



论文

新颖的电磁波吸收材料: $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ 铁氧体的制备和性能

梁孝锡, 童国秀, 李良超*, 刘徽, 陈柯宇, 郝斌

浙江师范大学物理化学研究所化学系, 金华 321004

*通讯作者, E-mail: sky52@zjnu.cn

收稿日期: 2010-03-14; 接受日期: 2010-08-14

摘要 用溶胶-凝胶法合成了 $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ 铁氧体 ($x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$). 通过粉末 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、振动样品磁强计和矢量网络分析仪表征了样品的结构、形貌、磁性和电磁波吸收性能. 结果表明, La 含量显著地影响 $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ 铁氧体的磁性和电磁波吸收性能. $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ 铁氧体的饱和磁化强度随 La 含量的增加而减小, 而矫顽力则增大. 当 $\text{BaFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ 吸收剂的涂层厚度为 2 mm 时, 在 8~18 GHz 范围内, 反射损耗的峰值在 13.45 GHz 处达到 -26.3 dB, 有效带宽为 8.9 GHz. $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ 铁氧体对电磁波的反射损耗和有效带宽低于母体 $\text{BaFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$. 由于 $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ 样品良好的吸波性能, 建议可以作为吸收和屏蔽电磁波的候选材料.

关键词
M-钡铝铁氧体
镧掺杂
磁性
反射损耗
有效带宽

1 引言

磁铅石型六角铁氧体作为一种永磁材料已广泛地应用于电声器件、磁性轴承、家用电器、汽车、通讯和电磁屏蔽等许多领域. 由于其较大的饱和磁化强度、较高的矫顽力和居里温度、优异的耐氧化性能以及价格低廉等优点, 目前已成为产量最高、用量最大的永磁材料^[1]. 其中, 六角钡铁氧体 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 就是磁铅石型铁氧体的典型代表. 在 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 晶体结构中, 氧离子呈六角密堆积, Ba^{2+} 处于氧离子层中, 层的垂直方向为六角晶体的 c 轴. 含有 Ba^{2+} 的基本结构, 称为“R 块”, 如图 1 所示, “R 块”中含有三个氧离子层, 含有 Ba^{2+} 的中间一层为晶体的镜平面, 通常用符号 m 表示. 不含 Ba^{2+} 的其他氧离子层仍按尖晶石堆积, 称为“S 块”. 一个晶胞中含有 2 个 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ “分子”, Ba^{2+} 处于六角密堆积的氧离子晶位. 由于存在中心对映, 必然存在着由 R 与 S 绕 c 轴转 180° 而成“R*

块”与“S*块”, 所以 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的晶体结构可以表示为 RSR^*S^* . 假如沿着 c 轴作一纵剖面(110)^[2], 其平面图如图 2 所示. 铁离子处于五种不同的晶位, 分别是八面体位 $2a, 12k, 4f_2$, 四面体位 $4f_1$, 以及六面体位 $2b$ ^[3, 4].

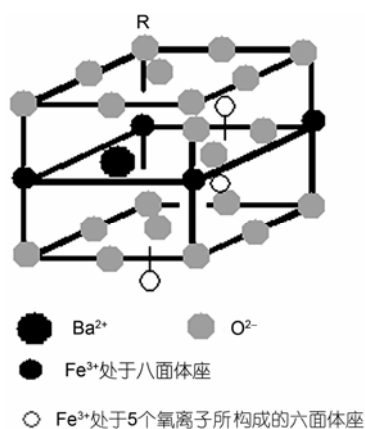


图 1 “R 块”示意图

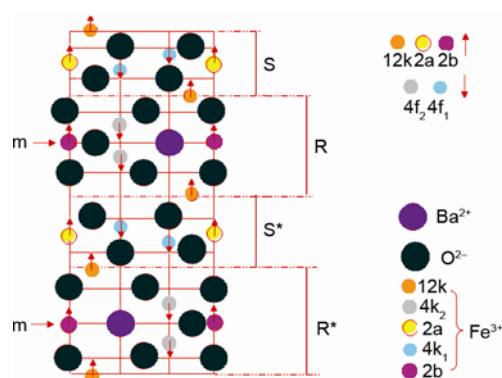


图 2 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 沿 c 轴(110)纵剖面

其中 2a, 2b, 12k 次点阵的离子磁矩平行排列, 而 $4f_1$, $4f_2$ 次点阵的离子磁矩反平行排列, 它们之间通过 O^{2-} 的超交换作用相互连接。

Ba 铁氧体的单轴磁晶各向异性主要来源于处于六面体的 2b 位和八面体的 $4f_2$ 位的铁离子的单离子各向异性^[5]。根据单位晶胞堆垛方式不同, Ba 铁氧体可以形成不同的六角结构, 因而具有不同的磁特性, 特别是通过离子的取代可以较大程度地调整晶体的磁性能和磁晶各向异性。

