

镧离子掺杂 M 型钡铁氧体的结构及磁性研究

古映莹, 冯慧芬, 胡肖华, 漆坤熠

(中南大学 化学化工学院 有色金属资源化学教育部重点实验室 湖南 长沙 410083)

摘 要:采用化学共沉淀法制备了镧掺杂的 M 型钡铁氧体粉体 $\text{BaLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ ($x=0\sim 0.5$)。运用 X 射线衍射仪(XRD)以及振动样品磁强计(VSM)等仪器对产物进行了结构和磁性等的表征。结果表明,在研究范围内, La^{3+} 掺杂量对产物物相没有影响,但随着离子掺杂量的增多,产品的平均粒径略有增大; La^{3+} 掺杂进入钡铁氧体后会产生一定的晶格畸变,造成晶面间距的增大;随着 La^{3+} 掺杂量的增加,产品的密度和电阻率逐渐减小,饱和磁化强度和剩余磁化强度均有所下降,矫顽力也有一定程度的降低。

关键词: 镧离子掺杂; M 型钡铁氧体; 磁性能

中图分类号: TQ174.1

文献标识码: A

文章编号: 1004-0277(2012)06-0070-05

M 型钡铁氧体由于成本低、磁饱和强度大、具有较高的磁矫顽力和电阻率以及化学性质稳定等特点,被广泛应用于永磁材料、高密度磁性毫米波器件等。钡铁氧体的开发利用是磁性材料工业中的一个重要发展方向^[1]。M 型钡铁氧体的制备方法主要有低温化学法、喷雾热解法、化学共沉淀法、水热法、玻璃晶化法、微乳液法、金属有机物水解法、有机树脂法、自蔓延高温合成法、溶胶-凝胶法等等。传统的固相法如热分解法、球磨法等用于制备钡铁氧体具有不可避免的缺陷,如易引入杂质、原料很难均匀混合、反应量不受控制、很难进行准确的离子掺杂等。相对于固相法,湿化学法比较简单,易于规模化生产,特别适合于制备纳米粉体。湿化学法包括化学共沉淀法^[2,3]、水热法^[4]、溶胶-凝胶法^[5,6]等。本文采用的共沉淀法工艺流程简单,可制备出粒径分布窄、颗粒均匀的钡铁氧体。另外,通过共沉淀法进行离子掺杂能够让掺杂离子与主体在原子、分子级别上进行充分混匀,可以精准地控制离子掺杂量,达到制备高性能钡铁氧体的目的。一般作为高密度磁性记录材料,必须降低材料的内禀矫顽力^[7,8],通常采用二价和四价离子(如 Co-Ti 等)联合取代钡铁氧体中的 Fe^{3+} 来达到这一目的^[9,10]。通过掺杂

或组合掺杂实现各种离子代换,是研究磁性材料的交换作用、磁晶各向异性等本征特性及改善材料性能和物理性能的重要方法之一^[11]。目前,多数研究者仍然采用此类方法来提高 M 型钡铁氧体的各种性能,且大多集中在二元联合替代的研究上,仅有少量一元和三元替代的报道。一元替代关注的多为离子替代后其晶体结构发生的变化,为二元替代提供可参考的资料。早在 20 世纪七、八十年代就发现,添加 La^{3+} 可以提高永磁铁氧体的性能^[12]。稀土元素原子或离子具有许多特殊的电磁性质,如顺磁磁化率、磁晶各向异性、磁致收缩等^[13],是纳米复合铁氧体的重要添加剂之一。这是由于稀土元素具有丰富的 4f 层电子(4f 层电子对离子磁矩有贡献),且外面还有 6s² 等电子,这些外围电子层起到了屏蔽的作用,避免了每个稀土离子内部的 4f 电子受到邻近离子的影响。稀土离子与铁氧体中过渡金属离子的 4f-3d 轨道间的耦合作用对铁氧体的粒径、晶胞参数、形貌和磁性能会产生较大的影响^[14,15]。为了制备出性能卓越的钡铁氧体材料,并且能够精准地控制离子掺杂量,本实验采用共沉淀法对钡铁氧体进行 La^{3+} 掺杂,分别考察了不同掺杂量对产品物相及电磁性能的影响。

