



$\text{Sr}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ (Re=La, Nd)的 制备、表征及吸波性能

刘 渊, 何祯鑫, 牛梓蓉

(火箭军工程大学, 西安 710025)

摘 要: 采用溶胶-凝胶法, 制备 $\text{Sr}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ (Re=La, Nd)复合铁氧体。采用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、振动样品磁强计和矢量网络分析仪表征粉体的结构及电磁性能。结果表明: 得到的粉体为纯净的磁铅石型铁氧体, La^{3+} 掺杂样品的各项性能明显改善。在室温条件下, 稀土离子掺杂后样品的 M_s 受到稀土离子掺杂的影响较小, H_c 则明显提高; La^{3+} 掺杂样品和 Nd^{3+} 掺杂样品的 M_s 值接近, 前者的 H_c 值则明显强于后者的, $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ 的 M_s 和 H_c 分别为 $58.08 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 和 362.0 kA/m 。稀土离子掺杂使铁氧体样品的复介电常数(ϵ' 和 ϵ'')增大, 与 Nd^{3+} 掺杂样品相比, La^{3+} 掺杂样品的介电损耗和磁损耗改善更为明显。利用传输线理论优化设计时发现, 在 1.2~2.4 mm 之间, 随着厚度的增加, $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ 的反射率峰值先减少后增加, 逐渐向低频移动; 在厚度为 2.0 mm 时, 其反射率峰值达到最小值为 -27.8 dB(11.8 GHz), 小于 -10 dB 的吸波带宽为 5.2 GHz(9.5~14.7 GHz)。

关键词: 铁氧体; 稀土掺杂; 吸波材料

文章编号: 1004-0609(2020)-02-0341-07

中图分类号: TM277

文献标志码: A

吸波材料(Radar absorb materials, RAM)是近些年发展迅猛和应用十分广泛的功能性材料, 由于它在雷达隐身、人体防护、抗电磁干扰等领域表现出的优良性能而越来越受到各国政府和研究人员的重视^[1-3]。

锶铁氧体($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$)是一种典型的硬磁材料, 其晶体结构属于六角晶系, 因其具有较大的磁晶各向异性、较高的矫顽力、良好的频率特性和稳定的化学性质等优点而广泛应用于 RAM 领域^[4]。但是, 单纯的 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 存在匹配厚度较大(5 mm 左右), 吸收频带较窄等缺点, 难以满足 RAM 的综合要求^[4]。稀土元素因具有特异的电磁性能, 经常添加到其他材料中以调节材料的电磁性能^[5-6]。稀土离子呈双重六角晶格或超六角晶格, 晶体对称性低, 具有很高的磁晶各向异性^[7]。稀土元素的 4f 层电子由于 5s2 和 5p6 电子场的静电屏蔽, 受晶体电场的影响较小, 因此, 轨道动量矩猝灭较少, 轨道角动量 L 不为 0, 存在比晶场作用更强的自旋-轨道作用^[8]。这些作用有利于改善铁氧体的电磁性能。近年来, 一些学者尝试以 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 为基体, 进行 Co^{2+} 取代或稀土掺杂, 获得了具有良好磁性能的改性锶基铁氧体^[4, 8-9]。但是, 对以 $\text{SrFe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ 为

基体进行稀土离子掺杂改性后, 关于锶基铁氧体的形貌结构和吸波性能变化的系统研究较少有人涉及。

研究人员制备 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 常采用溶胶-凝胶法。虽然该方法存在成本较高、不便于工业化大生产等缺点, 但是也具有原料分子水平混合、反应温度低、粒子代换容易控制及反应条件温和等优点, 更适宜于实验室学术研究^[1]。本文作者利用溶胶-凝胶法, 在 $\text{SrFe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ 的基础上, 对其进行不同类型稀土(La、Nd)掺杂改性, 系统研究了掺杂过程中不同稀土掺杂量对锶基铁氧体的形貌结构、磁性能、电磁参数及吸波性能的影响。

1 实验

1.1 样品制备

按 $\text{Sr}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ (Re=La, Nd)的化学计量比, 称取 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Re}(\text{NO}_3)_3$ (Re 为 La 或 Nd)、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 置于烧杯内, 加入去离子水配成溶液。按柠檬酸(CA)与金属离子摩尔比($n(\text{CA}):n(\text{Fe}^{3+}+\text{Co}^{2+}+\text{Re}^{3+}):n(\text{Sr}^{2+})$)为 4:2:1 向溶液中加入 CA, 搅拌 30 min 后形

基金项目: 陕西省自然科学基金资助项目(2014JM2-5084)

