

利用 PS 模板制备多孔 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 薄膜的研究

赵艳秋, 韩续豪, 边璐鹏, 秦晓宁, 孙继兵

(河北工业大学 河北省新型功能材料重点实验室, 天津 300130)

摘 要: 以提拉浸渍法使用聚苯乙烯 (PS) 球模板制备了有序多孔结构的锶铁氧体 ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) 薄膜。将微乳液聚合法合成的 PS 球, 通过提拉浸渍法有序地组装在硅片基板上形成 PS 模板; 使用溶胶-凝胶法制备 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 前驱体溶胶, 再采用提拉浸渍法使 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 前驱体溶胶填充 PS 模板的空隙, 在 900 °C 保温 2 h 去除 PS 球后即制得多孔 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 薄膜。重点研究了聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 的含量对 PS 球微观形貌、浸渍时间对 PS 模板以及多孔 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 薄膜微观形貌的影响, 并对多孔 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 薄膜的形成机理进行了讨论, 建立了相应的模型。结果表明: 添加 0.2 g 的 PVP 可得到粒径均匀的 PS 球, 且微球之间空隙明显; 将硅片在 PS 球乳液中浸渍 10 s 可得到单层有序的 PS 模板; 当 PS 模板在 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 前驱体溶胶中浸渍 10 s 时可制备出孔径约 200 nm 的蜂窝状多孔结构的纯 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 相薄膜, 其表现出优异的硬磁性能: 饱和磁化强度为 $27.9 (\text{A}\cdot\text{m}^2)\cdot\text{kg}^{-1}$, 剩磁为 $15.5 (\text{A}\cdot\text{m}^2)\cdot\text{kg}^{-1}$, 矫顽力为 $2.08\times 10^5 \text{ A/m}$ 。

关键词: 磁性材料; 锶铁氧体; 多孔薄膜; 提拉浸渍法; PS 模板

中图分类号: TG148

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)07-2344-08

近年来, 雷达电子和无线电技术的发展激发了平面以及低损耗磁性微波装置需求量。由于锶铁氧体薄膜具有高的磁导率、大的磁晶各向异性、出色的化学稳定性以及低的传导损耗等优良性能, 其在微波装置和高密度磁记录介质方面的应用引起了广泛的关注^[1,2]。常见的制备锶铁氧体薄膜的方法有: 喷涂涂覆法^[3]、脉冲激光沉淀法^[4]、化学气相沉积法以及溶胶-凝胶法^[5]等。其中, 溶胶-凝胶法由于其简便的操作步骤以及低廉的成本使其在锶铁氧体薄膜制备中得到广泛的应用^[6-9]。在溶胶-凝胶法中, 金属离子和柠檬酸在溶剂中形成配合物, 再向溶剂中加入乙二醇加强聚合反应的程度, 得到高粘度的凝胶, 凝胶通过热解反应即得到均匀混合的氧化物, 这种方法的主要优势是可以降低六角铁氧体晶体的煅烧温度, 从而有效地提高介质的记录密度^[10-12]。Masoudpanah 研究组^[6-9]通过旋转涂覆溶胶-凝胶的方法在硅片上合成了纳米结构的单相锶铁氧体薄膜, 并分别研究了不同 $\text{Fe}^{3+}/\text{Sr}^{2+}$ 摩尔比、溶液 pH 值以及柠檬酸的添加量对锶铁氧体薄膜性能的影响, 发现当采用 $\text{Fe}^{3+}/\text{Sr}^{2+}$ 的摩尔比为 10、烧结温度为 800 °C 时获得的单相锶铁氧体薄膜综合性能最佳, 其饱和磁化强度达到 267.5 emu/cm^3 , 矫顽力为 341 A/m。

上述文献[2~9]制备的都是致密的无孔薄膜。而在

致密的无孔薄膜的发展基础之上, 多孔薄膜活跃在人们的视线中, 在各种技术上也都有重要的应用, 除常规的用途 (如作催化剂的支持模板^[13]、分离装置的过滤器^[14]、组织工程的组件^[15]等) 之外, 也会表现出优异的光学性能, 比如, 由于其空间周期性结构所具有的光子带隙以及光组带^[16]等。多孔薄膜的制备方法主要有选择性蚀刻法^[17]、胶体晶体模板法^[18]以及模板法^[19]等, 这些方法均是首先以由重力沉降法^[20]或垂直沉积法^[21]制备出的无机或者有机微球 (常见的有聚苯乙烯、二氧化硅) 作为模板, 其次将前驱体填充到模板缝隙, 最后通过热处理或者溶剂溶解的方法将微球去除, 从而得到多孔结构薄膜。令人兴奋的是, Liu 等人^[22]使用提拉-浸渍法制备了多孔 ZnO 薄膜, 并发现前驱体溶液的浓度以及模板在溶液中的浸渍时间对有序多孔结构的影响很大。另外, 与磁控溅射法、脉冲激光沉淀法、化学气相沉积法等其他薄膜制备技术相比, 此种方法设备简单、周期短, 可在较大范围内呈现较好的有序性。本研究结合文献[6-9,22]的经验, 尝试使用提拉-浸渍法制备了聚苯乙烯模板 (PS 模板) 以及多孔锶铁氧体 ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) 薄膜, 重点研究了聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 含量对 PS 球微观形貌、浸渍时间对 PS 模板形貌以及多孔锶铁氧体薄膜微观形貌的影响, 并讨论了薄膜的形成机制与磁性能。