* 收稿日期: 2012-04-09

基金项目: 中南大学贵重仪器设备开放共享基金(CSUZC2012040)

作者简介: 古映莹(1962-),女,湖南长沙人,硕士,教授,研究方向:无机功能材料的合成。

1 实验部分

1.1 镧离子掺杂 M 型钡铁氧体的制备

本实验所用试剂均为分析纯。

采用硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、硝酸钡($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$)及硝酸镧($\text{La}(\text{NO}_3)_3$)为原料,按一定掺杂比例称取适量的原料,溶解于事先加入一定量硝酸的去离子水中。另外参照 Fe 与 Ba 的量称量稍过量的 Na_2CO_3 与 NaOH ,将其溶解于一定量水中,加入适量的分散剂,搅拌均匀。在加热和搅拌的条件下,将金属离子混合溶液缓慢匀速地滴加到沉淀剂溶液中,同时用 pH 计监测溶液 pH 值,通过滴加 $3\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液保持混合液的 pH 值稳定。反应完全后继续搅拌 1 h,陈化 1 h,然后过滤,用去离子水和无水乙醇反复洗涤沉淀 8~9 次,直至滤液为中性。然后将沉淀于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干,研磨过筛,在一定温度下煅烧一定时间,即得到掺杂的 M 型钡铁氧体粉体。

1.2 表征与性能测试

用 Buker 全自动 X 衍射仪, $\text{CuK}_{\alpha 1}$ 辐射($\lambda = 0.154056\text{ nm}$),扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$,扫描速度为 $0.02^\circ/\text{s}$ 分析产品的物相结构;用比重瓶法(GB - 5161 - 85)测定产品的密度;用 HZZ810 型 LCR 数字电桥测定粉体的电阻率;用 JDM - 13 型振动样品磁强计测定产品的磁性能。

2 结果与讨论

2.1 XRD 结果分析

图 1 是不同 La^{3+} 掺杂量所得的 $\text{BaLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ 样品的 XRD 图谱。

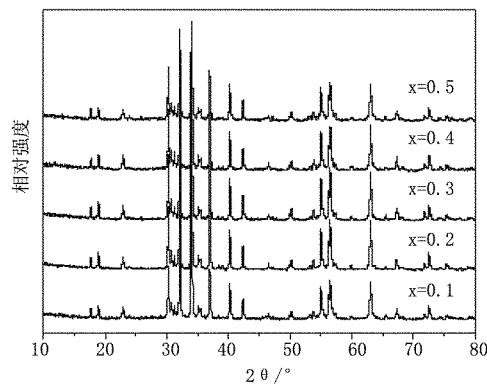


图 1 不同 La^{3+} 掺杂量样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of different doping amount of La^{3+}

由图 1 可见,5 个样品在 $2\theta = 18.9^\circ, 30.3^\circ, 32.2^\circ, 34.1^\circ, 37.1^\circ, 40.3^\circ, 56.6^\circ, 63.1^\circ$ 等处均出现了六角型 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的特征峰(PDF43 - 0002),因此,可以认为掺杂 La^{3+} 制备出的产品均是纯相物质,没有出现 Fe、Ba 或者 La 的化合物的衍射峰。这说明了 La^{3+} 进入了 M 型钡铁氧体的晶格里面,且没有改变其晶体结构。

采用 MDI Jade 5.0 软件计算产品的晶面间距与晶粒的平均粒径,研究它们和 La^{3+} 掺杂量之间的关系。利用下面的公式来计算样品的晶面间距^[16]。

$$a = d \cdot (h^2 + k^2 + l^2)^{\frac{1}{2}} \quad d = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$$

