

稀土 Gd^{3+} 掺杂对钴铁氧体结构与吸波性能的影响

高 静, 马志军, 张 琪, 程 亮, 关智浩

(辽宁工程技术大学, 辽宁 阜新 123000)

摘 要: 以十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 为表面活性剂, $C_4H_6CoO_4 \cdot 6H_2O$ 和 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 为原料, 晶化温度 $180\text{ }^\circ\text{C}$, 晶化时间 8 h , 在 $\text{pH}=11$ 的条件下采用水热法制备钴铁氧体纳米颗粒。探究了稀土元素 Gd^{3+} 的掺杂量对纳米钴铁氧体微观结构与吸波性能的影响。利用 X 射线衍射 (XRD) 仪、红外光谱 (FT-IR)、透射电镜 (TEM) 和矢量网络分析 (VNA) 仪对制备的复合钴铁氧体结构性能进行表征。结果表明, 稀土元素 Gd^{3+} 会对钴铁氧体的晶粒尺寸、形貌和吸波性能产生较大影响。当稀土元素 Gd^{3+} 掺杂量 $x \leq 0.025$ 时, 复合钴铁氧体晶粒尺寸随着掺杂量增加在逐渐减小, 晶格常数逐渐增加, 颗粒的形状变为不规则四边形。当稀土元素 Gd^{3+} 掺杂量 $x > 0.025$ 时, 由于稀土元素 Gd^{3+} 在钴铁氧体中固溶度达到限值, 会产生 $Gd(OH)_3$ 杂质, 使钴铁氧体晶粒尺寸变大。当稀土元素 Gd^{3+} 的掺杂量 $x=0.025$ 时, 所制备的钴铁氧体介电损耗与磁滞损耗增强, 吸波反射率达到最小, 为 -14.9 dB 。

关键词: 稀土元素; 水热法; 钴铁氧体; 吸波性能

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)07-2524-06

吸波材料, 指利用本身的吸收作用、衰减作用把投射到它表面的电磁波能量进行吸收或减少其反射和散射, 从而减少电磁波干扰的一类磁性材料^[1,2]。随着现代科学技术的迅速发展, 手机、微波炉等一些电磁设备出现在人们生活中, 电磁污染越来越严重, 对人的健康和环境造成了一定危害。因此, 防治电磁污染成为至关重要的任务^[3]。尖晶石型钴铁氧体具有磁滞损耗和介电损耗性能, 是一种优良的吸波材料。由于钴铁氧体化学性质稳定, 矫顽力、磁晶各向异性饱和磁化强度较高, 被广泛应用于磁传感器、磁记录及生物医学等方面^[4-6]。尖晶石纳米铁氧体中离子间由于化合价平衡作用, 会产生一定的空隙, 易于其他离子的掺杂和替代。

纳米铁氧体吸波材料的制备方法主要有液相法 (溶胶-凝胶法^[7,8]、共沉淀法^[9,10]、水热法^[11,12])、气相法 (化学气相沉积法) 及固相法 (自蔓延燃烧法^[13]、高能球磨法)。其中水热法制备过程中, 不需要煅烧, 原料易得、反应条件易于控制及操作过程比较简单, 可以解决磁性纳米铁氧体的粒径、磁学性能不易控制等问题。

稀土作为磁性材料的原料之一, 具有未成对的 $4f$ 电子层结构且磁滞伸缩系数较高。在纳米铁氧体中掺杂稀土元素可以调节铁氧体的性质。Stergiou^[14]分析稀土取代 Ni-Co 和 Ni-Co-Zn 立方铁氧体在微波波段的电

磁性能及其作为吸波材料的性能, 发现掺杂样品的吸波性能没有改善。Duan^[15]等以碳球为模板, 采用模板法和表面反应法, 合成了 Ce^{3+} 掺杂 NiCo 铁氧体空心微球。研究表明, 当 Ce^{3+} 掺杂量为 0.02 时, 样品的饱和磁化强度达到最大, 为 $75.72\text{ (A}\cdot\text{m}^2)\cdot\text{kg}^{-1}$, 同时矫顽力为 $6.29 \times 10^4\text{ A/m}$, 在 5500 MHz 时吸波反射率为 -18.8 dB 。Eltabey^[16]等用陶瓷法制备了 $Mn_{0.5}Ni_{0.1}Zn_{0.4}Nd_xFe_{2-x}O_4$ 铁氧体。研究表明, 随着 Nd^{3+} 含量的增加, 材料的初始磁导率都有所提高。

