

α -Fe/W型六角铁氧体复合材料微波特性研究

张 丽, 谢建良, 周佩珩, 邓龙江

(电子科技大学微电子与固体电子学院 成都 610054)

【摘要】通过气-固相反应法制备 α -Fe与W型六角铁氧体复合材料。通过XRD分析, 结果发现随着还原反应温度和时间增加, 六角结构铁氧体相逐渐转换为FeCo、BaFe₂O₄相, 形成了金属合金相和铁氧体相双相材料。对样品的微波磁特性的研究发现其磁谱从铁氧体的铁磁共振型磁谱逐渐转变为金属的弛豫型磁谱, 材料的损耗机制发生了明显变化。

关键词 微波特性; 纳米复合材料; 磁导率; 还原处理
中图分类号 TB33 **文献标识码** A

α -Fe/W Hexaferrite Composites and Their Electrical and Magnetic Properties at High Frequencies

ZHANG Li, XIE Jian-liang, ZHOU Pei-heng, and DENG Long-jiang

(School of Microelectronic and Solid-State Electronic, University of Electronic Science and Technology of China Chengdu 610054)

Abstract Composite of nanosized α -Fe and barium-W (Ba-W) hexaferrite phase has been synthesized by the ceramic processing rout. Pure Ba-W hexaferrite (Ba(Zn_{0.7}Co_{0.3})₂Fe₁₆O₂₇) was firstly prepared by calcinations. At different temperature, partly, the hexaferrite phase changed into FeCo metallic phase and BaFe₂O₄. These conclusions are based on the results of X-ray diffraction. The study of magnetic properties at microwave frequency shows that the permeability spectra changes from the type of ferromagnetic resonance into the type relaxation. The loss mechanism changes obviously

Key words microwave characteristic; nanocomposites; permeability; reduction treatment

纳米复合吸波材料作为一种新型吸波材料已成为各国研究的热点^[1-3]。近年来, 随着研究的深入, 研究者发现分散在氧化物基体中的铁磁纳米颗粒具有很多有用的磁特性, 可用于降低微波电路电磁干扰, 提高电磁兼容性, 同时纳米材料不同于普通材料的磁特性也有望制备出一种具有优异吸波特性的雷达波吸收材料^[4]。而随着吸波材料的发展, 目前研究的关键在于制备出吸收率高、涂层薄、吸收频带宽的吸波材料。Ba-W六角铁氧体就是其中一种已得到广泛应用的材料, 其吸波机理为电子自旋的铁磁共振, 其磁导率以及磁损耗的大小与饱和磁化强度 M_s 相关。但传统六角铁氧体材料由于饱和磁化强度受到限制, 进一步提高复数磁导率(μ' , μ'')存在困难。磁性金属具有较高的饱和磁化强度, 如果能与六角铁氧体材料形成双相复合材料, 则有望提高材料的饱和磁化强度, 从而提高磁导率及磁损耗。本文采用气-固相反应法, 将制备出的六角铁氧体通入

氢气处理, 在六角铁氧体基体中生长出金属磁性纳米颗粒, 形成纳米复合材料。

1 实验方法

本文采用氧化粉体工艺, 以BaCO₃、ZnO、Co₂O₃、Fe₂O₃为原料制备W型六角铁氧体(Ba(Zn_{0.7}Co_{0.3})₂Fe₁₆O₂₇)片状粉体。采取的工艺条件为: 一次预烧: 1230 °C/2h; 二次烧结: 1215 °C/2h。空气中550 °C/2h进行退火处理。将制得的样品在氢气中进行还原处理, 还原温度控制在270°C~450°C, 通氢气时间为5~25 min。在升温和降温过程中通入N₂保护。样品的名称由还原温度和时间进行标记。如样品320-20表示在320°C的温度下进行20 min处理。利用X'Pert MPD XRD对不同样品的物相结构进行分析, 采用VSM测量样品的比饱和磁化强度。将样品与石蜡按质量比5:1混合, 制成外径为7 mm, 内径为3 mm的环状样品, 并利用HP8720ET分析仪测量

