

文章编号: 1000-324X(2007)03-0391-04

纳米晶 $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体粉料的制备及其磁性能研究刘 银^{1,2}, 丘 泰¹

(1. 南京工业大学 材料学院, 南京 210009; 2. 安徽理工大学 材料系, 淮南 232001)

摘 要: 采用喷射-共沉淀法制备了纳米晶 $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1.0$) 铁氧体粉料. 通过 TG-DSC、XRD、SEM、TEM、BET 等测试手段分析了其微观结构和形貌, 用振动样品磁强计测量其室温下磁性能. 结果表明: 喷射-共沉淀法制备的粉料颗粒细小均匀、形状完整. 600°C 下煅烧 1.5h, 样品晶粒尺寸为 30nm 左右, 平均颗粒尺寸 $<100\text{nm}$. 室温下, 样品比饱和磁化强度随 Zn^{2+} 含量增加而变化, 当 $x=0.5$ 时, 最大比饱和磁化强度 σ_s 为 $66.8\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$. 当晶粒大小为 41nm 时, 纳米晶 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体矫顽力达到最大值 5.06kA/m , 随后又随晶粒尺寸增大而减小. 这归因于纳米晶软磁材料中强烈的无序磁晶各向异性模式的影响.

关 键 词: 纳米材料; $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体; 喷射-共沉淀法; 磁性能

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A

Synthesis and Magnetic Properties of Nanocrystalline $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ FerriteLIU Yin^{1,2}, QIU Tai¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China;
2. Department of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

Abstract: Nanocrystalline $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite with $0 \leq x \leq 1$, was successfully prepared by a spraying-coprecipitation method. The microstructure was investigated by using TG-DSC, XRD, SEM, TEM as well as BET. Magnetic properties were measured with a vibrating sample magnetometer (VSM) at room temperature. The results show that uniform and fine nanocrystalline $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite powders are obtained by the spraying-coprecipitation method. The grain size is about 30 nm calcined at 600°C for 1.5h. There are a few agglomerates with average sizes below 100nm. The specific saturation magnetization of nanocrystalline $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite increases with the content of Zn^{2+} at room temperature, and maximum σ_s is $66.8\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ as the content of Zn^{2+} is around 0.5. When the grain size is 41nm, the coercivity H_c of nanocrystalline $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite arrives at 5.06kA/m , and then it decreases with the increase of the grain size. The results may be explained in terms of intense random magnetocrystalline anisotropy model in nanocrystalline materials.

Key words nanocrystalline materials; $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite; spraying-coprecipitation method; magnetic properties

1 引言

软磁铁氧体材料由于电阻率高、损耗小、介电性能和高频特性好, 被广泛应用于电子、军事等领域^[1,2]. 近年来, 随着各种微电子器件小型化和需

求量急剧上升, “高贮能、低损耗、使用频率高、稳定性好” 逐渐成为软磁铁氧体的发展方向^[3]. 因此必须研制出高性能的软磁铁氧体粉料, 并实现器件的一体化结构, 即磁介质材料能够与内导体金属 (Ag、Cu 等) 共烧, 这就需要设法降低铁氧体烧结

收稿日期: 2006-06-09, 收到修改稿日期: 2006-07-24

基金项目: 国防科研民口配套项目

作者简介: 刘 银 (1975-), 男, 博士生, 讲师. 通讯联系人: 丘 泰, 教授. E-mail: qiutai@njut.edu.cn

温度. 大量研究表明: 磁性材料的晶粒尺寸达到纳米量级时, 除了呈现一些异常的电学、磁学、力学等性质^[4-6], 还可以提高其烧结活性. 因此, 纳米晶磁性材料的合成、性能及应用研究是当前材料研究的热点之一.

