

文章编号:1674-2869(2009)01-0054-04

## 纳米 NiZn 铁氧体表面包覆实验

安盼龙<sup>1,2</sup>, 许丽萍<sup>1,2</sup>

(1. 中北大学理学院, 太原 山西 030051; 2. 中北大学微纳米技术研究中心, 太原 山西 030051)

**摘要:**利用氧化-还原包覆法对  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  进行了表面金属包覆, 包覆了韧性和延展性都很好的金属铜壳层. 利用振动样品磁强计(VSM)、X射线衍射仪(XRD)、能谱分析仪(EDS)和扫描电镜(SEM)对包覆样品进行了分析表征. 结果表明铁氧体外层包覆了一定厚度的铜壳, 包覆成功.

**关键词:**  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  铁氧体; 包覆; 氧化-还原法; 溶胶-凝胶法

**中图分类号:** TF123

**文献标识码:** A

### 0 引言

铁氧体是一种具有半导体性质的磁性材料, 其电阻率远比金属要高, 而且随温度升高呈指数衰减, 涡流损失较小, 可用于高频的微波波段. 铁氧体还是一种具有介电性质的磁性材料, 某些铁氧体具有很高的电容率. NiZn 高频软磁铁氧体材料主要用于高频抗电磁干扰及高频功率与抗干扰一体化的表面贴装器件等. 目前, 铁氧体工业已经成为一个相当大的产业, NiZn 功率铁氧体产品研究开发重点仍然向小型化、高频化、低损耗化方向发展. 一方面要提高材料的磁导率, 应用于抗电磁干扰可有效地吸收电磁干扰信号. 随着电子产品向高频、高速、高组装密度发展, 在各种电力回路中必须采用 EMI 磁芯, 应用高磁导率 NiZn 磁芯可以大大缩小磁芯体积, 同时提高工作频率. 另一方面为了适应目前电子产品特别是高频开关电源小型化、高频化、低损耗的射频放大器、定向耦合器、电调衰减器、相位检波器等. 由于它们具有频带宽、体积小、重量轻等特点, 而被广泛用于雷达、电视、通讯、仪器仪表、自动控制、电子对抗领域. 但是, 铁氧体材料应用中一个最大的难点是: 脆性高, 易碎, 耐压不耐拉. 为了改变铁氧体的应用缺陷, 本文利用氧化-还原包覆法对  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  进行了表面改性研究, 成功包覆了韧性和延展性都很好的金属铜壳层. 利用振动样品磁强计(VSM)、X射线衍射仪(XRD)、能谱分析仪(EDS)和扫描电镜(SEM)对其进行了分析表征.

### 1 实验

#### 1.1 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体粉末的制备

称取摩尔比分别为 1:1:4 的  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 加一定量的去离子水至化学药品完全溶解, 制成混合溶液. 加入一定量(硝酸盐总量:柠檬酸=1:1)的柠檬酸, 用氨水调节溶液 PH 值至 7.0 左右, 磁力搅拌器 70 °C 搅拌蒸发成溶胶, 135 °C 下干燥 20 h 成干凝胶, 干凝胶空气中点燃, 自蔓延燃烧获得的粉体直径约为 100 nm 如图 1 所示. 自蔓延燃烧后所得粉末分别经 500 °C, 1 h、750 °C, 1 h 和 900 °C, 1 h 进行热处理. 选取热处理(900 °C 热处理 1 h)后性能(颗粒细小, 磁化强度较高)最好的粉末进行包覆实验.

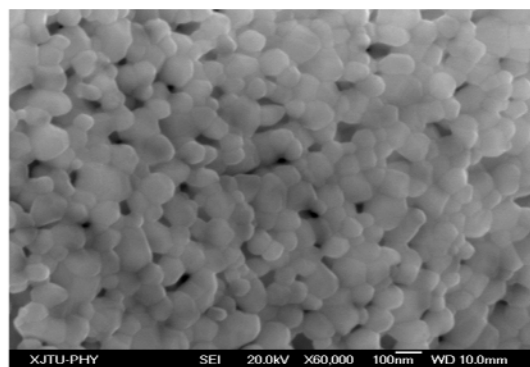
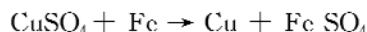


图1 包覆前铁氧体颗粒的微观照片

Fig. 1 SEM image of the surface of ferrite unwrapped

#### 1.2 铁氧体表面包覆颗粒的制备

氧化-还原方程式:



收稿日期:2008-09-19

基金项目:山西省自然科学基金资助(200611010, 2006 2008)

作者简介:安盼龙(1978-),男,陕西渭南人,助教,硕士研究生,研究方向:纳米功能材料.

