该溶液的烧杯置于水浴锅中,在 80 ℃恒温水浴条件下不断搅拌并加热蒸发,形成黏稠的湿凝胶。将湿凝胶置于恒温干燥箱中,在 120 ℃下干燥直至形成干凝胶。将干凝胶置于封闭电炉上加热,在空气中引燃,得到蓬松的前驱体,最后将前驱体粉末在 1200 ℃高温炉中煅烧 3 h(升降温速率为 5 ℃/min,降至 300 ℃后自然冷却),得到目标产品粉末。

1.2 粉体表征

。。1) 用 Rigaku D/max-2400 X 射线衍射仪(XRD)进行物相分析,条件如下:Cu 靶,Kα 射线,$\lambda=0.154\ 18$ nm,靶电压 40 kV,靶电流 100 mA,采取步进扫描,步长0.02°,扫描速率 15 (°)/min,扫描范围 15°~80°。

2) 用捷克 TESCAN 公司 VEGAIIXMUINCN 型扫描电子显微镜(SEM)研究形貌及微观组织。

3) 用美国 LakeShore 公司生产的 CDJ-7400 振动样品磁强计对粉体的磁性特征进行测试。

4) 用 HP-8720ES 矢量网络分析仪,通过同轴法测量电磁参数。样品的制备及测试过程如下:(1)分别称量所需的基体石蜡和吸波剂粉体样品(质量分数为50%),将吸波剂粉体加入到熔融的石蜡中并充分搅拌,冷却后用研钵研磨,再熔融搅拌并冷却研磨,如此反复 3~4 次;(2)加入适量酒精,在高速乳化机中剪切分散,然后蒸干,研磨成粉末,压制成外径 7 mm、内径 3 mm、厚度 2~5 mm 的圆形同轴试样;(3)将制作好的样品放入同轴测试夹具中,使用校准好的矢量网络分析仪在 2~18 GHz 频带进行测试,扫描频点为 201 点。

2 结果及分析

2.1 X 射线衍射分析

图 1 为不同掺杂镍基铁氧体的 XRD 谱图,对比图谱与 $NiFe_2O_4$ 的特征 XRD 峰(卡片号:71-1269),可以看出,通过溶胶-凝胶法制得的这些样品是具有尖晶石型结构的镍基铁氧体。但是,除 Y^{3+} 掺杂的样品形成了纯净的尖晶石型镍基复合铁氧体外,其它三种稀土离子掺杂的样品都产生了第二相杂质。Ce^{3+} 掺杂的样品在 2θ 为 28.5°和 47.4°处有 Ce_2O_3(101)和(110)面两个衍射峰;Nd^{3+} 掺杂的样品在 2θ 为 28.7°,50.7°和 59.2°处分别存在 Nd_2O_3(110),(211)和(220)面的衍射峰;La^{3+} 掺杂的样品在 2θ 为 31.6°,40.6°和 45.2°处分别存在 La_2O_3(400),(431)和(440)面的衍射峰。

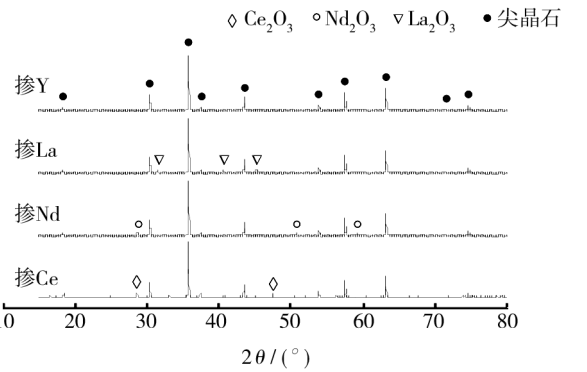


图 1 稀土掺杂镍基铁氧体的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of rare earth doped nickel-based ferrite

尖晶石型铁氧体的单位晶胞如图 2 所示,按结构,其化学式可写为 AB_2O_4(A 为金属离子,B 为三价铁离子)。尖晶石铁氧体的单位晶胞由氧离子面心立方密堆而成,具有立方对称性。单位晶胞分为八个小立方,共边的小立方中离子分布相同,共面的离子分布不同。八面体位置被六个氧离子包围,由氧离子中心连线构成八面体,其空隙较大,称为 B 位;四面体位置被四个氧离子包围,氧离子中心连线构成四面体,其空隙较小,称为 A 位。

