

文章编号: 1000-324X(2003)04-0759-06

Ba₂Zn_ZCo_{2-Z}Fe₁₂O₂₂-SiO₂ 微晶玻璃陶瓷的 sol-gel 合成及性能研究

张海军¹, 姚 熹², 张良莹², 吴明忠²

(1. 郑州大学高温材料研究所, 河南郑州 450052; 2. 同济大学功能材料研究所, 上海 200092)

摘 要: 采用柠檬酸 sol-gel 工艺合成了 Ba₂Zn_ZCo_{2-Z}Fe₁₂O₂₂-SiO₂ 微晶玻璃陶瓷; 采用 XRD、SEM 对其相成分、显微结构进行了分析, 结果表明, 1200°C/5h 得到的 Ba₂Zn_ZCo_{2-Z}Fe₁₂O₂₂-SiO₂ 微晶玻璃陶瓷的平均晶粒尺寸在 0.3 μm 左右; 采用 HP8753E 网络分析仪测定了微晶玻璃陶瓷在 100MHz~6GHz 范围内的介电常数及其磁导率, 其复介电常数、磁导率实部都随测试频率的增加而减小, 其磁导率虚部 ~f 曲线上显示出明显的自然共振峰。

关 键 词: Ba₂Zn_ZCo_{2-Z}Fe₁₂O₂₂-SiO₂; 微晶玻璃陶瓷; sol-gel; 微波性能

中图分类号: TM277 **文献标识码:** A

1 引言

微晶玻璃陶瓷是一类既有玻璃性能, 又具有陶瓷性能的复合材料^[1], 其潜在的应用前景非常广阔. 可以用作多层电容器、多层感应器、多层微波谐振器和滤波器的介质材料; 也可以用做厚膜电路的磁性和介电浆料. 现有文献中有关铁磁微晶玻璃陶瓷的报导为数不多, 且其主要成分多为 BaM 相铁氧体、主要工艺多采用玻璃粉与陶瓷粉混合烧结或熔融淬冷^[2~5]. 平面型六角晶系铁氧体材料主要包括含 Co、Zn 的 Z 型、Y 型和 W 型结构, 其应用频率一般在 200~2000MHz 之间, 一般采用传统陶瓷工艺制备, 目前已有众多的文献对其制备过程、磁性能进行过详细地研究^[6~9]. 本文采用柠檬酸盐溶胶-凝胶法合成了 Ba₂Zn_ZCo_{2-Z}Fe₁₂O₂₂-SiO₂ 铁磁微晶玻璃陶瓷, 并对其在微波频段下的介电性能、磁性能、吸收性能进行了研究.

2 实验过程

含 Y 型铁氧体的微晶玻璃陶瓷组成为: 80 Ba₂Zn_ZCo_{2-Z}Fe₁₂O₂₂/20SiO₂ (mol% 比, Z=0.8、1.2、1.6、2.0). 实验中使用的化学试剂包括柠檬酸铁、硝酸锌、硝酸钴、碳酸钡、柠檬酸、正硅酸乙酯等, 制备工艺类似文献[10]. 前驱体经 450°C、5h 预热处理后, 在 1200°C、5h 烧结后得到 Ba₂Zn_ZCo_{2-Z}Fe₁₂O₂₂-SiO₂ 微晶玻璃陶瓷. 采用 RAX-10 型 X 射线

收稿日期: 2002-06-05, 收到修改稿日期: 2002-06-21

基金项目: 国家自然科学基金(59995320); 上海市重点学科建设项目

作者简介: 张海军(1970-), 男, 博士, 副教授. E-mail: zhanghaijun@zzu.edu.cn

衍射仪对所得微晶玻璃陶瓷粉末进行相分析,扫描范围为 $20\sim 70^\circ$;采用 JSM-5610LV 扫描电子显微镜观察材料的显微结构; 1200°C 保温 5h 后的玻璃陶瓷粉末以粉末:石蜡 =10:1(vol 比)的比例,制成外径为 7mm、内径为 3mm 的圆环状样品,在 HP8753E 网络分析仪上测定其介电常数、磁导率,测定范围 $100\text{MHz}\sim 6\text{GHz}$.