综上所述, 稀土离子的掺杂可以使铁氧体中形成间隙离子、固有电偶极子和提高磁晶各向异性, 从而提高介电损耗和磁滞损耗。说明稀土元素适量掺杂具有拓宽铁氧体吸波频带宽度, 提高吸波性能等诸多优点^[17]。研究在铁氧体中掺杂稀土离子调控铁氧体的晶粒尺寸、晶格参数、形貌和吸波性能^[18,19]具有十分重要的意义。因此, 本研究选择稀土离子 Gd^{3+} 利用水热法掺杂制备尖晶石型纳米钴铁氧体, 探究掺杂量对钴铁氧体微观结构与性能的影响。

1 实 验

试验试剂: 十六烷基三甲基溴化铵 ($C_{19}H_{42}BrH$), 氯化铁 ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$), 乙酸钴 ($C_4H_6CoO_4 \cdot 6H_2O$), 氯化钆 ($GdCl_3 \cdot 6H_2O$), 氢氧化钠 (NaOH), 无水乙醇 (CH_3CH_2OH)。

收稿日期: 2019-07-20

基金项目: 国家自然科学基金 (51372108)

作者简介: 高 静, 女, 1993 年生, 博士生, 辽宁工程技术大学, 辽宁 阜新 123000, 电话: 0418-3350064, E-mail: 1453929802@qq.com

试验仪器: JA2003 型电子精密天平; JP-010T 型超声波清洗器; S312-90W 型恒温水浴搅拌器; KH-100 型水热高压反应釜; CY841-881 型电热恒温鼓风干燥箱; HS.Z68 型电热蒸馏水器; SHZ-D (III) 型循环水式真空泵; PHS-3E 数显 pH 计。

用精密天平称取 1 g 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB), 将其溶解在装有 70 mL 蒸馏水的烧杯中, 超声处理 30 min 使其分散均匀; 按 Co:Fe:RE (RE 为 Gd³⁺) = 1: (2-x) : x(x=0, 0.0125, 0.025, 0.05, 0.1) 摩尔比称取适量的 C₄H₉CoO₄·6H₂O、FeCl₃·6H₂O 和 GdCl₃·6H₂O 加入到上述烧杯中; 将上述烧杯超声处理 0.5 h 使其分散均匀, 得到混合溶液置于四口烧瓶中, 随后转移到 40 °C 恒温水浴箱中搅拌, 在搅拌 20 min 后滴加 2 mol/L 的 NaOH 溶液, 滴加速率为 2 s/滴, 调节溶液 pH 值至 11, 恒温水浴搅拌 0.5 h 得到反应前驱体; 室温下陈化 8 h 静置分层, 移去部分上层清液, 将下层粘稠状反应前驱体震荡摇匀放入容积为 100 mL 的高压反应釜中; 在温度为 180 °C 电子烘箱中进行晶化反应, 反应时间为 8 h。待反应结束后, 将样品冷却到室温, 用去离子水和无水乙醇对生成的黑色沉淀物洗涤, 直至中性, 真空抽滤。将滤饼置于电热恒温鼓风干燥箱中烘干 (在 60 °C 下干燥 12 h), 得到块状物研磨至粉体, 即得到纳米复合钴铁氧体。

根据电磁波传输理论, 根据下列公式可以计算出铁氧体的反射系数 (R_L):

$$R_L = 201g \left| \frac{Z_m - 1}{Z_m + 1} \right| \quad (1)$$

$$\mu_r = \mu' - j\mu'' \quad (2)$$

$$\varepsilon_r = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (3)$$

$$Z_m = \sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}} \tanh \left[j \frac{2\pi}{c} \sqrt{\mu_r \varepsilon_r} f d \right] \quad (4)$$

式中, c 为真空中的光速, Z_m 为材料的输入阻抗, f 为电磁波频率, d 为材料厚度, ε_r 与 μ_r 分别为材料的复介电常数与磁导率。

用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (X-Ray Diffraction) 进行物相组成分析, 测试条件为 Cu 靶 $K\alpha$ 辐射, 工作电压 40 kV, 管电流 30 mA, 波长 $\lambda=0.15406$ nm, 测量范围 $5^\circ \sim 80^\circ$ 。用 JEOL 公司的 JEM-2010 型透射电子显微镜 (TEM) 观察晶体的形貌、微观结构及粒径大小, 分辨率为 0.1~0.2 nm, 加速电压为 200 kV, 放大倍数为 20X~1 000 000X。用 BRUKERTENSOR II 红外光谱对试样进行测试, 范围 $4000 \sim 400$ cm⁻¹, 分辨

率为 0.4 cm⁻¹, 扫描速度为 40 s⁻¹。北京航空航天大学研究院的 HP8722ES 矢量网络分析仪 (VNA) 进行测试, 使用同轴线测试法对样品在 1~18 GHz 频率范围内的复介电常数和复磁导率进行测试。用传输线法来确定材料的电磁参数 (μ 、 ε)。在加热情况下将样品粉体与石蜡按按 6:4 的比例混合, 搅拌均匀后用自制的模具压制成环, 圆环状要求内径为 3 mm, 外径为 7 mm, 要求表面光滑, 平整, 没有划痕。