为了研究钡铁氧体的组成与其磁性能之间的关系, 用不同的金属粒子替代钡铁氧体中的 Ba^{2+} 和 Fe^{3+} , 能起到调控材料的磁性参数的作用。文献研究表明, 增加 Al 的替代量, 可以降低样品的比饱和磁化强度、增加矫顽力和复介电常数^[6, 7]; 掺杂稀土元素如 La, 可以调控样品的比饱和磁化强度和磁晶各向异性, 改善材料的磁性能^[8]。基于上述因素, 本文选用非磁性的 Al^{3+} 离子和稀土 La^{3+} 离子作为掺杂元素, 分别部分地替代钡铁氧体晶格中 Ba^{2+} 和 Fe^{3+} , 以达到调控样品的磁性能和吸波性能的目的。

溶胶-凝胶法^[9]具有制备样品的纯度高、尺寸小且均匀性好等优点, 尤其对多组分体系, 其均匀度可达到分子或原子水平。本文采用溶胶-凝胶法来制备镧掺杂 M 型钡铝铁氧体粉末($\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$, $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$), 用现代测试技术表征了样品的结构、形貌和磁性能。讨论了 La^{3+} 离子掺杂量对样品磁性能和吸波性能的影响。

2 实验部分

2.1 试剂

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、浓氨水(25.0%~28.0% NH_3)等都是分析纯试剂, 在使用时没有进一步提纯。

2.2 镧掺杂钡铝铁氧体晶铁氧体的制备

用溶胶-凝胶法制备镧掺杂钡铝铁氧体。按 $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ ($x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$) 的化学计量比准确称取适量的各种金属离子的硝酸盐和与金属离子等物质的量的柠檬酸; 加入适量的蒸馏水在不断搅拌下使反应物完全溶解, 滴加氨水调节溶液的 pH 值至 7, 将温度升至 80°C 反应 2 h 使混合物成溶胶状, 停止搅拌; 100°C 保温 12 h, 柠檬酸盐前驱物通过自蔓延燃烧得到干凝胶, 将干凝胶在马弗炉中以不同温度处理得到不同 La 掺杂量的 $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ 铁氧体粉末。

2.3 样品的表征

用化学分析方法确定 $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ 铁氧体中金属离子的含量, 即用重量分析法测定钡的含量, 用 EDTA 法测定铁(磺基水杨酸为指示剂)、铝和镧(二甲酚橙为指示剂)的含量。根据金属离子的含量可以推测出 $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ 铁氧体的含量。用排液法(环己烷作分散液)测定 $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ 样品的实际密度。

用 Philips-PW3040/60 衍射仪($\text{Cu K}\alpha$ 辐射, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$)收集样品的 XRD 数据; 用 JEOL2010 型透射电子显微镜(TEM)和 Hitachi H-800 型扫描电子显微镜(SEM)观测样品的粒径分布和微观形貌; 用 Lakeshore 7404 振动样品磁强计测试室温下外加磁场为 15 kOe 时样品的磁性能; 将样品与石蜡按 1:1 质量比混合均匀后涂覆在尺寸为 $180 \text{ mm} \times 180 \text{ mm} \times 0.6 \text{ mm}$ 的铝板上, 制成一定厚度(mm)的被测试样, 用矢量网络分析仪(Agilent N5230)测定被测试样在 1 MHz ~30 GHz 范围内的室温复介电常数和复磁导率, 根据公式计算出样品的电磁波吸收性质(反射损耗和有效带宽)。

3 结果与讨论

3.1 元素含量分析

$\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ 铁氧体中金属离子的含量如表 1 所示。从表 1 获悉, 通过化学分析方法获得所有

表 1 $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ 铁氧体的化学组成^{a)}

Samples	Content (wt%)			
	Ba	La	Al	Fe
$\text{BaFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$	12.89 (13.03)	0.00 (0.00)	5.05 (5.12)	53.18 (53.00)
$\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$	12.26 (12.38)	0.68 (0.66)	5.05 (5.12)	53.17 (52.99)
$\text{Ba}_{0.90}\text{La}_{0.10}\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$	11.61 (11.73)	1.35 (1.32)	5.04 (5.12)	53.17 (52.99)
$\text{Ba}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$	10.97 (11.08)	2.01 (1.98)	5.04 (5.12)	53.16 (52.98)
$\text{Ba}_{0.80}\text{La}_{0.20}\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$	10.31 (10.42)	2.67 (2.64)	5.03(5.12)	53.16 (52.98)
$\text{Ba}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$	9.67 (9.77)	3.34 (3.29)	5.03 (5.12)	53.15 (52.98)

a) 括号内的数值为理论值

样品中元素的含量与理论值基本吻合, 表明用溶胶-凝胶法成功地制备了 $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ 铁氧体。

