

溶胶-凝胶法制备的 M 型钡铁氧体的显微结构与磁性能

陈大明¹, 李元勋^{1,2}, 刘颖力²

(1. 电子科技大学 广东电子信息工程研究院 广东东莞 523808;

2. 电子科技大学 电子科学与工程学院 四川成都 610054)

摘要:采用溶胶-凝胶法制备钡铁氧体粉体,研究 pH 值和烧结温度对粉体微观结构和磁性能的影响,通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和振动样品磁强计(VSM)等测试手段表征 BaM 的结晶特性、微观结构与磁性能。结果表明, pH=7 时合成的钡铁氧体性能最佳, XRD 谱没有杂峰,形成纯相的 BaM,晶粒尺寸为 1~4 μm,其比饱和磁化强度达 43.4 emu/g,矫顽力达 4.65 kOe,矩形比为 0.529。在 850~925 °C 内,无论是酸性、中性还是碱性条件合成的钡铁氧体,均表现出永磁特性,比饱和磁化强度随着烧结温度的增高呈现出先增大后减小的趋势,当烧结温度达到 900 °C 时,比饱和磁化强度最大。

[关键词] 钡铁氧体; 溶胶-凝胶法; 显微结构; 磁性能

中图分类号: TM277⁺.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-3830(2020)01-0045-05

DOI: 10.19594/j.cnki.09.19701.2020.01.011

Investigate on the microstructure and magnetic properties of barium ferrite fabricated by sol-gel method

CHEN Da-ming¹, LI Yuan-xun^{1,2}, LIU Ying-li²

1. Institute of Electronic and Information Engineering of UESTC in Guangdong, Dongguan 523808, China;

2. School of Electronic Science and Engineering, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China

Abstract: The barium ferrite (BaM) was fabricated by sol-gel method, and the effect of pH value and sintered temperature on the microstructure and magnetic properties of BaM was investigated. It was found by XRD, SEM and VSM that the BaM has no other diffraction peak, the grain size is between 1 μm and 4 μm. The specific saturation magnetization is 43.4 emu/g, coercivity is 4.65 kOe and squareness ratio is 0.529 when it was synthesized at pH=7. All the samples show permanent magnetic characteristics, meanwhile, the specific saturation magnetization first increases and then decreases with increasing sintered temperature, and got the largest value for sintering at 900 °C.

Key words: barium ferrite; sol-gel method; microstructure; magnetic properties

1 引言

随着电子信息和通讯技术的飞速发展,磁性电子器件向高频化、小型化方向发展,这对电子材料的选择、制备及设计提出了更高的要求。磁性材料是重要的电子信息材料,铁氧体材料作为电子工业的一种基础功能磁性材料,已经渗透到生产、生活的各个领域。六角晶系钡铁氧体(BaFe₁₂O₁₉,缩写为BaM),由于其具有单轴磁晶各向异性强、饱和磁化强度高、矫顽力及化学性质稳定和抗腐蚀性强等特点,广泛应用于永磁、旋磁材料、微波吸收材料和

高密度垂直磁记录介质等领域。在微波频段作为吸波材料用的 BaM 微粉由于成本低、吸波效果好、自然共振频率高,常用作复合铁氧体吸波材料的主要组成部分^[1-7],在微波通讯、微波暗室、隐身技术、抗电磁辐射、防电磁污染等方面有广泛应用。因此,如何制备出晶粒小、粒径分布窄、磁性能优良的钡铁氧体微粉已经成为重要的研究课题。为了制备高性能的钡铁氧体微粒,研究者常采用化学共沉淀法、气溶胶法、玻璃结晶化法、微乳法、溶胶-凝胶法等方法。溶胶-凝胶技术虽然有制备成本高、不适宜大生产及污染环境等问题^[8],但它也具有原料分子水平

收稿日期: 2018-12-10 修回日期: 2019-07-23

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(2016A03031006)