2 结果与讨论

2.1 掺杂 Gd³⁺对钴铁氧体微观结构的影响

由图 1 中的钴铁氧体物相分析可知, 通过上述制备方法可以制备出纯相的钴铁氧体, 结晶程度较好。但是所制备出的纯相钴铁氧体吸波性能为 -5.1 dB, 所以探究对钴铁氧体吸波性能的增强方法是十分必要的。

图 1 为 CoFe₂O₄ 中掺杂不同含量的 Gd³⁺ 得到的纳米 CoFe_{2-x}Gd_xO₄ (x=0, 0.25, 0.05, 0.1) 的 XRD 图谱。与标准 CoFe₂O₄ 衍射图谱 (JCPDS no. 22-1086) 对照, 发现当 $x(\text{Gd}^{3+}) > 0.025$ 时, 出现杂质峰 (图中用 ∇ 标注), 说明过量的 Gd³⁺ 会与溶液中的 OH⁻ 反应, 生成 Gd(OH)₃。当 $x(\text{Gd}^{3+}) \leq 0.025$ 时, CoFe_{2-x}Gd_xO₄ 特征衍射峰位置与标准参数相一致, 其衍射峰的位置分别与对应于钴铁氧体的晶面指数 (111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511)、(440) 相对应, 没有其它杂质峰出现, 表明试验制备出纯相的纳米复合铁氧体颗粒。从图中可以看出 (311) 衍射峰强度较强, 说明晶体优先晶化取向为 (311)。

根据 Scherrer 公式 $D = k\lambda / B \cos\theta$ 和 $a = (h^2 + k^2 + l^2)^{-1/2}$ 计算出纳米钴铁氧体晶粒的平均粒径 D 和晶格常数 a , 该实验中, 取 $n=1$ 、 $\lambda=0.154056$ nm、 $k=0.89$ 。计算出不同稀土掺杂量的纳米钴铁氧体颗粒具体结构参数

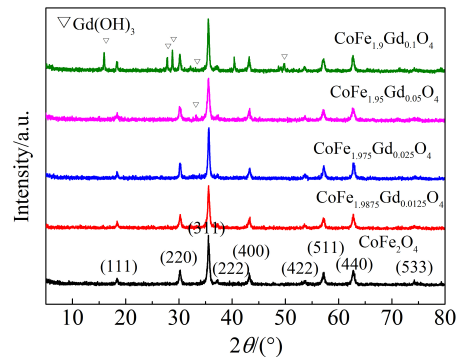


图 1 不同 Gd³⁺ 含量制备 CoFe_{2-x}Gd_xO₄ (x=0, 0.0125, 0.025, 0.05, 0.1) 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of CoFe_{2-x}Gd_xO₄ (x=0, 0.0125, 0.025, 0.05, 0.1) samples prepared with different Gd³⁺ contents

如表 1 所示。由表 1 可知,当稀土元素掺杂量 $x(\text{Gd}^{3+}) \leq 0.025$ 时,晶粒尺寸随着稀土元素掺杂量的增加而减小,晶格常数随稀土元素掺杂量的增加而增加。稀土离子 Gd^{3+} 掺杂会取代钴铁氧体中的 Fe^{3+} ,而 Fe^{3+} 离子半径为 0.0645 nm ,远小于稀土离子 Gd^{3+} 的离子半径 0.0938 nm ,从而使尖晶石型纳米钴铁氧体的结构产生一定扭曲变形,产生的内应力限制晶粒长大,所以随着稀土元素 Gd 掺入量的增加,钴铁氧体的平均晶粒尺寸逐渐减小。同时稀土离子 Gd^{3+} 取代 Fe^{3+} 时,会导致尖晶石型纳米钴铁氧体晶格膨胀,从而使其晶格常数变大。但是,当稀土元素掺杂量 $x(\text{Gd}^{3+}) > 0.025$ 时,钴铁氧体晶粒尺寸变大,晶格常数变小,这是因为稀土离子 Gd^{3+} 的掺杂量已经达到上限,过量的 Gd^{3+} 不能进入钴铁氧体的晶格内部,它会在晶界处以原子的形式聚集,使晶界处的原子排列比较疏松,有利于和不能进入晶格内的稀土原子结合,使晶界尺寸扩大,从而使钴铁氧体颗粒尺寸变大,但是,由于杂质相 $\text{Gd}(\text{OH})_3$ 填充于粒子之间的空位,并且其自旋机制会抑制晶粒生长,引起尖晶石结构收缩而发生畸变,从而导致晶格常数变小^[20]。

