

文章编号: 1000-324X(2006)03-0640-05

多晶 CaB_6 陶瓷弱铁磁性能与气孔率关系

曹明贺¹, 孙越魁², 蒋 军², 刘韩星¹, 袁 俊²

(1. 武汉理工大学材料复合新技术国家实验室, 武汉 430070; 2. 清华大学材料科学与工程系, 北京 100084)

摘 要: 用常压烧结和热压烧结法分别制备了多晶 $\text{Ca}_{1+x}\text{B}_6$ ($x=-0.02$ 、 0 、 0.02) 陶瓷样品并对其铁磁性能进行系统分析. 结果表明, 在烧结温度低于 1500°C 范围内, 不论样品富 Ca 或赤 Ca , 所有的样品均呈现铁磁性能; 另外, 两种方法制备的陶瓷样品虽然气孔率明显不同, 而其铁磁性能并没有显著差异, 认为 CaB_6 样品存在的铁磁性机制不决定于样品中的 Ca 空位浓度和气孔率.

关 键 词: 多晶 CaB_6 陶瓷; 铁磁性能; 气孔率; 热压烧结

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

1 引言

最近, Young^[1] 在单晶 CaB_6 中引入少量施主 La 元素, 发现: 尽管在 $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ 中没有具备半充满的 d 或 f 轨道的元素存在, 但它却表现出高温 (居里点 $T_c = 600\text{K}$) 弱铁磁性能. 这种现象引起广泛关注^[2~5]. 在对该材料表现的高温弱铁磁性产生机制研究中, 主要有以下几种解释: 1. 低密度电子气^[1], 2. 激子绝缘体掺杂^[5], 以及缺陷理论^[6~8] 等. 其中, 缺陷理论的争议最为激烈: Gianno^[7] 等认为 $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ 的弱磁性机制的缺陷源主要由施主掺杂引起, 这些缺陷一部分充当局域电子, 一部分则充当巡游电子, 它们的相互耦合引起铁磁性的发生. 但这种模型无法解释非掺杂的 CaB_6 材料表现的弱铁磁性能; 另外 Morirawa^[8] 的实验表明, 对于 CaB_6 多晶材料, 当烧结温度低于 1350°C 时, 多晶 CaB_6 材料表现为抗磁性, 只有当烧结温度较高, 且保温时间较长的情况下, 才能制备呈铁磁性能的 CaB_6 陶瓷材料, 他认为 Ca 位缺陷是诱发 CaB_6 材料弱磁性能的原因; 而 Monnier 和 Delley^[9] 通过对缺陷形成能和缺陷有序磁矩的定量计算, 认为 B_6 缺陷引起 CaB_6 材料弱磁机制的可能性更大, 在文献中, 他提出, Ca 空位引起的磁矩极低, 不可能引起 CaB_6 铁磁性产生, 而产生铁磁性的缺陷主要来自 B_6 八面体和样品中存在的气孔之间的“双交换机制”, 这种“双交换机制”引起的磁矩比紧密结合的 B_6 八面体之间产生的铁磁性磁矩大 4 倍. 根据这一模型, CaB_6 材料表现的铁磁性强弱与材料气孔率应有直接关系. 为了证明这种猜测的可靠性, 我们用常规方法和热压方法在不同温度下制备出气孔率明显不同的两组 CaB_6 多晶陶瓷样品, 并对其铁磁性进行了研究.

收稿日期: 2005-04-19, 收到修改稿日期: 2005-09-29

作者简介: 曹明贺 (1974-), 男, 博士, 副教授. E-mail: caominghe@tsinghua.org.cn

2 实验

2.1 实验方法

采用氧化还原反应



制备 CaB_6 陶瓷. 使用高纯 CaO 和 B 作为原材料, 经湿法研磨 (无水乙醇为介质) 并混合均匀, 干燥, 造粒后, 压制成 $\phi \times d = 18\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的圆片, 在高纯 Ar 气氛中, 用管式炉分别在 1250 、 1350 和 1450°C 的烧结温度下烧制样品, 另外为了制备致密度更高的 CaB_6 陶瓷材料, 采用热压法在 1450°C 下进行样品制备.