通讯作者: 陈大明 E-mail: daming_chen@163.com

混合、反应温度低、生成物组成及离子代换容易、粒径小、粒度分布窄和磁性能优良等特点,常被应用于实验室内的铁氧体材料的研究^[9]。具有细粒度的溶胶-凝胶法生成物粉料,将有利于提高铁氧体烧结时固相反应的完成程度并易于获得小的晶粒尺寸,从而改进性能。本研究采用溶胶-凝胶法,通过优化 pH 值、烧结温度等制备工艺,以期为制备性能优良的 M 型钡铁氧体微粉和其表征提供一些有用的参考。

2 实验

采用分析纯的硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、硝酸钡($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$)和柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)作为反应物,按照 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的成分,分别称取相应量的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$,并按柠檬酸与 Fe^{3+} 、 Ba^{2+} 两种离子的物质的量比为 2:1 的比例,称取相应量的柠檬酸,然后分别加入 30 ml 去离子水配制成溶液。三种溶液均充分混合后,将硝酸钡溶液加入到硝酸铁溶液中,使其充分混合,再向其中加入柠檬酸溶液;将配制好的溶液在 95 °C 恒温水浴条件下进行磁力搅拌,同时用浓氨水调节溶液 pH 值,使之分别呈酸性、中性和碱性。之后继续进行加热蒸发、脱水得到粘稠的胶状物,即溶胶。并将溶胶放入 110 °C 的干燥箱中干燥 36 h,使之形成干凝胶。将其取出、研磨,得到前驱体粉末。将前驱体粉末放入马弗炉中,以 5 °C/min 的升温速率,先升至 450 °C 温度下预烧 2 h,然后再分别按照不同的温度曲线进行热处理。烧结一段时间后,随马弗炉冷却至室温得到粉末。

采用 Bede TM 2000 X 射线衍射仪(XRD)对 BaM 进行物相分析(扫描范围为 10°~80°,步长为 0.02°,Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 辐射,波长 $\lambda=0.154\ 05\ \text{nm}$);通过 Quanta 200, Philips 2500 扫描电镜(SEM)观察 BaM 的微观形貌;采用振动样品磁强计(VSM, MicroSense EZ11)在最大场 0.2 T 下测试 BaM 的磁性能。

3 结果与分析

3.1 材料相成分

图 1 为不同 pH 值(5~6、7、8~9)的条件下制备的 BaM 的 XRD 谱。由图 1a 可以看出,在酸性条件下反应,在 850 °C 就已经生成了钡铁氧体粉体,在 XRD 谱中 2θ 为 23.00°、30.32°、32.20°、34.11°、37.08°、