3 结果和讨论

图 1 的 XRD 结果表明, 1200°C 热处理后的 $\text{Ba}_2\text{Zn}_z\text{Co}_{2-z}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}\text{-SiO}_2$ (图 1(a)) 微晶玻璃陶瓷体系中除了 Y 型六角铁氧体相的存在外,还有 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, Fe_2O_3 杂相的存在;而对 $\text{Ba}_2\text{Zn}_z\text{Co}_{2-z}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (图 1(b)) 体系而言, 1200°C 、5h 的热处理条件已经可以得到纯相的 Y 型铁氧体. 这表明,玻璃成分 SiO_2 的存在迟滞了 Y 型铁氧体晶相的析出. 图 2 的 SEM 结果表明,采用柠檬酸溶胶-凝胶法合成的 $\text{Ba}_2\text{Zn}_z\text{Co}_{2-z}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}\text{-SiO}_2$ 微晶玻璃陶瓷(图 2(a)),其晶粒大小比较均匀,平均晶粒尺寸在 $0.3\mu\text{m}$ 左右,晶粒发育不充分,基本呈现球型;相比之下,相同条件下所得到的纯 Y 型铁氧体,其晶粒大小约为 $6\sim 7\mu\text{m}$,晶粒形状则几乎都为六角形. 这表明体系中的玻璃相有效的抑制了晶粒的异常生长,这和文献 [11~12] 的研究结果相一致.

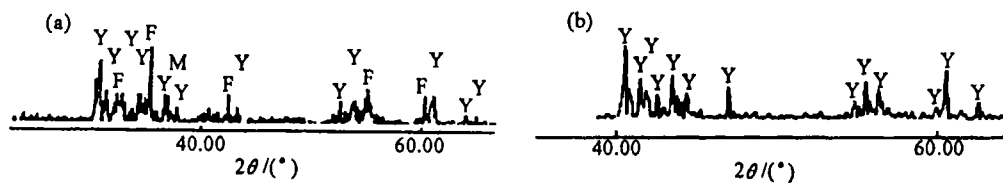


图 1 $1200^\circ\text{C}/5\text{h}$ 热处理后的 XRD 图谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the precursor calcined at 1200°C for 5h

(a) Y-SiO₂ microcrystallite glass ceramics; (b) Y-type hexagonal ferrite

(Y: $\text{Ba}_2\text{Zn}_z\text{Co}_{2-z}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$; M: $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$; F: Fe_2O_3)

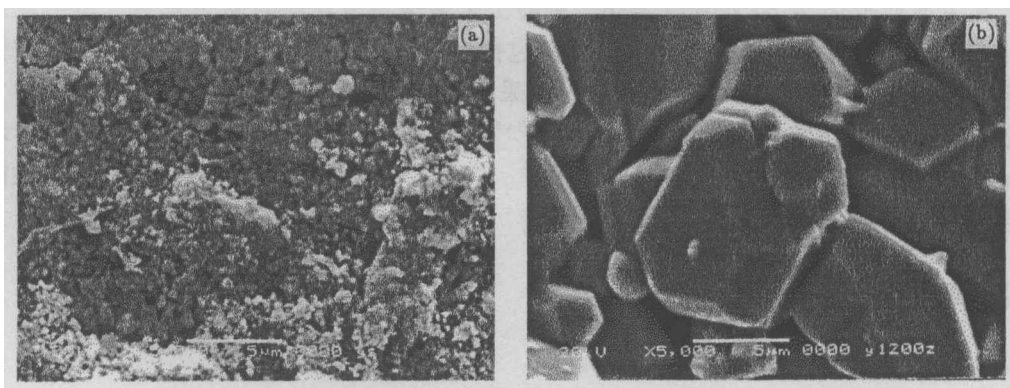


图 2 烧结试样表面的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photographs of as-fired samples

(a) Y-SiO₂ microcrystallite glass ceramics; (b) Y-type hexagonal ferrite

图 3~5 为 $\text{Ba}_2\text{Zn}_z\text{Co}_{2-z}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}\text{-SiO}_2$ 微晶玻璃陶瓷的复介电常数、复磁导率以及介电损耗、磁损耗随测试频率的变化曲线. 结果表明, $\text{Ba}_2\text{Zn}_z\text{Co}_{2-z}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}\text{-SiO}_2$ 其介电常数实部 ϵ' (图 3) 在 $8\sim 10$ 之间, 介电常数实部 ϵ'' 在 $0\sim 1.6$ 之间, 其复介电常数随频率的增加而

下降; 且其介电常数随材料中锌含量增加而变大, 类似的行为在 $\text{NiZn}^{[13]}$ 、 $\text{CaCoTi-M}^{[14]}$ 、 $\text{BaCoNi-W}^{[15]}$ 型铁氧体体系中也观察到. 六角晶系磁铅石型铁氧体是一种非金属多晶材料, 其极化主要通过 $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ 之间的电子交换来完成. 当外加电场频率超过某一数值时, $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ 之间的电子跃迁赶不上外加电场的变化, 使得材料的复介电常数值下降.