2.2 掺杂 Gd^{3+} 对钴铁氧体官能团的影响

图 2 为室温下样品 CoFe_2O_4 和 $\text{CoFe}_{1.975}\text{Gd}_{0.025}\text{O}_4$ 的红外光谱图。在 600 cm^{-1} 附近处的峰对应的是尖晶石型铁氧体四面体 A 位次晶格中的金属-氧键(M-O), 400 cm^{-1} 附近处的峰对应着尖晶石型铁氧体八面体 B 位次晶格中的金属-氧键(M-O)^[21], 3430 cm^{-1} 处的峰对应的是 $\text{CoFe}_{2-x}\text{Gd}_x\text{O}_4$ 铁氧体颗粒表面的附着水, 1630 cm^{-1} 处的峰对应 $\text{CoFe}_{2-x}\text{Gd}_x\text{O}_4$ 铁氧体羟基中氢键的伸缩振动^[22]。图 2 表明所制备的样品为尖晶石型结构,稀土 Gd^{3+} 的掺杂使样品的红外峰位发生了轻微的变化,这是因为尖晶石型钴铁氧体的八面体中 Fe-O 和 Gd-O 键的不同所导致的^[23]。

2.3 掺杂 Gd^{3+} 对钴铁氧体微观形貌的影响

图 3 是纳米 $\text{CoFe}_{2-x}\text{Gd}_x\text{O}_4$ 在 50 nm 尺度下的 TEM 照片。由图可知, $\text{CoFe}_{2-x}\text{Gd}_x\text{O}_4$ 样品粒度为纳米级,

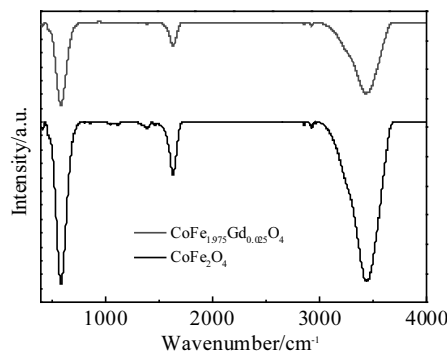


图 2 红外光谱分析

Fig.2 Infrared spectrum of the sample

形貌为不规则的四边形。当 Gd^{3+} 的掺杂量 $x \leq 0.025$ 时,随着掺杂量的增加,晶粒的尺寸在不断的减小,平均粒径达到了 34 nm ,这与 XRD 分析结果一致,说明稀土离子 Gd^{3+} 的掺杂可以细化钴铁氧体的粒径。当 Gd^{3+} 的掺杂量 $x > 0.025$ 时,晶粒的尺寸明显变大,说明稀土离子 Gd^{3+} 在 CoFe_2O_4 中固溶度有限,导致了晶粒尺寸变大。由图可以看出,颗粒间存在着少量的团聚现象,一方面因为 $\text{CoFe}_{2-x}\text{Gd}_x\text{O}_4$ 属于磁性材料,离子间很容易相互吸引;另一方面因为颗粒很细,表面能较高,团聚后可降低表面能,而铁氧体颗粒的团聚现象是很难避免的^[24]。

2.4 掺杂 Gd^{3+} 对钴铁氧体的复介电常数的影响

图 4 为不同 Gd^{3+} 掺杂 $\text{CoFe}_{2-x}\text{Gd}_x\text{O}_4$ 的复介电常数实部 (ϵ') 和虚部 (ϵ'') 与频率的关系。从图 4a 中可以看出, CoFe_2O_4 介电常数的实部在 $3.95 \sim 4.30$ 之间,随着稀土掺杂比例逐渐增大的顺序,复介电常数实部的起始值均呈现增加状态,依次为 4.35 、 4.38 、 4.75 、 4.50 ,随着频率的不断升高,终止值分别为 4.25 、 4.45 、 4.59 、 4.44 。从图 4b 中可以看出, CoFe_2O_4 复介电常数的虚部由 0.15 变为 0.48 ,当稀土 Gd^{3+} 的掺杂量 $x \leq 0.025$ 时, ϵ'' 的值均高于钴铁氧体; $x = 0.025$ 时, ϵ'' 的值最大,在 $0.59 \sim 0.91$ 之间; Gd^{3+} 的掺杂量 $x > 0.025$ 时, ϵ'' 的值整体上来说都低于钴铁氧体。通过结果对比可以发现,向钴铁氧体中掺杂适量的稀土离子 Gd^{3+} ,可以有效提高钴铁氧体的复介电常数。

分析其原因为:对于铁氧体而言,其介电特性主要是受界面极化和固有电偶子极化的影响^[25,26]。当钴铁氧体中稀土离子掺杂量 $x(\text{Gd}^{3+}) \leq 0.025$ 时,随着稀土离子掺杂量的增加,钴铁氧体的颗粒细化程度越大,钴铁氧体比表面积逐渐增加,导致界面极化越大,稀土元素 Gd^{3+} 掺杂量 $x = 0.025$ 时,钴铁氧体颗粒尺寸达到最小,界面极化效果达到峰值;而当稀土元素掺杂量