收稿日期: 2018-07-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51671078, 51271072); 国家自然科学基金青年基金项目 (51301056); 河北省自然科学基金项目 (E2015202008)

作者简介: 赵艳秋, 女, 1993 年生, 硕士, 河北工业大学, 天津 300130, 电话: 022-60204555, E-mail: ZhaoyqHebut@163.com

1 实验

1.1 多孔 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 薄膜的制备

(1) 步骤一, 用微乳液聚合法制备聚苯乙烯球 (PS 球) 乳液: 量取 11 mL 苯乙烯单体 (10 g) 置于 60 mL 梨形分液漏斗中, 依次用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液和去离子水洗涤 4 次。将 80 mL 去离子水, 一定量 (0.2~1.5 g) 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP), 以及洗涤完毕的苯乙烯单体转置于 250 mL 的五口烧瓶中。在氮气氛围的保护下, 水浴加热, 并以 300 r/min 的转速搅拌。水浴升温到 70 °C 后, 匀速滴加 20 mL 引发剂过硫酸钾 (KPS) (0.15 g), 15 min 内滴加完毕, 恒温反应 24 h, 得到 PS 球乳液, 放置在烧杯中密封保存备用。

(2) 步骤二, 用提拉浸渍法制备 PS 模板: <100> 单晶硅片分别用丙酮、异丙醇、0.1 mol/L 的 HCl 溶液、无水乙醇超声清洗 10 min, 再用去离子水清洗 3 次, 放置于干燥箱中干燥后备用。其次, 将步骤一所得的 PS 球乳液在磁力搅拌器上搅拌 2 h, 使用自制拉膜机将硅片垂直匀速浸入盛有 PS 球乳液的烧杯中, 静置一定时间 (5、10、30、180 s), 再以 7 cm/min 的提拉速度垂直向上提拉硅片, 后将硅片放入干燥箱中, 在 50 °C 干燥 30 min 后将制备好的 PS 模板取出保存备用。

(3) 步骤三, 用溶胶-凝胶法制备 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 前驱体溶胶: 将硝酸铁 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 和硝酸锶 ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) 按照一定摩尔比 ($\text{Fe}^{3+}/\text{Sr}^{2+}=8$) 溶解于去离子水中, 加入 2 mL 乙二醇和一定量的柠檬酸, 使 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7/(\text{Sr}^{2+}+\text{Fe}^{3+})=2.0$, 滴加氨水调节溶液的 pH 值为 7, 制得前驱体溶液。然后将此前驱体溶液转至三口烧瓶中, 加热至 70 °C 反应 10 min 得到前驱体溶胶。

(4) 步骤四, 用提拉浸渍法制备多孔 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 薄膜: 将步骤二中制备的 PS 模板在前驱体溶胶中浸渍一定时间 (5、10、30 s), 紧接着置于 120 °C 干燥箱中干燥 2 h。下一步将浸有溶胶的 PS 模板置于箱式电阻炉中, 以 10 °C/min 速率加热至 500 °C, 保温 3 h 后取出、空冷, 最后以 10 °C/min 速率升温至 900 °C, 保温 2 h, 空冷至室温后得到多孔 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 薄膜样品。

1.2 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粉末的制备

为对比研究, 使用溶胶-凝胶法制备 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粉末。将多孔 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 薄膜制备中的步骤三所得的前驱体溶胶, 在磁力搅拌器上在 90 °C 持续加热直至溶剂蒸发完毕得到湿凝胶, 湿凝胶放置在干燥箱中经 180 °C 干燥 24 h 后得到干凝胶, 干凝胶置于箱式电阻炉中, 以 10 °C/min 速率加热至 500 °C, 保温 3 h 后取出, 在空气中冷却, 最后再以 10 °C/min 速率升温至 900 °C, 保温 2 h, 空冷至室温后得到 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粉末样品。

1.3 检测与分析

粉末测试利用日本理学 Dmax 2500 Pc 型 X 射线衍射仪 (扫描速度 8°/min) 和薄膜测试采用小角衍射, 使用德国布鲁克 AXS 有限公司 D8 Discover 型 X 射线衍射仪 (扫描速度 1.2°/min) 的 Cu 靶 X 射线衍射 (XRD) 方法分析样品的相结构; 利用 FEI 公司的 Tecnai G² F20 型透射电子显微镜 (TEM) 检测聚苯乙烯微球的形貌与尺寸; 利用日本日立 Hitachi 公司的 S-4800 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品的微观形貌; 利用 LakeShore 7407 型振动样品磁强计 (VSM) 的薄膜样品杆检测样品的磁性能, 测试最大磁场为 1592 kA/m, 其中, 薄膜样品的表面与粉末样品的表面均垂直于测试磁场方向。