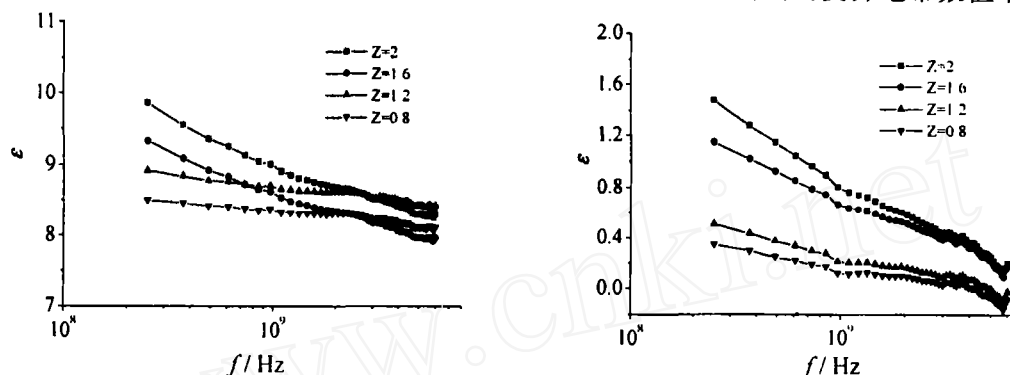


图 3 $\text{Ba}_2\text{Zn}_Z\text{Co}_{2-Z}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}\text{-SiO}_2$ 、石蜡复介电常数与测试频率的关系

Fig. 3 Frequency dependence of complex dielectric constant of $\text{Ba}_2\text{Zn}_Z\text{Co}_{2-Z}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}\text{-SiO}_2$, wax composite

同时由于 Fe^{2+} 离子易于极化, 当材料中的 Fe^{2+} 含量多时, 相应其介电常数也大; 而 Zn 含量的升高会在一定程度上加大 Fe^{2+} 的存在数量, 因此 $\text{Ba}_2\text{Zn}_Z\text{Co}_{2-Z}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}\text{-SiO}_2$ 的复介电常数基本随材料中 Zn 含量的增大而增加.

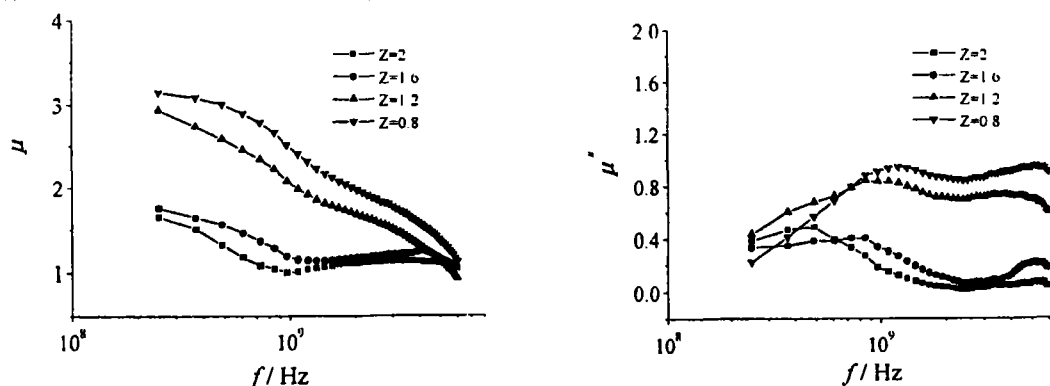


图 4 $\text{Ba}_2\text{Zn}_Z\text{Co}_{2-Z}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}\text{-SiO}_2$ 、石蜡复磁导率实部与测试频率的关系