收稿日期: 2019-03-04; 修订日期: 2019-06-28

通信作者: 刘 渊, 讲师, 博士; 电话: 029-84743716; E-mail: liuyuanbixue@163.com

成均一透明溶液。在不断搅拌下向混合溶液中滴入浓氨水调节溶液 pH=7, 此时溶液呈墨绿色; 将盛有该溶液的烧杯置于水浴锅中(80 °C), 不断搅拌加热蒸发, 形成黏稠的湿凝胶。将湿凝胶置于恒温干燥箱中(120 °C)干燥, 直至形成干凝胶。将干凝胶置于封闭电炉上加热, 在空气中引燃得到蓬松的前驱体; 将前驱体粉末在高温烧结炉中于 1000 °C 煅烧 3 h (升降温速率为 5 °C/min, 降至 300 °C 后自然冷却), 得到目标产物。

1.2 样品表征

用 Rigaku D/max-2400 型(X 射线衍射仪进行物相分析, Cu 靶 K_{α} 辐射, $\lambda=0.15418$ nm, 靶电压为 40 kV, 靶电流为 100 mA, 步长为 0.02°, 扫描速率为 15 (°)/min。用 VEGAIXMU INCN 型扫描电子显微镜观察样品的形貌及微观组织。用 CDJ-7400 型振动样品磁强计对粉体的磁性能进行测试。将制作好的样品放入 Agilent 同轴测试夹具中, 使用校准好的 HP-8720ES 型矢量网络分析仪(VNA)对试样进行测试, 扫描带宽为 2~18 GHz, 基于传输/反射法, 用 85071E 测试软件解析数据。本文中锶基铁氧体复合吸收剂在同轴样品中的质量分数为 60%, 以固体石蜡作为粘合剂, 制备同轴样品进行电磁参数测试。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Sr}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ 的结构形貌分析

图 1 所示为 $\text{Sr}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ (Re=La, Nd) 样品的 XRD 谱。将样品 XRD 谱与标准卡片对比, 可知特征衍射峰与 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 标准谱图(JCPDS33-1340)数据一致, 没有其他杂质相产生, 峰形尖锐, 说明两种稀土元素掺杂后的样品均为单一的六角 M 相锶铁氧体结构, 结晶完好。利用 Bragg 公式以及特征衍射峰 (107)和(114)的 d_{hkl} 值可以得到不同稀土离子掺杂样品的晶格常数(a , c)和晶胞体积(V_{cell})随着稀土离子半径的变化, 如图 2 所示。由图 2 可见, 稀土掺杂铁氧体样品的晶格常数(a , c)和晶胞体积(V_{cell})均小于未掺杂铁氧体样品, 并且随着掺杂的稀土离子半径的减小, 其晶格常数(a , c)和晶胞体积(V_{cell})逐渐减小。

M 型锶铁氧体中的 Sr^{2+} 会被 La^{3+} 和 Nd^{3+} 优先取代, 而 Sr^{2+} 、 La^{3+} 、和 Nd^{3+} 之间的离子半径的不同正是导致样品晶格常数(a , c)和晶胞体积(V_{cell})发生变化的原因。由于稀土离子半径均小于 Sr^{2+} 离子半径, 当稀土离子取代 Sr^{2+} 进入晶格后, 会造成铁氧体晶格的

收缩, 并且随着稀土离子半径 Re^{3+} 的减小, 晶格收缩程度加强, 稀土掺杂样品的晶格常数(a , c)和晶胞体积(V_{cell})逐渐减小。

图 3 所示为 $\text{Sr}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ (Re=La, Nd) 样品的 SEM 像。由图 3 可见, $\text{Sr}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ (Re=

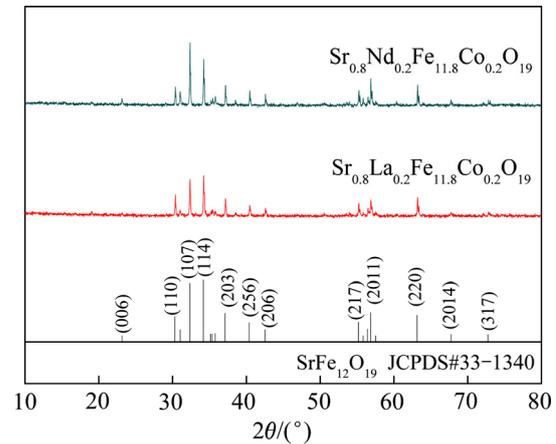


图 1 $\text{Sr}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ (Re=La, Nd) 铁氧体的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of $\text{Sr}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ (Re=La, Nd) ferrite