2 结果与讨论

2.1 PVP 含量对制备的 PS 球形貌的影响

按照试验中的步骤一制备聚苯乙烯球 (PS 球) 乳液。过硫酸钾 (KPS) 会引发苯乙烯单体发生聚合反应生成束胶, 当苯乙烯单体扩散到胶束, 且与胶束发生反应时, 致使胶束变得不稳定, 为了重新达到稳定状态, 束胶中的胶粒之间会重新缠结形成新的稳定的胶粒。此后的苯乙烯单体发生的聚合反应会在稳定的胶粒中进行, 加入 PVP 后, PVP 在溶液中呈丝状相互缠绕可形成网状结构, 使得刚形成的胶粒与先形成的胶粒之间不能相互接触长大, 进而起到抑制 PS 球长大的作用。另一方面, PVP 可阻碍 PS 球之间的团聚, 可使 PS 球均匀地分散在溶液中。但 PVP 的添加量会影响 PS 球的分散性与最终得到的形貌。图 1 为按照试验中的步骤一添加不同 PVP 含量所制备的 PS 球的 TEM 照片。从图 1 可以看出, 用不同 PVP 含量制备的 PS 球粒径都很均匀, 分散性良好, 而且随着 PVP 含量由 0.2 g 增加至 1.5 g 时, PS 球的粒径由 300 nm 逐渐减小至 170 nm。这是由于 PVP 为非离子型高分子表面活性剂, 吸附能力强, 能够吸附在 PS 球表面降低其表面能; 其次, PVP 可使颗粒表面的电荷增加, 导致颗粒之间的反作用力增大, 从而减少微球的团聚现象。苯乙烯单体在发生微乳液聚合过程中, PVP 会形成网状结构, 形成的粒子会被其搅拌剪切分散, 随着 PVP 添加量的增加, 吸附在微球表面的 PVP 数量也增加, 从而可以降低粒子与乳液界面的表面张力, 有利于粒子被分散成更加细小的液滴; 同时乳液的粘度也会增大, PVP 的空间位阻作用增强^[23], 液滴相互碰撞的阻力增加, 有效减少了微球的二次形核, 使得制备的 PS 球粒径减小, 并且粒径分布变窄。对比观察图 1 可以发现, PVP 含量为 0.2 g 时制备的 PS 球边

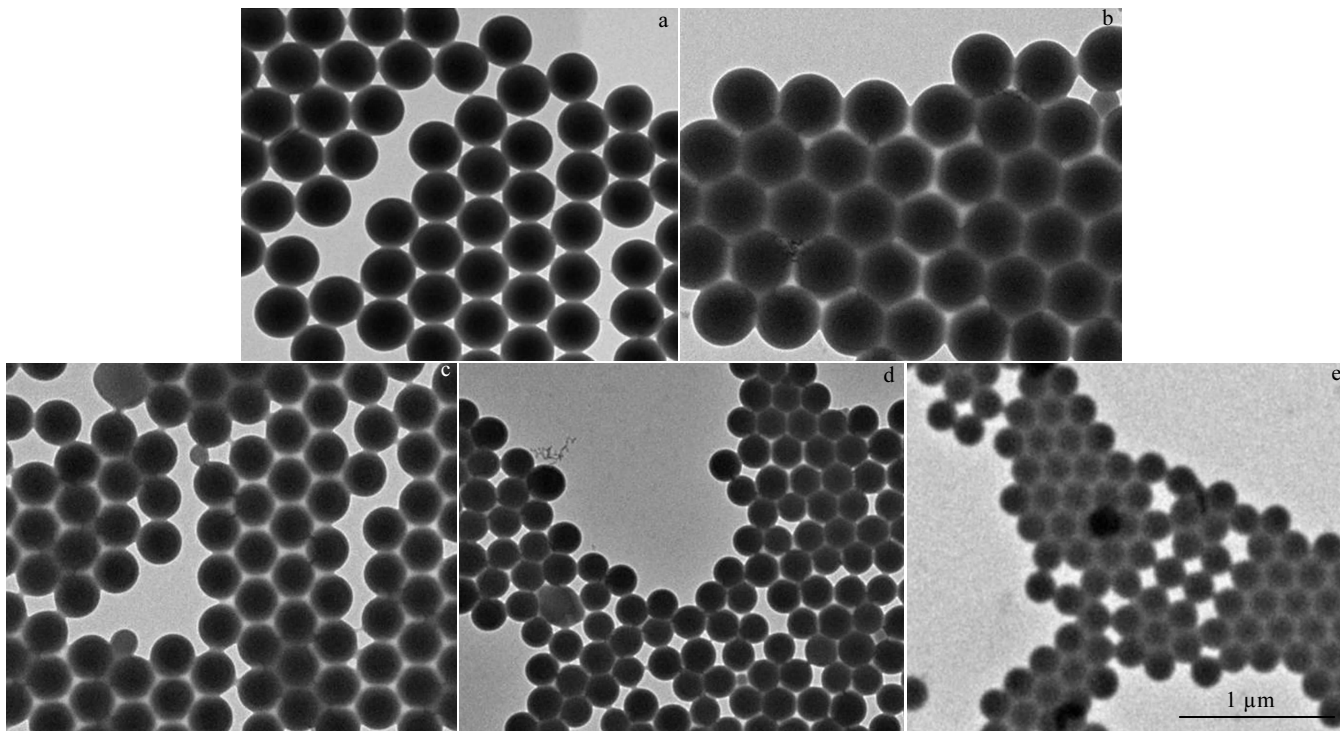


图 1 添加不同 PVP 含量制备的 PS 球的 TEM 照片

Fig.1 TEM images of PS spheres prepared with different PVP contents: (a) 0.2 g, (b) 0.5 g, (c) 0.8 g, (d) 1.2 g, and (e) 1.5 g

界更清晰,微球之间的孔隙更明显;随着 PVP 含量增加,PS 球边界逐渐模糊,孔隙减少且不明显,原因是作为分散剂的 PVP 含量增加时,吸附在 PS 球表面的 PVP 分子数量增多,PVP 分子相互直接联结,占据了球与球之间的孔隙。但如果采用清洗方法除掉 PS 球表面的 PVP 分子时,PS 球由于表面能降低更易团聚在一起,反而不利于单层 PS 球模板的制备,而且 PVP 分子占据的空隙反而可为后续 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的形成提供空间。因此,为了最终制得多孔结构的 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 薄膜,需使用分散均匀的 PS 球且微球之间孔隙要明显。因此,本试验优先选择添加 PVP 含量为 0.2 g 的乳液用于制备 PS 模板。