目前, 文献中报道的 $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体制备方法包括固相反应法^[7]、高能球磨法^[8]、共沉淀法^[9]、燃烧合成法^[10]等. 固相法和球磨法虽然制备工艺简单, 但容易造成组分不均、颗粒粗化, 同时球磨过程易带来第二相污染. 当采用化学共沉淀法制备纳米粒子时, 反应溶液混合和反应的机理是分子扩散. 而且在实际制备过程中, 反应溶液混合往往采用滴定方式, 这就决定了分子扩散和成核反应是在液滴表面进行, 能够参加反应的分子数量很少, 成核数目也就少, 因此这种方法制备的粒子尺寸相对比较大, 粒子尺寸分布比较宽. 为了获得组分均匀、晶粒细小和烧结活性高的纳米晶 $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体粉料, 就必须满足两个条件: (1) 成核和生长过程分离, 促进成核, 控制生长. (2) 抑制粒子的团聚. 基于以上几点考虑, 本工作采用改进的化学共沉淀法, 即喷射-共沉淀法, 制备了纳米晶 $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体粉末, 并对其磁性能进行了初步研究.

2 实验方法

以分析纯 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 ZnCl_2 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 按一定摩尔比称量配料, 溶解去离子水中. 采用图 1 所示喷射-共沉淀法的实验装置, 即反应溶液在高速气流推动下沿管道流动, 在三通处快速与 1mol/L 浓度 NaOH 溶液均匀混合并发生化学反应, 混合溶液最后喷射入反应容器, 均匀生长. 陈化 24h 后离心、抽滤, 并用去离子水多次洗涤, 干燥后在空气中不同温度下煅烧 1.5h.

采用德国耐驰 Netzsch Sta 409 综合热分析仪测定样品 TG-DSC 曲线, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 气氛

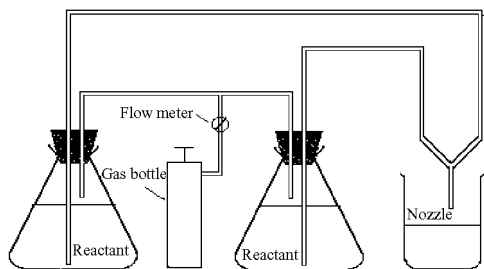


图 1 喷射-共沉淀法实验装置示意图

Fig. 1 Schematic drawing of spraying coprecipitation

为氮气, 温度范围为室温 $\sim 850^\circ\text{C}$; 采用美国热电公司 ARL X' TRA 型 X 射线衍射仪分析试样物相及结构; 采用日本电子 JSM-5900 扫描电镜、JEM-200CX 透射电镜观察其微观形貌; 利用美国麦克 ASAP-2020N 全自动氮吸附比表面积及孔隙仪测定其比表面积; 采用美国 Lakeshore 7307-9309 振动样品磁强计测量样品室温磁性能.

3 实验结果和讨论

3.1 混合前驱物的热分解反应

图 2 为混合前驱物 TG-DSC 曲线, 由图可知: 室温至 800°C 范围内有两个低温吸热峰和一个高温放热峰, 说明整个反应过程可分为三步: 首先, 在 $80\sim 140^\circ\text{C}$ 范围内有一个明显的热失重, 并在 100°C 左右形成第一个吸热峰, 表明游离水释放过程; 其次, 在 $180\sim 300^\circ\text{C}$ 之间形成了第二个吸热峰, 这归因于混合前驱物的热分解, 两次热失重之和约为 12%; 随着温度进一步升高, 前驱物分解的同时发生化合反应, 生成尖晶石型的纳米晶 $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体, 并在 390°C 处形成一个很宽放热峰, 此过程后期热失重率维持不变.

3.2 晶体结构和晶粒尺寸

图 3 为不同煅烧温度 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体粉料的 XRD 图谱. 将这些谱峰与标准图谱 JCPDS52-278 对照, 样品均为面心立方晶体结构, 无其他物相存在. 由此说明在 300°C 样品就开始形成尖晶石型铁氧体结构, 这与 TG-DSC 曲线分析结果相一致. 随着温度升高, 样品晶体结构不变, 各个衍射峰逐渐变锐, 表明晶粒随煅烧温度升高而逐渐长大. 以 Al_2O_3 为标样, 根据 Scherrer 公式计算其晶粒尺寸 d , 如图 4 所示: 晶粒随着温度增加而长大, 当温度 $> 750^\circ\text{C}$, 晶粒尺寸 d 由 300°C 的 10nm 迅速长大到 1050°C 的 93nm.