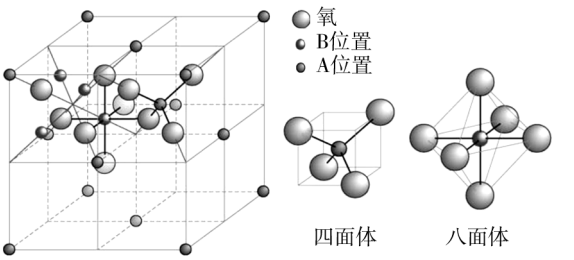


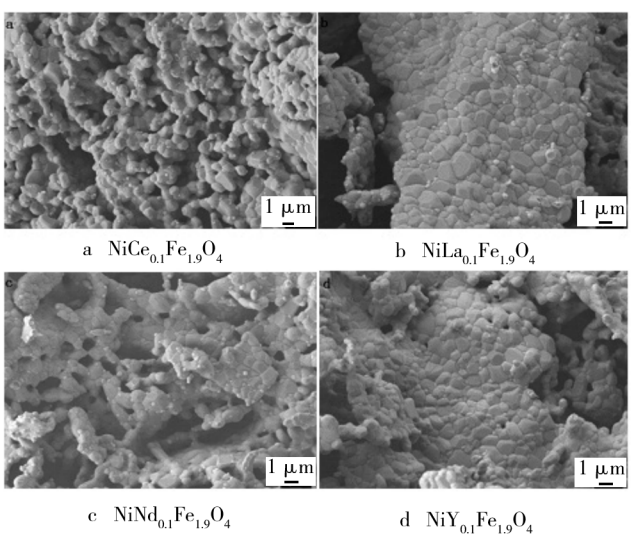
图 2 尖晶石晶胞结构

Fig. 2 Spinel lattice structure

通过对尖晶石铁氧体结构的分析可知，镍尖晶石铁氧体为反尖晶石结构，所以 Fe^{3+} 优先占据 A 位，Fe^{3+} 和 Ni^{2+} 各占据 B 位的一半。稀土离子 Ce^{3+}，Nd^{3+}，La^{3+} 的半径（依次为 0.101，0.115，0.106 nm）比 Fe^{3+} 的半径（0.064 nm）大得多，根据体积效应和化合价等价原理，这些离子很难进入到四个氧原子组成的尖晶石四面体中去占据 A 位取代 Fe^{3+} 或占据 B 位取代 Ni^{2+}，它们只能进入由八个氧原子构成的拥有更大空间的八面体中去占据 B 位取代 Fe^{3+}。在掺杂量 $y=0.1$ 时，超出了取代限度，多余的稀土离子不能进入晶格，而是以氧化物杂质的形式分布于晶界上。Y^{3+} 的半径（0.088 nm）与 Fe^{3+} 相差并不大，在掺杂过程中能够较大程度地取代 Fe^{3+} 进入尖晶石结构中空间结构较大的八面体 B 位，因此当 $y=0.1$ 时，掺杂 Y^{3+} 能够形成纯净的尖晶石型镍基复合铁氧体。

2.2　扫描电镜分析

图 3 为四种稀土掺杂镍基铁氧体粉末的 SEM 图像，粉末颗粒的尺寸大部分在 1 μm 左右。可以看出，$NiY_{0.1}Fe_{1.9}O_4$ 粉末和 $NiLa_{0.1}Fe_{1.9}O_4$ 粉末颗粒棱角鲜明，呈多面体状；$NiCe_{0.1}Fe_{1.9}O_4$ 粉末和 $NiNd_{0.1}Fe_{1.9}O_4$ 粉末颗粒为不规则形状，团聚现象明显。图 3a—c 的粉末颗粒晶界之间存在大量异常的小颗粒，通过上文分析可知，这些小颗粒主要是 Ce^{3+}，La^{3+}，Nd^{3+} 的氧化物。这进一步验证了前文的分析。