2.2 浸渍时间对制备的 PS 模板形貌的影响

将洁净的硅片浸渍在 PS 球乳液中可组装出有序的 PS 模板。为了得到单层有序的 PS 模板,硅片在 PS 球乳液中浸渍的时间尤为重要。图 2 为按照试验中的步骤二将硅片在 PS 球乳液中浸渍不同时间制备的 PS 模板的 SEM 照片。由图 2 可知,浸渍时间对 PS 模板形貌确实影响较大,随着浸渍时间由 5 s 增加至 3 min,PS 球逐渐填满硅片表面,并得到了不同堆积层数的 PS 模板。当硅片垂直浸渍到 PS 球乳液中时,是硅片与乳液中 PS 球之间存在的吸附力、PS 球之间形成的

毛细作用力以及空气、PS 球乳液与硅片间形成的液体弯月面(如图 3 所示)附近的液体对 PS 球的浮力三者的共同作用促使形成了 PS 模板^[18, 24, 25]。当浸渍时间较短时,吸附在硅片上的 PS 球较少,但距离较近的微球开始自组装成表面能更小的有序阵列。随着浸渍时间从 5 s 增加到 10 s,粘附在硅片上的微球数量增加。在干燥过程中随着乳液中水分的蒸发,微球粒子开始做布朗运动^[26],由于相邻的微球之间距离较近,每个微球并不能大范围地运动,而是在平衡位置附近做微小的热运动,从而更易在二维平面内自组装成均匀分布的单层 PS 模板。继续延长浸渍时间到 30 s 及 3 min,聚苯乙烯球会在已有 PS 模板基础上继续自组装,从而得到多层甚至表面高低起伏的 PS 模板(见图 2c~2d)。

通过对图 2 中 PS 模板的形貌对比可知,浸渍时间为 10 s 时,已可自组装出单层有序的 PS 模板,且球的直径为 300 nm 左右,与图 1a 中的聚苯乙烯球粒径一致。因此,优先选用此 PS 模板用于制备 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 多孔薄膜。

另外,从图 2 可以看出,PS 球间基本呈六方紧密排列。胶体排列方式一般有四方排列和六方排列 2 种^[27]。图 4a 与 4b 分别为四方排列以及六方排列模型示意图,

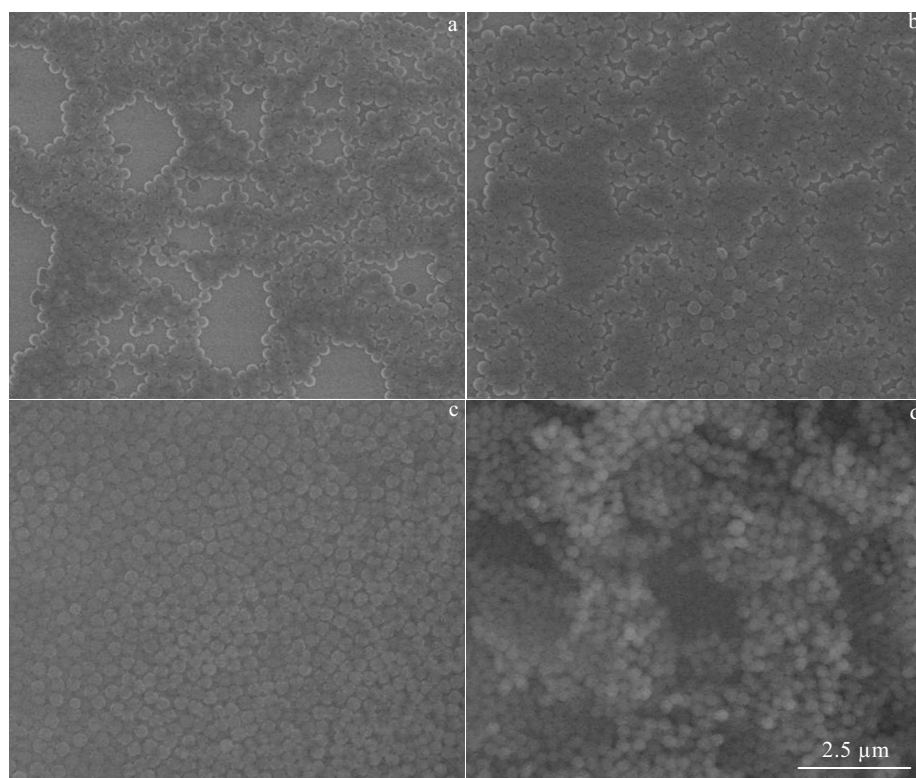


图 2 将硅片在 PS 球乳液中浸渍不同时间制备的 PS 模板的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of PS templates prepared by immersing silicon substrate in PS spheres emulsion for different time: (a) 5 s, (b) 10 s, (c) 30 s, and (d) 3 min

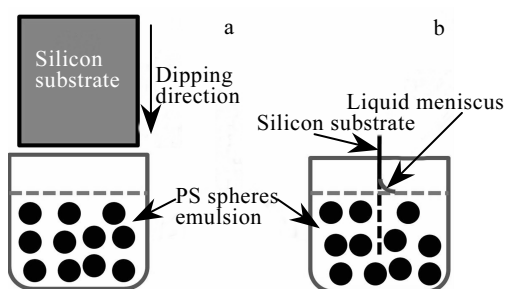


图 3 PS 球乳液与硅片间的液体弯月面形成示意图

Fig.3 Schematic diagram of liquid meniscus formed by immersing silicon substrate into PS spheres emulsion: (a) before silicon substrate immersion and (b) left view of silicon substrate immersing in PS spheres emulsion