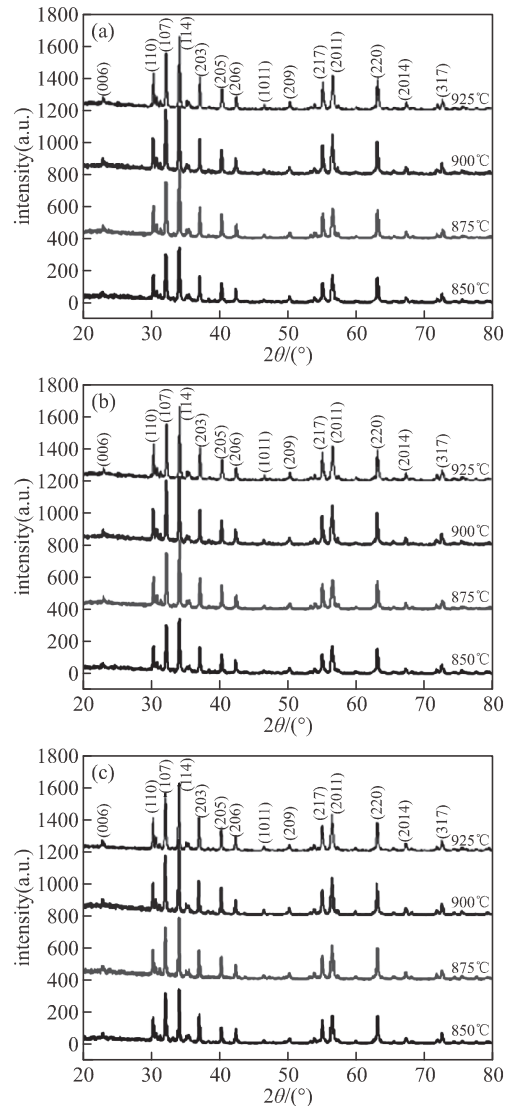


图 1 不同条件下制备的 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的 XRD 谱: (a) 酸性条件($\text{pH}=5\sim 6$), (b) 中性条件($\text{pH}=7$), (c) 碱性条件($\text{pH}=8\sim 9$)

40.32°、42.42°、46.59°、50.30°、55.06°、56.60°、63.06°、67.36°、72.59°等峰位均为 M 型 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的特征峰,只是在 66.5° 时出现微弱的 Fe_2O_3 峰,随着温度的升高, Fe_2O_3 峰消失。而且在温度较低(850 °C)时 XRD 谱峰较弱且宽,说明在低的烧结温度下,钡铁氧体晶粒细小,晶体生长不完整,随着烧结温度的上升,其晶体的衍射峰宽逐渐变窄,说明钡铁氧体晶型趋于完整,晶粒长大。同理,通过分析图 1b 与图 1c,可知在中性和碱性条件合成的样品的衍射峰主要是钡铁氧体的。为了比较这三种条件下制备的钡铁氧体的差别,将 900 °C 烧结制备的样品 XRD 谱放在图 2 中,可看出谱线十分相近,三个 XRD 谱线中都在 $2\theta=66.5^\circ$ 有目测难以区分它们强弱的 Fe_2O_3 另相。当

