

Cr 离子取代 Co_2Z 六角铁氧体的磁特性研究

范跃农¹, 宋 凯²

(1. 景德镇陶瓷大学 机械电子工程学院, 江西 景德镇 333403; 2. 华中科技大学 光学与电子信息学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要:采用固相反应法制备了 Cr 离子取代的 Co_2Z 平面六角结构 ($\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24-x}\text{Cr}_x\text{O}_{41}$) 软磁铁氧体, 并对其磁特性进行了研究。分析了样品的物相组成, 并计算了样品的晶格常数; 用扫描电镜分析了样品的形貌特征; 测试了样品的磁滞回线。实验结果表明, 掺杂 Cr 离子后, 晶格常数变化不大, 当 Cr 取代量 $x \geq 0.3$ 时, Z 相开始分解; 在 $x \leq 0.2$ 时, 随着 x 的提高, 样品的饱和磁化强度 (M_s) 逐渐增加; 当 $x > 0.2$ 时, 随着 x 的增加, 样品的饱和磁化强度减小。由此可见, 通过掺入适量的 Cr 离子可以提高 Z 型六角铁氧体的磁特性。

关键词: Z 型铁氧体; Cr 离子取代; 磁特性

中图分类号: TM277

文献标识码: A

DOI: 10.11977/j.issn.1004-2474.2018.06.004

Study on the Magnetic Properties of Co_2Z Hexaferrites With Cr Ion Substitution

FAN Yuenong¹, SONG Kai²

(1. School of Mechanical and Electronic Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333403, China;

2. School of Optical and Electronic Information, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The $\text{Co}_2\text{Z}(\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24-x}\text{Cr}_x\text{O}_{41})$ planar hexagonal soft magnetic ferrites with Cr substitution were prepared by solid-state reaction and their magnetic properties were studied. The phase composition of the sample was analyzed and the lattice constants of the sample were calculated. The morphological characteristics of the sample were analyzed by SEM. The hysteresis loops of the sample were measured. The experimental results showed that the lattice constants of the sample did not change much after Cr ion substitution. When the substitution amount $x \geq 0.3$, the Z phase began to decompose. When the substitution amount $x \leq 0.2$, the saturated magnetization of the samples increased with the increase of Cr^{3+} substitution, and the saturated magnetization decreased with the increase of Cr^{3+} substitution when $x > 0.2$. It can be seen that the magnetic properties of Co_2Z can be improved by adding appropriate amount of Cr ions.

Key words: Z-type hexagonal ferrites materials; Cr^{3+} substitution; magnetic property

0 引言

铁氧体材料主要分为磁铅石型铁氧体、尖晶石型铁氧体及石榴石型铁氧体 3 类。本文研究的 Z 型六角铁氧体属六角结构软磁铁氧体, 属六角晶系。移动通信设备向高频化和小型化发展迅速, 天线小型化的要求更高, 同时用具有磁性参数的材料为介质基板, 能缩小天线尺寸, 而以 Co_2Z 为介质基板的微带天线的谐振频率随着外加恒磁场的增大可向高频方向移动^[1]。

电磁辐射对人类的身心健康及各种电子设备会产生不可忽视的危害, 因此, 研制性能优良的抗 EMI 材料意义重大。 Co_2Z 型六角晶系铁氧体存在

大的各向异性场, 可以在吉赫兹频段工作, 能取代目前所使用的尖晶石系铁氧体材料。它具有薄片状结构, 强的磁晶各向异性场及好的稳定性等特点, 是一种极具潜力的吸波材料。郭世海等^[2]采用传统固相烧结法制备了 Sm^{3+} 掺杂的 Z 型六角铁氧体, 在 6.3 GHz 时, 其吸收峰值为 20 dB, 有效吸收频带为 5 GHz。

近年来, 一种使用铁氧体材料作为吸附剂的物理方法备受关注, 能处理废水, 且成本低。何方等^[3]研究了 Z 型六角铁氧体对亚甲基兰 (MB) 染料的吸附性能, 其在 MB 质量浓度为 10 mg/L、pH 为 12 的条件下, 对染料的吸附率高达 89.49%, 吸附量为

收稿日期: 2018-09-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51565020)