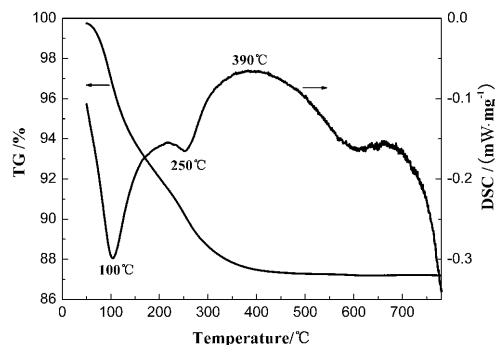


图 2 混合前驱物 TG-DSC 曲线

Fig. 2 TG-DSC curves of the compound precursor

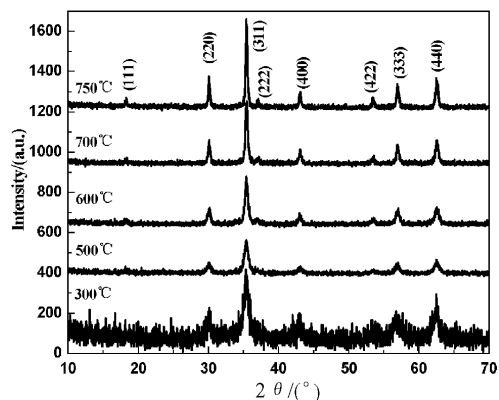


图 3 不同温度煅烧 1.5h 纳米晶 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of nanocrystalline $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite calcined at different temperatures for 1.5h

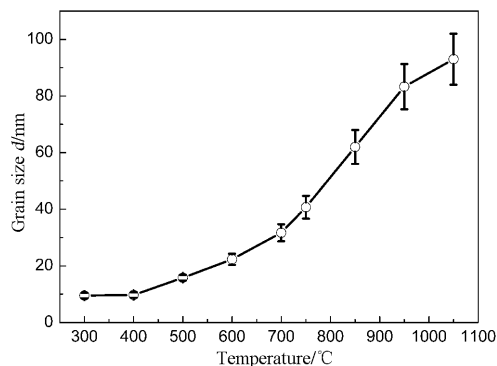


图 4 纳米晶 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体晶粒尺寸 d 随煅烧温度的变化曲线

Fig. 4 Mean grain sizes of nanocrystalline $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite as a function of calcining temperatures

3.3 纳米晶 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉料的微观形貌

图 5 为 600°C 下煅烧 1.5h 所得粉料的 TEM 照片. 由图可见: 所合成 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 颗粒为球形, 大小均匀, 表明喷射-共沉淀法制备纳米晶 $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体的优越性. 颗粒大小与 Scherrer 公式计算结果相一致, 为 30nm 左右, 同时也存在一些约 100nm 左右松散团聚体. 这归因于粉料晶粒尺寸细小, 其强烈的表面效应容易团聚成若干弱连接界面的较大团聚体. 选区电子衍射像表现为多晶环状, 说明样品为多晶态.

3.4 颗粒尺寸与团聚状态分析

不同煅烧温度下样品的比表面积和颗粒尺寸如图 6 所示: 随着温度升高, 样品比表面积由 300°C 的 $124.7\text{m}^2/\text{g}$ 减小为 1050°C 的 $1.1\text{m}^2/\text{g}$, 对应平均颗粒尺寸由 9nm 增大到 1061nm, 充分反映了 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体晶粒在高温过程中的生长及颗粒团聚态的变化, 这些结果也和上面分析结果