据此可计算出四方排列与六方排列的孔隙率分别为:

$$\delta_{\text{Square arrangement}} = 1 - \frac{4\pi\left(\frac{d}{2}\right)^2 \frac{1}{4}}{d \times d} = 21.5\% \quad (1)$$

$$\delta_{\text{Hexagonal arrangement}} = 1 - \frac{\pi\left(\frac{d}{2}\right)^2 + 6\pi\left(\frac{d}{2}\right)^2 \frac{1}{3}}{6 \times \frac{1}{2} \times d \times \frac{\sqrt{3}}{2} d} = 8.7\% \quad (2)$$

由计算可知,四方排列的孔隙率较大,是一种热力学不稳定的排列方式,很容易因粒子的热运动转变为空隙率更少、更稳定的六方排列。此外,PS 球自组装形成 PS 模板主要与溶剂蒸发和 PS 球自身的布朗运动有关。本研究首先在室温(23 °C)下通过提拉浸渍法将硅片在 PS 球乳液中浸渍 10 s,然后将浸渍有 PS 球乳液的硅片再放置在干燥箱中,在 50 °C 干燥 30 min 获得 PS 模板。在室温阶段,PS 球在硅片上的排布主要受 PS 球自身的布朗运动的影响,在干燥阶段,PS 球在 PS 模板上的排布主要受溶剂蒸发的影响,这样有利于 PS 球在硅片上紧密堆积排布从而达到低能的稳定状态^[28],促使六方排列的方式得以保持和延续,从而使得本试验制备的 PS 模板中 PS 球呈六方排列。

2.3 浸渍时间对制备的多孔 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 薄膜形貌的影响

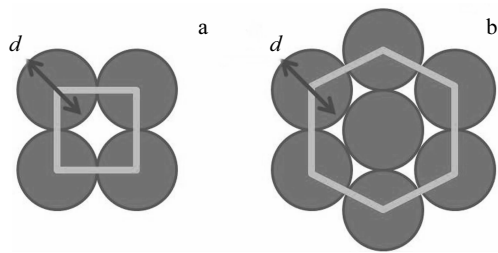


图 4 胶体排列模型示意图

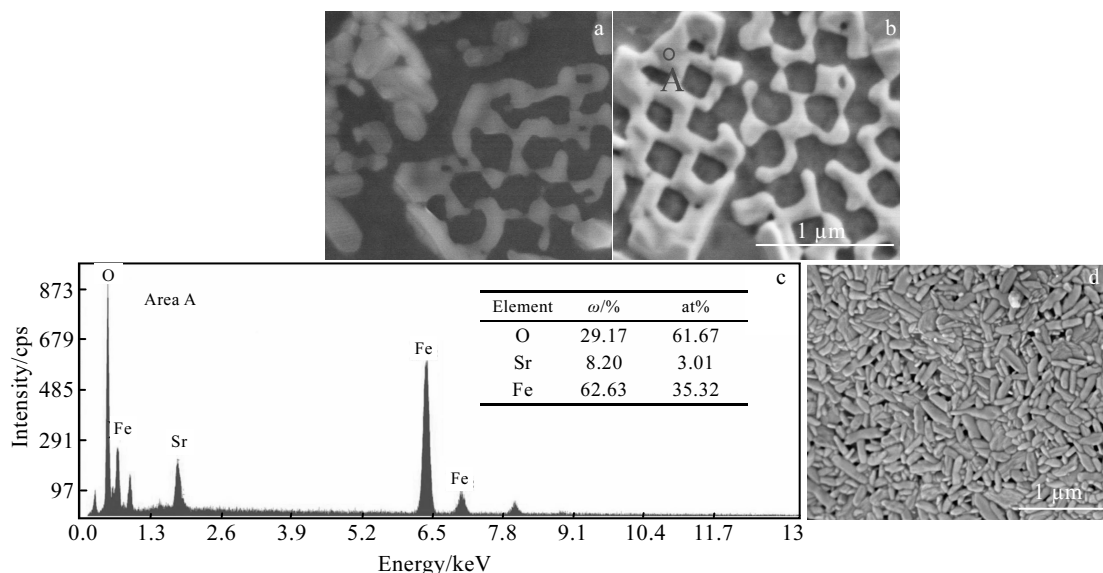
Fig.4 Schematic diagram of colloid arrangement model:

(a) square arrangement and (b) hexagonal arrangement

将制备好的单层有序 PS 模板通过提拉浸渍法在 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 前驱体溶胶中浸渍一定时间, 经干燥与烧结可去除 PS 球, 最终得到 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 薄膜。但是为了得到多孔结构的 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 薄膜, 需要控制 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 前驱体溶胶在 PS 模板上的含量, 而 PS 模板在 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 前驱体溶胶中的浸渍时间是控制 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 前驱体溶胶在 PS 模板上含量的主要决定因素。图 5 为按照试验中的步骤三将图 2b 的 PS 模板在 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 前驱体溶胶中浸渍不同时间, 并经 900 °C 烧结后制备的多孔 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 薄膜的 SEM 照片。由图 5 可知, 不同浸渍时间对多孔 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 薄膜的形貌均有重要影响。当 PS 模板在前驱体溶胶中浸渍 5 s 时 (如图 5a 所示), $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 薄膜并未出现明显的、规则的多孔结构, 模板上 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 含量较少, 呈片状结构且分布不均匀。从图 5b 可以看出, 当浸渍时间为 10 s 时, 制备出了蜂窝状多孔 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 薄膜, 孔隙分布均匀,