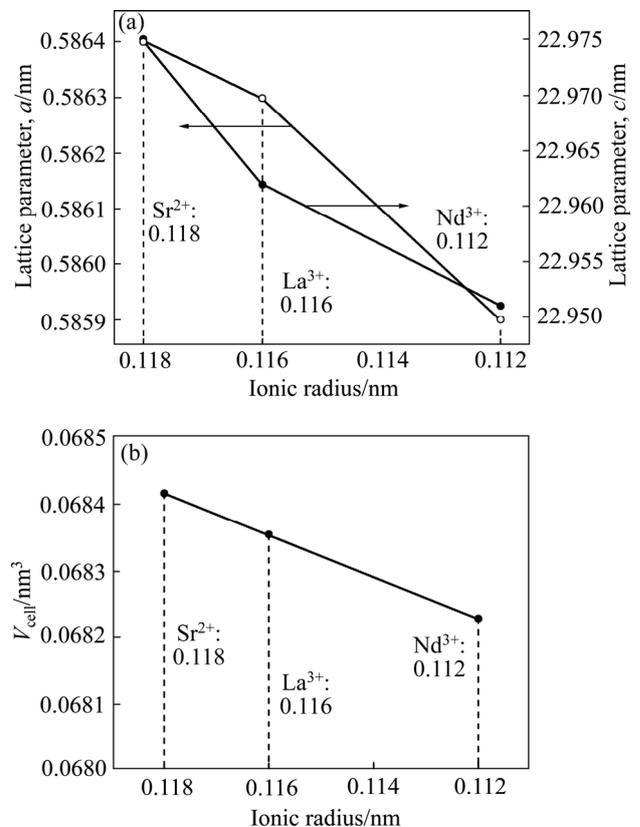


图 2 $\text{Sr}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ (Re=La, Nd) 铁氧体的晶格常数与晶胞体积
Fig. 2 Lattice constants (a) and cell volume (b) of $\text{Sr}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ (Re=La, Nd) ferrite

La, Nd)样品的尺寸约为 $1\ \mu\text{m}$, 样品颗粒出现碎化, 分布更加均匀。

图 4(a)和(b)所示分别为 $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ (图 3(a)中 A 处)和 $\text{Sr}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ (图 3(b)中 B 处)样品的 EDS 谱。根据图 4 中的元素分布, 结合 XRD 图谱分析, 可进一步确定所生成的样品为稀土离子掺杂的锶钴铁氧体。

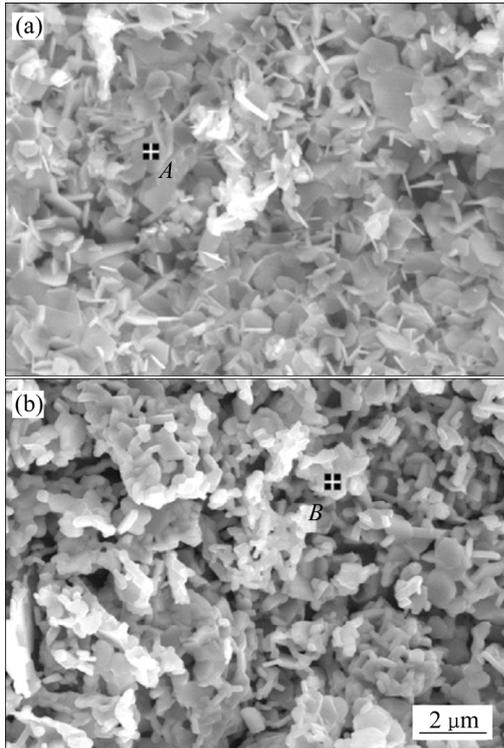


图 3 $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ 和 $\text{Sr}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ 样品的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ (a) and $\text{Sr}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ (b) samples

2.2 $\text{Sr}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ 的磁性能分析

图 5(a)所示为 $\text{Sr}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ (Re=La, Nd) 样品在室温下测得的磁滞回线。由图 5(a)可见, 样品的 M_s 受到稀土离子掺杂的影响较小, 而 H_c 明显改变, La^{3+} 掺杂样品的 H_c 明显提高。由图 5(b)可知, 稀土离子掺杂样品的 M_s 有一定的提高, La^{3+} 掺杂样品和 Nd^{3+} 掺杂样品的 M_s 值接近, 前者的 H_c 则明显强于后者的, $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ 的 M_s 为 $58.08\ \text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$, H_c 为 $362.0\ \text{kA}/\text{m}$ 。相关研究表明, La^{3+} 掺杂能够使锶铁氧体获得更大的玻尔磁子数, 从而增大掺杂样品的 M_s [10]。此外, La^{3+} 取代 Sr^{2+} 造成 Fe^{2+} 占据 $2a$ 次晶位。这种结果将引起 $12k$ 次晶位上交换耦合作用的加强, 从而使样品的 H_c 增大 [10]。