3.2 X 射线衍射

图 3 为不同烧结温度母体 $\text{BaFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ 铁氧体的 XRD 图谱。从图谱中获悉, 在不同的烧结温度下, 样品的主要衍射峰出现在 $20^\circ \sim 80^\circ$ 之间, 且各个峰的晶面指数与六角晶型结构的标准卡(JCPDS 78-0133)是一一对应的^[10]。从图 3(a)中看出, 800°C 煅烧样品没有形成完整的六角晶型磁铅石铁氧体, 在 2θ 为 33.2° 左右出现了 Fe_2O_3 (JCPDS 89-2810) 的特征峰。煅烧温度升至 1000°C , 样品的六角晶型基本形成, 未观察到 Fe_2O_3 杂相的衍射峰(图 3(c))。随着烧结温度的进一步升高, 衍射峰的强度增大, 半高宽明显减小, 说明温度的升高会使小的晶粒逐渐扩散, 融合而成较大的晶粒从而使晶化度更加完全。根据 SEM 照

片(图 8)得知 1200°C 烧结样品具有比较规则的六角晶型形貌。因此, 确定 1200°C 为烧结样品的最适宜温度。

根据谢乐公式 (2.1)^[11, 12]: $D = 0.9\lambda/\beta\cos\theta$ (2.1) 其中, D 是样品的平均粒径, β 是相对应衍射峰的半高宽, λ 为 X 射线的波长, 而 θ 是衍射角。根据(114)晶面的 FWHM(已扣除仪器线宽, 下同)计算出母体铁氧体(在 900°C 、 1000°C 、 1100°C 和 1200°C 的晶粒尺寸分别为 68.4 、 87.3 、 98.6 和 124.8 nm 。

图 4 是 1200°C 时 La 替代量不同的 $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ 样品的 XRD 图谱。从图 4 获悉, 所有 La 掺杂样品都具有与母体铁氧体相同的六角晶型结构, 且随着 La 掺杂量的增加, 最大衍射峰的强度略有减小, 但半高宽有宽化的趋势。根据(114)晶面的 FWHM, 由谢乐公式计算出样品的晶粒尺寸也随着 La 含量的增加逐渐减小, 其变化趋势如图 5 所示。

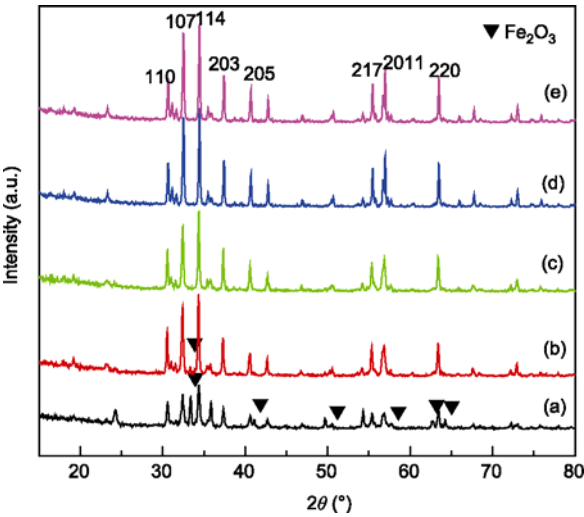


图 3 不同煅烧温度的 $\text{BaFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ 的 X 射线衍射图谱。(a) 800°C ; (b) 900°C ; (c) 1000°C ; (d) 1100°C ; (e) 1200°C

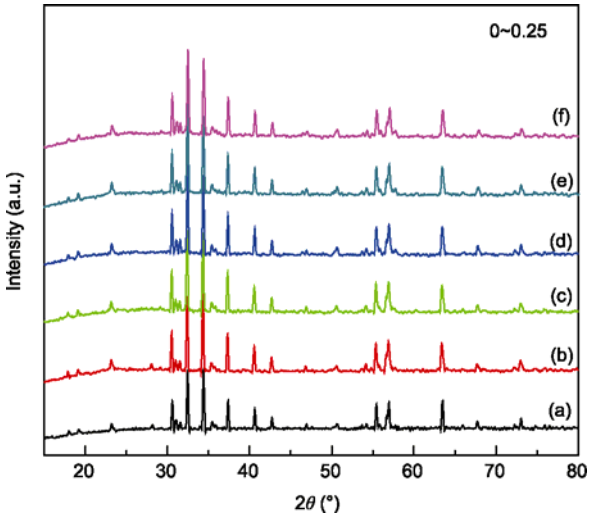


图 4 烧结温度为 1200°C 的 $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ 的 X 射线衍射图谱。 $x = 0.00$ (a), 0.05 (b), 0.10 (c), 0.15 (d), 0.20 (e), 0.25 (f)