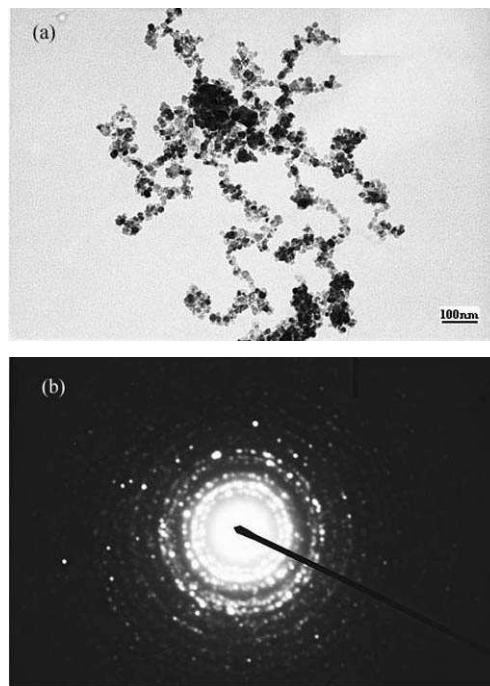


图 5 600°C 下煅烧 1.5h 纳米晶 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体的 TEM(a) 及 SAED(b) 照片

Fig. 5 TEM (a) and SAED (b) of nanocrystalline $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite powders calcined at 600°C for 1.5h

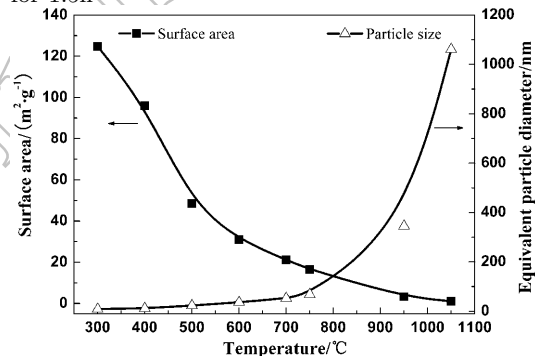


图 6 不同煅烧温度下纳米晶 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体比表面积和平均颗粒尺寸的关系

Fig. 6 Relationship between surface area and equivalent particle size of nanocrystalline $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite calcined at different temperatures

恰好一致.

3.5 纳米晶 $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体的磁性

图 7 是室温下 $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体的磁滞回线. 随 Zn^{2+} 含量 x 的增加, 比饱和磁化强度由镍铁氧体的 $32.2\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 增加到 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的 $66.8\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$, 并达到最大值, 随后又由于 Zn^{2+} 含量增加而降低 (见图 7 中插图). 因此, 当 $x=0.8$ 时, 其室温磁滞回线表现为弱顺磁性. 由 Neel 理论^[11], 铁氧体饱和分子磁矩 $= (B \text{ 位内磁矩} - A \text{ 位内磁矩})$.

对于 $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体, 有强烈 A 位趋势的非磁性离子 Zn^{2+} 加入后, 部分 Fe^{3+} 被挤占到 B 位, 使 A 位内磁矩下降, B 位内磁矩增加, 导致 $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体饱和磁矩增大. 因此, 比饱和磁化强度 σ_s 会随 x 增加而增大. 当 $x > 0.5$, 总有一部分 Zn^{2+} 会进入 B 位, $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体饱和磁矩减小, 比饱和磁化强度 σ_s 也随之下降.

煅烧温度对 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体晶粒尺寸和磁性能的影响如表 1 所示: 随着煅烧温度升高, 晶粒尺寸增大, 比饱和磁化强度 σ_s 由 400°C 的 $40.2\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 增加到 1050°C 的 $75.6\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$, 增加了 85.7%, 软磁性能越来越好. 对应矫顽力则先由 $1.08\text{kA}/\text{m}$ 增大到 700°C 时 $5.06\text{kA}/\text{m}$, 随后而减小, 在 1050°C 为 $2.04\text{kA}/\text{m}$.

由于磁相关的特征物理量恰好处于纳米量级, 如磁畴尺寸、超顺磁性临界尺寸、交换作用长度、电子平均自由程等^[12], 因此, 纳米磁性材料会出现不同于传统磁性材料的新特征. 对于纳米晶 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体, 在煅烧温度较低时, 晶粒尺寸较小, 含有大量单磁畴结构. 同时, 在纳米晶

表 1 不同煅烧温度下纳米晶 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体的晶粒尺寸和磁性能

Table 1 Grain sizes and magnetic properties of nanocrystalline $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite calcined at different temperatures