同时根据 Scherrer 公式可以计算出晶粒的平均粒径。

$$D_{hkl} = \frac{0.89\lambda}{\beta_i \cos\theta}$$

式中: a 是晶格常数(nm); h k l 表示晶面指数; d 为晶面间距, nm; λ 为入射 X 射线波长, θ 为布拉格衍射角, β_i 为 X 射线衍射峰的半高宽(弧度)。

计算结果列于表 1 中。通过计算可知,随着 La^{3+} 掺杂量的增加,产品的 XRD 衍射峰晶面间距略有增加,其平均粒径随之增大。这是由于 La^{3+} 的半径(106 pm)大于 Fe^{3+} 的半径(67 pm), La^{3+} 取代部分 Fe^{3+} 进入了 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 晶格中,导致晶格畸变,晶格常数增加。

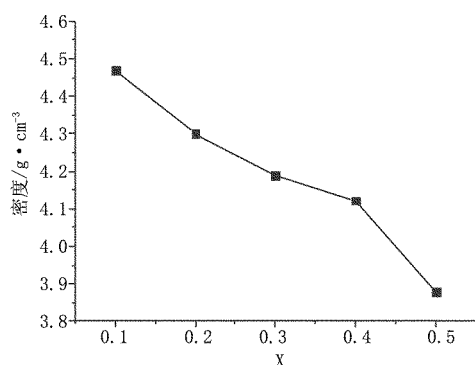
表 1 不同 La^{3+} 掺杂量对产物晶面间距和晶粒平均粒径的影响

Table 1 The impact of different doping amount of La^{3+} ion on the interplanar spacing and the average grain size

h	k	l	$2\theta / ^\circ$	x = 0.1		x = 0.3		x = 0.5	
				d/pm	D/nm	d/pm	D/nm	d/pm	D/nm
1	1	0	30.254	295.01	44.4	295.08	44.5	295.12	46.0
1	1	4	34.052	263.02	44.6	263.02	45.1	263.15	46.8
2	0	3	37.107	242.58	45.7	242.60	48.1	242.63	48.9
2	0	5	40.255	223.75	40.0	223.78	47.1	223.82	48.5
2	1	7	54.996	166.63	35.4	166.65	43.5	166.76	44.1

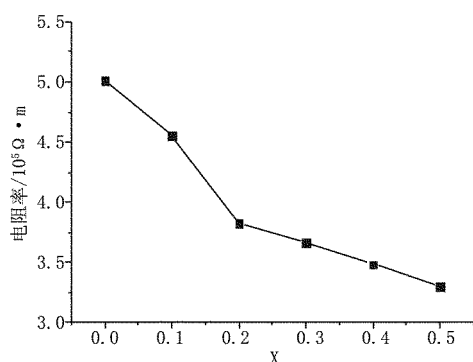
2.2 密度结果分析

实验考察了产品密度与 La^{3+} 掺杂量之间的关系,结果见图 2。从图 2 可以看出,随着 La^{3+} 掺杂量的增加,产品的密度下降。这是因为掺杂的 La^{3+} 半径比 Fe^{3+} 大,掺杂后形成固溶体造成产物晶格畸变,粒径变大,同时孔隙率也相应的增大。

图 2 不同 La^{3+} 掺杂量对产品密度的影响Fig. 2 The impact of different doping amount of La^{3+} ion on the density of the samples

2.3 产品室温电阻率

电阻率是微波吸收材料的一个重要的物理参数,当材料电阻率处于半导体范围($10^{-5} \Omega \cdot \text{m} \sim 10^7 \Omega \cdot \text{m}$)时,很有利于吸波材料的吸波性能。图 3 是产品电阻率与离子掺杂量之间的关系图。

图 3 产品电阻率与 La^{3+} 掺杂量的关系Fig. 3 The relationship between different doping amount of La^{3+} ion and electrical resistivity