收稿日期: 2006-05-09; 修回日期: 2007-06-29

基金项目: 四川省杰出青年基金(04ZQ0026-008); 部级预研基金

作者简介: 张 丽(1983-), 女, 博士生, 主要从事雷达波吸收材料方面的研究。

0.05~18 GHz频段的 μ 、 ϵ 参数。

2 实验结果及讨论

2.1 在H₂中处理Ba(Zn_{0.7}Co_{0.3})₂Fe₁₆O₂₇相结构的变化及静态磁特性

图1为采用氧化物粉体工艺制备Ba-W型铁氧体的XRD图, 根据对样品衍射峰的分析, 表明已经形成了纯的W型铁氧体。图2为样品在不同还原温度下, 通入20 min H₂进行还原处理所得样品的XRD衍射图。从图中可以明显地看到部分铁氧体相已转变为铁钴合金相, 在处理温度达到450℃时, 铁氧体相衍射峰几乎全部消失。图3为还原温度为320℃, 通入不同时间的H₂所得样品的XRD衍射图。明显看到铁氧体相在H₂的作用下, 已经转变为金属合金相(Fe/Co₃Fe₇)。并且随着通入H₂的时间增长, 六角铁氧体的衍射强度不断减小, 特别是对于320-25样品, FeO特征峰几乎全部消失, Fe/Co₃Fe₇峰的强度已达到很高, 该样品具有很高的比饱和磁化强度(165.3 emu/g), 如表1所示。

表1 各样品的比饱和磁化强度

样品	320-5	320-10	320-20	320-25
σ_s /emu·g ⁻¹	78.4	65.1	99.5	165.3

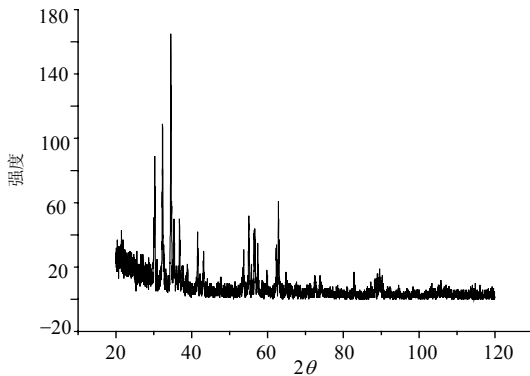


图1 氧化物工艺制备Ba-W型铁氧体

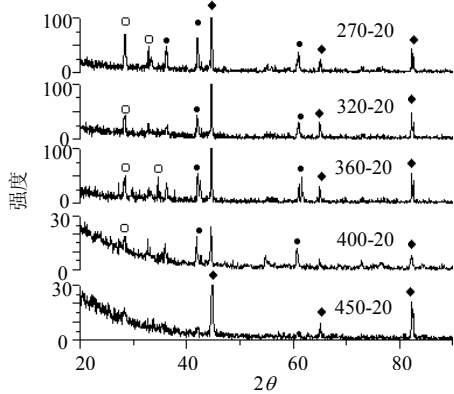


图2 不同还原温度各样品XRD图

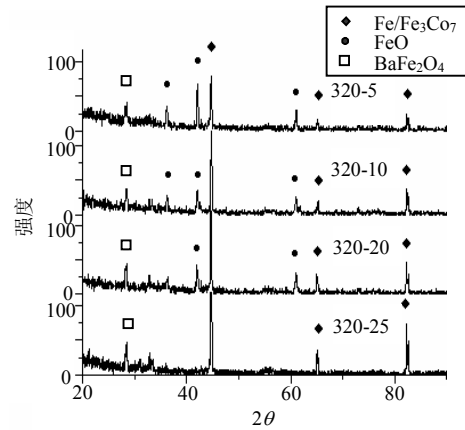


图3 还原温度为320℃时通入不同时间H₂的XRD图

随着通入H₂的时间增长比饱和磁化强度发生变化。 σ_s 减小的原因可能是由于通入H₂的时间较短, 伴随着Fe-Co合金在六角铁氧体基体中生长, 铁氧体相存在许多缺陷, 使得复合材料的 σ_s 减小。但随着通气时间的不断增加, 反应趋于完全, Fe-Co合金纳米颗粒在复合物中的比重不断增大, 由于Fe-Co本身较高的饱和磁化强度, 使得复合材料的 σ_s 不断增大, 400-25样品 σ_s 达到165.3 emu/g。随着反应温度的增加, σ_s 变化规律先增大后减小, 最终又增大。这可能由于在温度不是很高的情况下, Fe-Co合金所占比重以及铁氧体中由于部分金属离子被还原后所产生的缺陷共同作用而致。