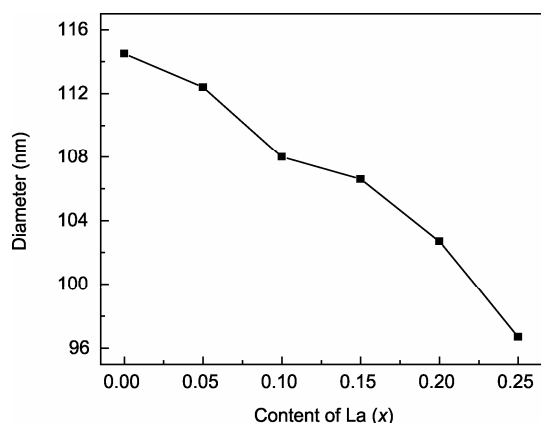


图 5 $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ 的晶粒尺寸随 La 含量的变化

由此说明 La 的加入能够起到细化晶粒的作用^[13]. 由于 La 掺杂实际上也是生成固溶体的过程, La^{3+} 离子取代了六角晶型铁氧体中的 Ba^{2+} 离子. 由于 La^{3+} 的半径 (0.106 nm) 比 Ba^{2+} 半径 (0.135 nm) 小, 易进入六角晶型的 Ba 层, 导致晶格发生收缩^[14, 15]; 此外, 在烧结过程中, La 离子向晶界扩散对晶粒产生一种隔离作用 (segregation effect), 这种作用限制晶粒迁移并抑制晶粒进一步生长^[16], 两种因素都导致晶粒尺寸随着 La 离子含量的增加逐渐减小.

3.3 形貌分析

图 6 是未煅烧 $\text{BaFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ (干凝胶) 的 SEM 图谱, 从图中可以看出, 未煅烧的干凝胶呈无规则状, 且表面有大量有机物包覆. 虽然干凝胶是前驱物经过自蔓延燃烧过程形成的, 没有经过高温的煅烧和保温使粒子定向生长, 所以呈现无规则状的形貌. 图 7 是样品在 900 °C 下煅烧 2 h 的 SEM 图谱, 从图中获悉样品基本上呈六角晶型, 但还有少许非六角晶型的颗粒存在, 说明在 900 °C 烧结, 前驱物还未完全转变为六角晶型的钡铁氧体, 这与 XRD 的结果相吻合. 图 8 是 1200 °C 烧结 2 h 得到的钡铁氧体的 TEM 照片(a)和 SEM(b), 从图中可以看出样品的形貌为六角晶型颗粒, 无明显的团聚现象. 粒子的分布比较均匀, 尺寸约为 150 ~ 200 nm, 这与根据 XRD 谱图计算的晶粒尺寸基本吻合.

从图 9 获悉 La 掺杂钡铝铁氧体的晶粒尺寸比母体样品的要小(与 XRD 的结果一致), 呈现不规则的六角晶型形貌(部分棒状), 在相同温度(1200 °C)下, 其结晶性能比母体(无 La)样品的差, 这说明掺杂适量

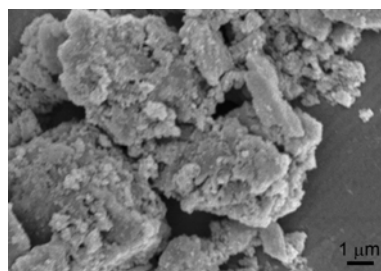


图 6 未煅烧干凝胶的 SEM 照片

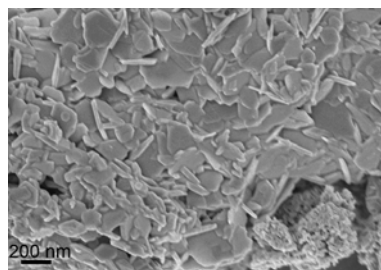


图 7 $\text{BaFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ 在 900 °C 温度下烧结 2 h 的扫描电子显微镜图谱

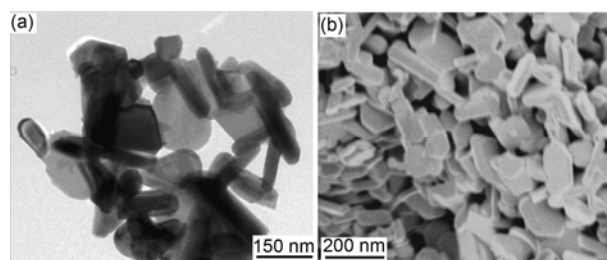


图 8 1200 °C 烧结 2 h $\text{BaFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ 样品的 TEM 照片(a)和 SEM 照片(b)

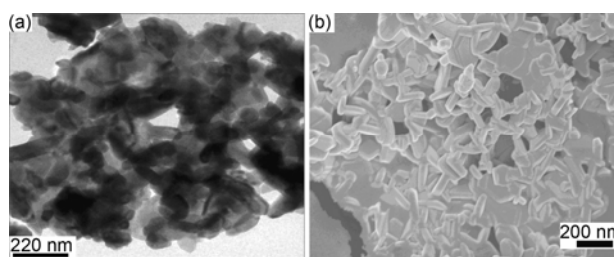


图 9 1200 °C 煅烧 2 h $\text{Ba}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ 样品的 SEM 照片(a)和 TEM 照片(b)

的 La 元素虽然没有破坏钡铁氧体的六角晶型结构, 但对其结晶性能产生了一定的影响. 这可能是由于 La-O 键的键能比 Fe-O 键的键能大, 要使 La-O 键完全成键需要吸收更多的能量, 因而需要在更高的温

度下才能使 La 掺杂样品具有更好的结晶性^[17]. 故 1200 °C 不是生成六角晶型 $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ 的最佳温度.