作者简介: 范跃农 (1964-), 男, 江西临川人, 教授, 博士, 主要从事无机介质材料的研究。

9.181 mg/g,且作为吸附剂可多次重复使用。

由此可见,Z型六角铁氧体在高频器件、吸波材料、磁电材料领域及污水处理方面都具有极大潜力。但是,由于Z型六角铁氧体特殊的晶体结构和复杂的相转变过程,采用传统方法合成纯的Z型六角铁氧体较难,需要较高的烧结温度,还易导致不规则的晶粒形状和较大的尺寸,从而影响材料性能^[4]。

为了改善Co₂Z六角铁氧体的电性能和磁性能,离子取代是一种有效的手段,通过离子取代可调控六角铁氧体材料的磁结构,进而影响铁氧体的电磁性能。 Bao等^[5]研究Ba₃Co₂Fe_{23-12x}Mn_{12x}O₄₁铁氧体的磁性能,发现适量的Mn²⁺($x=0.02$)取代可降低其各向异性,提高起始磁导率和各向异性常数。 Zhang等^[6]研究了Pb²⁺和Cu²⁺取代对Z型六角铁氧体磁性能的影响发现,两种离子的取代均能降低材料的烧结温度,相对于纯相铁氧体,掺杂后的Z型六角铁氧体的起始磁导率降低,磁晶各向异性常数(K_1)增大,且Cu²⁺的取代对 K_1 的影响比Pb²⁺大。徐芳等^[7]研究Zn掺杂对Co₂O电磁性能的影响发现,Zn²⁺取代Fe³⁺会引起起始磁导率的下降,增加Co₂Z的介电共振,且附近的介电常数为负值。此外,其他离子取代Co₂Z六角铁氧体的研究也报道较多^[8-10]。

1 实验

1.1 样品的制备

本文实验采用传统的固相反应法来制备目标材料。首先按照化学计量比将分析纯的Fe₂O₃(99.3%)、Co₃O₄(99.6%)、SrCO₃(99.0%)、Cr₂O₃(99.0%)原材料进行配料、称量,加入去离子水后放入行星球磨机中,一次球磨2 h(料、球、去离子水的质量比为1:5:1);然后将得到的粉料烘干,并用40目的筛网进行粉碎处理,再置于高温烧结炉中,在1 000℃下进行预烧处理4 h。预烧后的粉料在相同球磨条件下再次球磨6 h,烘干、粉碎后,加入质量分数10%的聚乙烯醇(PVA)进行造粒,再压制成直径 $\varnothing$ 17 mm、厚约3.0 mm的圆片,最后放入烧结炉中,在氧气氛下烧结,烧结温度约为1 200℃,保温时间为16 h,并以1℃/min的速率降温到500℃。

1.2 样品的测试

1.2.1 物相结构

采用X线衍射(XRD)仪测定Co₂Z六角铁氧体

及其离子取代样品的物相结构,然后用X'PertHighScore和Jade分析样品的物相组成,并计算样品的晶格常数(a,c)。

1.2.2 微观形貌

采用扫描电子显微镜(TESCAN, Czech)分析烧结样品的形貌特征。

1.2.3 静态磁性能

采用振动样品磁强计(Model 7404)测试所得样品的磁滞回线,得到样品的饱和磁化强度及矫顽力。

2 实验结果与讨论

2.1 实验结果

掺Cr六角结构铁氧体(Sr₃Co₂Cr_xFe_{24-x}O₄₁)($x=0.1,0.2,0.3,0.4$)的XRD图谱,如图1所示。通过将样品的XRD衍射峰与Co₂Z标准卡片#019-0097进行对比发现,各取代水平的样品与标准卡片衍射峰基本吻合,表明在1 200℃的烧结温度下Sr₃Co₂Cr_xFe_{24-x}O₄₁铁氧体的主晶相均为Z相,但均有不同程度的M相、Y相或W相的杂峰出现。另外,当 $x\geq 0.3$ 时,样品中开始有W相生成,表明Z相开始分解。根据Sr₃Co₂Cr_xFe_{24-x}O₄₁铁氧体的XRD衍射图谱,推导出样品的晶格常数,其变化规律如表1所示。由表可以看出,各样品的晶格常数 a,c 变化不大,这是因为Cr³⁺的离子半径(0.062 nm)与Fe³⁺的离子半径(0.064 nm)较接近的缘故。

