

文章编号: 1001-2486(2005)04-0024-04

Ni-Zn 铁氧体粉末的溶胶-凝胶合成及微波性能*

刘军, 王应德, 马彦

(国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘要:以硝酸铁、硝酸镍、硝酸锌、柠檬酸和氨水为原料,用溶胶-凝胶法合成了不同组成的 Ni-Zn 铁氧体粉末。利用热分析、X 射线衍射等手段研究了干凝胶热分解行为。利用网络分析仪对铁氧体粉末的电磁性能进行了表征,考察了铁氧体的组成与其电磁性能之间的关系。结果表明,溶胶-凝胶法合成的铁氧体粉末的 μ'' 值随测试频率的提高和 Ni-Zn 铁氧体中锌含量的增加而减小。

关键词:溶胶-凝胶;镍锌铁氧体;柠檬酸;微波性能

中图分类号:TB332 **文献标识码:**A

The Study of the Preparation and Microwave Properties of Ni-Zn Ferrite by Sol-gel Process

LIU Jun, WANG Ying-de, MA Yan

(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Ni-Zn ferrite powder with different composition were prepared by Sol-gel process using $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, citrate acid and ammonia as raw materials. The thermal decomposition behavior of dried gel and crystallite size of synthesized powders were studied by using TG-DTA and XRD. Moreover, the relationship of ferrite composition on electromagnetic properties were investigated by network analyzer. The results reveal that the imaginary part of permeability of synthesized powders decreases with frequency and the content of Zn in the Ni-Zn ferrite powder.

Key words: Sol-gel; Ni-Zn ferrite; citrate acid; microwave properties

Ni-Zn 铁氧体作为电磁波吸收材料应用于 VHF/UHF 之中。传统制备铁氧体的原料是氧化物和碳酸盐,其工艺过程是混料、球磨、焙烧、再球磨,最后经过煅烧,这不仅使材料性能难以一致,而且在球磨过程中将会造成氧化物颗粒表面产生缺陷和应力。目前报道的制备铁氧体粉末的方法主要有共沉淀法、机械合金法、溶胶-凝胶法等^[1-2]。在这些方法中,溶胶-凝胶法具有原料纯度高、均匀性好、制备温度低等特点。另一方面,X、Y、Z、M、W、U 型等铁氧体的微波性能有一些文献报道^[3-5],而 Ni-Zn 铁氧体作为微波吸收剂具有价格便宜、易于合成等许多优点,最重要的是在微波频率下,它仍能在较宽频率范围内保持较高的复磁导率。关于 Ni-Zn 铁氧体溶胶-凝胶合成也有一些报道^[6-9],但极少见到讨论溶胶-凝胶法合成的 Ni-Zn 铁氧体粉末的微波性能。本文以硝酸铁、碳酸钡、柠檬酸等为原料,采用柠檬酸溶胶-凝胶工艺合成了 Ni-Zn 铁氧体,并对其微波性能进行了考察。

1 实验

1.1 镍锌铁氧体粉末的制备

取适量柠檬酸加入蒸馏水,溶解。然后加入硝酸铁、硝酸镍、硝酸锌,完全溶解后加氨水调节 pH,浓缩、干燥制得干凝胶,在管式炉中煅烧制成 Ni-Zn 铁氧体粉末。

1.2 分析测试

热分析:使用日本产 Rigaku-ThermoFlex 系列热分析仪对干凝胶进行热分析,空气气氛。

* 收稿日期:2005-01-25

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50302015)

作者简介:刘军(1969-),男,副研究员,博士。

X 射线衍射分析:使用德国 BRUKER 公司的 AdvanceD8 型 X 射线衍射仪对热处理得到的铁氧体粉末进行分析,用 Scherrer 公式计算晶粒尺寸。

电磁参数测试:制得的铁氧体粉末以粉末:石蜡 = 4:1 的比例,制成外径为 7mm 内径为 3mm 的圆环状样品。使用 Aglient 公司的 8720ET 型传输-反射网络分析仪测试介电常数和磁导率,测定范围 2~18GHz。