表 1 $\text{CoFe}_{2-x}\text{Gd}_x\text{O}_4$ 铁氧体结构参数

Structural formula	$2\theta/(\text{°})$	D/nm	(311) Diffraction peak	
			FWHM/ (°)	a/nm
CoFe_2O_4	35.63	35.0	0.0041	0.8350
$\text{CoFe}_{1.9875}\text{Gd}_{0.0125}\text{O}_4$	35.61	33.5	0.0043	0.8355
$\text{CoFe}_{1.975}\text{Gd}_{0.025}\text{O}_4$	35.58	31.9	0.0045	0.8362
$\text{CoFe}_{1.95}\text{Gd}_{0.05}\text{O}_4$	35.59	36.2	0.0040	0.8359
$\text{CoFe}_{1.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_4$	35.61	38.3	0.0038	0.8355

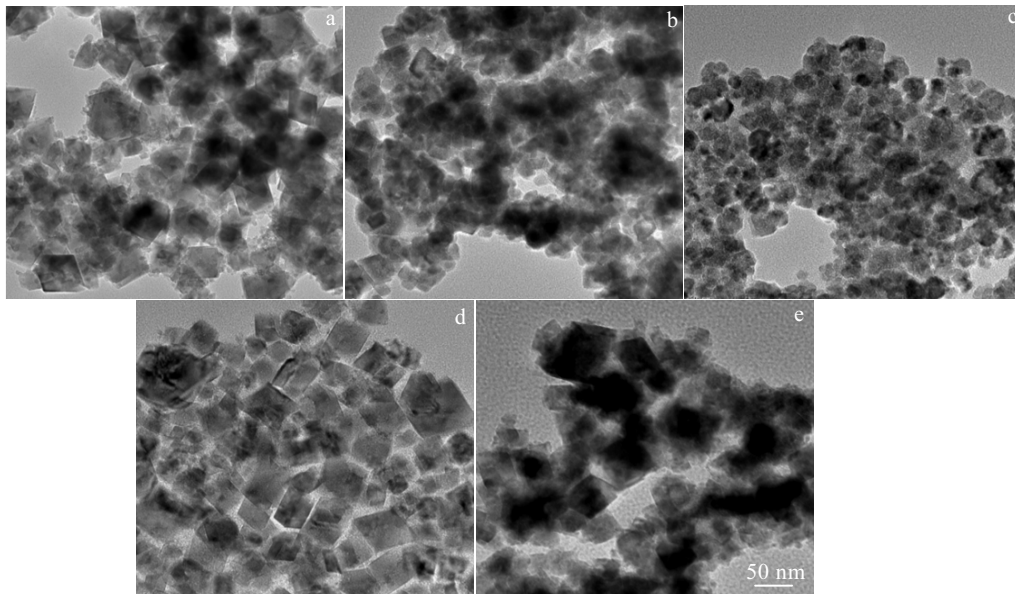


图 3 不同 Gd^{3+} 含量制备样品的 TEM 照片

Fig.3 TEM images of samples prepared with different Gd^{3+} contents: (a) $x=0$, (b) $x=0.0125$, (c) $x=0.025$, (d) $x=0.05$, and (e) $x=0.1$

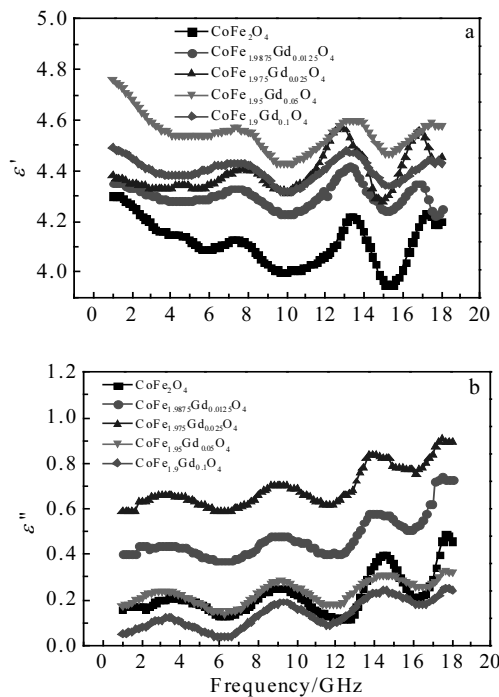


图 4 $CoFe_{2-x}Gd_xO_4$ ($x=0, 0.0125, 0.025, 0.05, 0.1$) 复介电常数实部 (ϵ') 和虚部 (ϵ'') 与频率的关系

