

Sm³⁺掺杂对 MnZn 铁氧体显微结构及性能的影响

宋杰¹, 许乃岑¹, 王丽熙¹, 张其土^{1,2}

(1. 南京工业大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009; 2. 南京工业大学 江苏省无机及其复合新材料重点实验室, 江苏 南京 210009)

摘要: 采用传统固相法, 制备了 Sm³⁺掺杂的 MnZn 铁氧体。借助 XRD、SEM 和 Agilent 8722 ET 网络分析仪等表征手段, 研究了微量 Sm³⁺掺杂对其显微结构及电磁性能的影响。结果表明, 当 $n(\text{Sm}^{3+})$ 为 0.03 mol, 其晶格常数 a 增加到 0.844 91 nm。当 $n(\text{Sm}^{3+})$ 为 0.03 mol, MnZn 铁氧体的复介电常数和复磁导率显著提高, ϵ'' 和 μ'' 损耗峰值分别提高到 2.15 和 5.52。

关键词: 无机非金属材料; MnZn 铁氧体; Sm³⁺掺杂; 显微结构; 电磁性能

doi: 10.3969/j.issn.1001-2028.2009.09.015

中图分类号: TM277

文献标识码: A

文章编号: 1001-2028 (2009) 09-0054-04

Influence of Sm³⁺ doping on the microstructure and properties of MnZn ferrites

SONG Jie¹, XU Naicen¹, WANG Lixi¹, ZHANG Qitu^{1,2}

(1. College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China; 2. Jiangsu Provincial Key Laboratory of New Materials of Inorganic and Its Composites, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: MnZn ferrites doped with Sm³⁺ were prepared by the conventional solid phase method. Its microstructure and electromagnetic properties were investigated using XRD, SEM and network analyzer (Agilent 8722 ET) etc. Obtained results show that the lattice parameter a of the ferrites increases to 0.844 91 nm when doped amounts of Sm³⁺ is 0.03 mol. Complex permittivity and complex permeability increase significantly after doping $n(\text{Sm}^{3+}) = 0.03$ mol, and the maxima of ϵ'' and μ'' are enhanced to 2.15 and 5.52, respectively.

Key words: non-metallic inorganic material; MnZn ferrite; Sm³⁺ doping; microstructure; electromagnetic properties

铁氧体是双复介质, 又叫铁磁介电质, 有铁磁性和介电性, 其内部存在共振吸收、散射吸收、单畴吸收和电导损耗、磁损耗、介电损耗等多重吸收机制和损耗机制。由于铁氧体具有多重吸收机制和损耗机制, 在隐身技术、微波通讯的防护、电磁屏蔽、电磁辐射的防护以及各种电子设备抗电磁干扰等领域有着广泛应用^[1,2]。通过不同途径改善铁氧体的电磁性能, 一直是人们努力工作的内容, 而通过掺杂 Sm³⁺对其电磁性能的影响, 则报道不多。考虑到稀土元素 Sm³⁺具有不成对电子, 并且由于不成对的 4f 电子受到 5s²5p⁶ 壳层的屏蔽, Sm³⁺的磁矩受外

界的电场、磁场和配位场等影响较小^[3], 预计在 MnZn 铁氧体中掺杂少量 Sm³⁺可进一步改善铁氧体的电磁性能, 提高其稳定性, 并为研究新型超常特性的铁氧体材料奠定基础。笔者采用传统固相法, 制备了掺杂 Sm³⁺的 MnZn 铁氧体, 探索了 Sm³⁺在铁氧体中的取代位置, 研究了其掺杂量对 MnZn 铁氧体晶型、形貌等显微结构及电磁性能的影响。

1 实验

1.1 材料的制备

采用传统固相法制备 Mn_{0.30}Zn_{0.70}Fe_{2.00-x}Sm_xO₄(x

= 0, 0.03) 粉末。按照化学计量比称取 MnO_2 (天津市化学试剂三厂, 分析纯)、 ZnO (汕头市西陇化工厂有限公司, 分析纯)、 Fe_2O_3 (国药集团化学试剂有限公司, 分析纯) 和 Sm_2O_3 (纯度为 99.95%, 阜宁稀土实业有限公司) 混合后装入玛瑙球磨罐, 加入玛瑙球, (ζ 球:料) 为 6:1, 在 QM-1SP4 行星式球磨机 (简称行星磨) 中球磨 8 h, 转速为 300 r/min, 然后将烘干后的粉料在空气气氛中加热至 1100 °C, 保温 5 h 进行固相反应。冷却至室温后将粉末取出, 在行星磨上再次球磨 3 h, 制得的粉末待测。