Fig. 4 Frequency dependence of complex permeability of $\text{Ba}_2\text{Zn}_Z\text{Co}_{2-Z}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}\text{-SiO}_2$, wax composite

图 4 的结果表明, $\text{Ba}_2\text{Zn}_Z\text{Co}_{2-Z}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}\text{-SiO}_2$ 微晶玻璃陶瓷的磁导率实部 μ' , 在 100MHz~6GHz 的测试频率范围内随测试频率的增大逐渐下降; 且随 Zn 含量的增加而减小. 其磁导率虚部 μ'' - f 曲线上显示出比较明显的共振峰. 自然共振是指磁性材料在磁晶各向异性场和磁畴结构产生的退磁场作用下, 对外加交变磁场所产生的铁磁共振现象. 对 Y 型平面六角铁氧体而言, 其磁晶各向异性常数小于零, 易磁化平面垂直 c 轴, 沿平面内磁晶各向异性场 H_ϕ^A 较低, 显示软磁特性. 要使 M_S 离开易磁化平面转向 c 轴, 则要甚高的磁场 H_θ^A . 在微波场作用下, 其自然共振频率可以用下式来描述

$$\omega_\alpha = \gamma \times \sqrt{H_\theta^A H_\phi^A} \quad (1)$$

对 $Z=0$ 时的 Co_2Y 型铁氧体而言, $H_\theta^A=2.24\text{MA/m}$, $H_\phi^A=12\text{kA/m}$. 将上述数据代入 (1) 式计算可得, 其自然共振频率为 5.7GHz , 考虑到 Zn^{2+} 以及 SiO_2 的影响, 实验条件下合成的 $\text{Ba}_2\text{Zn}_Z\text{Co}_{2-Z}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}\text{-SiO}_2$ 微晶玻璃陶瓷的自然共振频率应 $<5.7\text{GHz}$. 因此可以认为, 图 4 中 $\text{Ba}_2\text{Zn}_Z\text{Co}_{2-Z}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}\text{-SiO}_2$ 微晶玻璃陶瓷 $\mu''-f$ 曲线上的共振峰是由自然共振吸收引起的. 该共振峰所对应的频率随 Co^{2+} 离子的引入向高频移动, 原因是随着 Co^{2+} 离子的引入, 材料的磁晶各向异性场 H_θ^A 增大, 从而使共振频率 f_r 向高频移动.

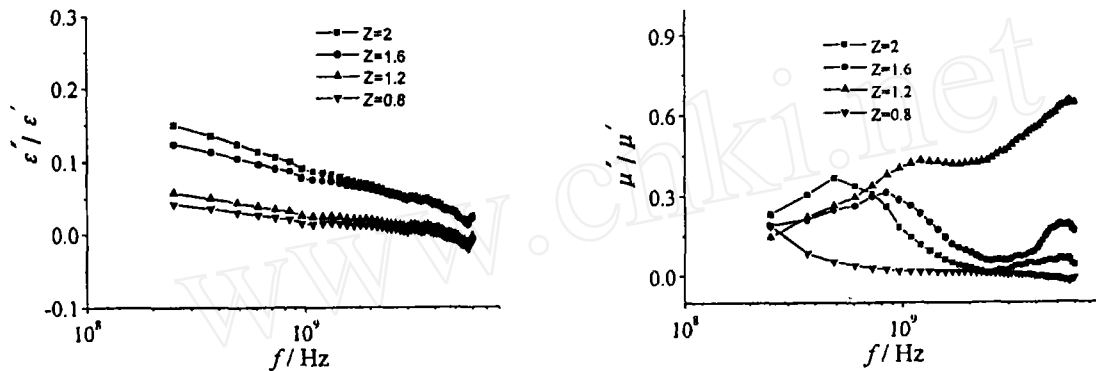


图 5 $\text{Ba}_2\text{Zn}_Z\text{Co}_{2-Z}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}\text{-SiO}_2$ 、石蜡复合材料的介电、磁损耗与测试频率的关系

Fig. 5 Frequency dependence of dielectric and magnetic loss of $\text{Ba}_2\text{Zn}_Z\text{Co}_{2-Z}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}\text{-SiO}_2$, wax composite

图 5 的结果表明, $\text{Ba}_2\text{Zn}_Z\text{Co}_{2-Z}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}\text{-SiO}_2$ 微晶玻璃陶瓷的介电损耗随测试频率的增加而下降, 其值在 $0.1\sim6.0\text{GHz}$ 的测试范围内在 $0\sim0.15$ 之间变化, Zn 含量越高, 介电损耗也相应越大. 这与 Zn 含量升高引起材料中 Fe^{2+} 浓度增大有关. 磁损耗 μ''/μ' 随测试频率的变化规律基本与磁导率虚部 μ'' 随频率的变化规律类似. $Z=0.8$ 时, 材料的磁损耗在高频时几乎为零; $Z=1.2$ 时, 材料的磁损耗较大.