Fig.4 Complex permittivity versus frequency for the $CoFe_{2-x}Gd_xO_4$ ($x=0, 0.0125, 0.025, 0.05, 0.1$): (a) ϵ' and (b) ϵ''

$x(Gd^{3+}) > 0.025$ 时, 过量 Gd^{3+} 产生的杂质使钴铁氧体颗粒尺寸变大, 导致界面极化效果降低。所以, 当稀土离子 Gd^{3+} 的掺杂量 $x=0.025$ 时, 钴铁氧体界面极化效果最佳, 复介电常数达到峰值。

2.5 掺杂 Gd^{3+} 对钴铁氧体复磁导率的影响

图 5 为不同 Gd^{3+} 掺杂 $CoFe_{2-x}Gd_xO_4$ 的复磁导率实部 (μ') 和虚部 (μ'') 与频率的关系。从图 5a 中可以看出, $CoFe_2O_4$ 复磁导率的实部从 1.152 下降到 1.023, 随着稀土 Gd^{3+} 掺杂, 曲线整体趋势为先上升后下降。对于钴铁氧体来说, 吸波频段主要在高频率段的应用较多, 一般在 13~18 GHz。随着稀土掺杂比例逐渐增大的顺序, 在高频段内复磁导率实部的值均高于 $CoFe_2O_4$ 。从图 5b 中可以看出, $CoFe_2O_4$ 复磁导率的虚部从 0.05 增加到 0.275, 当稀土 Gd^{3+} 的掺杂量 $x \leq 0.025$ 时, 在 14~18 GHz 处复磁导率的虚部均高于钴铁氧体的虚部; $x > 0.025$ 时, 在高频率段均低于钴铁氧体磁导率的虚部。

分析其原因为: 当稀土离子 Gd^{3+} 掺到钴铁氧体中, 根据体积效应和化合价等价原理, Gd^{3+} 会取代八面体上的 Fe^{3+} 。由于 Fe^{3+} 的 d 轨道受外界晶体场的作用较大, 其周围配位原子形成的电场会抑制轨道运动对磁矩的贡献, 轨道磁矩几乎会完全消失, 因此 Fe^{3+} 的磁矩 ($5.0 \mu_B$) 主要来源于未成对电子的自旋运动磁矩。对于稀土元素 Gd 而言, 电子结构对于磁矩起主导因素, 其 4f 电子层有许多未成对的电子, 稀土离子 Gd^{3+}

的性质受自旋运动和轨道运动影响，且 Gd 的磁矩为 7.94 μ_B ，所以稀土离子 Gd^{3+} 取代 Fe^{3+} ，使钴铁氧体的总磁矩变大，从而导致磁导率实部和虚部增加，使钴铁氧体磁性增强^[27]。

2.6 掺杂 Gd^{3+} 对钴铁氧体吸波反射率的影响

根据公式 (1)、(2)、(3)、(4) 可以计算出铁氧体的反射系数(R_L)。图 6 为纳米尖晶石型 $CoFe_{2-x}Gd_xO_4$ ($x=0, 0.0125, 0.025, 0.05, 0.1$) 的吸波性能曲线。从图中可以看出，在 1~18 GHz 内，钴铁氧体的反射率为 -5.1 dB，有效频带在 12~15 GHz 内。稀土离子 Gd^{3+} 掺杂，反射率整体呈先减少后增加的变化规律，当稀土离子 Gd^{3+} 的掺杂量 $x=0.0125$ 时， $CoFe_{1.9875}Gd_{0.0125}O_4$ 的反射率为 -9.5 dB；当稀土离子 Gd^{3+} 的掺杂量 $x=0.025$ 时， $CoFe_{1.975}Gd_{0.025}O_4$ 的反射率达到最低，为 -14.9 dB，有效频带在 9~15.5 GHz 内；而当稀土离子 Gd^{3+} 的掺杂量 $x=0.05$ 和 $x=0.1$ 时，钴铁氧体的反射率均相比于 $CoFe_2O_4$ 低。

钴铁氧体的吸波性能取决于材料自身对电磁波的吸收性能和消耗性能。结合前面电磁参数分析知，稀土离子 Gd^{3+} 掺杂纳米钴铁氧体吸波性能提高的主要因为掺杂适量的稀土离子 Gd^{3+} 后的钴铁氧体增强了对