从图 3 可以看出,室温下未掺杂的 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粉体电阻率值较高,处于半导体范围,随着离子掺杂量的增多, $\text{BaLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ 的电阻率呈下降趋势。这是因为离子进入晶格之后取代部分 Fe^{3+} ,晶格常数变大而造成晶格畸变,提高了粉体的物理活性,使得电阻率降低。

2.4 产品磁性能分析

对所得到的 La^{3+} 掺杂的 M 型钡铁氧体粉末用振动样品磁强计 (VSM) 进行磁性能测量。图 4 是产品在外加磁场中的磁滞回线。

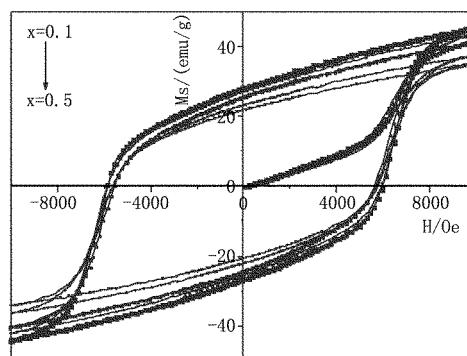


图 4 产品在外加磁场中的磁滞回线图

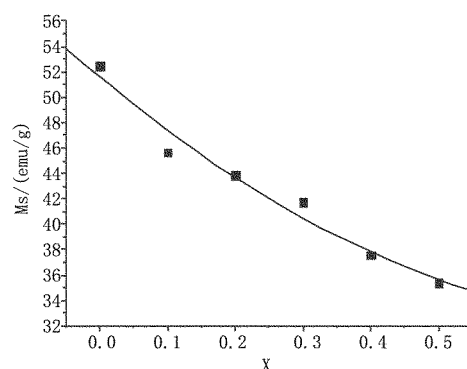
Fig. 4 The hysteresis loop of sample in an external magnetic field

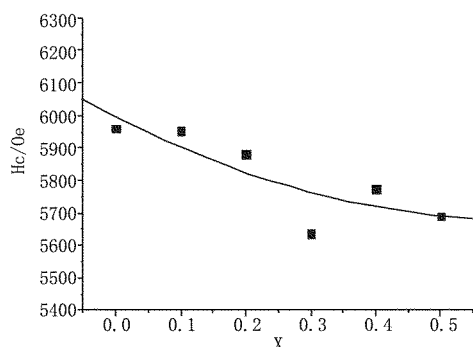
表 2 不同 La^{3+} 掺杂量粉体的磁性能参数Table 2 The magnetic parameters of the power with different doping amount of La^{3+} ion

La^{3+} 掺杂量	$M_s / (\text{emu} \cdot \text{g}^{-1})$	H_c / Oe	$M_r / (\text{emu} \cdot \text{g}^{-1})$
$x = 0$	52.47	5961.36	31.70
$x = 0.1$	45.64	5952.14	28.36
$x = 0.2$	43.88	5880.08	27.30
$x = 0.3$	41.73	5636.32	25.72
$x = 0.4$	37.56	5774.72	23.20
$x = 0.5$	35.42	5689.70	21.94

从上面的图表可以知道,制备出的产品属于硬磁材料,因为它们的矫顽力在 $2\text{kOe} \sim 5\text{kOe}$ 之间,属于硬磁材料的范畴。

根据表 2 数据可以得到下面的曲线关系图: La^{3+} 掺杂量与产品的饱和磁化强度及矫顽力之间的关系如图 5 及图 6 所示。

图 5 La^{3+} 掺杂量与产品的饱和磁化强度的关系图Fig. 5 The relationship between different doping amount of La^{3+} ion and saturation magnetization

图6 La^{3+} 掺杂量与产品矫顽力的关系图Fig. 6 The relationship between different doping amount of La^{3+} ion and coercivity of samples