按以上方程式的摩尔配比,分别称取一定量的  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和还原 Fe 粉. 将  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  加去离子水充分溶解,配制成澄清溶液,将制备好的  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  铁氧体粉末加少量去离子水制成悬浊液,把该悬浊液注入  $\text{CuSO}_4$  溶液中,超声分散 15 min,继续超声分散,同时分批缓慢加入还原 Fe 粉. 反应完成后将混合溶液过滤,过滤后颗粒加去离子水冲洗干净,干燥后装入样品袋待测.

### 1.3 扫描电镜样品的制备

将一定量树脂加固剂搅拌均匀,制成澄清透亮的流体,倒入细管中,然后加入少量包覆后的样品搅拌均匀,直至样品粉末和流体均匀混合,内中气泡完全消失. 混合物静置 24 h,完全凝固变干后,用砂纸打磨并抛光后,装袋待测.

### 1.4 分析测试方法

用 X 射线衍射仪分析铁氧体颗粒的相组成;用 (EDX) 能谱仪对包覆颗粒的剖面成分进行分析;用扫描电镜 (SEM) 分析剖面颗粒的微观形貌;用振动样品磁强计 (VSM) 分析包覆对铁氧体样品软磁性能的影响.

## 2 结果与讨论

### 2.1 X 射线衍射结果分析

利用日本理学 D/MaxrA 型 X 射线衍射仪对镀膜粉末进行了 X 射线衍射试验 (Cu 靶, 40 kV, 40 mA, 扫描速度为  $4(^{\circ})/\text{min}$ ), 衍射谱见图 2. 由图 2 可见, 包覆前样品的 XRD 衍射谱为 NiZn 铁氧体的衍射谱, 包覆后衍射谱的衍射强度整体增强. 背底强度增强可能是由于样品外包覆的铜壳散射的结果.

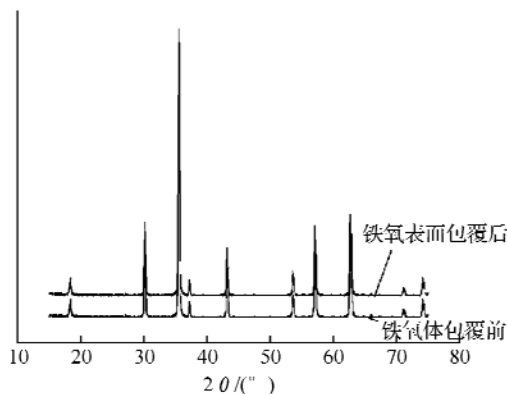


图2 铁氧体包铜前后的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD spectrums of ferrite wrapped and unwrapped

### 2.2 扫描电镜结果及分析

利用西安交通大学理学院的 JSM7000F 扫描电镜对样品进行观测分析.

图 1, 3, 4 为实验样品表面的 SEM 照片. 图 1 为包覆前铁氧体颗粒的表面照片, 从图 1 可以看出包覆前铁氧体样品颗粒具有尖晶石型铁氧体的形貌特征, 颗粒直径约 100 nm, 颗粒结晶比较均匀, 但有严重团聚. 图 3 为包覆前铁氧体样品经丙酮清洗分散后的 SEM 照片. 由图可见, 包覆前铁氧体团聚颗粒平均粒径大小约为  $10\text{ }\mu\text{m}$ . 图 4 为包覆后样品颗粒的剖面图, 可见包覆后样品周围出现了明显的铜边界, 包覆成功, 但多数颗粒再次团聚, 使包覆后颗粒普遍增大, 粒径多为  $30\text{ }\mu\text{m}$  左右, 且有部分颗粒表面除有铜壳外还有部分铁沉积. 分析铁沉积层产生的原因可能是由于还原铁粉的加入速度过快, 导致部分铁粉还未进行氧化-还原反应就先沉积在铁氧体表面上, 结果形成了金属 Cu、Fe 分层分区共存的金属层状核壳结构.