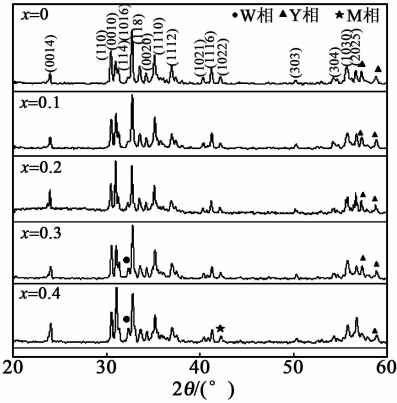


图1 Sr₃Co₂Cr_xFe_{24-x}O₄₁铁氧体各样品的XRD图谱

表1 Sr₃Co₂Cr_xFe_{24-x}O₄₁铁氧体的晶格常数

x	a/nm	c/nm
0	0.577 0	5.193
0.1	0.577 1	5.194
0.2	0.577 9	5.201
0.3	0.577 2	5.194
0.4	0.577 5	5.198

2.2 $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{24-x}\text{O}_{41}$ 铁氧体的形貌分析

图 2 为 $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24-x}\text{Cr}_x\text{O}_{41}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 铁氧体的 SEM 图片。由图可以看出, Cr^{3+} 的取代量对 Co_2Z 六角铁氧体的微观结构有明显的影响。在低浓度取代范围($x\leq 0.2$)内,随着 x 的增加,样品的晶粒大小逐渐增大;当 $x>0.2$ 时,样品的晶粒大小有逐渐减小的趋势。此外,所有样品的致密性均良好,晶粒尺寸均为几十微米。

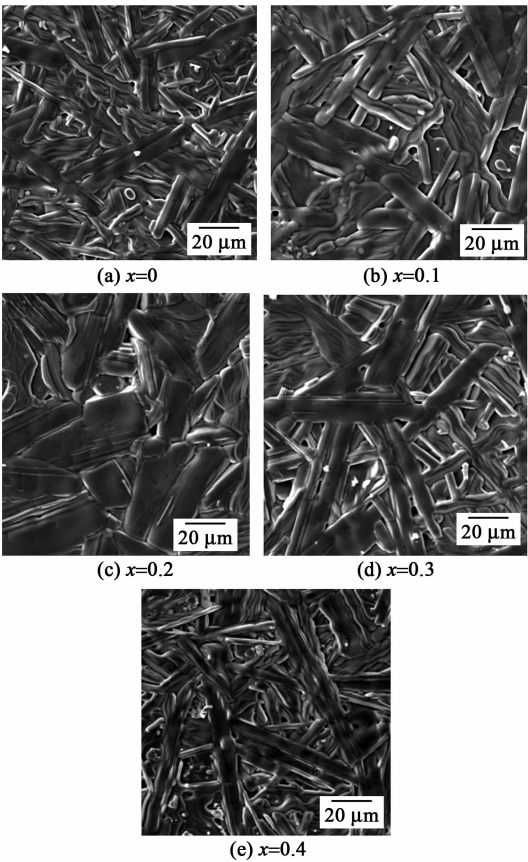


图 2 $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{24-x}\text{O}_{41}$ 铁氧体的 SEM 图片

2.3 $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{24-x}\text{O}_{41}$ 铁氧体的静态磁特性

为了研究 Cr^{3+} 取代对 $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24-x}\text{Cr}_x\text{O}_{41}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 六角铁氧体磁特性的影响,在室温下测量了每个样品的磁滞回线,测试结果如图 3 所示。从图中可以看出,所有样品的磁化强度随外加磁场(H)的变化曲线是一致的:随着磁场的增大,当 $0<H<0.17\text{ T}$ 时,磁化曲线会快速增长;当 $0.17\text{ T}<H<0.8\text{ T}$ 时,磁化曲线则缓慢增长;当 $H>1.5\text{ T}$ 时,磁化曲线基本饱和。表 2 为 Cr^{3+} 取代各样品的饱和磁化强度(M_s)和磁场强度(H_c)的统计图。由表可见,当 $x\leq 0.2$ 时,随着 Cr^{3+} 取代量的提高,样品的 M_s 会逐渐增加;当 $x>0.2$ 时,随着