a $NiCe_{0.1}Fe_{1.9}O_4$　b $NiLa_{0.1}Fe_{1.9}O_4$

c $NiNd_{0.1}Fe_{1.9}O_4$　d $NiY_{0.1}Fe_{1.9}O_4$

图 3　稀土掺杂镍基铁氧体的 SEM 图

Fig. 3 SEM micrograph of rare earth doped nickel-based ferrite

2.3　掺杂对样品磁性能的影响

图 4 为相同掺杂量（$y=0.1$）下的四种掺杂镍基铁氧体在常温时的磁滞回线。由图 4 可以看出，四种粉末的剩余磁场强度都接近零，说明用溶胶-凝胶法在 1200 ℃下煅烧 3 h 制备的四种掺杂镍基复合铁氧体在室温条件下均具有超顺磁性。测得的饱和磁化强度 M_s 由大到小依次为 $NiY_{0.1}Fe_{1.9}O_4$ > $NiCe_{0.1}Fe_{1.9}O_4$ > $NiNd_{0.1}Fe_{1.9}O_4$ > $NiLa_{0.1}Fe_{1.9}O_4$，分别为 44.35，44.05，42.69，40.43 emu/g，均低于块状镍铁氧体的饱和磁化强度（50.0 emu/g）。

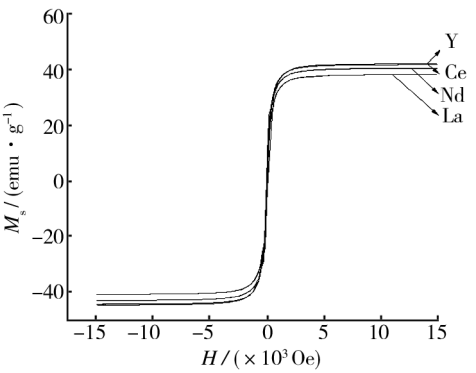


图 4　稀土掺杂镍基铁氧体的磁滞回线

Fig. 4 Magnetic hysteresis loops of rare earth doped nickel-based ferrite

尖晶石型铁氧体 A，B 位之间发生超交换作用的离子磁矩成反平行排列，$NiFe_2O_4$ 为反型尖晶石结构，A，B 位上的 Fe^{3+} 磁矩相互抵消，其磁矩主要取决于 B 位上的 Ni^{2+}。稀土离子 Ce^{3+}，Nd^{3+}，La^{3+} 以及三价金属阳离子 Y^{3+} 的半径都大于 Fe^{3+}，受空间效应的影响，这几种离子将优先进入 B 位，取代 B 位的 Fe^{3+}，或者分布在畴壁上。Y^{3+} 和 La^{3+} 在 4f 道上没有电子，属于非磁性离子，B 位引入的非磁性离子与周围次近邻的 Fe^{3+} 之间不存在交换作用，使得 B 位上磁矩减小，超交换作用减弱，饱和磁化强度减小。掺杂 Ce^{3+} 和 Nd^{3+} 时，它们的 4f 电子层提供一个离子磁矩，属于磁性离子，Ce^{3+} 和 Nd^{3+} 进入铁氧体晶格，改变了原来 $NiFe_2O_4$ 的离子分布，但是由于室温下 Ce^{3+} 和 Nd^{3+} 的磁矩小于 Fe^{3+}，同样会减少 B 位的晶格磁矩，从而降低了铁氧体的饱和磁化强度。

超交换作用的强弱还取决于铁离子与氧离子、金属离子与氧离子的连线的距离和夹角，离子半径越大，离子掺杂取代后进入铁氧体内部，导致铁氧体原有晶格发生畸变的程度就越高，超交换作用角度和距离也就越大，A-O-B 超交换作用减弱就越明显，磁化强度降低的程度也就越大[11]。虽然 Ce^{3+} 和 Nd^{3+} 属于磁性离子，Y^{3+} 为非磁性离子，但是 Y^{3+} 的半径比 Ce^{3+} 和 Nd^{3+} 小，掺杂进铁氧体内部引起的晶格畸变较小，引起的磁性下降反而比磁性离子 Nd^{3+} 引起的小，所以 Y^{3+} 掺杂的复合铁氧体的饱和磁化强度比 Ce^{3+} 和 Nd^{3+} 掺杂的复合铁氧体大。因此，四种掺杂镍基复合铁氧体中，La^{3+} 掺杂的复合铁氧体磁性降低最为明显，饱和磁化强度最小，Y^{3+} 掺杂的复合铁氧体饱和磁化强度最大。可以看出，掺杂离子的磁性及半径大小都会对铁氧体的饱