电磁波的消耗性能。稀土离子 Gd^{3+} 的半径远大于 Fe^{3+} 半径， Gd^{3+} 会取代八面体位置中的 Fe^{3+} ，破坏了原来原子间的平衡状态，导致晶格畸变，从而提高钴铁氧体物理活性，使电磁波在钴铁氧体内部传播时反射次数增多，同时使钴铁氧体总磁矩变大，磁性增强。根据弛豫理论可知，稀土离子 Gd^{3+} 的掺杂，会增加材料的磁不均匀性，有利于发生弛豫现象，使钴铁氧体在高频下磁损耗增加。稀土离子 Gd^{3+} 对钴铁氧体颗粒的细作用增强了颗粒界面极化效果，提高了钴铁氧体的介电损耗。综上所述，在钴铁氧体中掺杂适量的稀土离子 Gd^{3+} ($x=0.025$) 能够起到细化颗粒作用，增强钴铁氧体的介电损耗和磁滞损耗，从而起到增强钴铁氧体吸波性能的作用并拓宽有效频带。

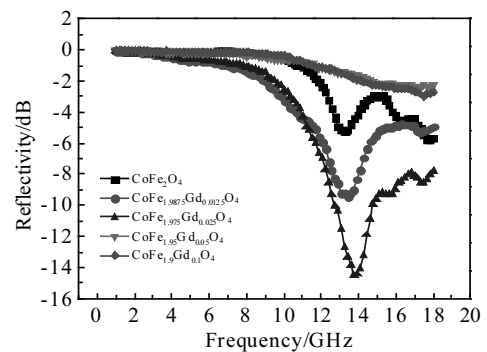


图 6 $CoFe_{2-x}Gd_xO_4$ ($x=0, 0.0125, 0.025, 0.05, 0.1$) 反射率与频率的关系曲线

Fig.6 Curves of reflectivity vs frequency of $CoFe_{2-x}Gd_xO_4$ ($x=0, 0.0125, 0.025, 0.05, 0.1$)

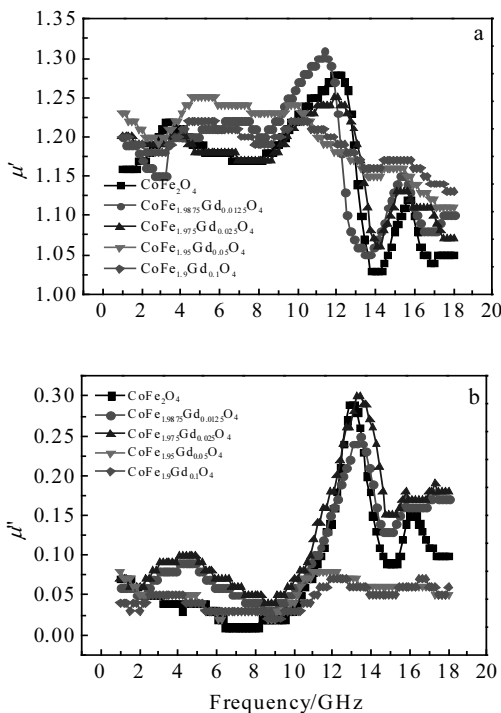


图 5 $CoFe_{2-x}Gd_xO_4$ ($x=0, 0.0125, 0.025, 0.05, 0.1$) 复磁导率实部(μ')和虚部(μ'')与频率的关系

Fig.5 Permeability versus frequency for the $CoFe_{2-x}Gd_xO_4$ ($x=0, 0.0125, 0.025, 0.05, 0.1$): (a) μ' and (b) μ''

3 结论

1) 向钴铁氧体中掺杂稀土元素 Gd^{3+} ，发现当掺杂量 $x>0.025$ 时，制备出的 $CoFe_{2-x}Gd_xO_4$ ($x=0, 0.0125, 0.025, 0.05, 0.1$) 存在杂质峰，说明稀土元素未能完全进入钴铁氧体结构中；当 Gd^{3+} 掺杂量 $x\leq 0.025$ 时，可以制备出纯相的钴铁氧体复合材料。

2) 对于钴铁氧体，其最小反射率为 -5.1 dB，有效频带在 12~15 GHz 内。稀土 Gd^{3+} ，掺杂量 $x=0.025$ 时，反射率最小，为 -14.9 dB，有效频带在 9~15.5 GHz 内，说明掺杂稀土元素可提高钴铁氧体的吸波性能，拓宽有效频带。

3) 掺杂适量稀土离子 Gd^{3+} 可以提升钴铁氧体吸波性能，稀土离子 Gd^{3+} 可以细化钴铁氧体颗粒，发生晶格畸变，提升物理活性，增强了对吸收电磁波的介电损耗和磁滞损耗。