从图4和图5可知,随着镧离子掺杂量的增加,产品的饱和磁化强度缓慢下降。这是因为产品的磁性与掺杂离子在 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 晶格位点分布以及磁稀释作用(即由于掺杂了磁矩较低的离子导致的非共线结构(自旋倾斜))相关^[17]。掺杂离子倾向于占领 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 晶格中自旋方向向上的位点(如 12k 、 2a 和 4f_1 位点)的 Fe^{3+} ,严重破坏了晶体中的 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Fe}^{3+}$ 超交换作用。另外,每个 4f_1 位点均和3个 12k 位点相邻,离子取代 12k 位点上的 Fe^{3+} 后, $4\text{f}_1-12\text{k}$ 之间的磁超交换作用受到干扰,这些原因导致粉体的饱和磁化强度随着掺杂量的增大而降低。

图6显示了不同的离子掺杂量对产品矫顽力的影响。从图6可以看出,掺杂镧的样品矫顽力受离子掺杂量的影响较小,下降不明显。矫顽力与晶粒的大小有较大的关系,粒径小有助于提高晶粒的矫顽力^[17]。XRD 分析结果显示,随着离子掺杂量的增加产品的粒径是呈增大的趋势,所以随着离子掺杂量的增多,在相同的制备条件下,产品的矫顽力会有一定程度的减弱。

3 结论

1. XRD 结果表明,不同的 La^{3+} 掺杂量得到的产品全是纯相的物质;根据 XRD 的结果计算产品的平均粒径可以发现,随着离子掺杂量的增多,样品晶粒的平均粒径略有增大。

2. 随着 La^{3+} 掺杂量的增多,所制备的钡铁氧体的密度和电阻率均呈下降趋势。

3. 不同的 La^{3+} 掺杂量对所制备的钡铁氧体的磁性能有较大的影响。通过相应的表征可知,随着 La^{3+} 掺杂量的增加,饱和磁化强度和剩余磁化强度均有所下降,矫顽力也有一定程度的降低。

参考文献:

- [1] 黄凯,刘先松,周圣强,等. La 、 Co 取代对 M 型钡铁氧体结构和磁性能的影响[J]. 磁性材料及器件, 2006, 37(4): 17-20.
- [2] Pramanik N C, Fujii T, Nakanishi M, et al. Development of nanograined hexagonal barium ferrite thin films by sol-gel technique[J]. Materials Letters, 2005, 59(4): 468-472.
- [3] Zahi S, Hashim M, Daud A R. Synthesis, magnetic properties and microstructure of Ni-Zn ferrite by sol-gel technique[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2007, 308: 177-182.
- [4] Miha Drofenik, Matjam Kristl. Hydrothermal synthesis of Ba-hexaferrite nanoparticles[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90: 2057-2061.
- [5] Kishan Reddy N, Mulay V N. Magnetic properties of W-type ferrites[J]. Mater Chem Phys, 2002, 76: 75-77.
- [6] Sudakar C, Subbanna G N, Kutty T R N. Wet chemical synthesis of multicomponent hexaferrite by gel-to-crystalline conversion and their magnetic properties[J]. Magn Magn Mater, 2003, 263: 253-68.
- [7] De G, Tapfer L, Catalano M, et al. Formation of copper and silver nanometer dimension clusters in silica by the sol-gel process[J]. Applied Physics Letters, 1996, 68: 3820-3822.
- [8] Mallick K K, Shepherd P, Green R J. Dielectric properties of M-type barium hexaferrite prepared by co-precipitation[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27: 2045-2048.
- [9] Kubo O, Ido T, Yokoyama H. Properties of Ba ferrite particles for perpendicular magnetic recording media[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 1982, 18: 1122-1124.
- [10] Sugimoto S, Haga K, Kagotani T, et al. Microwave absorption properties of Ba-M-type ferrite prepared by a modified coprecipitation method[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2005, 290-291: 1188-1191.
- [11] 乔梁, 蒋梅燕, 郑精武, 等. 自蔓延高温 $\text{La}-\text{Zn}$ 掺杂钡铁氧体改性研究[J]. 材料工程, 2007(8): 20-23.
- [12] 段红珍, 李凤生, 李巧玲. 棒状纳米钡铁氧体的制备及镧掺杂对其性能的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2007, 25(2): 179-181.
- [13] 谢伟, 程海峰, 唐耿平, 等. 稀土吸波材料的吸波机理与研究现状[J]. 材料导报, 2005, 19(F05): 291-293.
- [14] 庄稼, 陈学平, 迟燕华, 等. 掺杂 Co^{2+} 和 Sm^{3+} 对纳米 ZnFe_2O_4 铁氧体的电磁损耗性质的影响[J]. 化学学报, 2006, 64(2): 151-157.
- [15] 徐烽, 李良超, 蒋静, 等. $\text{Zn}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Cr}_{0.5}\text{La}_x\text{Fe}_{1.5-x}\text{O}_4$ 铁氧体纳米粉晶的制备及磁性[J]. 化学学报, 2007, 65