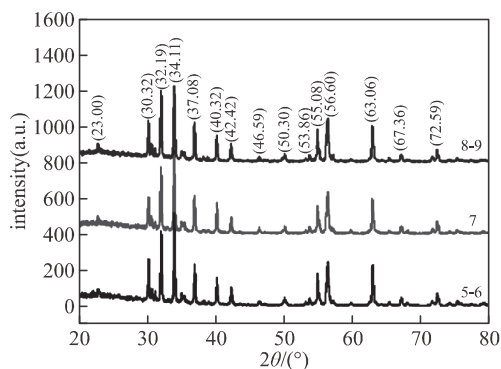


图 2 900 °C 焙烧钡铁氧体样品的 XRD 谱

pH 为 7 时，杂峰强度稍弱于 pH 为酸性或者碱性的样品。

3.2 显微结构

图 3 为酸性、中性和碱性条件下不同烧结温度的 BaM 微粉的 SEM 照片。从图中可知，在较低温度(850 °C)中烧结时，BaM 微粉的微观形貌是蓬松

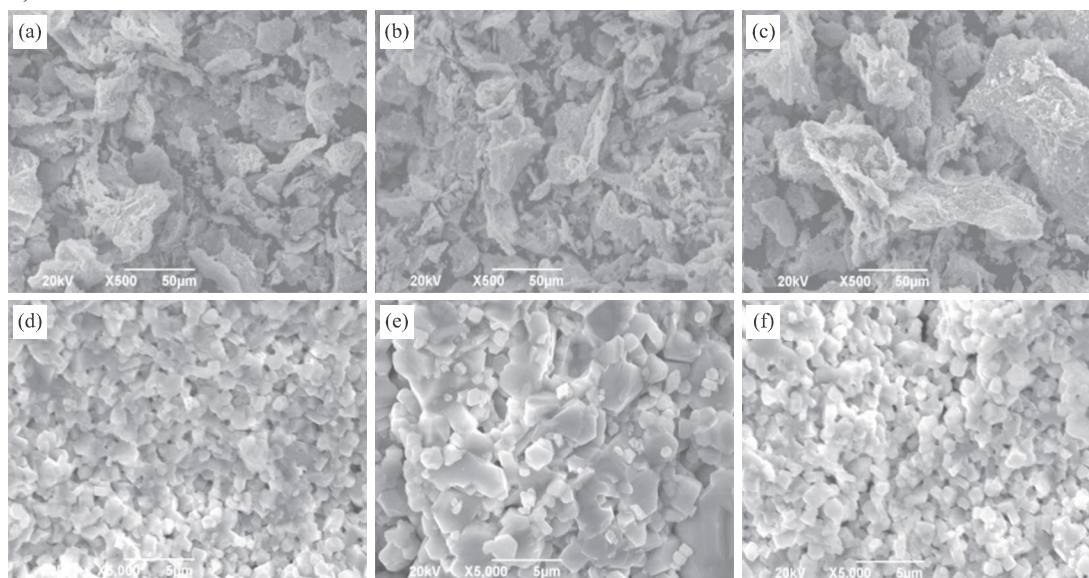


图 3 酸性、中性和碱性条件下不同烧结温度的 BaM 的 SEM 照片：(a)酸性、850 °C，(b)中性、850 °C，(c)碱性、850 °C，(d)酸性、900 °C，(e)中性、900 °C，(f)碱性、900 °C

3.3 磁性能

BaM 属磁铅石结构，它可以描述为 $RSR * S *$ 块，其中 R 块是由两个 O_4 层和一个 BaO_3 组成，其组份为 $Ba^{2+}Fe_6^{3+}O_{11}^{2-}$ ，S 块由两个 O_4 层组成，其组份为 $Fe_6^{3+}O_8^{2-}$ ，星号 * 表示相应的块沿着 BaM 的易磁化轴旋转 180° ^[10]。已知^[8]， $BaFe_{12}O_{19}$ 分子式中 12 个 Fe^{3+} 离子分布在相互反平行的 5 个不同的亚晶格中，其中 8 个在 12k、2a 和 2b 位的自旋向上，而 4 个在 4f1 和 4f2 位的自旋向下。由此可算出 $BaFe_{12}O_{19}$

而结团的粉团，没有形成晶粒。当烧结温度提高到 900 °C 时，所有样品均明显地呈现了致密的晶粒，酸性和碱性条件下合成的样品晶粒大小为 1 μm，中性条件下合成的样品晶粒大小为 1~4 μm。主要是随着烧结温度的升高，发生了进一步的固相反应及伴随而来的致密化和晶粒生长，钡铁氧体的晶粒尺寸增大，且晶界平直。在铁氧体预烧料粉的烧结过程中，晶粒生长、致密化和固相反应三者是相辅相成的^[9]。如果温度过低，达不到 BaM 预烧粉物料固相反应的温度，因而不会有相应的致密化和晶粒生长。值得注意的是，900 °C 烧结、中性条件下合成的样品 1~4 μm 的晶粒尺寸，其中已有相当大的一部分晶粒超过了单畴晶粒临界尺寸(1 μm 左右)。低温下合成的 BaM，其颗粒的多畴状态将对磁体的取向十分不利，并损及退磁曲线，致使剩磁等性能恶化。

的磁矩是 $20\mu_B$ ，由每个晶胞包含两个分子，得出其分子磁矩是 $40\mu_B$ ，以及分子量(1111.14)，理论密度 (5.3 g/cm^3)可知 $BaFe_{12}O_{19}$ 在 0 K 下的， $4\pi M_s$ 理论值是 6625 G。其室温下的 M_s ，常用的报导值是 378 kA/m^[8] ($4\pi M_s:4750 \text{ G}$)，则 σ_s 值为 71.4 emu/g。

表 1 不同合成条件下、900 °C 烧结 BaM 样品的磁性能

条件	$\sigma_s / \text{emu} \cdot \text{g}^{-3}$	H_c / kOe	M_r / M_s	B_r / T
酸性	43.4	4.49	0.525	0.228
中性	37.2	4.65	0.529	0.219
碱性	38.6	4.62	0.524	0.215