孔径约 200 nm, 周围填充的棒状锶铁氧体直径约 100 nm。浸渍时间为 30 s 时, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 均匀分布在硅片上, 但孔的数量明显减少而且形成的是棒状的 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, 其平均长度约 200 nm, 直径为 100 nm。

这是由于浸渍时间为 5 s 时, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 前驱体溶胶本就未填满 PS 模板中的孔隙, 而在 900 °C 烧结 2 h 致使 PS 球分解消失掉后, 产生大面积空缺, 导致规则的多孔结构并未形成。而当延长浸渍时间至 10 s 时, 首先溶胶会填充到单层 PS 模板中的更多孔隙中, 900 °C 烧结后, 当 PS 球燃烧分解后, 就会将处于原 PS 球的间隙位置并通过高温烧结形成的 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 保留下来, 并最终形成多孔结构。从图 1a 与图 2b 可知, PS 球粒径约 300 nm, 而多孔薄膜的孔径约 200 nm, 小于图 1a 与图 2b 中的 PS 球尺寸, 这是由于 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 在形成过程中, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 前驱体溶胶在干燥后形成的空间网络 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 前驱体凝胶, 主要由柠檬酸与 Fe^{3+} 、 Sr^{2+} 发生配位反应生成的柠檬酸络合物组成, 在烧结过程中, 柠檬酸络合物分解膨胀, 导致高温形成的 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 占用更大的空间; 其次, 烧结过程中, PS 球在分解碳化过程中微球所占的空间会减小。因此, 图 5b 中薄膜的孔径略低于图 1a 中的 PS 球。浸渍时间为 30 s 时, 由于浸渍时间较长, 溶胶不再只是填充 PS 模板中的孔隙, 而是会在 PS 模板上形成单层或多层溶胶, 经高温烧结后, PS 球消失时, 留下的 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 也覆盖整个硅片。所以, 从图 5d 中并未观察到 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 薄膜中形成均匀的多孔结构, 而是孔径更小而不均匀的多孔结构。

图 5 PS 模板在 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 前驱体溶胶中浸渍不同时间制备的 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 多孔薄膜的 SEM 照片以及 EDS 分析Fig.5 SEM images and EDS analysis of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ porous films prepared by immersing PS template in $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ precursor sol for different time: (a) 5 s; (b) 10 s; (c) EDS result of area A in Fig.5b; (d) 30 s

此外, 图 5c 为图 5b 中 A 处的 EDS 能谱分析。A 处物质由 Sr、Fe、O 3 种元素组成, 且 Sr 元素与 Fe 元素的原子比为 1:11.73, Sr 元素与 O 元素的原子比为 1:20.48, 均接近理论值 1:12 与 1:19, 因此 A 处物质确实为 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 。

可见, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 多孔薄膜的形成机理为: 第 1 步, 通过微乳液聚合法制备出 PS 球乳液, 当添加 0.2 g 的 PVP 时可得到分散均匀、边界清晰的 PS 球, 且微球之间空隙明显, 呈六方排列, 适合 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 前驱体溶胶的填充; 第 2 步, 利用硅片与乳液中 PS 球之间的吸附力、PS 球乳液与硅片间的液体弯月面对 PS 球产生的浮力以及 PS 球之间的毛细作用力, 使得乳液中的 PS 球吸附在硅片表面, 将硅片在 PS 球乳液中保持 10 s, 在干燥箱中干燥后即可制得单层有序且呈六方排列的 PS 模板; 第 3 步, 将 PS 模板垂直浸渍在 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 前驱体溶胶中使其填充 PS 模板上的空隙位置, 维持 10 s, 干燥得到 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 前驱体凝胶薄膜, 再将其在箱式电阻炉中于 900 °C 保温 2 h, PS 球经挥发、分解、碳化后留下 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, 最终得到 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 多孔薄膜。

2.4 多孔 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 薄膜的结构

图 6 为对应图 5b 用提拉-浸渍法制备的 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 多孔薄膜与对应试验中的 1.2 节用溶胶-凝胶法制备的 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粉末的对比 XRD 图谱。从图 6 可知, 多孔薄膜与粉末的物相均由纯 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 相组成, 并未出现任何杂相, 这与图 5c 的结果一致。 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 多孔薄膜在 32.3°、34.2°以及 56.8°处有较明显的强特征峰, 分别对应 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的 {107}、{114} 以及 {2011} 晶面, 这说明 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 凝胶在烧结过程中, 固相反应生成的是 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 多晶, 且在硅基片上是随机形核并长大, 没有明显的生长择优取向; 另一方面, 由于薄膜采用的是小角掠射方法测试, 基片上 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 含量相对较少, 导致从 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 多孔薄膜上测试得到的其他衍射峰并不明显。而图 6b 中 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粉末的衍射峰无论是衍射方向还是衍射强度都与编号为 No. 80-1197 的 PDF 卡片中 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 相的对应标准值吻合。