参考文献 References

- [1] Peng Cheng-Hsiung, Hwang Chyi-Ching, Wan Jun. *Materials Science and Engineering*[J], 2005, 117: 27
- [2] Zhao Jiulian, Li Gui, Wu Peilian. *Journal of Materials Science and Technology*[J], 2002, 10(2): 21
- [3] Rooney S, Jacobus E M, Crosby S A *et al.* *IEEE Communications Magazine*[J], 1998, 36(10): 42
- [4] Tawfik A. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2001, 237(3): 283
- [5] Verma A, Chatterjee R. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2006, 306(2): 313
- [6] Jia L, Zhang H, Zhong Z *et al.* *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2007, 310: 92
- [7] Yang Guijin(杨贵进). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Jinan: Jinan University, 2009
- [8] Wu K H, Chang Y C, Wang G P. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2004, 269(2): 150
- [9] Wang H B, Liu J H, Li W F *et al.* *Journal of Alloys and Compound*[J], 2008, 461(1-2): 373
- [10] Xia A L, Jin C G, Du D X *et al.* *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2011, 323(15): 2080
- [11] Satyanarayana L, Reddy K M, Manorama S V. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2003, 82(1): 21
- [12] Sattar A A, El-Sayed H M, Alsquia L. *Journal of Magnetism & Magnetic Materials*[J], 2015, 395: 89
- [13] Bennet J, Tholkappian R, Vishista K *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2016, 383: 113
- [14] Stergiou C A, Charalampos G. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2016, S0304-8853(16): 31586
- [15] Duan H Z, Zhou F L, Cheng X *et al.* *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2016, S0304-8853(16): 32618
- [16] Eltabey M M, Agami W R, Mohsen H T. *Journal of Advanced Research*[J], 2014, 5(5): 601
- [17] Chan Tao(阚涛), Lou Minglian(娄明连). *Journal of Magnetic Materials and Devices* (磁性材料及器件)[J], 2001, 32(6): 18
- [18] Zhuang Jia(庄稼), Chen Xueping(陈学平), Chi Yanhua(迟燕华) *et al.* *Journal of Chemistry*(化学学报)[J], 2006, 64(2): 151
- [19] Xu Feng(徐烽), Li Liangchao(李良超), Jiang Jing(蒋静) *et al.* *Journal of Chemistry*(化学学报)[J], 2007, 65(9): 816
- [20] Huang Bao(黄豹). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Hangzhou: China Jiliang University, 2012
- [21] Wang W, Ding Z, Cai M *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2015, 346: 348
- [22] Chandradass J, Jadhv A H, Kim K H *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2012, 517: 164
- [23] Islam R, Hakim M A, Rahman M O *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 559: 174
- [24] Xia Xiaoxiang(夏晓祥), Shi Liujian(施刘健), Jin Chuangui(晋传贵) *et al.* *Journal of Anhui University of Technology Nature Science*(安徽工业大学学报, 自然科学版)[J], 2016, 33(3): 224
- [25] Xu J J, Yang C M, Zou H F *et al.* *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2009, 321(19): 3231
- [26] Deng L W, Ding L, Zhou K S *et al.* *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2011, 323(14): 1895
- [27] Liu Yankun(刘延坤). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2008

Structure and Microwave Absorption Properties of Rare Earth Gd^{3+} Doped Cobalt Ferrite

Gao Jing, Ma Zhijun, Zhang Qi, Cheng Liang, Guan Zhihao
(Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

Abstract: When the cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) was used as surfactant, $C_4H_6CoO_4 \cdot 6H_2O$ and $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ as starting material, the crystallization temperature was 180 °C, the crystallization time lasted 8 h, and the pH was 11, cobalt ferrite nanoparticles were prepared by a hydrothermal method. The doped rare earth element Gd^{3+} was used to control the structure and absorbing properties of cobalt ferrite, and at the same time we explored the impact of rare earth element amount on the microstructure and microwave absorbing properties of nano cobalt ferrite. The structure and absorbing properties of cobalt ferrite were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FT-IR), transmission electron microscopy (TEM) and vector network analyzer (VNA). It is found that during the period of the preparation of cobalt ferrite, the doping of rare earth element Gd^{3+} has a great influence on grain size, morphology and absorbing properties. The results show that when the doping amount of Gd^{3+} $x \leq 0.025$, the grain size of cobalt ferrite becomes smaller, while the lattice constant gradually increases and the shape of the particles becomes irregular quadrangles with the increase of doping amount, which indicates that rare earth element Gd^{3+} can make the particles smaller. When the solid solubility of the Gd^{3+} in the cobalt ferrite reaches the limit, $Gd(OH)_3$ impurity is generated, and the cobalt ferrite grain size is increased when the Gd^{3+} doping amount $x > 0.025$. The absorbing reflectivity of cobalt ferrite reaches the minimum values of -14.9 dB when the doping amount of Gd^{3+} is 0.025.

Key words: rare earth element; hydrothermal method; cobalt ferrite; absorbing properties

Corresponding author: Ma Zhijun, Ph. D., Professor, College of Mining, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, P. R. China, Tel: 0086-418-3350064, E-mail: zhijunma0930@126.com