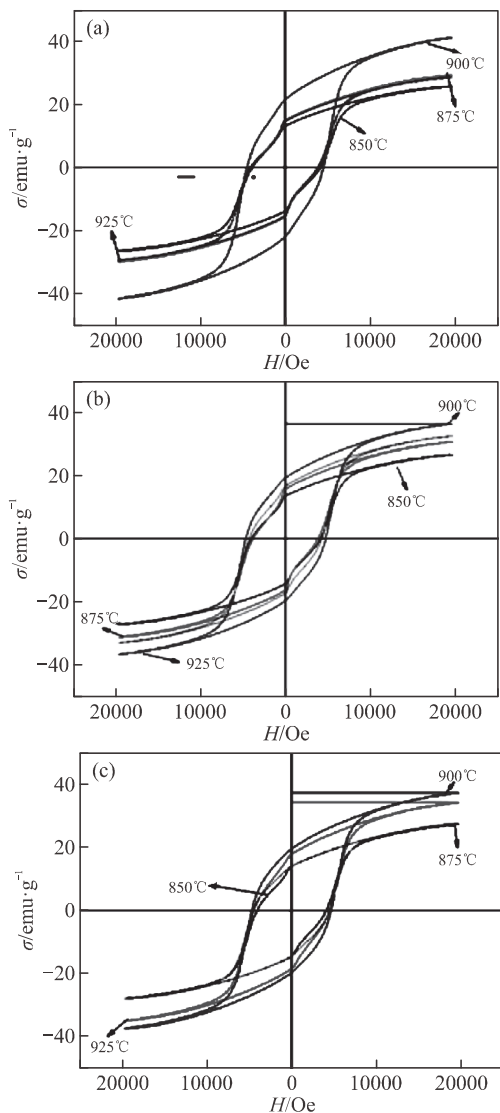


图 4 不同条件下制备的 BaFe₁₂O₁₉ 样品的磁滞回线: (a) 酸性条件(pH=5~6), (b) 中性条件(pH=7), (c) 碱性条件(pH=8~9)

图 4 为不同 pH 条件下不同烧结温度制备的钡铁氧体粉末的磁滞回线。从不同 pH 值下、900 °C 烧结样品磁滞回线中可计算得比饱和磁化强度、矫顽力和剩磁等, 列于表 1 中。由图 4 可以看出当温度为 900 °C 时, 得到的产物中都有 BaFe₁₂O₁₉ 表现出典型的永磁性, 磁滞回线较宽, 并且光滑平整, 呈现出硬磁材料的特征。在 850 °C 到 900 °C 内, 无论是酸性、中性还是碱性条件合成的钡铁氧体, 其比饱和磁化强度随着烧结温度升高均呈先增后降的趋势, 850 °C 时 σ_s 值最小, 900 °C 时达最高, 当 925 °C 烧结时, 比饱和磁化强度已下降; 矫顽力在中性条件反应、900 °C 烧结样品的最大, 但是此样品的晶粒尺寸 1~4 μm 严重超出了 BaM 单畴颗粒临界尺寸。

综上得知, 酸性条件下烧结温度为 900 °C 时的钡铁氧体的比饱和磁化强度 σ_s 最高、剩磁最大, 晶粒尺寸(1 μm)适当, 性能较好。表 1 中的最佳 σ_s 值 43.4 emu/g 仅为常规值(71.4 emu/g)的 61 %弱。本文 σ_s 值偏低的主要原因, 可能是工艺上所设计的预烧温度 450 °C 过低, 并且二次球磨缺失, 没有起到预先反应应起的作用, 致使烧结时的固相反应不充分, 除了 M 相以外还有 XRD 未能检测出来的杂相。即, 相纯度不足, 则比饱和磁化强度就低。相对比较而言, pH 酸性条件下固相反应生成物中的 M 相要多一些, 因而 σ_s 值最高。