3.4 磁性分析

图 10 是 La 替代量不同的 $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ 铁氧体的磁滞回线. 图 11 反映了样品的饱和磁化强度和矫顽力随 La 掺杂量的变化趋势. 镧系离子 (Ln^{3+}) 的磁性取决于未充满 4f 轨道的电子. 由于 La^{3+} 的 4f 轨道没有电子, 是非磁性离子. 从图 11 中可以看出, $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ 的饱和磁化强度 (M_s) 随 La 含量的增加而减小, 而矫顽力 (H_C) 则增加. M_s 减小的主要原因是 La^{3+} 离子取代了六角晶型铁氧体中的 Ba^{2+} 离子, 伴随着 2a(八面体)位上的 Fe^{3+} ($3d^5$ 高自旋态) 转变 Fe^{2+} ($3d^6$ 低自旋态), 2a 位的 Fe^{2+} 与 4f₁ 四面体位的 Fe^{3+} 发生反磁性耦合^[18], 其净磁矩大于 0, 且随 La 含量的增加耦合作用增强; 其次, 由于稀土离子的引入常伴随着自旋空位的产生, 随着 La 含量的增加, 非磁性 La^{3+} 离子使磁性离子的线性排列转变成非线性的排列, 扰乱了亚铁磁排列的有序性, 导致原有的 $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$ 的超交换作用被 Fe^{2+} 离子和倾斜的旋子中断或者减弱, 导致 M_s 降低; 此外, 非磁性的 La^{3+} 在磁性样品中起到了一定的磁稀释作用. 综合上述因素, 使得 M_s 总体上随 La 含量增加反而下降, 表现出如图 9 所示的变化规律.

在 $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ 样品中, La^{3+} 离子取代了

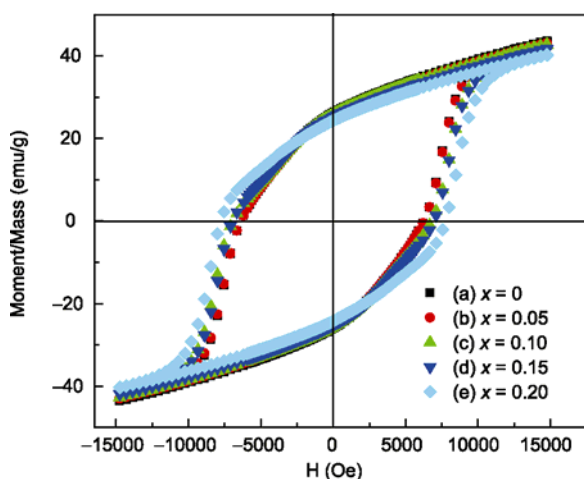


图 10 不同 La(x)含量的 $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ 的磁滞回线. (a) 0.05; (b) 0.10; (c) 0.15; (d) 0.20

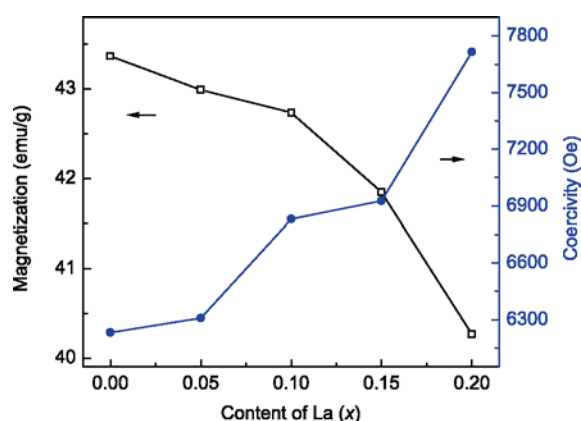
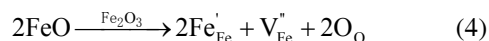
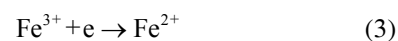
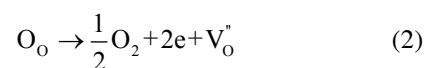
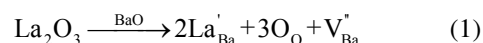


图 11 不同 La 含量 $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ 的饱和磁化强度和矫顽力

Ba^{2+} 离子, 伴随着 2a 位上的 Fe^{3+} 转变 Fe^{2+} 离子的过程描述如下:

根据半径比规则, La^{3+} 优先置换 Ba^{2+} , 产生 V_{Ba}'' ; 为维持体系的氧平衡, 部分格位上的 O^{2-} 离子失去电子成为氧气进入气相, 留下的 V_{O}'' 维持体系的电荷平衡. 晶格中 Fe^{3+} 获得电子被还原成 Fe^{2+} , Fe^{2+} 占据 Fe^{3+} 的位置产生非化学计量缺陷. 这个过程可用如下的 (1)~(4) 表示:



一般而言, 生成阴离子或阳离子空位会导致样品的实际密度小于其理论密度. 密度实验表明 $\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ 的实测值(阿基米德法)为 $5.34 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, 小于其理论密度(X 射线衍射法) $5.56 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$. 密度数据支持了上述推论的合理性.