1.2 测试分析

用 Rigaku D/Max-RB 型转靶 X 射线衍射仪 ($\text{CuK}\alpha$ 靶, 工作电压 40 kV, 工作电流 60 mA, 扫描速度 6°/min) 分析铁氧体粉末的物相组成, 扫描范围为 5°~80°。用日本电子公司 JSM-5900 扫描电镜观察粉体形貌并估计其颗粒大小。以 ζ (铁氧体粉末:石蜡)=7:3, 制成外径 7.00 mm, 内径 3.04 mm, 高 4~5 mm 的圆环状样品, 使用 Agilent 8722 ET 网络分析仪在 2~18 GHz 内测试样品的电磁参数 ϵ' , ϵ'' , μ' 和 μ'' 。电磁参数测试方法为传输/反射法, 通过传输散射系数 (S_{11} , S_{21}) 来决定 ϵ' , ϵ'' , μ' 和 μ'' [4]。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 是在不同煅烧温度下, 制得的尖晶石型 $\text{Mn}_{0.30}\text{Zn}_{0.70}\text{Fe}_{2.00}\text{O}_4$ 样品的 XRD 谱。分析结果表明, 1000 °C 下保温 5 h 后的粉末主要为尖晶石相衍射峰, 存在少量杂相峰; 随着煅烧温度的升高杂相逐渐消失, 在 1050 °C 煅烧 5 h 后的粉末为相对较纯的 MnZn 铁氧体相, 但衍射峰强度较弱; 而当煅烧温度为 1100 °C 保温 5 h 时衍射峰变得更加尖锐, 粉体的结晶程度较高, 形成了单一的尖晶石型铁氧体。

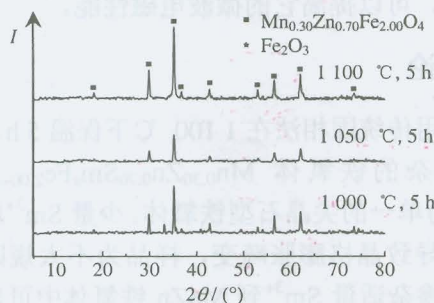


图 1 不同煅烧温度下 MnZn 铁氧体的 XRD 谱
Fig.1 XRD patterns of MnZn ferrites calcined at different temperatures

2.2 Sm^{3+} 掺杂对 MnZn 铁氧体的相组成和晶格常数的影响

图 2 为采用固相法煅烧 1100 °C 保温 5 h 制得的 $\text{Mn}_{0.30}\text{Zn}_{0.70}\text{Sm}_x\text{Fe}_{2.00-x}\text{O}_4$ ($x = 0, 0.03$) 粉末的 XRD 谱。

从图 2 可以看出, 所有粉末样品均为单一的尖晶石型铁氧体相, 没有其他杂相。说明 Sm^{3+} 固溶到铁氧体的晶格中, 没有单独的氧化 Sm^{3+} 存在。

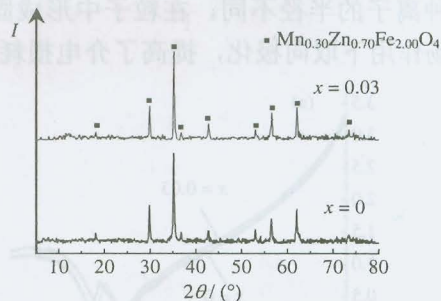


图 2 在 1100 °C 保温 5 h, $\text{Mn}_{0.30}\text{Zn}_{0.70}\text{Sm}_x\text{Fe}_{2.00-x}\text{O}_4$ 铁氧体的 XRD 谱
Fig.2 XRD patterns of the $\text{Mn}_{0.30}\text{Zn}_{0.70}\text{Sm}_x\text{Fe}_{2.00-x}\text{O}_4$ ferrites calcined at 1100 °C for 5 h

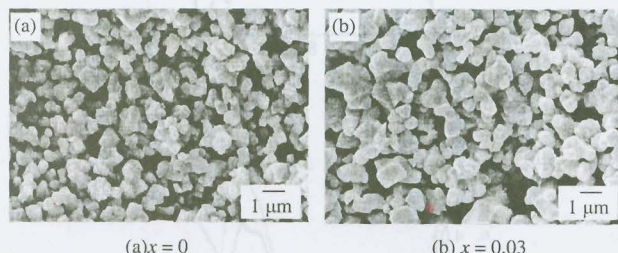
使用 Jada 5 软件得出最强衍射峰 (311) 的晶面间距 d_{311} , 从而计算得到 Sm^{3+} 掺杂前后铁氧体的晶格常数 a 和晶胞体积 V , 计算结果列于表 1。从表 1 可以看出, 掺杂 $n(\text{Sm}^{3+}) = 0.03$ mol 后使得铁氧体的晶胞体积变大。笔者认为, Sm^{3+} (0.104 nm) 的半径比 Fe^{3+} (0.067 nm) 的半径大, 其取代 Fe^{3+} 的位置使得晶格膨胀。进一步说明 Sm^{3+} 的掺杂并没有改变铁氧体的尖晶石结构, Sm^{3+} 完全置换进入晶格中。