2.2 测试方法

采用 X 射线衍射谱仪 (XRD)(型号: Automated D/Max B) 对样品物相进行分析; 利用扫描电子显微镜 (SEM 型号: JSM-6301F) 进行样品形貌观察, 并结合 EDS 谱仪对材料元素成分进行分析, 利用交变磁场磁强计进行样品铁磁性能测试 (型号: MicromagTM 2900).

3 实验结果和讨论

3.1 常压烧结样品

图 1 所示是烧结温度分别在 1250 、 1350 和 1450°C 下制备的 CaB_6 样品的 XRD 图谱. 由图可见, 在 1250°C 下烧结的样品,

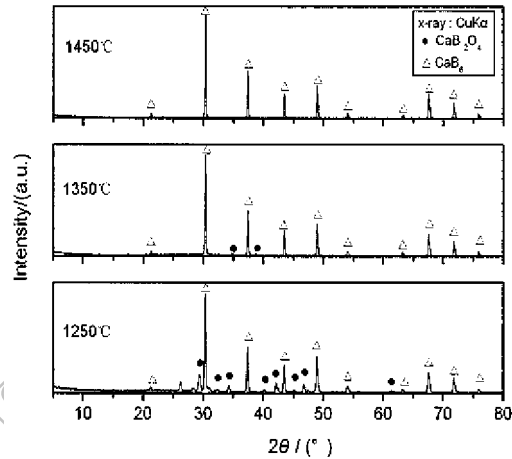


图 1 烧结温度分别在 1250 、 1350 和 1450°C 制备 CaB_6 陶瓷 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of CaB_6 ceramics sintered at 1250 , 1350 and 1450°C respectively

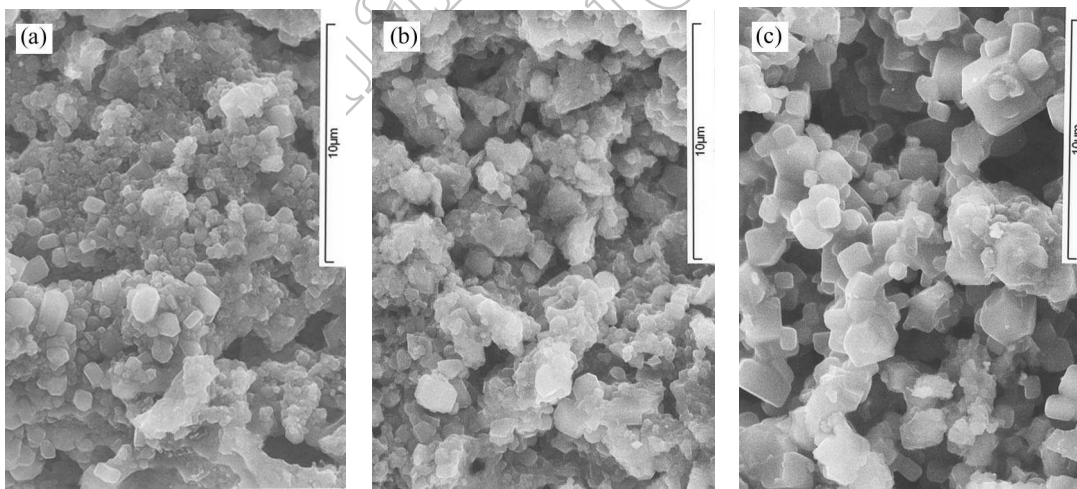


图 2 (a) 1250 、(b) 1350 、(c) 1450°C 下烧结制备的 CaB_6 陶瓷断面形貌

Fig. 2 Fracture section morphologies of CaB_6 ceramics sintered at (a) 1250 , (b) 1350 and (c) 1450°C

其物相成分主要包括 CaB_6 和 CaB_2O_4 , 随烧结温度的逐渐提高, 发现 CaB_2O_4 含量逐渐降低. 当烧结温度在 1450°C 时, 已经基本上生成纯度较高的 CaB_6 相.