2.5 多孔 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 薄膜的磁性能

图 7 为对应图 6 中 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 多孔薄膜与粉末样品的磁滞回线。从图 7 可以看出, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 多孔薄膜及 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粉末均表现出较为明显的硬磁性能, 即具有高的矫顽力和大的剩磁比。其中 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 多孔薄膜的矫顽力 $H_c=2.08 \times 10^5 \text{ A/m}$, 饱和磁化强度 $M_s=27.9 \text{ (A} \cdot \text{m}^2) \cdot \text{kg}^{-1}$, 剩磁 $M_r=15.5 \text{ (A} \cdot \text{m}^2) \cdot \text{kg}^{-1}$, 剩磁比 $M_r/M_s=0.554$; $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粉末的 $H_c=5.35 \times 10^5 \text{ A/m}$, $M_s=28.4 \text{ (A} \cdot \text{m}^2) \cdot \text{kg}^{-1}$, $M_r=15.4 \text{ (A} \cdot \text{m}^2) \cdot \text{kg}^{-1}$, $M_r/M_s=0.541$ 。通过对

比可以发现, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 多孔薄膜的矫顽力低于 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粉末, 但 M_s 与 M_r 及 M_r/M_s 基本相等。这是由于饱和磁化强度只与化学组成有关, 也说明用 2 种不同方法分别制得的 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 多孔薄膜及 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粉末化学成分相同, 所以具有相同的饱和磁化强度。对于单相 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 而言, 其矫顽力主要应属于形核机制, 应由 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的形核场决定; 但由于 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 多孔薄膜中 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 颗粒被孔隙隔开, 在孔隙内部“正、负磁荷”间也会在孔隙处产生退磁场 H_d , 导致 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 多孔薄膜的矫顽力低于 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粉末的, 并使其磁滞回线在第二象限产生蜂腰, 而 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粉末的磁滞回线在第二象限则有很好的方形度, 也意味着薄膜中 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 颗粒的矫顽力应当与 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粉末的矫顽力值相当。

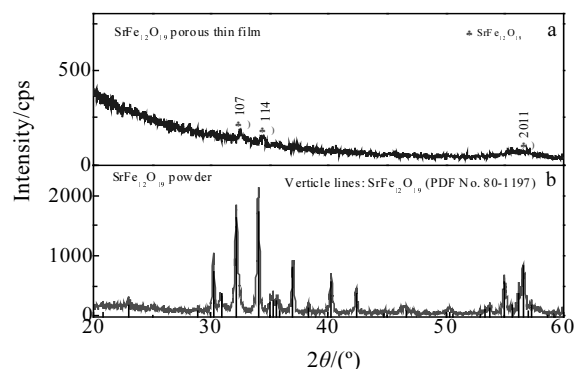


图 6 用提拉-浸渍法制备的 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 多孔薄膜与用溶胶-凝胶法制备的 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粉末的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ porous thin film prepared by the dip-drawing method (a) and $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ powder prepared by the sol-gel method (b)

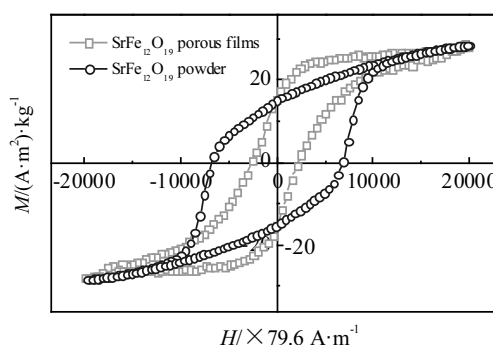


图 7 对应图 6 的 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 多孔薄膜与粉末的磁滞回线
Fig.7 Hysteresis loops of the $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ porous film and powder corresponding to Fig.6

3 结 论

1) 用微乳液聚合法制备的 PS 球粒径均匀, 随着 PVP 含量由 0.2 g 增加至 1.5 g, PS 球的粒径由 300 nm 逐渐减小至 170 nm, 但添加 PVP 含量为 0.2 g 时, 所得的 PS 球边界清晰, 分散均匀且微球之间空隙明显。

2) 用提拉浸渍法可得到自组装的 PS 模板, 改变 <100>硅片在 PS 乳液中的浸渍时间, 可以制备出不同形貌及厚度的 PS 模板, 随着浸渍时间由 5 s 延长到 3 min, 可分别得到单层及多层的 PS 模板, 其中当浸渍时间 10 s 时, 可得到单层有序的 PS 模板, 模板上球的直径约为 300 nm, 且微球呈六方紧密排列。

3) 用提拉浸渍法制得多孔 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 薄膜的机理为: 通过微乳液聚合法制备出 PS 球乳液, 利用硅片与乳液中 PS 球之间的吸附力、PS 球乳液与硅片间的液体弯月面对 PS 球产生的浮力以及 PS 球之间的毛细作用力, 使得乳液中的 PS 球吸附在硅片表面, 将硅片在 PS 球乳液中保持 10 s, 在干燥箱中干燥后得到单层有序且呈六方排列的 PS 模板; 将 PS 模板垂直浸渍在 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 前驱体溶胶中维持 10 s 使其填充 PS 模板上的空隙位置, 经干燥得到 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 前驱体凝胶薄膜, 再将其在箱式电阻炉中于 900 °C 保温 2 h, PS 球经挥发、分解、碳化后留下 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, 最终得到 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 多孔薄膜。

4) 用提拉浸渍法制得的多孔 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 薄膜与用溶胶-凝胶法制备的 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粉末相比, 物相均由纯 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 相组成。而将 PS 模板在 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 前驱体溶胶中浸渍 10 s 时制备的多孔 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 薄膜综合效果最佳, 呈蜂窝状多孔结构, 孔径约 200 nm。并且多孔 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 薄膜表现出优异的硬磁性能为: $M_s=27.9 \text{ (A}\cdot\text{m}^2\text{)}\cdot\text{kg}^{-1}$, $M_r=15.5 \text{ (A}\cdot\text{m}^2\text{)}\cdot\text{kg}^{-1}$, $M_r/M_s=0.554$, $H_c=2.08\times 10^5 \text{ A/m}$ 。