2 结果与讨论

2.1 凝胶的无机化过程

通过空气气氛下铁氧体凝胶的 TG-DTA 曲线研究其无机化过程。组成为 $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的干凝胶 TG-DTA 曲线见图 1,在 TG 曲线上可看到 150℃ 以前有失重,这是干凝胶进一步脱水所产生的失重,其中在 130℃、160℃ 处附近的吸热峰分别为柠檬酸盐、硝酸铵分解所产生。这两吸热峰对应的温度都稍小于对应物质的理论分解温度,可能与热分析升温速率有关。在 200℃ 附近的放热峰不仅放热剧烈,而且对应着较大的失重,应是硝酸盐与柠檬酸盐之间发生了自催化阴离子氧化还原反应^[4]。在煅烧温度超过 200℃ 以后, TG 曲线基本不发生改变,但 DTA 曲线的高温部分向下倾斜,可能是分解的金属氧化物间发生反应形成尖晶石相所引起, $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ TG-DTA 曲线具有类似的表现。

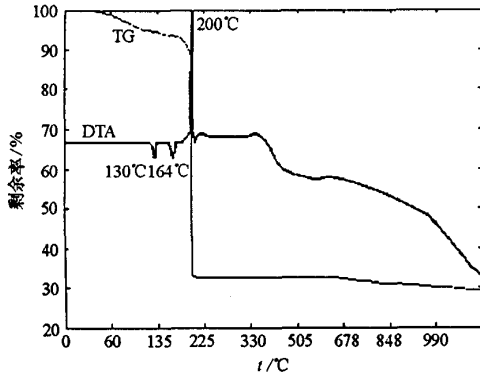


图 1 组成为 $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的干凝胶 TG-DTA 曲线(空气)
Fig.1 TG-DTA curves of $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ dried gel(in air)

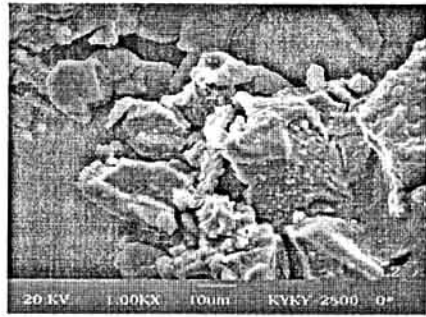
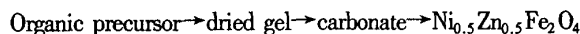


图 2 1100℃ 热处理后粉末的 SEM 照片
Fig.2 SEM micrograph of powder heated 1100℃

2.2 铁氧体的形貌与结构

经 1100℃ 热处理后 $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉末的 SEM 照片见图 2。从图中可以看出,铁氧体粉末呈疏松不规则块状,内部存在较多孔隙。

采用溶胶-凝胶合成的 $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 先驱体粉末在不同煅烧温度下 XRD 见图 3,从图中可以看出,在 400℃ 的热处理样品中已经出现尖晶石结构。但粉末衍射峰较宽,表明晶粒较小,需要进一步反应和生长。这说明在热处理过程中,凝胶经过热分解和无机化过程,产生了 Ni、Zn、Fe 的氧化物,从而生成 $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 。可能反应如下:



当热处理温度继续提高到 1100℃,尖晶石结构的特征峰已经十分明显,且衍射峰变得尖锐,说明随着热处理温度的提高,尖晶石结构晶粒逐渐长大。运用 Scherrer 公式计算尖晶石结构晶粒尺寸,随热处理温度上升,尖晶石相粒径增加,在 1100℃,达到最大值 43nm。

2.3 铁氧体粉末的电磁参数

合成得到的 Ni-Zn 铁氧体的复磁导率见图 4(a),从图看出,铁氧体粉末的复磁导率实部(μ')值随测试频率的变化可分为两个频率范围,在测试频率低于 8GHz 时, μ' 值随着测试频率增加而减小,但在

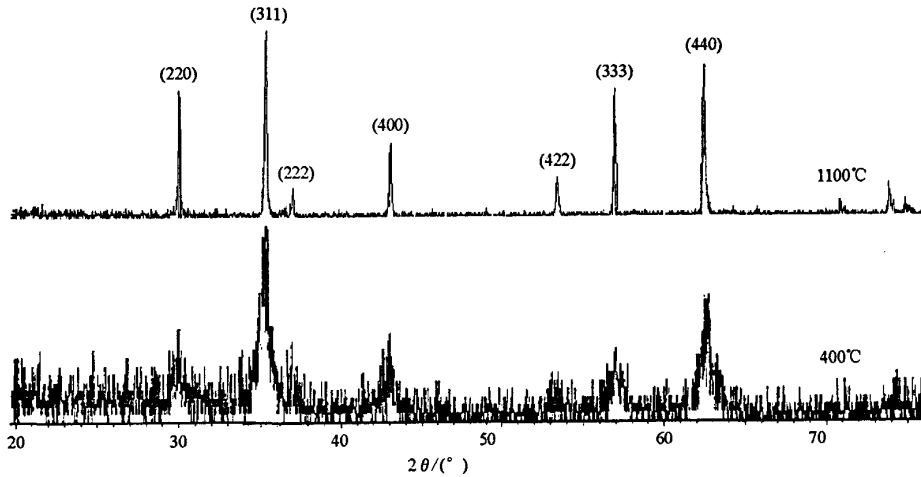


图3 不同温度热处理的 $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 干凝胶 XRD 谱图

Fig. 3 X-ray diffraction patterns for $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$