图 2 是三种工艺制度下制备 CaB_6 样品的晶粒形貌照片. 结果表明, 随烧结温度的升高, CaB_6 晶粒有一定程度生长, 但由于制备采用常压烧结, 样品中颗粒分布较为疏松, 孔隙较多, 气孔率较大. 图 3 是制备样品的铁磁性能曲线. 可见, 在三种烧结工艺下, 多晶 CaB_6 材料均表现为弱铁磁性能, 且随烧结温度升高, 保温时间延长, 铁磁性有一定程度的增大. 我们的结果有别于 Morirawa 的结果. 图 3 中标注 * 的曲线是引用文献 [8] 中的结果, 其结果表明: 在 1200 和 1300°C 的烧结温度下制备的 CaB_6 材料呈抗磁性, 他们认为当烧结温度较低时, 由于 Ca 缺陷不能形成, 因此无法得到铁磁性的 CaB_6 材料. 而实验中我们发现烧结温度在 1200°C 下制备的多晶 CaB_6 仍能表现为铁磁性质.

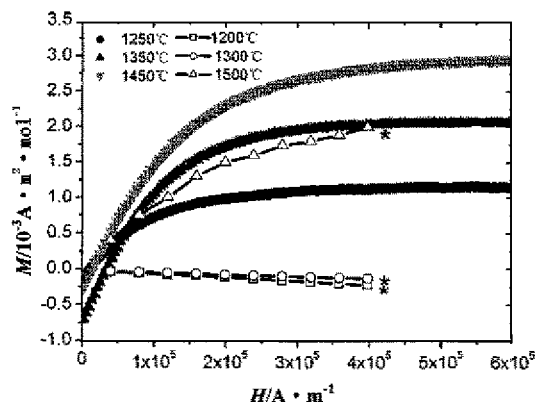


图 3 不同烧结温度下制备的多晶 CaB_6 陶瓷室温铁磁性能比较

Fig. 3 Magnetization curves at room temperature of samples with a nominal composition denoted CaB_6 sintered at different temperatures. Curves marked * are results from reference [8].

3.2 热压烧结制备样品

为了制备气孔率较少的 CaB_6 陶瓷, 我们采用热压烧结法制备样品. 图 4(b) 为在这种工艺下制备 CaB_6 样品的扫描电镜照片, 与相同工艺下常压烧结制备的陶瓷相比 (见图 4(a)), 热压烧结制备的样品晶粒致密, 气孔少. 图 5(b) 是热压法制备 CaB_6 陶瓷典型晶粒的 EDS 谱线. 与常压法制备的多晶 CaB_6 陶瓷 EDS 谱线 (图 5(a)) 比较发现, 采用热压方法制备的陶瓷材料的元素组成不仅有 Ca 和 B, 还存在明显的 O 特征峰, O 主要是由热压烧结工艺引起的, 由于采用热压法使得样品中 O 和 B 形成的 BO 相不易排除. 图 6 为热压法制备 CaB_6 的 XRD 图谱, 结果表明, 用热压法制备的陶瓷物相组成主要为 CaB_6 , 另有少量的 B_6O .

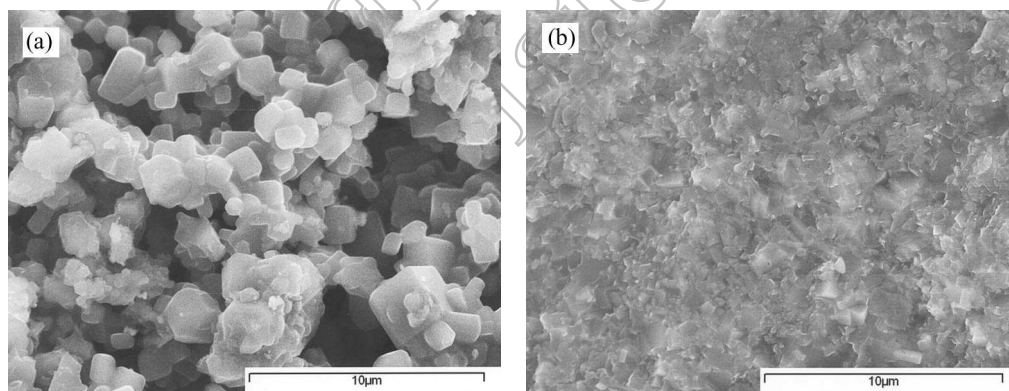


图 4 1450°C 下常压法 (a) 和热压法 (b) 制备 CaB_6 陶瓷断面形貌照片

Fig. 4 Fracture section morphologies of CaB_6 ceramics sintered at 1450°C by (a) normal and (b) hot press