4 结论

- (1) 采用溶胶-凝胶法选择在 450 °C 恒温 2 h, 900 °C 保温烧结 3 h 能制备出单相的六角钡铁氧体。
- (2) 当烧结温度提高时, 比饱和磁化强度和矫顽力随着温度的提高而先增大后减小。
- (3) 通过比较酸性、中性和碱性条件下反应制备样品的性能得知, 在 pH 值为 5~6 的酸性时, 钡铁氧体微粉的比饱和磁化强度 σ_s 最大值达 43.4 emu/g, 剩磁也最大, 晶粒尺寸(1 μm)适当, 性能较好。中性条件制备的样品虽然有大的矫顽力, 但是不可取, 因其晶粒尺寸严重超出单畴颗粒临界尺寸, 并且比饱和磁化强度也较低。

致谢: 感谢韩志全老师在机理解释方面给予的帮助。

参考文献:

- [1] Yang Q, Zhang H, Liu Y, et al. Microstructure and magnetic properties of microwave sintered M-type barium ferrite for application in LTCC devices [J]. Mater Lett, 2009, 63(3-4): 406-408.
- [2] Rana K, Thakur P, Tomar M, et al. Investigation of cobalt substituted M-type barium ferrite synthesized via co-precipitation method for radar absorbing material in Ku-band (12-18 GHz) [J]. Ceram Inter, 2018, 44(6): 6370-6375.
- [3] Shayan A, Abdellahi M, Shahmohammadian F, et al. Mechanochemically aided sintering process for the synthesis of barium ferrite: Effect of aluminum substitution on microstructure, magnetic properties and microwave absorption [J]. J Alloys Compds, 2017, 708: 538-546.
- [4] 阳开新. 铁氧体吸波材料及其应用[J]. 磁性材料及器件. 1996, 37(3):19-21.
- [5] 葛洪良, 陈强, 王新庆, 等. 纳米钡铁氧体吸波材料的研究进展[J]. 中国计量学院学报, 2006, (3): 182-187.

- [6] Qiu J, Gu M, Shen H. Microwave absorption oroperties of Al- and Cr-substituted M-type barium hexaferrite [J]. *J Magn Magn Mater*, 2005, 295: 263-268.
- [7] 陈强, 王新庆, 吴琼, 等. 钡铁氧体纳米微粒的微结构与磁性能[J]. *磁性材料及器件*, 2007, 38(3): 27-29.
- [8] 韩志全. 铁氧体及其磁性物理[M]. 北京: 航空工业出版社, 2010, 260-261,105-106.
- [9] Meng Y, He M, Zeng Q, et al. Synthesis of barium ferrite ultrafine powders by a sol-gel combustion method using glycine gels [J]. *J Alloys Compds*, 2014, 583: 220-225.
- [10] Ounnunkad S, Phanichphant S, Winotai P, et al. Cr-site preference of $BaFe_{12-x}Cr_xO_{19}$ hexaferrite ceramics monitored by Mössbauer spectroscopy[J]. *Physica Status Solidi (b)*, 2007, 244(6): 2190-2198.

作者简介: 陈大明(1986—), 男, 博士, 主要研究方向为磁学材料与微波器件。

(上接 4 页)