参考文献 References

- [1] Kim D H, Han S H, Kang Y M *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 692(25): 545
- [2] Ghasemi A. *Ceramics International*[J], 2016, 42: 4143
- [3] Matsumoto M, Morisako A, Takei S. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2001, 326: 215
- [4] Koleva M E, Zotova S, Atanasov P A *et al. Applied Surface Science*[J], 2000, 168: 108
- [5] Ghasemi A, Morisako A, Liu X X. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2008, 320: 2300
- [6] Auwa I A, Baykal A, Güner S *et al. Ceramics International*[J], 2017, 43: 1298
- [7] Yasmin N, Mirza M, Muhammad S *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2018, 446: 276
- [8] Chen Qiang(陈 强), Wang Xinqing(王新庆), Li Liang(李 良) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(2): 372
- [9] Masoudpanah S M, Seyyed Ebrahimi S A. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2012, 324: 2239
- [10] Masoudpanah S M, Seyyed Ebrahimi S A. *Thin Solid Films*[J], 2011, 520(1): 199
- [11] Masoudpanah S M, Seyyed Ebrahimi S A. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2011, 323: 2643
- [12] Masoudpanah S M, Seyyed Ebrahimi S A. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2013, 343: 276
- [13] Tanev P T, Chibwe M, Pinnavaia T J. *Nature*[J], 1994, 368(6469): 321
- [14] Benipal N, Qi J, Gentile J C *et al. Renewable Energy*[J], 2017, 105: 647
- [15] Tian Z Z, Huang L X, Pei X B *et al. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*[J], 2017, 155: 150
- [16] Grfining U, Lehmann V. *Thin Solid Films*[J], 1996, 276: 151
- [17] Sedransk K L, Fisher A C, Moggridge G D. *Materials Letters*[J], 2015, 145: 299
- [18] Fu Y N, Jin Z G, Liu Z F *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2007, 27: 2223
- [19] Seshadri R, Meldrum F C. *Advanced Materials*[J], 2000, 12(15): 1149
- [20] Bartlett P N, Baumberg J J, Birkin P R. *Chemistry of Materials*[J], 2002, 14: 2199
- [21] Ye Y H, LeBlanc F, Haché A *et al. Applied Physics Letters*[J], 2001, 78: 52
- [22] Liu Z F, Jin Z G, Li W *et al. Applied Surface Science*[J], 2006, 252: 5002
- [23] Xiong Y J, Washio I, Chen J Y *et al. Langmuir*[J], 2006, 22: 8563
- [24] Fu Qiang(傅 强), Wang Dahai(汪大海). *Journal of Wuhan University (Natural Science)*(武汉大学学报, 理学版)[J], 2017, 63(6): 483
- [25] Li Wei(李 巍), Jin Zhengguo(靳正国), Liu Zhifeng(刘志峰) *et al. Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2006, 21(2): 473
- [26] Barteau M A, Wagner N J, Lenhoff A M. *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2001, 240: 9
- [27] Cong Hailin(丛海林), Cao Weixiao(曹维孝). *Chemical Journal of Chinese Universities*(高等学校化学学报)[J], 2003, 24(8): 1489
- [28] Fu Y N, Jin Z G, Liu G Q *et al. Synthetic Metals*[J], 2009, 159: 1744

Preparation of Porous $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ Thin Films Using PS Template Assistant

Zhao Yanqiu, Han Xuhao, Bian Lupeng, Qin Xiaoning, Sun Jibing

(Key Laboratory for New Type of Functional Materials in Hebei Province, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: Ordered porous strontium ferrite ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) thin films were prepared by a dip-drawing method using polystyrene (PS) spheres template. The PS template was orderly assembled on clean silicon substrate through PS sphere emulsion, which was synthesized by microemulsion polymerization. The porous $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ thin films were fabricated by filling the interspaces among adjacent PS spheres in the PS template with the $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ precursor sol prepared by sol-gel method, and then removing the PS spheres by heating at 900 °C for 2 h. The effects of PVP content on the microstructure of PS spheres and the drawing time on the microstructure of PS template and the porous $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ thin films were investigated. Then the formation mechanism of porous $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ thin films was discussed, and the corresponding model was established. The results show that PS spheres with uniform particle size can be obtained by adding 0.2 g of PVP, and the interspaces between the microspheres are obvious; the single layer ordered PS template can be obtained by immersing the silicon substrate in the PS sphere emulsion for 10 s. The pure $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ porous thin film with honeycomb structure and a pore diameter of about 200 nm can be prepared by immersing PS template in the $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ precursor sol for 10 s, and it shows the excellent hard magnetic properties: saturation magnetization of $27.9 (\text{A}\cdot\text{m}^2)\cdot\text{kg}^{-1}$, remanence of $15.5 (\text{A}\cdot\text{m}^2)\cdot\text{kg}^{-1}$ and coercivity of $2.08\times 10^5 \text{ A/m}$.

Key words: magnetic material; strontium ferrite; porous film; dip-drawing method; PS template

Corresponding author: Sun Jibing, Ph. D., Professor, Key Laboratory for New Type of Functional Materials in Hebei Province, School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, P. R. China, Tel: 0086-22-60202288, E-mail: hbgdsjb@126.com