Cr^{3+} 取代量的增加,样品的 M_s 有减小的趋势。众所周知,铁氧体的磁性来源于反平行排列的 A 位(四面体位置)离子和 B 位(八面体位置)离子之间的净磁矩。当 Cr^{3+} 的取代量处于较低水平($x\leq 0.2$)时,优先占据自旋向下的 A 位,因此, Cr^{3+} 的取代将导致反平行排列的剩余磁矩的增加,这样会提高整体的饱和磁化强度。随着 Cr^{3+} 取代量的进一步增加,更多的非磁性离子使得单位晶胞内的剩余磁矩逐渐减小,从而导致材料的饱和磁化强度下降。

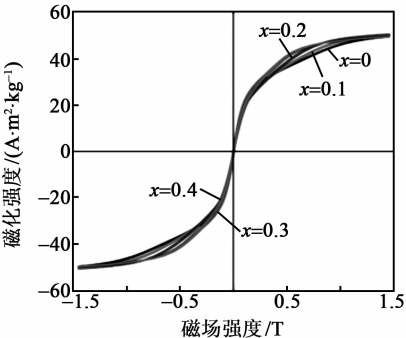


图 3 $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{24-x}\text{O}_{41}$ 铁氧体的磁滞回线

表 2 $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{24-x}\text{O}_{41}$ 铁氧体的 M_s 和 H_c

x	$M_s/(\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1})$	$H_c/(\text{A} \cdot \text{m}^{-1})$
0	49.53	1 934.3
0.1	50.11	2 212.8
0.2	50.44	2 754.2
0.3	49.97	3 566.1
0.4	49.59	4 274.5

3 结束语

本文采用传统的固相反应法,制备了 Cr 离子掺杂 Z 型六角铁氧体($\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{24-x}\text{O}_{41}$),根据 Cr 离子的取代量,测定了不同样品($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$)的物相结构,分析了样品的物相组成并计算了样品的晶格常数。采用扫描电镜分析了样品的形貌特征。采用振动样品磁强计测试了样品的磁滞回线,并得到样品的饱和磁化强度及矫顽力。采用高阻表测试了样品的电阻率。

实验结果表明,掺杂 Cr 离子后,各样品的晶格常数变化不大;当 $x\geq 0.3$ 时,Z 相开始分解。 x 对 Co_2Z 六角铁氧体的微观结构有明显的影响,在低浓度取代范围($x\leq 0.2$)内,随着 x 的逐渐增加,样品的晶粒逐渐增大;当 $x>0.2$ 时,样品的晶粒有逐渐减小的趋势。此外,所有样品的致密性均良好,晶粒尺寸均为几十微米。在 $x\leq 0.2$ 时,随着 Cr^{3+} 取代量的提高,样品的饱和磁化强度逐渐增加;当 $x>$

0.2 时,随着 Cr^{3+} 取代量的增加,样品的饱和磁化强度有减小的趋势。由此可见,通过掺入适量的 Cr 离子可以提高 Z 型六角铁氧体的磁特性。

参考文献:

- [1] 陈耿. 高磁导率大损耗六角铁氧体材料的研究[D]. 成都:电子科技大学,2005:35-37.
- [2] 郭世海,张羊换,王煜,等. Sm^{3+} 掺杂 Co_2Z 型铁氧体的组织结构和吸波性能[J]. 稀有金属材料与工程,2016,45(12):3223-3226.
- [3] 何方,冯菊红,葛燕丽,等. Co_2Z 型铁氧体的制备及其吸附性能[J]. 武汉工程大学学报,2017,39(4):353-358.
- [4] 鲍健儿,周济,王晓慧,等. 甚高频片式电感用材料的研究进展[J]. 电子元件与材料,2002,21(9):14-16.
- [5] BAO J E, ZHOU J, YUE Z X, et al. Electrical and magnetic studies of $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{23-12x}\text{Mn}_{12x}\text{O}_{41}$ Z-type hexaferrites[J]. Materials Science and Engineering: B, 2003,99(1):98-101.
- [6] ZHANG H, LI L, ZHOU J, et al. Magnetic behavior of different modifications in low-fired Z-type polycrystalline hexaferrite[J]. Materials Letters, 2000, 46(6): 315-319.
- [7] 徐芳,蒋凯,白洋,等. Ti、Zn 掺杂对 Co_2Z 电磁性能的影响[J]. 压电与声光,2010,32(5):823-826.
- XU Fang, JIANG Kai, BAI Yang, et al. Effects of Ti and Zn doping on the magnetic and dielectric properties of Co_2Z hexagonal ferrites[J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2010,32(5):823-826.
- [8] KADLEC F, KADLEC C, VÍT J, et al. Electromagnon in the Z-type hexaferrite $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ [J]. Physical Review B, 2016,94(2):024419.
- [9] MU C, LIU Y, SONG Y, et al. Improvement of high-frequency characteristics of Z-type hexaferrite by dysprosium doping[J]. Journal of Applied Physics, 2011, 109(12):123925.
- [10] LI Z W, GUOQING L, CHEN L, et al. $\text{Co}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ substituted Z-type barium ferrite with enhanced imaginary permeability and resonance frequency[J]. Journal of Applied Physics, 2006,99(6):063905.
- (上接第 824 页)
- CHEN Yinghui, WANG Xuguang, XI Shiwei, et al. Fabrication technology of AlN piezoelectric thin films[J]. Micronanoelectronic Technology, 2013(8): 506-511.
- [2] 弓冬冬. AlN 薄膜及声表面波器件制备研究[D]. 成都:电子科技大学,2017.
- [3] AKIYAMA M, KAMOHARA T, KANO K, et al. Enhancement of piezoelectric response in Scandium Aluminum nitride alloy thin films prepared by dual reactive cosputtering[J]. Advanced Materials, 2009, 21(5): 593-596.
- [4] TASNÁDI F. Origin of the anomalous piezoelectric response in wurtzite $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ alloys[J]. Phys Rev Lett, 2010,104(13):137137-137601.
- [5] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. Phys Rev B, 1996, 54(16): 11111-11169.
- [6] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. Phys Rev B, 1976, 13(12): 5188-5192.
- [7] VURGAFTMAN I, MEYER J R, RAM-MOHAN L R. Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys[J]. Journal of Applied Physics, 2001,89(11):5815-5875.
- [8] MOMIDA H, TESHIGAHARA A, OGUCHI T. Strong enhancement of piezoelectric constants in $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$: First-principles calculations[J]. AIP Advances, 2016,6(6):0650006-0650061.
- [9] STAMPFL C, VAN DE WALLE C G. Density-functional calculations for III-V nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation[J]. Phys Rev B, 1999,59(8):5521-5535.
- [10] 潘峰. 声表面波材料与器件[M]. 北京:科学出版社, 2012:127-128.
- [11] ZHU M, HUA L, XIONG F. First principles study on the structural, electronic, and optical properties of Sc-doped AlN[J]. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2014, 88(4): 722-727.
- [12] 刘皓,陈良贤,魏俊俊,等. Sc 掺杂对 AlN/金刚石薄膜质量的影响[J]. 材料热处理学报,2016(增 1): 136-140.
- [13] LIU H, ZENG F, TANG G, et al. Enhancement of piezoelectric response of diluted Ta doped AlN[J]. Applied Surface Science, 2013, 270(Suppl. C): 225-230.
- [14] AKIYAMA M, KANO K, TESHIGAHARA A. Influence of growth temperature and Scandium concentration on piezoelectric response of Scandium Aluminum nitride alloy thin films[J]. Appl Phys Lett, 2009, 95(16): 1621016-1621071.
- [15] 罗元,万沙浪. 微型压电及磁电式能量采集器的研究进展[J]. 重庆邮电大学学报(自然科学版),2016,28(1): 1-8.
- [16] HÖGLUND C, BIRCH J, ALLING B, et al. Wurtzite structure $\text{Sc}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ solid solution films grown by reactive magnetron sputter epitaxy: Structural characterization and first-principles calculations [J]. J Appl Phys, 2010, 107(12): 127-456.