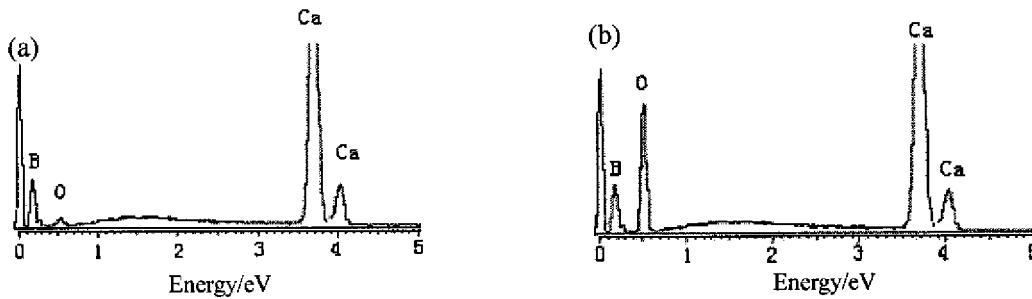


图 5 1450°C 下常压烧结 (a) 和热压烧结 (b) 制备的 CaB_6 陶瓷典型晶粒的 EDS 谱线

Fig. 5 EDS spectra of grains in CaB_6 ceramics sintered by normal (a) hot press method (b) at 1450°C

3.3 性能比较

为了研究两种工艺下制备的 CaB_6 陶瓷材料的铁磁性能, 分别制备了标称组分分别为 $\text{Ca}_{0.98}\text{B}_6$ 、 CaB_6 和 $\text{Ca}_{1.02}\text{B}_6$ 的样品, 并对其铁磁性能进行了测试. 图 7 是热压烧结和常压烧结制备的 $\text{Ca}_{1+x}\text{B}_6$ ($x=-0.02$ 、0、0.02) 陶瓷样品的铁磁性能曲线, 从结

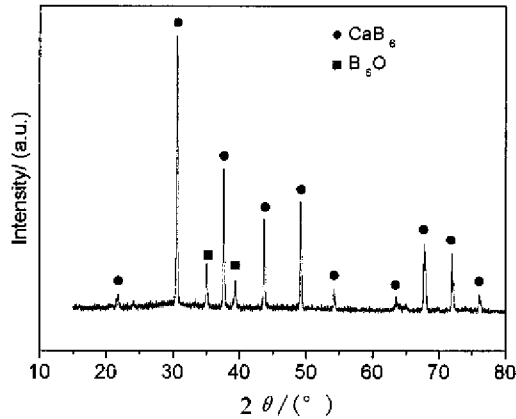


图 6 热压法制备 CaB_6 陶瓷的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD pattern of CaB_6 ceramics sintered by hot press method

果可以看出, 对于 CaB_6 和 $\text{Ca}_{1.02}\text{B}_6$ 样品而言, 热压法制备的样品饱和磁矩比常压法制备的略强 (这种现象有别与单晶 CaB_6 样品^[10]), 而对于样品 $\text{Ca}_{0.98}\text{B}_6$ 而言, 常压法制备的样品磁矩则大于热压法制备的样品. 由扫描电镜照片发现, 用两种方法制备的样品, 其气孔率变化十分显著, 但其铁磁性的变化并不明显, 三组样品的磁矩上下波动均不足 $0.002\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{mol}$, CaB_6 材料表现的铁磁性能并不因为陶瓷材料气孔率的变化而有明显的增大或减小. 根据文献 [9] 的理论假设, CaB_6 材料的铁磁性的来源可能为 B_6 缺位, 当 B_6 八面体空位与气孔形成“双交换机制”时, 诱发的磁矩应为 $6 \times 0.24\mu_{\text{B}}$ ($1.44\mu_{\text{B}}$), 而紧密结合的 B_6 八面体空位所诱发的磁矩为 $24 \times 0.015\mu_{\text{B}}$ ($0.36\mu_{\text{B}}$), 磁矩值应相差 4 倍, 也就是说, 当样品中包含少量气孔时, CaB_6 材料磁矩应比无气孔的样品大 4 倍左右. 通过两种方法制备气孔率不同的 CaB_6 材料铁磁性能的研究表明, 不能得到气孔率较大的样品其铁磁性能有所增强的直接证据.