9GHz 之后则有增加;三种组成的铁氧体粉末,在 8GHz 之前随着铁氧体锌含量减少而增加,在 9GHz 之后则随着铁氧体锌含量增加而减少。

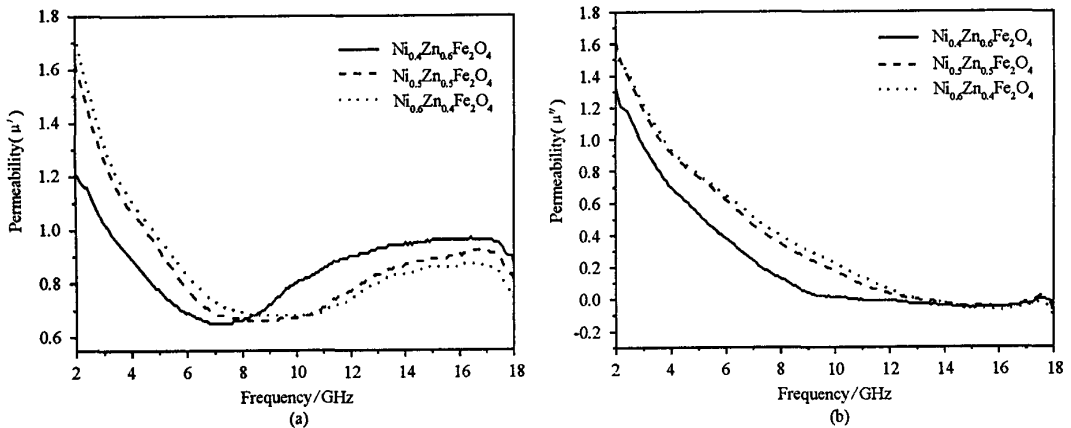


图4 铁氧体粉末复磁导率随频率的变化曲线

Fig. 4 The function of magnetic permeability as a variation of microwave frequency

铁氧体粉末的复磁导率虚部(μ'')值随测试频率的变化见图 4(b),从图中可以看出,铁氧体粉末的 μ'' 随着测试频率增加而逐渐减小。三种组成的铁氧体粉末,随着 Ni-Zn 铁氧体中锌含量增加,对应的 μ'' 值减小,原因是 Zn^{2+} 为非磁性离子,铁氧体中锌含量增加,增大了铁氧体中 A、B 位磁矩差,磁晶各向异性常数降低,导致 μ'' 值也较小。在图 4(b)中没有共振吸收峰出现。这是因为 Ni-Zn 铁氧体共振峰出现在更低频率段,不在(2~18)GHz 测试范围内。在高频段,铁氧体粉末的磁损耗主要是由畴壁共振和自然共振引起。当受到外磁场作用时,铁氧体内部的磁化强度矢量在等效交换场和磁晶各向异性场的共同作用下所处于的稳态被破坏,它将沿某一方向发生进动,从而产生了畴壁共振和自然共振。

一般认为,尖晶石铁氧体由于结构对称高,磁晶各向异性常数较小,因而磁晶各向异性场较低,在微波频段的吸收电磁波效果弱于六角晶系铁氧体,但与文献中六角晶系铁氧体比较^[3],本研究中制备的 Ni-Zn 铁氧体的 μ'' 值要高一些,具有较好的微波吸收特性。

合成得到的 Ni-Zn 铁氧体的复介电常数实部见图 5(a),从图可以看出,测试频率低于 9GHz,三种组成的铁氧体粉末的复介电常数实部(ϵ')值随着铁氧体组成中锌含量增加而增加;在测试频率高于 10GHz