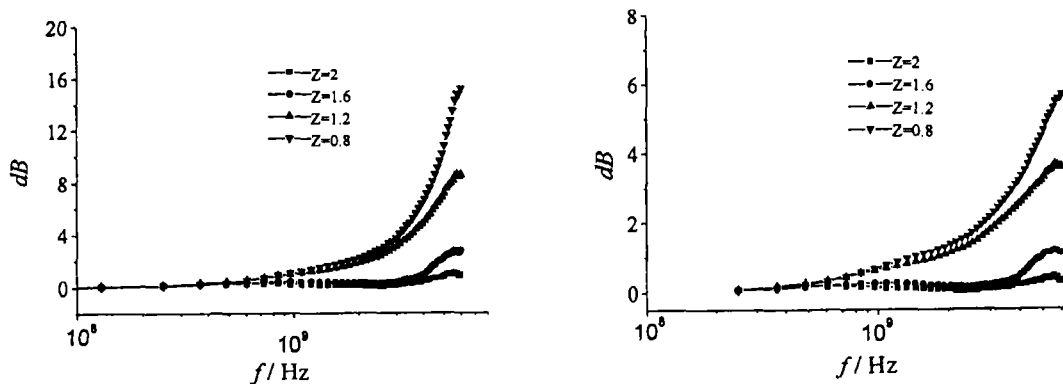


图 6 $\text{Ba}_2\text{Zn}_Z\text{Co}_{2-Z}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}\text{-SiO}_2$ 微晶玻璃陶瓷 - 石蜡的吸收率随频率变化曲线

Fig. 6 Calculated reflection loss of $\text{Ba}_2\text{Zn}_Z\text{Co}_{2-Z}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}\text{-SiO}_2$, wax composites with different thickness (a) 3mm; (b) 2mm

根据传输线理论, $\text{Ba}_3\text{Zn}_{2-Z}\text{Co}_Z\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}\text{-SiO}_2$ 微晶玻璃陶瓷在不同频率、不同厚度时功

率反射系数可以根据 (2) 式得出,

$$R = 20 \lg |\Gamma| = 20 \lg \left| \frac{Z_{\text{in}}(N) - Z_0}{Z_{\text{in}}(N) + Z_0} \right| \quad (2)$$

其中

$$Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \quad (3)$$

$$Z_{\text{in}} = \sqrt{\frac{\mu_0 \mu}{\epsilon_0 \epsilon}} \tanh(j2\pi f \sqrt{\mu_0 \mu \epsilon_0 \epsilon} d) \quad (4)$$

式中 f 与 d 分别为电磁波的频率、材料的厚度. 根据式 (2)~(4), 利用图 3~4 中的数据, 可以计算出 $\text{Ba}_3\text{Zn}_{2-Z}\text{Co}_Z\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}\text{-SiO}_2$ 微晶玻璃陶瓷在不同频率时的反射系数 (衰减). 很明显, 反射系数为负值, 且其值越小, 表示材料的电磁波吸收能力越高. 图 6 为 $\text{Ba}_2\text{Zn}_Z\text{Co}_{2-Z}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}\text{-SiO}_2$ 在不同频率、不同厚度时的计算反射系数, 结果表明, 该材料的电磁波吸收能力 (反射系数) 随测试频率及电磁波吸收材料的厚度的增加而增加, 当厚度为 3mm 时, 其最大值可达 16dB, 当厚度为 2mm 时, 其最大值仅为 6dB. 同时, 低频时, Zn 取代量 Z 值的大小对材料的反射系数基本无影响; 高频时, 随 Z 值的增大, 材料的反射系数显著变大.