2.2 微波特性分析

图4显示了经H₂处理后各样品的磁谱特性(测试范围0.05~18 GHz)。经过还原处理的样品(除400-20样品之外)磁导率 μ' 在0.05~10 GHz及12~18 GHz的频率范围内, μ'' 在3.3~10 GHz较所制备的Ba-W型铁氧体有一定的提高。但在10~12 GHz附近经过还原处理的样品其 μ' 减少。这主要是因为随着相变过程的产生原来在高频处的铁磁共振峰消失, 磁谱从铁氧体的铁磁共振型磁谱逐渐转变为弛豫型磁谱。特别是对于320-25样品, 1.2 GHz附近的共振峰消失, 磁谱完全转变成金属的弛豫型磁谱, μ' 的峰值超过了2.5, μ'' 在较宽的频带范围内(2~12 GHz)具有较高的值(0.8)。

对于400-20样品, 其 σ_s 较小(66.2 emu/g), 使其 μ' 值相对其他样品来说很小。这可能是由于在该温度进行还原处理, 且形成了部分Fe-Co合金纳米颗粒, 而铁氧体中由于部分金属离子被还原产生了大量缺陷, 且后者对磁导率的影响占主导作用, 使得复合材料的 σ_s 减小, 同时由于缺陷的钉扎作用使得矫顽力增加^[5], 和 μ' 相对于其他样品而言较小。

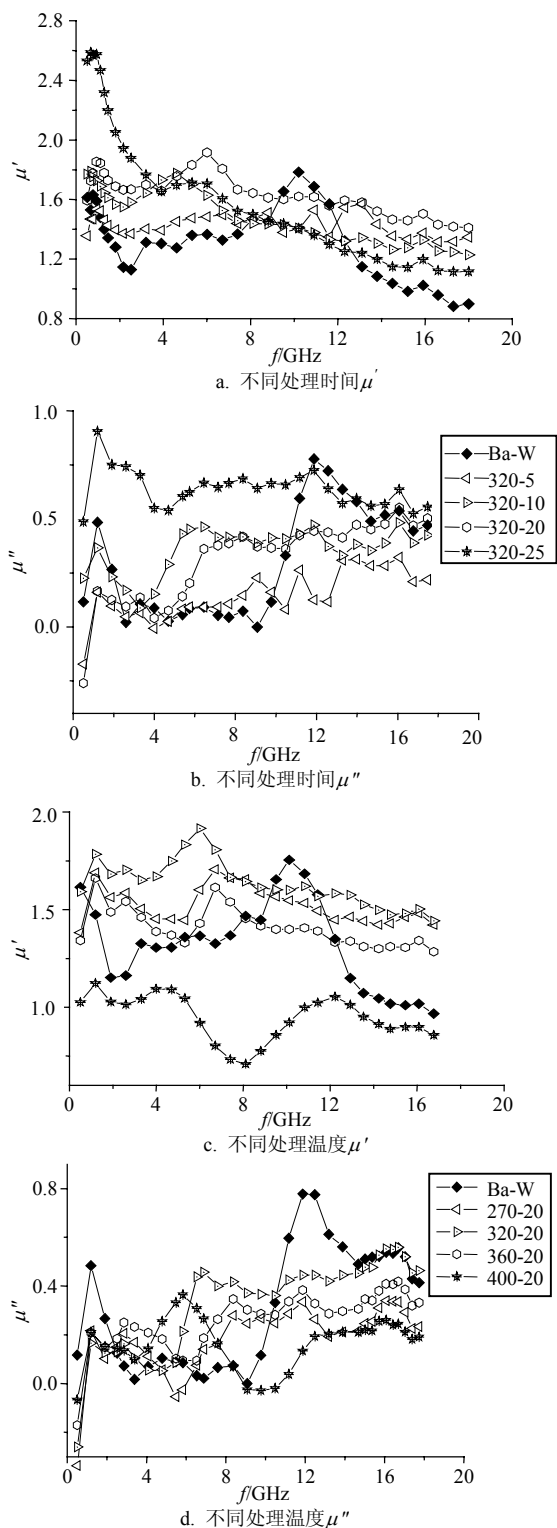
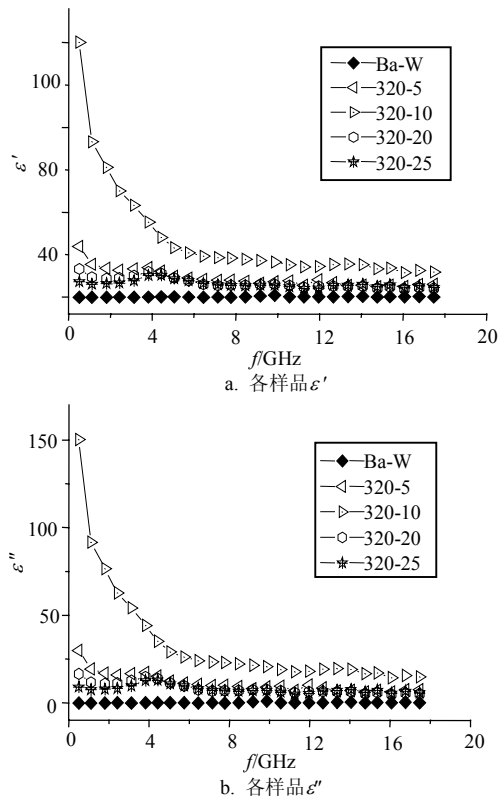
图4 通入 H_2 处理后各样品的复数磁导率