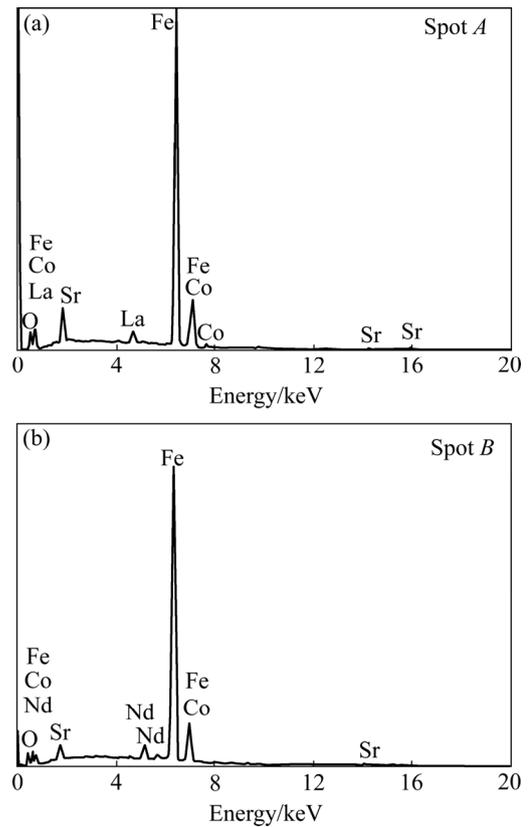


图 4 $\text{Sr}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ 样品的 EDS 谱
Fig. 4 EDS spectra of $\text{Sr}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ samples: (a) Re=La; (b) Re=Nd

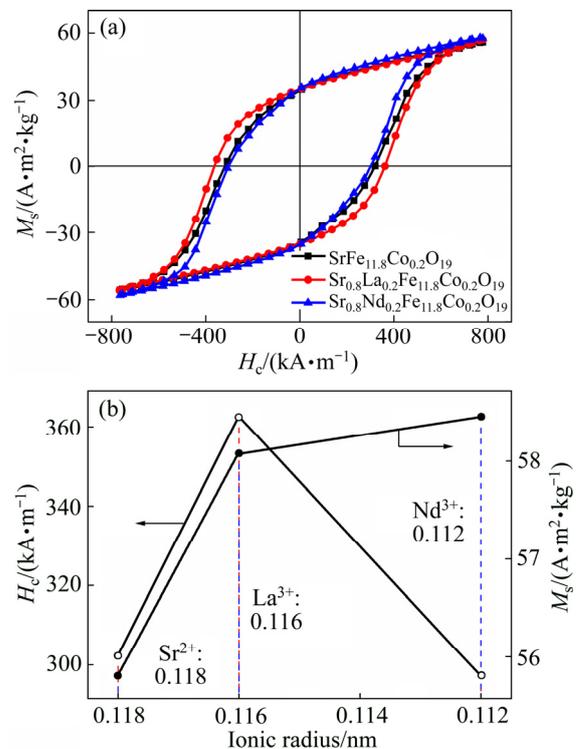


图 5 $\text{Sr}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ (Re=La, Nd) 铁氧体的磁滞回线及 M_s 和 H_c
Fig. 5 Hysteresis loops (a) and M_s and H_c (b) of $\text{Sr}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ (Re=La, Nd) ferrite