表 1 $\text{Mn}_{0.30}\text{Zn}_{0.70}\text{Sm}_x\text{Fe}_{2.00-x}\text{O}_4$ 铁氧体的晶格常数
Tab.1 Lattice parameters of the $\text{Mn}_{0.30}\text{Zn}_{0.70}\text{Sm}_x\text{Fe}_{2.00-x}\text{O}_4$ ferrites

$n(\text{Sm}^{3+})/\text{mol}$	d_{311}/nm	a/nm	V/nm^3
0	0.254 62	0.844 48	0.602 24
0.03	0.254 75	0.844 91	0.603 16

2.3 SEM 分析

图 3 为 Sm^{3+} 掺杂前后 MnZn 铁氧体的 SEM 照片。从图 3 可以看出, 未掺杂的 MnZn 铁氧体粉末的平均晶粒径为 300 nm 左右, 掺 Sm^{3+} 后晶粒径为 500 nm 左右, 表明适量的 Sm^{3+} 掺杂能够促进晶粒的生长。样品中大部分晶粒径均匀, 仅有轻微的团聚现象, 其呈不太规则的立方结构。



(a) $x = 0$ (b) $x = 0.03$
图 3 $\text{Mn}_{0.30}\text{Zn}_{0.70}\text{Sm}_x\text{Fe}_{2.00-x}\text{O}_4$ 铁氧体的 SEM 照片
Fig.3 SEM micrographs of the $\text{Mn}_{0.30}\text{Zn}_{0.70}\text{Sm}_x\text{Fe}_{2.00-x}\text{O}_4$ ferrites

2.4 Sm^{3+} 掺杂对 MnZn 铁氧体电磁参数的影响

使用 Agilent 8722 ET 网络分析仪, 测试 MnZn 铁氧体粉末的复介电常数和复磁导率, 所获结果如图 4 和图 5 所示。

由图 4 可以看出, 掺杂前后的曲线变化趋势大体相同, 掺 Sm^{3+} 后 ϵ' 比未掺杂时有所增加。而图 4(b) 曲线趋势是先增大后降低, 在 14 GHz 左右曲线出现

一峰值, 掺 Sm^{3+} 后该峰值相应增大, 其对应的频率随着 Sm^{3+} 的掺入向低频方向移动。这是由于掺入微量的 Sm^{3+} 后, Sm^{3+} 替代 Fe^{3+} 形成铁氧体固溶体。因为两种离子的半径不同, 在粒子中形成固有电矩, 在外场作用下取向极化, 提高了介电损耗^[5]。

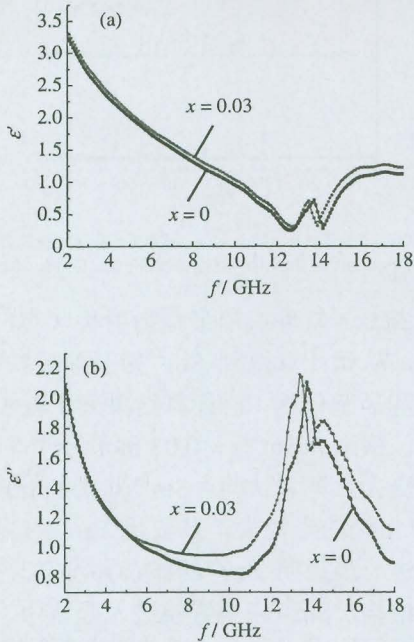


图4 $\text{Mn}_{0.30}\text{Zn}_{0.70}\text{Sm}_x\text{Fe}_{2.00-x}\text{O}_4$ 铁氧体的复介电常数
Fig.4 Complex permittivities of the $\text{Mn}_{0.30}\text{Zn}_{0.70}\text{Sm}_x\text{Fe}_{2.00-x}\text{O}_4$ ferrites

从图 5(a)可以看出, 掺 Sm^{3+} 后 μ' 比未掺杂时有所增加。 Sm^{3+} 掺杂前后各曲线变化趋势大致相同。在 10 GHz 左右, 曲线出现峰值。观察图 5(b)可知:

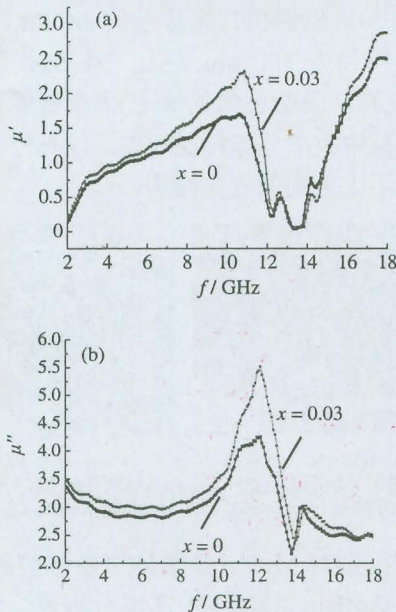


图5 $\text{Mn}_{0.30}\text{Zn}_{0.70}\text{Sm}_x\text{Fe}_{2.00-x}\text{O}_4$ 铁氧体的复磁导率
Fig.5 Complex permeabilities of the $\text{Mn}_{0.30}\text{Zn}_{0.70}\text{Sm}_x\text{Fe}_{2.00-x}\text{O}_4$ ferrites

μ'' 随频率的变化情况, 在 12 GHz 左右各曲线 μ'' 出现峰值, 掺 Sm^{3+} 后, 其峰值增加。 MnZn 铁氧体的微波性能与其 μ'' 有密切的关系, 在

$\text{Mn}_{0.30}\text{Zn}_{0.70}\text{Sm}_x\text{Fe}_{2.00-x}\text{O}_4$ 中, 少量的 Fe^{3+} 被 Sm^{3+} 取代能明显提高材料的微波吸收特性, 主要由于提高了材料的 μ'' 有关, 可以由计算公式 $\mu'' = M_s / (2H_A \alpha)$ 看出, 其中 M_s , H_A 和 α 分别是饱和磁化强度, 磁晶各向异性场和消失因子^[6]。

MnZn 铁氧体中, 元素 Mn , Zn 和 Fe , 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。对于 3d 过渡金属及其合金中, 由于轨道冻结, 3d 过渡金属原子的磁矩仅依赖于自旋磁矩, 每个电子具有一个玻尔磁子 μ_B , 所以每个原子的磁矩只能是玻尔磁子的整数倍。在 MnZn 铁氧体中 Mn^{2+} 和 Fe^{3+} 的 d 电子层呈半充满状态都容纳了 5 个单电子, 因此, 它们的电子自旋磁矩理论值都为 $5.00 \mu_B$, 是磁性较强的金属离子, 而 Zn^{2+} 的 d 电子层填满, 没有单个电子, 因此, 它的电子自旋磁矩为 0, 是无磁性金属离子^[7]。铁氧体的电磁特性主要取决于金属离子的分布。在尖晶石结构的铁氧体中, 氧离子按立方紧密堆积排列, 金属离子分布在氧离子的间隙中, 间隙分为四面体(A 位)和八面体(B 位)。根据顺磁性量子理论下的精确计算可知, Sm^{3+} 的理论磁矩 $1.55 \mu_B$ ^[8]。掺 Sm^{3+} 使得材料磁矩提高与 Fe^{3+} 的反铁磁耦合及 Sm^{3+} 的占位情况有关, 具有较小磁矩的 Sm^{3+} 取代了具有反向磁矩排列的 Fe^{3+} 位, 才能使得分子磁矩增加。此外, 高频范围内 μ'' 的增加不仅与 M_s 的改变有关, 还与引起磁损耗的微观机制有关。由一致进动的弛豫机制可知, 自旋-自旋弛豫是电磁波损耗的主要途径。在 MnZn 铁氧体中加入少量的稀土离子后, 增大了铁氧体中的磁不均匀性, 促使自旋-自旋弛豫发生。又由于半径较大的 Sm^{3+} 取代了半径较小的 Fe^{3+} 的晶位后使得晶格间距变大, 也有利于弛豫发生, 进一步导致高频下能量损耗的增大^[9]。因此, 在 MnZn 铁氧体中掺杂少量的 Sm^{3+} 后, 可以提高它的微波电磁性能。

3 结论

采用传统固相法在 1100 °C 下保温 5 h, 合成了 Sm^{3+} 掺杂的铁氧体 $\text{Mn}_{0.30}\text{Zn}_{0.70}\text{Sm}_x\text{Fe}_{2.00-x}\text{O}_4$ ($x = 0.03$), 为单一的尖晶石型铁氧体。少量 Sm^{3+} 取代 Fe^{3+} 位置后导致晶格膨胀畸变, 样品为不太规则的立方结构。掺杂适量 Sm^{3+} 到 MnZn 铁氧体中可以提高材料的电磁参数, 进一步提高微波损耗性能。因此, 适量 Sm^{3+} 取代后所获得的 MnZn 铁氧体是一种具有良好电磁损耗性能的微波吸收材料。

参考文献:

[1] 胡传焱. 隐身涂层技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 268.