图5中对于材料的介电特性,在6~18 GHz的范围内介电常数变化比较平缓。在较低频处 ϵ' 、 ϵ'' 变化较大。在对样品进行XRD分析过程中本文发现320-10的样品较其他两组样品而言,其FeO所占的比重较高。这主要是因为通入 H_2 的时间不够长,部分 Fe^{3+} 转化为 Fe^{2+} 使得复合材料中FeO含量较高。在低

频处,极化主要有热松弛极化、偶极子转向极化、空间电荷极化、自发极化等。针对这几组样品,成分中磁性金属占有很大的比重。而金属的极化主要是高频处的电子极化,因此造成低频处样品出现较高介电常数可能是由FeO引起。对于320-10样品具有较大的复介电常数,可推断是由于FeO而引起了低频处的转向极化,对整个纳米复合材料的介电常数有着较大的贡献。

图5 通入 H_2 处理后各样品相对复介电常数

3 结束语

通过控制还原温度和通入氢气的的时间可以制备生长在铁氧体基体中的Fe-Co(富Fe)合金纳米颗粒的金属/铁氧体纳米复合材料。通过本文方法制备的复合材料的比饱和磁化强度在66.2~165.3 emu/g的范围内,在较宽频带范围内具有较高的磁导率,有望成为一种较宽频带的吸波材料。

参考文献

- [1] JOHAN M, YANNIK C, LAJOSL K V, et al. Magnetic properties of nanocomposites containing Fe-Ni or Fe dispersed in a Mn-Zn ferrite matrix[J]. IEEE Trans Magn, 2002, 38(8): 3015-3017.
- [2] BRAHMA P, BANERJEE S, DAS D, et al. Properties of nanocomposites of α -Fe and Fe_3O_4 [J]. Journal of Magnetic Materials, 2002, 246: 162-168.
- [3] SHI Y, DING J, SERENE L H T, et al. Ni/ Fe_2O_3 magnetic