之后,粉末的 ϵ' 随着锌含量的增加先减小后增加。

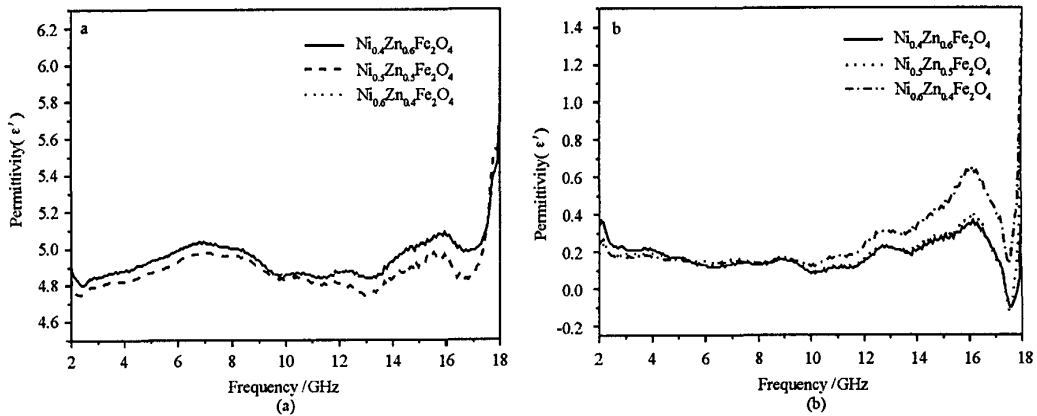


图5 铁氧体粉末复介电常数随频率的变化曲线

Fig.5 The function of dielectric constant as a variation of microwave frequency

铁氧体粉末的复介电常数虚部(ϵ'')随测试频率的变化见图5(b)。可以看出,在5.5GHz之前,Ni-Zn铁氧体的 ϵ'' 值随铁氧体中锌含量增加而增加;在9GHz之后,Ni-Zn铁氧体的 ϵ'' 值随着锌含量的增加而减小。尽管各种组成铁氧体的 ϵ' 、 ϵ'' 值随测试频率的变化而增加或减小,但变化幅度不大,说明在微波段,来自铁氧体固有电偶极子极化和界面极化而引起的介电损耗并不大。在频率超过14GHz以上产生的 ϵ' 、 ϵ'' 值急剧提高的现象,可能是由粉末与测试电磁波产生尺寸共振所引起。

3 结论

由溶胶-凝胶法制备的一定组成的铁氧体干凝胶在200℃左右发生柠檬酸盐和硝酸盐之间的氧化还原反应。干凝胶在400℃热处理后有尖晶石相生成,经1100℃热处理后,所得粉末晶粒尺寸增加。铁氧体粉末的 μ' 在低于8GHz时,随测试频率提高而减小,在高于9GHz时, μ' 随频率增加而增加;而铁氧体粉末的 μ'' 则随测试频率提高和铁氧体中锌含量增加而减小。复介电常数随测试频率变化不大。

参考文献:

- [1] 谭小平, 古映莹. 尖晶石型超微铁氧体粉末合成方法进展[J]. 磁性材料及器件, 2002, 33(4): 17-20.
- [2] 任晓燕, 徐振佩, 何正明. 用机械合金化方法制备纳米晶 Ni-Zn 铁氧体[J]. 材料研究学报, 2004, 18(3): 315-320.
- [3] 张海军, 姚熹, 张良莹, 等. 柠檬酸溶胶-凝胶法合成金属离子部分置换钡基铁氧体及其性能[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(2): 184-187.
- [4] Bai Y, Zhou J, Gui Z L. Magnetic Properties of Non-stoichiometric Y-type Hexaferrite[J]. J. Magn. Magn. Mater., 250 (2002): 364-369.
- [5] Ruan S P, Xu B K, Suo H, et al. Microwave Absorptive Behavior of ZnCo-substituted W-type Ba Hexaferrite Nanocrystalline Composite Material [J]. J. Magn. Magn. Mater., 2000, 212(2): 175-177.
- [6] Wu K H, Chang Y C, Wang G P. Preparation of Ni-Zn ferrite/SiO₂ Nanocomposite Powders by Sol-gel Auto-combustion Method[J]. J. Magn. Magn. Mater., 2004, 269(2): 150-155.
- [7] Caizer C, Stefanescu M. Magnetic Characterization of Nanocrystalline Ni-Zn Ferrite Powder Prepared by the Glyoxylate Precursor Method[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2002, 35(23): 3035-3040.
- [8] Sileoa E E, Rotelob R, Jacobob S E. Nickel Zinc Ferrites Prepared by the Citrate Precursor Method[J]. Physica B, 320 (2002) 257-260.
- [9] Kondo T, Yoshikado S. Electromagnetic Characteristics of Ni-Zn Ferrite-SiO₂ Composites[J]. Key Engineering Materials, 2001(216): 141-144.