2.3 $\text{Sr}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ 的电磁参数分析

$\text{Sr}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ (Re=La, Nd) 样品的电磁参数随频率的变化如图 6 所示。由图 6(a)和(b)可见, $\text{SrFe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ 的介电损耗能力不足的问题可以通过 La^{3+} 和 Nd^{3+} 掺杂得到有效改善。在 2~11 GHz 频段内, La^{3+} 和 Nd^{3+} 掺杂样品的介电常数 ϵ'' 值要高于 $\text{SrFe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ 的, 介电常数 ϵ'' 值则在整个测试频段都比 $\text{SrFe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ 的要大。 $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ 的介电常数 ϵ' 值整体较平滑, 具有良好的频率特性; 随着频率的增加, $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ 的介电常数 ϵ'' 值在 2~7 GHz 频段内急速下降, 而后, 在 7~18 GHz 频段平稳增加。 $\text{Sr}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ 的介电常数 ϵ' 值在 2~12 GHz 比较平滑, 之后随着频率的增加, ϵ' 值曲线呈现波动状态; $\text{Sr}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ 的介电常数 ϵ'' 值在 2~18 GHz 频段基本呈现出缓慢上升的趋势。多晶电磁介质的介电常数来源于电子极化、离子极化、固有电偶极子极化以及界面极化等 4 种机制^[11]。在微波频段, 电偶极子极化弛豫是引起介电损耗的主要原因, 由于稀土离子的半径与 Sr^{2+} 离子半径和 Fe^{3+} 离子半径不同, 当它进入锶铁氧体晶格中就会使其晶格产生较大畸变, 形成较大电矩的固有电偶极子, 使得样品的介电常数发生改变。

由图 6(c)和(d)可见, 与 Nd^{3+} 掺杂相比, La^{3+} 掺杂

对样品磁性的改变较大。 $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ 的磁导率 μ' 值整体上比 $\text{SrFe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ 的有了一定的提高, $\text{Sr}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ 的磁导率 μ' 值与 $\text{SrFe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ 的相比则变化较小。随着频率的增加, $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ 的磁导率 μ' 值在 2~13 GHz 频段基本平稳, 而后迅速变大, 在 16 GHz 处有明显的峰值。 $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ 的磁导率 μ'' 值整体上比 $\text{SrFe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ 的有了一定的提高, 而 $\text{Sr}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ 的磁导率 μ'' 值则比 $\text{SrFe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ 的有了一定的降低, 在 16 GHz 存在比较明显的磁损耗峰。由 2.2 节中的分析可知, La^{3+} 掺杂能够增大样品的 M_s , 从而增强了样品的磁损耗能力。

图 7 所示为 $\text{SrFe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ 和不同稀土离子掺杂样品的介电损耗角正切 ($\tan \delta_\epsilon$) 和磁损耗角正切 ($\tan \delta_m$)。由图 7 可见, La^{3+} 掺杂样品的介电损耗和磁损耗比 Nd^{3+} 掺杂样品的明显提高。两者的 $\tan \delta_\epsilon$ 在 2~8 GHz 内呈下降趋势, 在 8~18 GHz 内缓慢上升而后下降, La^{3+} 掺杂样品的平均值为 0.08 左右。两者的 $\tan \delta_m$ 在 2~18 GHz 频段内基本保持不变, La^{3+} 掺杂样品的平均值约为 0.40, Nd^{3+} 掺杂样品的平均值约为 2.0。这说明, 此时样品对电磁波的吸收作用已经由原来磁损耗为主转变为电损耗和磁损耗共同作用, 提升了样品的吸波能力。