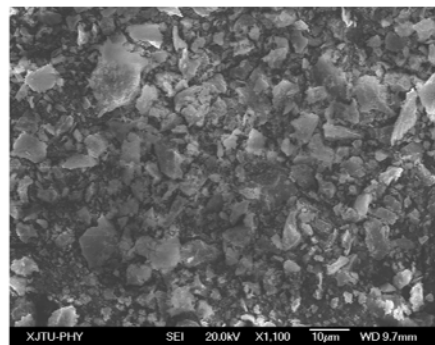


图3 包覆前铁氧体表面的 SEM 图片

Fig. 3 SEM image of the surface of ferrite unwrapped



图4 包覆后铁氧体剖面的 SEM 图片

Fig. 4 SEM image of the profile of ferrite wrapped

### 2.3 能谱结果及分析

图 5 为包覆前铁氧体表面的 EDS 谱图, 谱图中显示样品主要元素为 Ni、Zn、Fe、O, 可见包覆前样品确为 NiZn 铁氧体粉末. 图 6 为包覆后样品表面的 EDS 谱图, 去掉含量较低的 Ni、Zn 元素后, 谱图中的主要元素仅为 Cu、Fe、O 元素, 且 Cu 的含量很大, 显示样品表面确实含有 Cu, 且表面 Cu 金属层有一定厚度. 可见, 经过氧化-还原包覆后铁氧体表面确实含有一定量的韧性和延展性较好的金属 Cu.

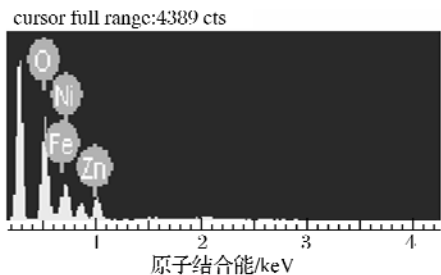


图 5 包覆前铁氧体表面的 EDS 谱图

Fig. 5 EDS spectrums of the surface of ferrite unwrapped

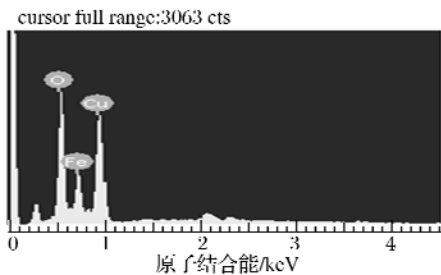


图 6 包覆后铁氧体表面的 EDS 谱图

Fig. 6 EDS spectrums of the surface of ferrite wrapped

#### 2.4 振动样品磁强计结果及分析

图 7, 图 8 分别为包覆前、后样品的软磁特性曲线。

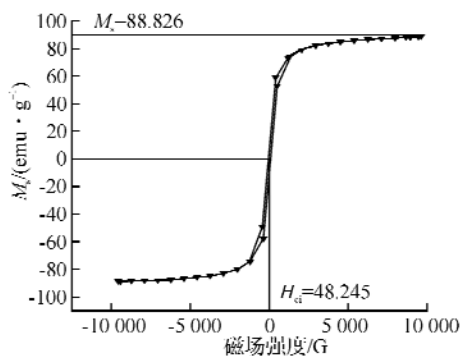


图 7 包覆前样品的软磁性能曲线

Fig. 7 Soft magnetism performance curves of the ferrite unwrapped

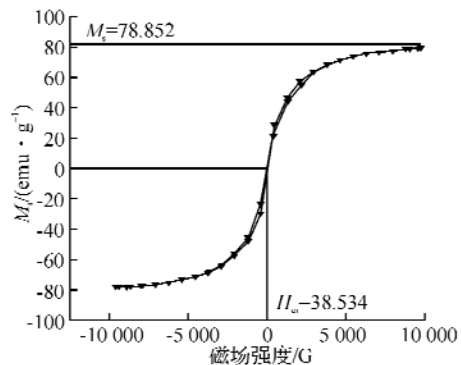


图 8 包覆后样品的软磁性能曲线

Fig. 8 Soft magnetism performance curves of the ferrite wrapped

从图 7、8 可以看出, 包覆对铁氧体的软磁性

能几乎没有影响, 铁氧体的饱和磁化强度  $M_s$  和矫顽力  $H_{ci}$  只有小幅下降, 包覆后样品的软磁曲线比较光滑, 软磁特性仍很明显。包覆后样品的饱和磁化强度下降主要是由于样品粉末单位质量中铜含量的增加而引起的。因此包覆对样品的软磁性能并不影响。