- short-wavelength spin waves in magnonic waveguides [J]. *Appl Phys Lett*, 2011, 99(8): 082507.
- [8] Chumak A V, Serga A A, Hillebrands B. Magnon transistor for all-magnon data processing [J]. *Nat Commun*, 2014, 5: 4700.
- [9] Hui Y, Yun G H, and Cao Y J. Spin-wave band gaps created by rotating square rods in two-dimensional magnonic crystals [J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2011, 44(45): 455001.
- [10] Mamica S, Krawczyk M, Klos J W. Spin-wave band structure in 2D magnonic crystals with elliptically shaped scattering centres [J]. *Adv Cond Matter Phys*, 2012, 2012: 6.
- [11] Ma F S, Lim H S, Wang Z K, et al. Micromagnetic study of spin wave propagation in bicomponent magnonic crystal waveguides [J]. *Appl Phys Lett*, 2011, 98(15): 153107.
- [12] Morozova M A, Grishin S V, Sadovnikov A V, et al. Band gap control in a line-defect magnonic crystal waveguide [J]. *Appl Phys Lett*, 2015, 107(24): 242402.
- [13] Wang Q, Chumak A V, Jin L C, et al. Voltage-controlled nanoscale reconfigurable magnonic crystal [J]. *Phys Rev B*, 2017, 95(13): ?-?
- [14] Obry B, Pirro P, Brächer T, et al. A micro-structured ion-implanted magnonic crystal [J]. *Appl Phys Lett*, 2013, 102(20): 202403.
- [15] Garcia-Sanchez F, Borys P, Soucaille R, et al. Narrow magnonic waveguides based on domain walls [J]. *Phys Rev Lett*, 2015, 114(24): 247206.
- [16] Mozooni B, McCord J. Direct observation of closure domain wall mediated spin waves [J]. *Appl Phys Lett*, 2015, 107(4): 042402.
- [17] Wagner K, Kakay A, Schultheiss K, et al. Magnetic domain walls as reconfigurable spin-wave nanochannels [J]. *Nat Nanotechnol*, 2016, 11(5): 432.
- [18] Tacchi S, Nguyen T N, Carlotti G, et al. Spin wave excitations in exchange-coupled [Co/Pd]-NiFe films with tunable tilting of the magnetization [J]. *Phys Rev B*, 2013, 87(14): ?-?
- [19] Hibino Y, Koyama T, Obinata A, et al. Electric field modulation of magnetic anisotropy in perpendicularly magnetized Pt/Co structure with a Pd top layer [J]. *Appl Phys Express*, 2017, 10(5): 059201.
- [20] Fullerton E E, Jiang J S, Bader S D. Hard/soft magnetic heterostructures: model exchange-spring magnets [J]. *J Magn Magn Mater*, 1999, 200(1): 392-404.
- [21] Fullerton E E, Jiang J S, Grimsditch M. Exchange-spring behavior in epitaxial hard/soft magnetic bilayers [J]. *Phys Rev B*, 1998, 58(18): 12193-12200.
- [22] See <http://math.nist.gov/oommf> for A Version of the OOMMF Code Used is 1.2a6. Available from: <http://math.nist.gov/oommf>.
- [23] Khizroev S, Litvinov D. Perpendicular magnetic recording: Writing process [J]. *J Appl Phys*, 2004, 95(9): 4521-4537.
- [24] Nakamura Y. Perpendicular magnetic recording — progress and prospects [J]. *J Magn Magn Mater*, 1999, 200(1): 634-648.
- [25] Tsang C, Bonhote C, Dai Q, et al. Head challenges for perpendicular recording at high areal density [J]. *IEEE Trans Magn*, 2006, 42(2): 145-150.
- [26] Jorzick J, Demokritov S O, Hillebrands B, et al. Spin wave wells in nonellipsoidal micrometer size magnetic elements [J]. *Phys Rev Lett*, 2002, 88(4): 047204.
- [27] Sebastian T, Brächer T, Pirro P, et al. Nonlinear Emission of Spin-Wave Caustics from an Edge mode of a microstructured $Co_2Mn_{0.6}Fe_{0.4}Si$ waveguide [J]. *Phys Rev Lett*, 2013, 110(6): 067201.
- [28] Damon R W, Eshbach J R. Magnetostatic modes of a ferromagnet slab [J]. *J Phys Chem Solids*, 1961, 19(3): 308-320.
- [29] Griffiths, J H E. Anomalous high-frequency resistance of ferromagnetic metals [J]. *Nature*, 1946, 158: 670.

作者简介: 高雷森(1991—), 男, 四川成都人, 硕士研究生, 研究方向为电子信息材料及元器件。