通常来讲, 煅烧温度越高, 样品的磁晶各向异性常数 K 越大, 矫顽力 H_C 越高. 粒子的 H_C 是由 Stoner-Wohlfarth 理论决定的^[19]:

$$H_C = 2K/\mu_0 M_s$$

粒子的各向异性 K 可以表示为^[20]:

$$K = K_b + (6/d) K_s$$

表面各向异性 (K_s) 是由粒子表面的自旋-轨道耦合决定的, K_b 是样品的磁晶各向异性, d 为粒子的

直径. 在 $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ 中, 随着 La^{3+} 掺杂量的增加, 一方面, 自旋-轨道耦合程度增大(稀土离子的旋-轨道耦合比过渡金属离子的大), K_s 增大; 另一方面, La^{3+} 离子使磁性离子的线性排列转变成非线性的排列, 扰乱了亚铁磁排列的有序性, 故 K_b 也增大^[8]. 而 M_s 和 d 随 La^{3+} 掺杂量的增加而减小, 故 H_C 增大就不难理解了.

衡量硬磁材料磁性能的主要参量是最大磁能积 — $(BH)_{\max}$, 它与磁滞回线的面积(功耗)成正比. 铁氧体的 $(BH)_{\max}$ 越大, 单位体积中储存的磁能也越大, 理论上对电磁波的损耗性能也越好(反射损耗值越负). 在 $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ 铁氧体中, 以 $\text{Ba}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ 的 $(BH)_{\max}$ 最大, 其反射损耗值也最小(见表 2).

3.5 反射损耗

图 12 描绘了样品对电磁波反射损耗的测定原理. 反射损耗按公式 $R(\text{dB}) = 20 \lg \left| \frac{Z_{\text{in}} - 1}{Z_{\text{in}} + 1} \right|$ 计算. 其中 Z_{in} 是电磁波从自由空间入射到材料界面处的归一化输入阻, $Z_{\text{in}} = \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \tanh(j \frac{2\pi}{\lambda} d \sqrt{\epsilon \cdot \mu})$, $\overline{\mu_r} = \mu' - \mu''$ 和 $\overline{\epsilon_r} = \epsilon' - \epsilon''$ 是吸收媒介的相对复磁导率和复介电

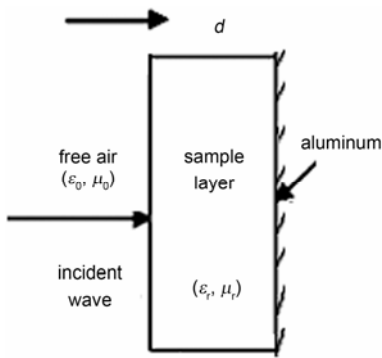


图 12 电磁波反射系数测量示意图

常数, d 是吸收层的厚度. 阻抗匹配是样品获得优良损耗性能的前提条件, 由 6 个参数 $\epsilon', \epsilon'', \mu', \mu'', f$ (电磁波频率) 和 d (厚度) 决定. 吸收媒介的介电损耗正切值 $\tan \delta_\epsilon$ 和磁损耗正切值 $\tan \delta_\mu$ 取决于样品的 ϵ''/ϵ' 和 μ''/μ' 比值. 本文用反射损耗小于 -8 dB 的频率宽定义为有效带宽. 样品的反射损耗值越负(小), 有效带宽越大, 其对电磁波的吸收效果越好.

图 13 给出了吸收层厚度分别为 1、2 和 3 mm 的 $\text{BaFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ 样品在 8~18 GHz 频段反射损耗曲线. 从图可以看出, 在 8~18 GHz 频段内, 2 mm 厚度样品的吸波效果最好, 其反射损耗极值和有效带宽分别为 -26.30 dB 和 8.9 GHz. 本实验的吸波效果比尖晶石型镍锌系^[21] $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的要好得多($d = 5 \sim 6$ mm, 反射损耗极值 -22 dB, 有效带宽小于 3 GHz). 也比母体 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 样品^[22]的吸波性能略好($d = 2$ mm, 反射损耗极值 -25.14 dB, 有效带宽小于 8.23 GHz).