### 3 结 语

以氧化-还原法在以硝酸铁、硝酸镍、硝酸锌和柠檬酸为原料, 用溶胶-凝胶法制成的纳米铁氧体材料表面包覆一层薄的金属铜壳。对该包覆颗粒的外部形貌, 相组成及其软磁性能进行了初步研究, 结果表明铁氧体表面金属层的包覆比较成功, NiZn 铁氧体优良的软磁特性几乎不受影响。

本实验研究可以为工业上生产纳米铁氧体材料的性能改进提供指导。目前, 实验中实现金属层的厚度控制和包覆后铁氧体的韧性和强度是否会增强还有待进一步探索和测试, 此外金属壳中的铁沉积层的生成机理仍需进一步理论研究。

#### 参考文献:

- [1] 岳振星, 周济. 溶胶-凝胶自燃烧法合成 Ni-Zn 铁氧体纳米粉末[J]. 材料研究学报, 1999, 13(5): 483-486.
- [2] 黄文艳, 杜丕一. 溶胶直接自蔓延法制备 NiZn 铁氧体粉末研究[J]. 材料科学与工程学报, 2005, 23(5): 528-532.
- [3] 谢凤宽, 陈晓磊. 液相沉积法表面包覆改性纳米陶瓷微粒及机理研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(5): 153-155.
- [4] 于文广, 张同来. 纳米 Mn-Zn 铁氧体的制备研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(5): 33-36.
- [5] Chalderjice A, Pas D, Pradhan S K, et al. Synthesis of nanocrystalline nickel-zinc ferrite by the sol-gel method [J]. J Magn Mater, 1993, 127: 214-218.
- [6] 管志花, 杨新华. 纳米 NiZn 铁氧体纳米晶的制备及表征[J]. 纳米科技, 2007, 4(8): 38-41.
- [7] 李姝, 赵九莲, 韩杰才. 自蔓延高温合成  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  粉体的研究[J]. 硅酸盐学报, 2000, 28(5): 427-431.
- [8] Adriana S, Albuquerque, Jose D, et al. Nanosized powders of NiZn ferrite: Synthesis, structure, and magnetism [J]. J Appl Phys, 2000, 87(9): 4352-4357.
- [9] 赵特技, 任学恒. 溶胶-凝胶法制备的高性能纳米 NiCuZn 铁氧体材料[J]. 磁性材料及器件, 2007, 38(3): 63-68.
- [10] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 140-150.

## The researches of nanosized NiZn ferrite wrapped

AN Pan-long<sup>1,2</sup>, XU Li-ping<sup>1,2</sup>

(1. School of Science, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. Micro and Nano Technology Research Center, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** The method of oxidation-reduction was used in this paper to change the surface character of  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , the flexibility and ductility of copper shell was very good which was symmetrically wrapped on the surface of the ferrite. The Vibration Sample Magnetism(VSM), the X-Ray Diffraction(XRD), the Energy Diffraction Spectrum(EDS) and the Scanning Electronic Microscope(SEM) were used to analyze the experiment data. The results indicated; copper shell was wrapped on the surface of the ferrite, and the experiment was successful.

**Key words:**  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ferrite; wrapping; the method of oxidation-reduction; the method of Sol-Gel

本文编辑:萧 宁



(上接第 53 页)

## The mechanical properties of CVD diamond thick films

PI Hua-bin<sup>1</sup>, XIONG Jun<sup>1</sup>, WANG Jian-hua<sup>1</sup>, WANG Chuan-xin<sup>1</sup>, WU Xue-mei<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Plasma Chemistry and Advanced Materials of Hubei Province,

Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China; 2. Key Laboratory of Thin

Films Materials of Jiangsu Province, Jiangsu University, Suzhou 215006, China)

**Abstract:** The mechanical properties of CVD diamond film is highly related to the cutting tools' life span. The authors studied the fracture strength and wear resistance of MPCVD and HFCVD diamond film. Specific gravity test method, X ray spectrum, SEM and Raman spectrum were used to study the diamond thick films. Results show that the quality, specific gravity and the fracture strength of the MPCVD diamond films are better than the HFCVD diamond films, and the former is more wearable. The main reason of low efficiency of mechanical properties of CVD diamond film is that internal cavity defects and that non-diamond phase carbon is higher in grain boundary.

**Key words:** CVD diamond; fracture strength; wear resistance

本文编辑:萧 宁