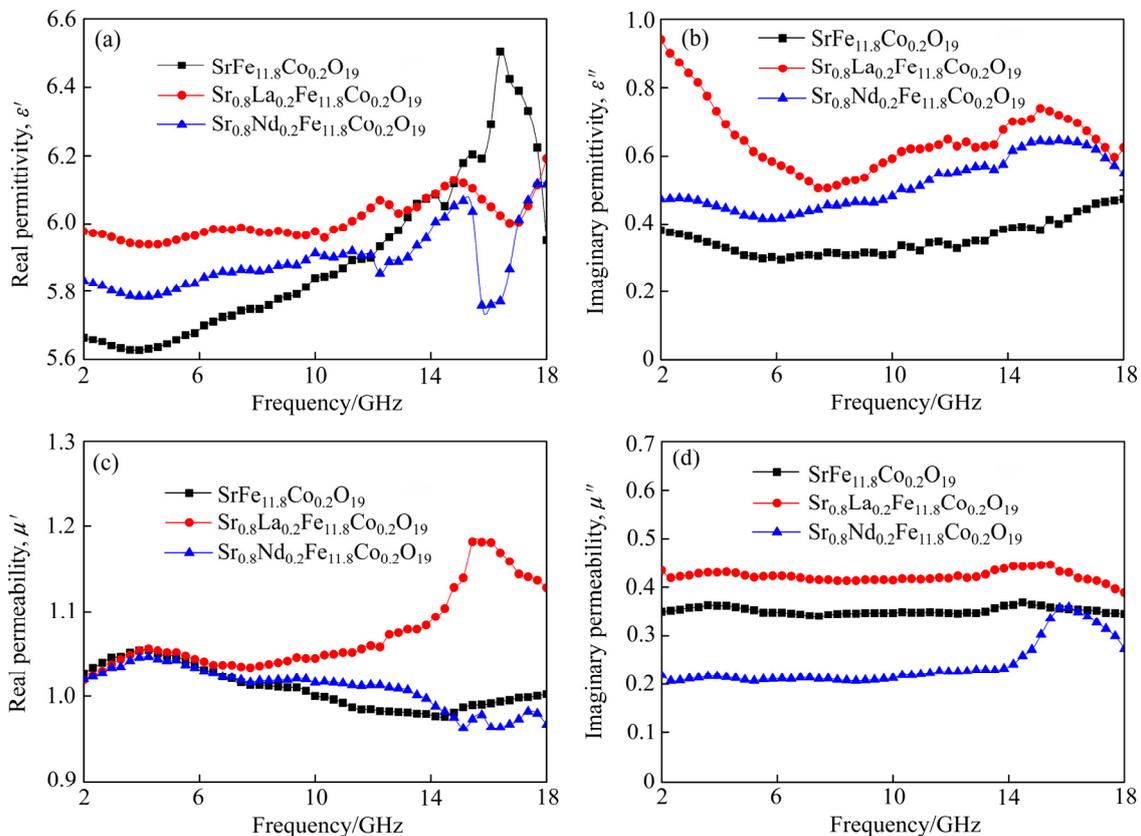


图 6 $\text{Sr}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ (Re=La, Nd) 铁氧体的介电常数和磁导率

Fig. 6 Permittivity ((a), (b)) and permeability ((c), (d)) of $\text{Sr}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ (Re=La, Nd) ferrite

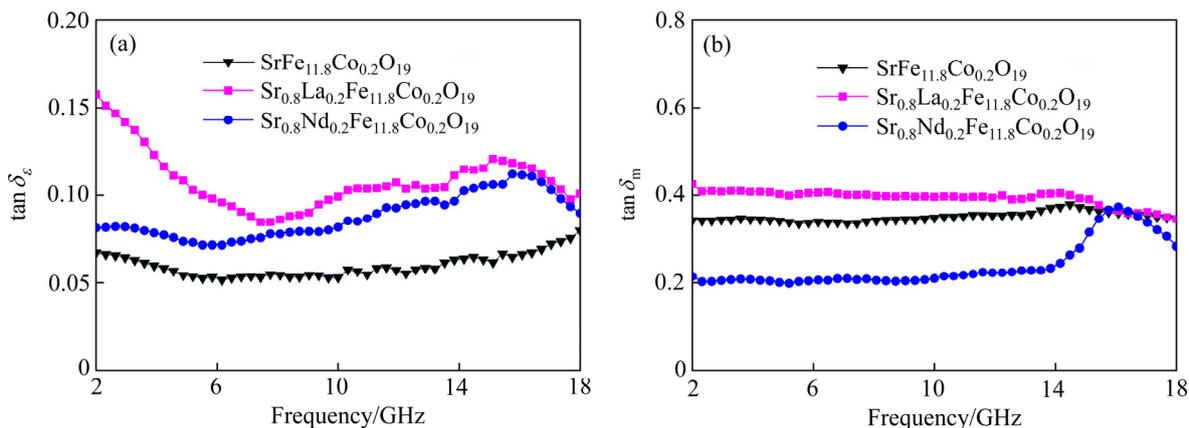


图 7 $\text{Sr}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ (Re=La, Nd) 铁氧体的介电损耗角正切和磁损耗角正切

Fig. 7 Dielectric loss of $\text{Sr}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ (Re=La, Nd) ferrite angular tangent (a) and magnetic loss tangent (b)

2.4 $\text{Sr}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ 的吸波性能分析

$\text{SrFe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ 和 $\text{Sr}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ (Re=La, Nd) 样品的衰减常数在 2~18GHz 内随频率的变化如图 8 所示。从图 8 可知, $\text{Sr}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ (Re=La, Nd) 样品的衰减常数大于 $\text{SrFe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ 的衰减常数并且随着频率的增加呈线性增加趋势。 $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ 的衰减常数大于 $\text{Sr}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ 的衰减常数, 这说明 $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ 对电磁波的衰减能力更强。

根据传输线理论^[12-13], 结合测试得到的电磁参数, 计算了厚度为 1.2~2.4 mm 之间 $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ 的反射率随着厚度的变化, 如图 9 所示。由图 9 可见, 随着厚度的增加, 反射率峰值先减少后增加, 逐渐向低频移动。在厚度为 2.0 mm 时, 达到最小值