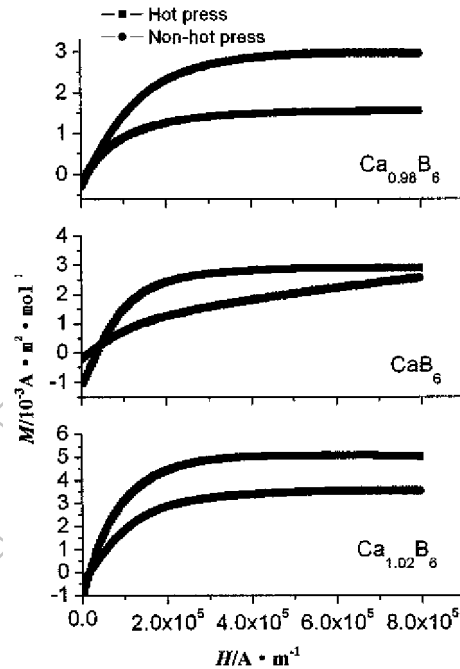


图 7 热压和常规烧结工艺制备 $\text{Ca}_{1+x}\text{B}_6$ 陶瓷样品的铁磁性能比较

Fig. 7 Ferromagnetic properties of $\text{Ca}_{1+x}\text{B}_6$ samples sintered by hot press and normal methods

这种情况也可能与其它因素有关, 需进一步做深入研究.

4 结论

1. 烧结温度在 1250、1350 和 1450°C 下, 制备的 $\text{Ca}_{1+x}\text{B}_6$ ($x = -0.02, 0, 0.02$) 均呈弱铁磁性, 且随烧结温度升高, 保温时间的延长, 弱磁性能有所增加; 富 Ca 样品表现出的铁磁性能表明 CaB_6 铁磁性机制不决定于样品中的 Ca 空位浓度.

2. 用热压烧结法和常压烧结法制备的标称组分为 $\text{Ca}_{1+x}\text{B}_6$ ($x = -0.02, 0, 0.02$) 气孔率不同的陶瓷样品, 发现气孔率的不同对样品饱和磁矩的影响并不显著, 认为 CaB_6 材料存在的铁磁性能也不决定于样品中的孔隙率的大小.

参考文献

- [1] Young D P, Hall D, Torelli M E, *et al.* *Nature*, 1999, **397**(4): 412–414.
- [2] Souma S, Komatsu H, Takahashi T, *et al.* *Physical Review Letters*, 2003 **90** (2): 027202.
- [3] Murakami S, Shindou R, Nagaosa N, Mishchenko A S. *Physical Review B*, 2002, **66** (18): 184405.
- [4] Ceperley D. *Nature*, 1999, **397**(4): 386–387.
- [5] Zhitomirsky M E, Rice T M, Anisimov V I. *Nature*, 1999, **402**(18): 251–252.
- [6] Lofland S E, Seaman B, Ramanujachary K V, *et al.* *Physical Review B*, 2003, **67** (2): 020410.
- [7] Gianno K, Sologubenko A V, Ott H R, *et al.* *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2002 **14** (5): 1035–1043.
- [8] Moriwaka T, Nishioka T, Sato N K. *Journal of the Physical Society of Japan*, 2001, **70**(2): 341–343.
- [9] Monnier R, Delley B. *Physical Review Letters*, 2002, **87**(15): 157204.
- [10] Vonlanthen P, Felder E, Degiorgi L, *et al.* *Physical Review B*, 2001, **62**(15): 10076.

Relationship of Ferromagnetic Property with Porosity of Polycrystalline CaB_6 Ceramics

CAO Ming-He¹, SUN Yue-Kui², JIANG Jun², LIU Han-Xing¹, YUAN Jun²

(1. State Key Lab of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. Department of Materials Science and Engineering of Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Polycrystalline $\text{Ca}_{1+x}\text{B}_6$ ($x = -0.02, 0, 0.02$) ceramics were prepared by hot press and normal methods respectively and their ferromagnetic properties were analyzed systematically. The results indicate that all the samples prepared are ferromagnetic when sintering temperature is less than 1500°C. Though the porosity ratio of these samples prepared by these two methods is significant difference, the ferromagnetic properties are not changed with the changing porosity. We believe the ferromagnetism in the CaB_6 ceramics is not concerned with the Ca vacancies or the porosity in the samples.

Key words CaB_6 ceramics; ferromagnetic; porosity; hot press sinter