和磁化强度产生很大的影响。

2.4 掺杂对样品电磁参数的影响

图 5 为四种掺杂复合镍基铁氧体和未掺杂镍基铁氧体的复介电常数。样品的介电常数实部(ε')与其组成及合成过程有关,几种样品的制备过程基本一致,可排除过程的影响。从图 5 可以看出,除个别频率点以外,掺杂样品的 ε'都大于未掺杂样品,掺 La^{3+}样品的最大,掺 Ce^{3+}样品的最小,且掺 Ce^{3+}样品的 ε'明显小于其它三种掺杂样品。四种样品的介电常数虚部(ε'')变化情况基本类似于实部。

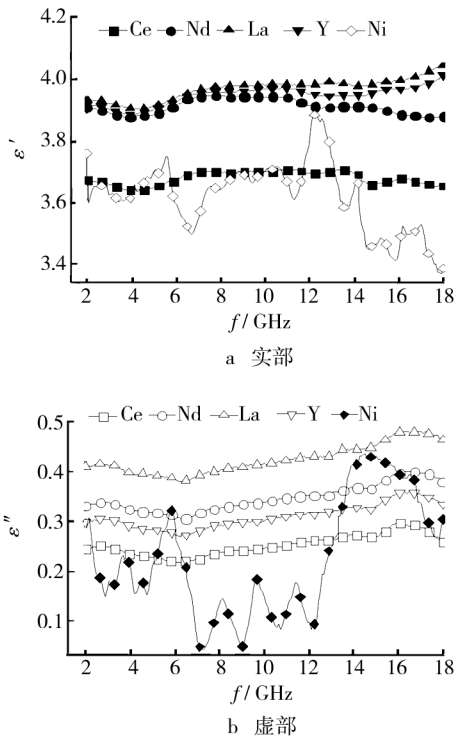


图 5 掺杂和未掺杂镍基铁氧体的复介电常数

Fig. 5 The complex permittivity of doped and undoped nickel-based ferrite

多晶电磁介质的介电常数来源于电子极化、离子极化、固有电偶极子取向极化及界面极化四种机制[12—13]。稀土元素 La^{3+}价态变化会导致 Fe^{2+}和 Fe^{3+}近程电子跳跃,Fe^{2+}含量的增加将使界面极化增大,导致 ε'增大[14];Fe^{2+}与 Fe^{3+}之间由于热运动出现电子转移,使得铁氧体试样的电导率增大,引起大的介电损耗,因此 ε''也增大;所以,掺 La^{3+}样品的 ε'和 ε''相对于掺 Nd^{3+}和 Y^{3+}的样品而言比较大。在微波频段,镍铁氧体的 ε''主要由分子电偶极子极化弛豫引起,掺杂稀土离子的半径比铁氧体中其它元素离子的半径大很多,掺杂以后,稀土元素取代半径较小的元素,使晶格常数发生变化,产生较大的晶格畸变,提高了物理活性,从而使掺杂铁氧体的介电常数增大;同时,稀土元素一般具有变价的性质,分布在晶体中易于形成较多的固有电偶极子,掺杂稀土元素有利于增大材料的 ε'';所以,掺杂样品的 ε'和 ε''相对于未掺杂的样品要稍大一点。

图 6 为四种掺杂复合镍基铁氧体和未掺杂镍基铁氧体的复磁导率。样品的复磁导率实部(μ')与其增加的磁性组分和晶粒尺寸有关。几种掺杂样品的 μ'区别不大,整体呈现 L 形,在 2 ~ 8 GHz 急剧下降,在 8 ~ 18 GHz 逐渐回升。在 5 ~ 11 GHz,未掺杂样品的 μ'小于掺杂样品;在 15 ~ 18 GHz,则是掺杂样品的 μ'较小。样品的复数磁导率虚部(μ'')在 6 ~ 10 GHz 急剧减小,直至接近于零,在 10 ~ 18 GHz 虽有少许回升,但幅度不大,所以图 6b 中只列出了 2 ~ 6 GHz 范围内 μ''随频率的变化曲线。可以看出,在 2 ~ 6 GHz,掺杂样品的 μ''随频率的增加而减小,且明显小于未掺杂样品。这可能是由于稀土离子掺杂过多,使得铁氧体样品的晶格畸变过大,同时过多的稀土元素离子或钇离子不能进入铁氧体内部,导致形成其它杂质,因此 μ''降低。另一方面,自然共振引起的磁损耗与饱和磁化强度 M_s 呈正比,从上面的磁性分析中可以看出,掺杂复合铁氧体的饱和磁化强度普遍低于块状镍铁氧体,因此几种掺杂铁氧体样品的 μ''相对于未掺杂样品有所减小。