表 2 给出了厚度为 2 mm 的 $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ 样品在 8~18 GHz 频率范围的反射损耗极值和有效带宽. 从表 2 可以看出, $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ 样品在 8~18 GHz 频率范围的反射损耗极值随着 La 含量的增加

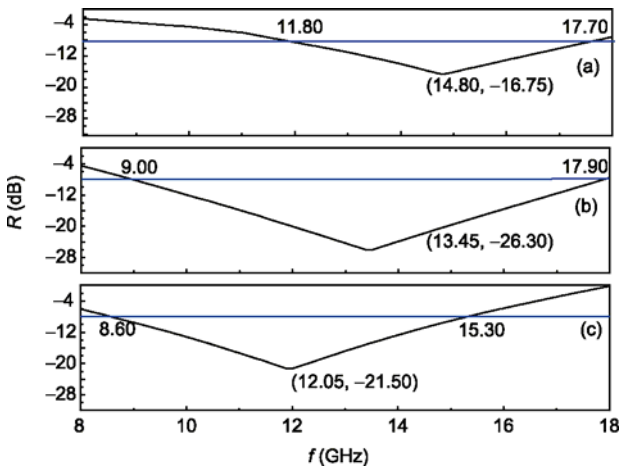


图 13 厚度为 1 mm (a), 2 mm (b) 和 3 mm (c) 的 $\text{BaFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ 样品在 8~18 GHz 频率范围的吸波性能

表 2 厚度为 2 mm $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ 样品在 8~18 GHz 频率范围的反射损耗极值和有效带宽

Samples	Minimum reflection loss (dB)	Available bandwidth (GHz)	$(BH)_{\max}$ (GOe $\times 10^3$)
$\text{BaFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$	-26.30	8.9	542.47
$\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$	-26.84	8.6	551.47
$\text{Ba}_{0.90}\text{La}_{0.10}\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$	-27.56	8.2	558.37
$\text{Ba}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$	-28.32	7.9	566.21
$\text{Ba}_{0.80}\text{La}_{0.20}\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$	-29.17	7.4	572.35

而降低, 说明 La 的替代有利于提高样品对电磁波的吸收, 这与样品的矫顽力的变化趋势相同, 也与图 10 所示的磁滞回线的面积基本一致 (见表 2 的 $(\text{BH})_{\text{max}}$). 然而, 样品吸收电磁波的有效带宽随着 La 含量的增加而略有减小, 这在某种程度上会影响样品的实际应用.

众所周之, $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ 是电磁损耗型双复介质. 在 GHz 范围内, 介电损耗比磁损耗小得多. 因此, $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ 的损耗性能来源于畴壁共振和自旋共振对复磁导率的贡献, 其中自旋共振对磁损耗的贡献是主要的^[23], 由 6 个参数 ϵ' , ϵ'' , μ' , μ'' , f 和 d 的组合所决定.

致谢 本文得到了浙江省自然科学基金项目(Y4080417)的资助和武汉理工大学新材料国家重点实验室在吸波性能测试方面的帮助, 特此致谢.

参考文献

- 1 都有为. 磁性材料新近进展. 物理, 2006, 35: 730—739
- 2 Smit J, Wijn HPI. *Ferrites*. Eindhoven (Holland): Philips Technical Library, 1959
- 3 Kojima H, in: Wohlfarth EP. Ed. *Ferromagnetic Materials: A Handbook on the Properties of Magnetically Ordered Substances*. Amsterdam: North-Holland Pub, 1982
- 4 Kim CS, Lee SW, An SY. Mössbauer studies of $\text{BaFe}_{11.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{19}$ by a sol-gel method. *J Appl Phys*, 2000, 87: 6244—6246
- 5 Yang Z, Wang CS, Li XH, Zeng XZ. (Zn, Ni, Ti) substituted barium ferrite particles with improved temperature coefficient of coercivity. *Mater Sci Eng B*, 2002, 90: 142—145
- 6 赵文俞, 官建国, 李立春, 张清杰. 钡过量非化学计量 M 型铁氧体的合成与表征. 无机材料学报, 2005, 20: 629—634
- 7 Roy DM, Roy R. Diphasic xerogels: I. Ceramic-metal composites. *Mater Res Bull*, 1984, 19: 169—177
- 8 Rane MV, Bahadur D, Mandal SK, Patni MJ. Characterization of $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) synthesised by citrate gel precursor route. *J Magn Magn Mater*, 1996, 153: L1—L4
- 9 Beaudry CL, Klein LC. Sol-gel processing of silica/poly(vinyl acetate) (PVAc) nanocomposites. *Polym Polym Compos*, 1995, 3: 431—432
- 10 Xu P, Han X, Wang M. Synthesis and magnetic properties of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrite nanoparticles by a reverse microemulsion technique. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 5866—5870
- 11 Giri J, Pradhan P, Somani V, Chelawat H, Chhatre S, Banerjee R, Bahadur D. Synthesis and characterizations of water-based ferrofluids of substituted ferrites [$\text{Fe}_{1-x}\text{B}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, B = Mn, Co ($x = 0-1$)] for biomedical applications. *J Magn Magn Mater*, 2008, 320: 724—730
- 12 Li Z, Chen H, Bao H. One-pot reaction to synthesize water-soluble magnetite nanocrystals. *Chem Mater*, 2004, 16: 1391—1393
- 13 Liu XY, Wang J, Gan LM, Ng SC. Improving the magnetic properties of hydrothermally synthesized barium ferrite. *J Magn Magn Mater*, 1999, 195: 452—459
- 14 Sun JJ, Li JB, Sun GL. Effects of La_2O_3 and Gd_2O_3 on some properties of Ni-Zn ferrite. *J Magn Magn Mater*, 2002, 250: 20—24
- 15 Rezlescu E, Rezlescu N, Popa PD. Fine-grained MgCu ferrite with ionic substitutions used as humidity sensor. *J Magn Magn Mater*, 2005, 290: 1001—1004
- 16 Zhao LJ, Yang H, Yu LX, Cui YM, Feng SH. Effect of Gd_2O_3 structure and properties of Ni-Mn ferrite. *J Mater Sci*, 2006, 41: 3083—3087
- 17 Zhao LJ, Cui YM, Yang H, Yu LX, Jin WQ, Feng SH. The magnetic properties of $\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Gd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ferrite. *Mater Lett*, 2006, 60: 104—108
- 18 Ounnunkad S. Improving magnetic properties of barium hexaferrites by La or Pr substitution. *Solid State Commun*, 2006, 138: 472—475
- 19 Buschow KHJ, de Boer FR. *Physics Of Magnetism And Magnetic Materials*. New York: Kluwer academic, 2003: 127—131
- 20 Vestal CR, Zhang ZJ. Synthesis and magnetic characterization of Mn and Co spinel ferrite-silica nanoparticles with tunable magnetic core.