- composite synthesized by mechanical alloying[J]. Journal of Magnetic Materials, 2003, 256 (13): 13-19.
- [4] PAL M, BIDD S, PRADHANBP S K, et al. Synthesis of nanocomposites comprising iron and barium hexaferrites[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2004, 269: 42-47.
- [5] SUDAKAR C, SUBBANNA G N, KUTTYB T R N. Hexaferrite-FeCo nanocomposite particles and their electrical and magnetic properties at high frequencies[J]. American Institute of Physics, 2003, 94(9): 6030-6033.
- [6] WALSER R M, WIN W, VALANJU P M. Fabrication and properties of microforged Ferromagnetic nanoflakes[J]. IEEE Trans Magn, 1998, 34: 1390.
- [7] 姚光俊, 胡国光, 尹萍, 等. $(\text{MnZnCo})_2$ -W和 $(\text{MnZnCo})_2$ -Y型复合铁氧体材料吸收微波特性的研究和比较[J]. 功能材料, 1999, 30(4): 361-363.
- [8] 胡国光, 姚学标, 尹萍, 等. $\text{Zn}_{2-x}\text{Co}_x$ -W型铁氧体微波吸收剂的制备和特性研究[J]. 磁性材料及器件, 1998, 29(3): 8-11.
- [9] 阮圣平, 吴凤清, 王永为, 等. 钡铁氧体纳米复合材料的制备及其微波吸收性能[J]. 物理化学学报, 2003, 19(6): 275-277.
- [10] 韩志全, 许小文, 任仕晶. 微波铁氧体材料的晶粒细化[J]. 磁性材料及器件, 2001, 32(5): 10-13.

编辑 张俊

(上接第423页)

(7) LCNN一样可以建立像素间独立模型和图像间独立模型, 因为无论Helmholtz自由能还是 L 函数, 都是颠扑不破的自然定律, 在任何环境下都适用。

参 考 文 献

- [1] HERAULT J, JUTTEN C. Space or time adaptive signal processing by neural network models[C]//Neural Networks for Computing, AIP Conference Proceeding 151. New York: American Institute for Physics, 1986.
- [2] BELL A J. An information maximization approach to blind separation and blind deconvolution[J]. Neural Computation, 1995, (7): 1129-1159
- [3] LEE T W. Independent component analysis using an extended infomax algorithm for subGaussian and super-Gaussian sources[J]. Neural Computation, 1999, 11(2): 409-433.
- [4] AMARI S I. New learning in structural parameter space — natural Riemannian gradient[J]. Advances in Neural Information Processing Systems, 1997, (9): 127-133.
- [5] HYVARINEN A, OJA E. A fast fixed-point algorithm for independent component analysis[J]. IEEE Trans on Neural Network, 1999, 10(3): 626-634.
- [6] 斯华龄, 张立明. 智能视觉图像处理[M]. 上海: 上海科技教育出版社, 2002.
- [7] 余堃. 鲁棒图像多目数字水印技术研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2006.
- [8] 余堃, 蒲红梅. 自适应多目独立成分分析[J]. 电子科技大学学报, 2007, 36(1): 11-13.

编辑 税红

(上接第445页)

- [5] BEARD P C, MILLS T N. Optical detection system for biomedical photoacoustic imaging[J]. Proceedings of SPIE—The International Society for Optical Engineering, 2000, 3916: 100-109.
- [6] WANG C H, MANDELIS A, GARCIA J A. Pd/PVDF thin film hydrogen sensor system based on photopyroelectric purely-thermal-wave interference[J]. Sensors and Actuators B, 1999, 60(2-3): 228-237.
- [7] JIANG Z, FUNAI K, TANAKA M, et al. Development of soft tribo-sensor using PVDF film for skin surface contour measurement[J]. J Intell Mater Sys Struct, 2000, 10(6): 481-488.
- [8] WAKIZAKA D, FUSHIMI T, OHKITA H, et al. Hole transport in conducting ultrathin films of PEDOT/PSS prepared by layer-by-layer deposition technique[J]. Polym, 2004, 45: 8561-8565.
- [9] HARASZTI T, DEKANY I, FENDLER J H. Measurements of interaction forces between polycations, between clay nanoplatelets, and between polycations and clay nanoplatelets by atomic force microscopy[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105(43): 10579-10587.
- [10] SAUERBREY G. The use of quartz oscillators for weighing thin layers and for microweighing [J]. Z Phys, 1959, 155(11): 206-222.
- [11] 张福学, 王丽坤. 现代压电学[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [12] 叶芸, 蒋亚东, 吴志明, 等. 电极化对Ag/PVDF薄膜间相互作用的XPS研究[J]. 功能材料, 2006, 37(9): 1378-1380, 1385.

编辑 漆蓉