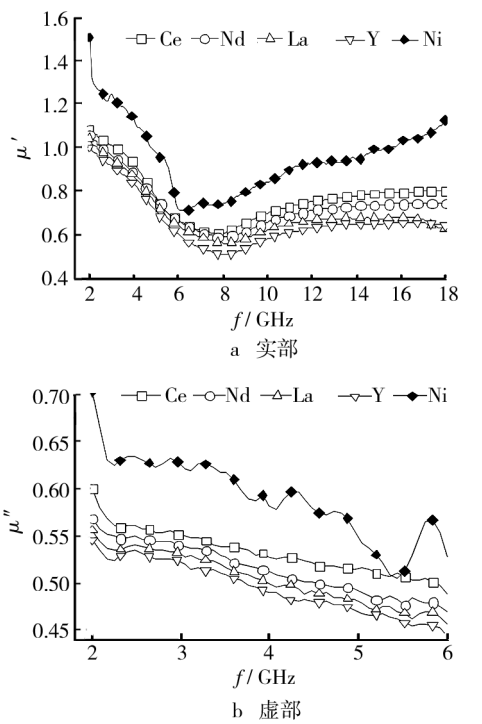


图 6 掺杂和未掺杂镍基铁氧体的复磁导率

Fig. 6 The complex permeability of doped and undoped nickel-based ferrite

3 结论

1) 当 $NiA_yFe_{2-y}O_4$ 中掺杂量 $y=0.1$ 时,Ce^{3+},Nd^{3+}

和 La^{3+}三种稀土离子由于半径比较大,难以全部进入铁氧体晶格,部分以氧化物杂质的形式分布于晶界上;而 Y^{3+}的半径与 Fe^{3+}半径相差并不大,在实验条件下掺杂 Y^{3+},能够形成纯净的尖晶石型镍基复合铁氧体。

2) 当掺杂量为 0.1 时,Ce^{3+},Nd^{3+},La^{3+}或 Y^{3+}掺杂镍基复合铁氧体粉末在常温下具有超顺磁性,但是饱和磁化强度均低于未掺杂镍基铁氧体,其中 Y^{3+}对镍基铁氧体的饱和磁化强度影响最大。掺杂离子的磁性及半径大小都会对铁氧体的饱和磁化强度产生很大的影响。

3) 掺杂稀土离子对于改善镍基铁氧体的复介电常数有较大帮助,尤以 La^{3+}掺杂最为明显,但对复磁导率的改善作用不太显著。

[参 考 文 献]

[1] 刘渊,刘祥萱,王煊军,等. 离子取代镍基铁氧体的性能及吸波涂层优化设计[J]. 中国有色金属学报,2013,23(1):168—174.

[2] LI C J,WANG B,WANG J N. Magnetic and Microwave Absorbing Properties of Electrospun $Ba_{(1-x)}La_xFe_{12}O_{19}$ Nanofibers[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2012,324:1305—1311.

[3] 邓智平,刘朝辉,周国柱,等. 稀土吸波材料的研究进展[J]. 装备环境工程,2013,10(2):79—83.

[4] 宋杰,许乃岑,王丽熙,等. 钐掺杂对锰锌铁氧体微波电磁性能的影响[J]. 中国稀土学报,2009,27(3):415—418.

[5] 牛芳芳,黄英,季文,等. 镨掺杂钡铁氧体-聚吡咯复合膜的制备和性能[J]. 材料研究学报,2011,25(1):99—103.