4 结论

溶胶凝胶法制备了一系列的 $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ 铁氧体 ($x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$), 样品均为六角晶型结构; 适量的 La 掺杂并没有改变母体铁氧体的结构, 但有细化晶粒的作用; $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ 铁氧体的饱和磁化强度随 La 含量(在 x 的变化范围内)的增加而减小, 而矫顽力则呈现出相反的变化; 样品在 8 ~ 18 GHz 频率范围的对电磁波的吸收性能(反射损耗)随着 La 含量的增加而增大, 但有效带宽略有减小. 结果表明样品作为吸收和屏蔽电磁波的候选材料, 有较大的潜在应用价值.

Nano Lett, 2003, 3: 1739—1743

- 21 Hwang Y. Microwave absorbing properties of NiZn-ferrite synthesized from waste iron oxide catalyze. *Mater Lett*, 2006, 60: 3277—3280
- 22 李良超, 王育萍, 董国秀, 郝斌, 梁孝锡, 陈柯宇. 聚吡咯/Ba_{0.9}Nd_{0.1}Fe_{11.5}Cr_{0.5}O₁₉ 复合物的可控合成及电磁性能. 中国科学: 化学, 2010, 40(10): 1515—1524
- 23 Kwon HJ, Shin JY, Oh JH. The microwave absorbing and resonance phenomena of Y-type hexagonal ferrite microwave absorbers. *J Appl Phys*, 1994, 75: 6109—6111

A novel material of absorbing electromagnetic wave: Synthesis and performance of Ba_{1-x}La_xFe₁₀Al₂O₁₉ ferrites

LIANG XiaoXi, TONG GuoXiu, LI LiangChao, LIU Hui, CHEN KeYu & HAO Bin

Department of Chemistry, Institute of Physical Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China

Abstract: Ba_{1-x}La_xFe₁₀Al₂O₁₉ ferrites ($x=0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$) was synthesized by sol-gel method. The structures, morphology, magnetic property and performance of microwave absorption for samples were characterized by powder X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope, transmission electron microscope (TEM), vibrating sample magnetometer (VSM) and vector network analyzer (VNA). The results indicated that La contents markedly affected the magnetic property and performance of electromagnetic wave absorption for Ba_{1-x}La_xFe₁₀Al₂O₁₉ ferrites. The saturation magnetization of Ba_{1-x}La_xFe₁₀Al₂O₁₉ ferrites decreases with increasing of La content (in the range of x value), while coercivity reverses. When the thickness of the BaFe₁₀Al₂O₁₉ absorber coating reached 2 mm, a peak value of -26.3 dB in reflection loss appear at 13.45 GHz, and available bandwidth is approximately 8.9 GHz in the range of 8–18 GHz. The reflection loss and the effective bandwidth of Ba_{1-x}La_xFe₁₀Al₂O₁₉ for microwave were less than that of BaFe₁₀Al₂O₁₉. It was suggested the Ba_{1-x}La_xFe₁₀Al₂O₁₉ ferrites can be used as a advancing absorption and shielding materials for electromagnetic wave due to their favorable performance of absorbing wave.

Keywords: M-type Ba-Al-ferrites, La-doped, magnetic property, reflection loss, effective bandwidth