为 -27.8 dB(11.8 GHz), 小于 -10 dB 的吸波带宽为 5.2 GHz(9.5~14.7 GHz)。

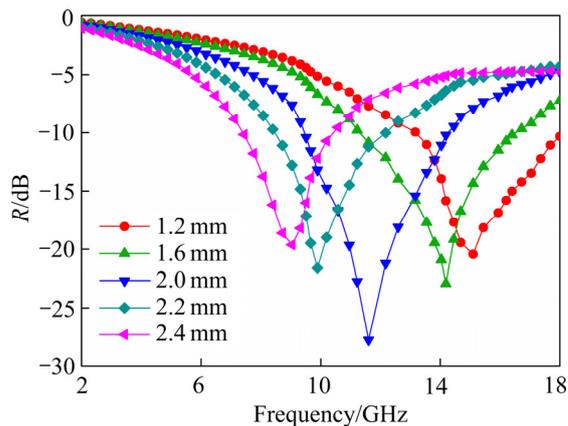


图 9 $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ 样品在不同厚度下的反射率

Fig. 9 Reflectivity of $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ Samples at different thicknesses

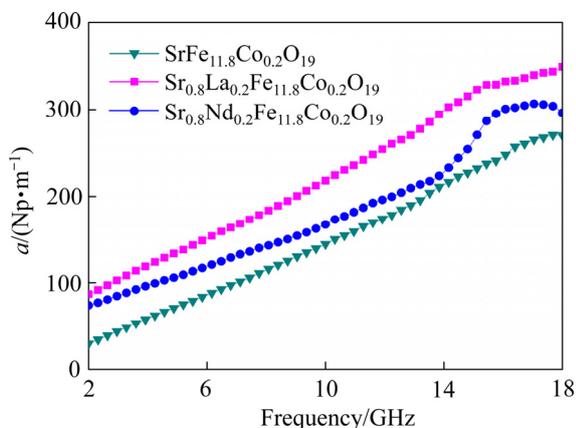


图 8 $\text{SrFe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ 和 $\text{Sr}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ (Re=La, Nd) 样品的衰减常数

Fig. 8 Attenuation constants of $\text{SrFe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ and $\text{Sr}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ (Re=La, Nd) samples

3 结论

1) 稀土(La、Nd)掺杂的 $\text{SrFe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ 样品的晶格常数(a , c)和晶胞体积(V_{cell})均变小。随着掺杂的稀土离子半径的减小, 晶格常数(a , c)和晶胞体积(V_{cell})逐渐减小。样品的 M_s 受到稀土离子掺杂的影响较小, 而 H_c 明显改变; La^{3+} 掺杂样品的 H_c 明显提高。

2) 通过稀土(La、Nd)掺杂能够有效改善 $\text{SrFe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ 样品的介电损耗能力不足的问题。在 2~11 GHz 频段内, 稀土(La、Nd)掺杂样品的 ϵ' 值要高于 $\text{SrFe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ 的, ϵ'' 则在整个测试频段都比

$\text{SrFe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ 要大。与 Nd^{3+} 掺杂样品相比, La^{3+} 掺杂样品的磁性改变较大。 $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ 的 μ' 值整体上比 $\text{SrFe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ 的有一定的提高, $\text{Sr}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ 的 μ' 与 $\text{SrFe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ 的相比则变化较小。

3) La^{3+} 掺杂样品的吸波性能较 Nd^{3+} 掺杂样品的更为优异, 涂层厚度为 2.0 mm 时, 其具有最小反射率为 -27.8 dB(11.8 GHz), 小于 -10 dB 频宽为 5.2 GHz (9.5~14.7 GHz)。