- (9) 816-820.
- [16] 原晓波,刘宜华,黄宝歆,等. Ti 掺杂对 $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ 磁性和磁电阻影响[J]. 功能材料与器件学报, 2004, 10(2): 195-199.
- [17] Ounnunkad S, Winotai P. Properties of Cr - substituted M - type barium ferrites prepared by nitrate - citrate gel - autocombustion process [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 2006, 301(2): 292-300.

Study on the Structure and Magnetic Properties of La^{3+} - doped Ba - M - type Hexagonal Ferrites

GU Ying-ying, FENG Hui-fen, HU Xiao-hua, QI Kun-yi

(Key Laboratory of Resources Chemistry of Nonferrous Metals, School of Chemistry and Chemical Technology, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Ba - M - type hexagonal ferrites ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) with different doping amount of La^{3+} ion $\text{BaLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ ($x=0\sim0.5$) have been prepared by co - precipitation method. The phase structure and magnetic properties of samples were studied by X - ray diffraction and vibrating sample magnetometer and so on. The results showed that the doping amount of La^{3+} ion in the range of $0\sim0.5$ has no influence on purity of product, but average crystal size of the samples increased slightly with the increasing of doping amount of La^{3+} ion; La^{3+} ion doped into barium ferrite crystal lattice will have some distortion, resulting in the increase of interplanar spacing; meanwhile, product density, electrical resistivity, saturation magnetization, remanent magnetization and coercivity decreased respectively with the increasing amount of doping ions.

Key words: La^{3+} doping; Ba - M - type ferrites; magnetic properties

美国能源部开发出 LED 封装制造成本模型 LEDCOM

美国能源部开发了一个 LED 封装制造成本模型,便于企业评估改变 LED 制造流程的不同方面所产生的效果,如使用不同的衬底或引进新的生产设备。

模块化 LED 成本模型(LED COM)集合之前 DOE 研讨会和圆桌会议的讨论提供了一个简化的 LED 封装制造成本分析的方法。LED COM 模型专注于 LED 制造成本的主要元素,包括初步的原始数据和基本的制造流程。这些提供了一个起点,可以由用户自定义模型不同的工艺、材料和设备。

该工具适用于参与 LED 封装制造的厂商,从材料和设备供应商到外延片、晶圆处理器、芯片制造商和封转商。它将评估出在制造过程中不同点上对 LED 封装成本变化的相对影响。

例如,该工具可以评估不同基板尺寸或类型、制作工艺、原材料成本和制造设备变化所造成的价格改变。它也可以被用来帮助完成成本效益分析,以量化 R&D 的价值、分析预期的改善将对最后 LED 封装成本的影响。

[中国稀土网站]