4 结论

采用柠檬酸溶胶-凝胶法 $1200^\circ\text{C}/5\text{h}$ 制备了 $\text{Ba}_2\text{Zn}_Z\text{Co}_{2-Z}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}\text{-SiO}_2$ 微晶玻璃陶瓷. 材料内析出的 Y 型铁氧体的晶粒形状为球形, 大小在 $0.3\mu\text{m}$ 左右; 体系中玻璃相的引入有效的抑制了 $\text{Ba}_2\text{Zn}_Z\text{Co}_{2-Z}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 晶粒的生长. $\text{Ba}_2\text{Zn}_Z\text{Co}_{2-Z}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}\text{-SiO}_2$ 微晶玻璃陶瓷的复介电常数、磁导率实部都随测试频率的增加而下降; 其磁导率虚部曲线上显示出明显的由自然共振现象引起的共振峰, 该共振峰所对应的频率随 Co^{2+} 离子引入量的增大向高频移动. 电磁波吸收材料的厚度为 3mm 时, 其反射系数最大可以达到 16dB.

参考文献

- [1] Yao Xi, Proceedings of the 3rd Asian meeting on ferroelectric, Hongkong, 2000. 1.
- [2] Chung-kook L, Yolande B, Robert F. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79** (1): 183-192.
- [3] Klupsch Th, Steinbeiss E, Müller R. *J. Mag. Magn. Mat.*, 1999, **196-197**: 264-265.
- [4] Lee C K, Speyer R F. *J. Mat. Sci.*, 1994, **29**: 1348-1351.
- [5] Müller R, Ulbrich C, Schüppel W. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1999, **19**: 1547-1550.
- [6] Kown H J, Shin J Y, Oh J H. *J. Appl. Phys.*, 1994, **75**: 6109-6111.
- [7] Elata A M A, Ahmed M A, Elhiti M A. *J. Mat. Sci. Lett.*, 1999, **18**: 563-567.
- [8] Dorsey P, Sun K, Vittoria C. *J. Appl. Phys.*, 1990, **67**: 5524-5526.
- [9] Shin J Y, Oh J H. *IEEE Trans. Magn. MAG*, 1993, **29**: 3437-3439.
- [10] 张海军, 姚 熹, 张良莹 (Zhang Hai-jun, et al), 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2001, **16** (6): 1069-1076.
- [11] Chien Yung-Tsen, Ko Yung-Chao. *J. Mat. Sci.*, 1990, **25**: 1711-1714.
- [12] Haberey F, Kools F. Proceedings of the International Conference on Ferrites, Japan, September-October, 1980. 356.

- [13] Abdeen A M. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1999, **192**: 121–129.
- [14] Singh Praveen, Babbar V K, Razdan Archana, *et al. Materials Science and Engineering B*, 1999, **67**: 132–138.
- [15] Abo ElAta A M, Nimr M A El, Elkony D, *et al. J. Magn. Magn. Mater.*, 1999, **204**: 34–36.

Preparation and Properties of $\text{Ba}_2\text{Zn}_Z\text{Co}_{2-Z}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}\text{-SiO}_2$ Microcrystallite Glass Ceramics by Citrate Sol-Gel Process

ZHANG Hai-Jun¹, YAO Xi², ZHANG Liang-Ying², WU Ming-Zhong²

(1. High Temperature Ceramics Institute, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China; 2. Functional Material Research Laboratory, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: $\text{Ba}_2\text{Zn}_Z\text{Co}_{2-Z}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}\text{-SiO}_2$ microcrystallite glass ceramics were prepared by citrate sol-gel process; The detailed informations of phases composition and microstructure were obtained by XRD and SEM. It shows that the average crystal size of $\text{Ba}_2\text{Zn}_Z\text{Co}_{2-Z}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}\text{-SiO}_2$ microcrystallite glass ceramics calcined at $1200^\circ\text{C}/5\text{h}$ is about $0.3\mu\text{m}$; The vector network analyzer was used to measure the complex permeability and dielectric constant of the samples in the frequency range of $0.1\sim 6.0\text{GHz}$, the complex dielectric constant and the real part of permeability decrease with measuring frequency increasing, very obvious resonance peaks were observed in $\mu'' \sim f$ curves.

Key words $\text{Ba}_2\text{Zn}_Z\text{Co}_{2-Z}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}\text{-SiO}_2$; microcrystallite glass ceramics; sol-gel; microwave properties