[6] NISHIO Hiroaki, MINACHI Yoshihiko, YAMAMOTO Hiroshi. Effect of Factors on Coercivity in Sr-La-Co Sintered Ferrite Magnets[J]. IEEE Trans Magn,2009,45:5281—5288.

[7] 张瑜,薛向欣. 掺杂不同稀土氧化物对 Ni-Zn 铁氧体/泡沫铝材料吸波性能的影响[J]. 功能材料,2009,40(6):994—996.

[8] WU Xiao-juan,ZHAO Hai-tao,ZHANG Gang,et al. Preparation and Microwave Absorption Properties of $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ Doped with Lanthanum [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2008, 8(6): 1237—1240.

[9] ZHAO Hai-tao,ZHANG Gang,MA Rui-ting. Synthesis and Electromagnetic Properties of Nanocrystalline Ni-Zn Ferrites Doped with Lanthanum [J]. Nanotechnology and Precision Engineering,2010,8(3):235—239.

[10] SONG Jie,XU Nai-cen,WANG Li-xi,et al. Influence of Samarium Substitution on Microwave Magnetic Performance of Mn-Zn Ferrits[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society,2009,27(3):414—418.

[11] 向军,沈湘黔,朱永伟. $Mn_{0.2}Zn_{0.8}Fe_{2-x}Ce_xO_4$ 铁氧体纤维的制备、结构及其磁性能[J]. 功能材料,2009,40(3):365—368.

[12] 廖绍彬,伊光俊,刘进. 多晶铁氧体微波介电损耗的研究[J]. 北京大学学报(自然科学版),1979(3):52.

[13] JACOBO S E,FANO W G. Dielectric Properties of Barium Hexaferrite in the Microwave Range[J]. TEEE Trans Magn, 1998(1):9.

[14] A M Abo EI Ata,M K EI Nimr,D EI Kony. Dielectric and Magnetic Permeability Behavior of $BaCo_{2-x}Ni_xFe_{16}O_{19}$ Agnetism and Magnetic Material W-type and Magnetic Hexaferrites[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1999,204(1/2):36—44.

(上接第 58 页)

的锡镀层表面光滑、平整,致密度高,沉积速率为 13.6 μm/h,制得的 AgCuZnSn 钎料 Sn 含量为 2.45%,最大润湿铺展面积为 152 mm^2。与基体 BAg45CuZn 钎料相比,镀锡钎料的润湿性有大幅度提高,铺展性好。

[参 考 文 献]

[1] 李宁. 化学镀实用技术[M]. 第 2 版. 北京:化学工业出版社,2012:331—340.

[2] 田文增,陈白珍,何新快,等. 酸性氯化物型化学镀锡的增厚工艺研究[J]. 中国表面工程,2005,18(6):41—44.

[3] 徐瑞东,郭忠诚,朱晓云,等. 化学镀锡层可焊性研究[J]. 电子工艺技术,2002,23(3):98—100.

[4] TOMITA Y,MORIFUJI T,TOMISAKA M. Cu Bump Interconnections in 20μm-pitch at Low Temperature Utilizing Electroless Tin-plating on 3D Stacked LSI [J]. Journal of Chemical Engineering of Japan,2003,36:119—128.

[5] 田文增. 酸性化学镀锡工艺研究与机理分析[D]. 长沙:中南大学,2006:38—42.

[6] 杨余芳,文朝晖,邓斌,等. 工艺条件对硫脲-酒石酸-柠檬酸三配位体系化学镀锡沉积速度的影响[J]. 材料保护,2011,44(4):34—37.

[7] 周栋,王瑀,丁毅,等. 黄铜拉链化学镀锡工艺研究[J]. 表面技术,2010,39(2):58—60.

[8] 徐磊,何捍卫,周科朝,等. 化学镀锡工艺参数对沉积速率、镀层厚度及表面形貌的影响[J]. 材料保护,2009,42(5):32—35.

[9] 邹僖. 钎焊[M]. 北京:机械工业出版社,1988:30—32.

[10] 张子荣. 简明焊接材料选用手册[M]. 第 3 版. 北京:机械工业出版社,2012:594—606.

[11] 王星星,龙伟民,袁红高,等. 一种钎料表面洁净处理装置:中国,201220118612.7[P]. 2012-10-10.