REFERENCES

- [1] 刘渊, 王炜, 涂群章, 何春平. 碳基磁性复合吸波剂的研究进展[J]. 兵器装备工程学报, 2018, 39(12): 147-152.
LIU Yuan, WANG Wei, TU Qun-zhang, HE Chun-ping. Recent research progress in magnetic composite microwave absorbent based on carbon[J]. Journal of Ordnance Equipment Engineering, 2018, 39(12): 147-152.
- [2] FENG W, YAN J, XU H. Enhanced microwave absorbance of oxidized $\text{SiC}_f/\text{AlPO}_4$ composites via the formation of a carbon layer on the SiC fibre surface[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38(13): 4356-4362.
- [3] 刘渊, 刘祥萱, 何春平, 王炜. 磁性粉体包覆式核壳型复合吸波材料研究进展[J]. 表面技术, 2018, 47(10): 72-80.
LIU Yuan, LIU Xiang-xuan, HE Chun-ping, WANG Wei. Progress of core shell structured magnetic composite wave absorbing materials[J]. Surface Technology, 2018, 47(10): 72-80.
- [4] ZHANG Z Y, LIU X X, WANG X J, WU Y P, LI R. Effect of Nd-Co substitution on magnetic and microwave absorption properties of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 525: 114-119.
- [5] WU Xiao-juan, ZHAO Hai-tao, ZHANG Gang, MA Rui-ting. Preparation and microwave absorption properties of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ doped with lanthanum[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2008, 8(6): 1237-1240.
- [6] ZHAO Hai-tao, ZHANG Gang, MA Rui-ting. Synthesis and electromagnetic properties of nanocrystalline Ni-Zn ferrites doped with lanthanum[J]. Nanotechnology and Precision Engineering, 2010, 8(3): 235-239.
- [7] 邓智平, 刘朝辉, 周国柱, 张行. 稀土吸波材料的研究进展[J]. 装备环境工程, 2013, 10(2): 79-82, 131.
DENG Zhi-ping, LIU Chao-hui, ZHOU Guo-zhu, ZHANG Xing. Research progress of rare earth electromagnetic wave absorbing material[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(2): 79-82, 131.
- [8] 陈建, 尚怀宇, 马瑞廷. $\text{Co}^{2+}/\text{La}^{3+}$ 离子掺杂锶铁氧体对介电性能的影响[J]. 沈阳理工大学学报, 2016, 35(4): 92-96.
CHEN Jian, SHANG Huai-yu, MA Rui-ting. Influences of $\text{Co}^{2+}/\text{La}^{3+}$ ions substitution on the dielectric properties of the strontium ferrites[J]. Journal of Shenyang Ligong University, 2016, 35(4): 92-96.
- [9] NISHIO H, MINACHI Y, YAMAMOTO H. Effect of factors on coercivity in Sr-La-Co sintered ferrite magnets[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 2009, 45(12): 5281-5288.
- [10] CHOI D H, LEE S W, SHIM I B, CHUL S K. Mössbauer studies for La-Co substituted strontium ferrite[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2006, 304(1): 243-245.
- [11] JACOBO S E, FANO W G. Dielectric properties of barium hexaferrite in the microwave range[J]. IEEE Trans Magn, 1998, 1: 273-276.
- [12] PAN G, ZHU J, MA S, SUN G, YANG X. Enhancing the electromagnetic performance of Co through the phase-controlled synthesis of hexagonal and cubic Co nanocrystals grown on graphene[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 23(5): 12716-12724.
- [13] BREGAR V B. Advantages of ferromagnetic nanoparticle composites in microwave absorbers[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 2004, 40(3): 1679-1684.

Preparation, characterization and absorption properties of $\text{Sr}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ (Re=La, Nd)

LIU Yuan, HE Zhen-xin, NIU Zi-rong

(Rocket Military Engineering University, Xi'an 710025, China)

Abstract: $\text{Sr}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ (Re=La, Nd) composite ferrites were prepared by sol-gel method. The structure and electromagnetic properties of the powders were characterized by X-ray diffractometry, scanning electron microscopy, vibration sample magnetometer and vector network analyzer. The results show that the powders are pure lead-magnetite ferrite, and the properties of the samples doped with La^{3+} are improved more obviously. At room temperature, the H_c of the samples doped with rare earth ions increase to a certain extent, while the M_s values of the samples doped with La^{3+} and Nd^{3+} are similar, while the H_c value of the sample doped with La^{3+} is significantly stronger than that of the sample doped with Nd^{3+} . M_s and H_c of $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ are $58.08 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ and 362.0 kA/m . The complex permittivity of ferrite samples increases with rare earth ions doping. It can be seen that the dielectric loss and magnetic loss of the sample doped with La^{3+} are improved more obviously. The peak reflectivity of $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ first decreases and then increases with the increase of thickness between 1.2 mm and 2.4 mm, and gradually moves to low frequency. When the thickness is 2.0 mm, the minimum value of the peak reflectivity of $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ is -27.8 dB (11.8 GHz), and the absorbing bandwidth that less than -10 dB is 5.2 GHz (9.5–14.7 GHz).

Key words: ferrite; rare earth doping; radar absorb materials

Foundation item: Project(2014JM2-5084) supported by Natural Science Foundation of Shaanxi Province, China

Received date: 2019-03-04; **Accepted date:** 2019-06-28

Corresponding author: LIU Yuan; Tel: +86-29-84743716; E-mail: liuyuanbixue@163.com

(编辑 李艳红)