Temperature/ $^\circ\text{C}$	400	500	600	700	750	950	1050
d/nm	10	16	22	32	41	84	102
$\sigma_s/\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$	40.2	40.7	48.1	66.8	71.8	73.5	75.6
$H_c/\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$	1.08	1.16	2.77	4.69	5.06	4.30	2.04

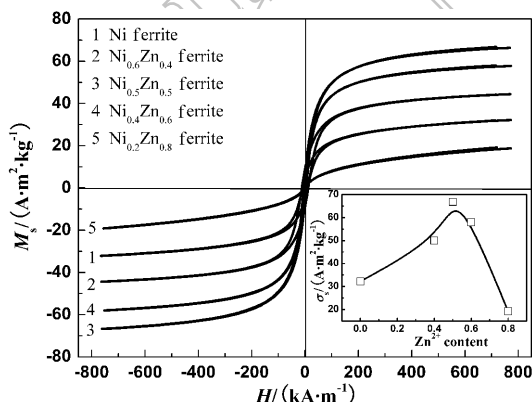


图 7 700°C 下煅烧 1.5h 纳米晶 $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体的磁滞回线

Fig. 7 Hysteresis loop of nanocrystalline

$\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite calcined at 700°C for 1.5h

The inset shows σ_s dependence of Zn^{2+} content

粒的界面上原子排列具有较大的无序度, 各晶粒间铁磁交换耦合减弱, 使得单畴之间具有强烈的无序磁晶各向异性, 导致矫顽力随着晶粒尺寸减小而下降^[13-15]. 当煅烧温度 $> 750^\circ\text{C}$, 晶粒迅速长大, 样品晶格结构也趋于完整, 密度增大, 畴壁移动阻力减小, 磁性颗粒表面磁交换作用增强, 饱和磁化强度升高, 矫顽力下降, 软磁性显著提高.

4 结论

用喷射-共沉淀法制备了颗粒细小均匀、形状为球状纳米晶的 $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体粉料. 结构分析表明: 600°C 煅烧 1.5h, 样品平均晶粒尺寸为 30nm 左右, 平均颗粒尺寸 $< 100\text{nm}$. 室温下, 纳米晶 $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体比饱和磁化强度随 Zn^{2+} 含量增加而增加. 当 $x=0.5$ 时, 达到最大值 $66.8\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$. 同时, 晶粒大小对纳米晶 $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体磁性能也有着显著影响.

参考文献

- [1] Dorman J L, Fiorani D. *J Magn. Magn. Mater.*, 1995, **140-144**: 415-418.
- [2] Kodama R H. *J Magn. Magn. Mater.*, 1999, **200**: 359-372.
- [3] Zhengxing Yue, Ji Zhou, Longtu Li, et al. *J Magn. Magn. Mater.*, 2000, **208**: 55-60.
- [4] Buschow K H. J. *Handbook of Magnetic Materials*, First Edition. Amsterdam: North-Holland Co., 2003.
- [5] Suryanarayana C. *International Mater. Rev.*, 1995, **2**: 41-63.
- [6] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构. 北京: 科学出版社, 2001.
- [7] 文 雯, 张怀武, 钟 慧. 磁性材料及器件, 2005, **36 (3)**: 24-26.
- [8] 任晓燕, 徐振佩, 何正明. 材料研究学报, 2004, **18 (3)**: 315-320.
- [9] Islam M U, Abbas T, Shahida B Niazi, et al. *Solid State Communications*, 2004, **130**: 353-357.
- [10] 孙 杰, 刘建华, 李松梅 (SUN Jie, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20 (5)**: 1077-1082.
- [11] 李萌远, 李国栋. 铁氧体物理学. 北京: 科学出版社, 1978.
- [12] 都有为. 材料导报, 2001, **15 (7)**: 6-8.
- [13] Herzer G. *Scripta Metall. Mater.*, 1995, **33 (10/11)**: 1741-1750.
- [14] David J. Sellmyer, Yi Liu, D. Shindo, *Handbook of Advanced Magnetic Materials*, First Edition. Beijing: Tsinghua University Press, 2005.
- [15] 王 丽, 周庆国, 孙建荣, 等. 磁性材料及器件, 2006, **37 (1)**: 23-25.