

上海大学出版社

2005年上海大学博士学位论文 98



纳米晶复合 NiZn 功率铁氧体的制备、 结构与性能表征

- 作者：郁黎明
- 专业：无线电物理
- 导师：张金仓



G643/183

001280778

上海大学出版社

2005年上海大学博士学位论文 98



纳米晶复合 NiZn 功率铁氧体的制备、 结构与性能表征

作者：郁黎明
专业：无线电物理
导师：张金仓



贵阳学院图书馆



001280778

图书在版编目(CIP)数据

2005 年上海大学博士学位论文. 第 2 辑/博士论文编辑部编. —上海: 上海大学出版社, 2009. 6

ISBN 978-7-81118-367-2

I. 2… II. 博… III. 博士—学位论文—汇编—上海市—2005 IV. G643. 8

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 180878 号



2005 年上海大学博士学位论文

——第 2 辑

上海大学出版社出版发行

(上海市上大路 99 号 邮政编码 200444)

(<http://www.shangdapress.com> 发行热线 66135110)

出版人: 姚铁军

*

南京展望文化发展有限公司排版

上海华业装潢印刷厂印刷 各地新华书店经销

开本 890×1240 1/32 印张 274.25 字数 7641 千

2009 年 6 月第 1 版 2009 年 6 月第 1 次印刷

印数: 1~400

ISBN 978-7-81118-367-2/G·490 定价: 980.00 元(49 册)

Shanghai University Doctoral Dissertation (2005)

Preparation, Structure and Properties of Nano-crystalline Compositte NiZn Ferrite

Candidate: Yu Liming

Major: Radio Physics

Supervisor: Zhang Jincang

Shanghai University Press

• Shanghai •

上海大学

本论文经答辩委员会全体委员审查,确认符合上海大学博士学位论文质量要求。

答辩委员会名单:

主任: 杨燮龙	教授, 华东师范大学	200062
委员: 周仕明	教授, 复旦大学	200433
张 宏	研究员, 中科院上海微系统所	200050
周世平	教授, 上海大学	200444
何正明	教授, 上海大学	200444
导师: 张金仓	教授, 上海大学	200444

学大商士

评阅人名单:

杨燮龙	教授, 华东师范大学	200062
何正明	教授, 上海大学	200444
徐 政	教授, 同济大学	200092

评议人名单:

李春芳	教授, 上海大学	200444
姜复松	教授, 华东理工大学	200237
赵景泰	研究员, 中科院上海硅酸盐所	200050
马学明	教授, 华东师范大学	200062

答辩委员会对论文的评语

郁黎明同学的论文以高频 NiZn 铁氧体的制备和磁性研究为背景,对 NiZn 铁氧体的制备工艺进行了改进。用溶胶凝胶法获得了纳米晶 NiZn 复合铁氧体,并以此为原料,制备并研究了一系列铁氧体的结构和磁性,得到了一系列好的结果,具体表现在以下几个方面:

(1) 用凝胶自燃法制备了纳米晶 NiZn 铁氧体,研究了其工艺过程,解释了纳米晶复合 NiZn 铁氧体的烧结机理。

(2) 利用掺杂纳米晶 NiZn 铁氧体直接成型、烧结制备高性能 NiZn 铁氧体的新工艺,成功开发了具有先进水平的高磁导率、高频、宽频、低耗 NiZn 功率铁氧体材料与器件。

(3) 利用纳米晶和微米晶复合烧结工艺制备高饱和低的磁损耗材料,该方法对开展其他复合材料研究具有一定借鉴。

(4) 利用高能球磨采用 Fe_3O_4 作为氧化铁制备了纳米晶 NiZn 铁氧体,并对材料微观结构和磁特性进行了系统研究。

综上所述,郁黎明同学的论文选题明确,研究思路清晰,实验数据完整可靠,论文撰写规范,文字表达清楚,表明了作者基础理论扎实,具有独立从事科研工作的能力。在答辩过程中,能正确回答答辩委员会提出的问题。

答辩委员会表决结果

经答辩委员会委员无记名投票,一致通过郁黎明同学的博士学位论文答辩,并建议授予博士学位。

答辩委员会主席: **杨宝龙**

2005年6月9日

摘 要

随着微电子器件小型化低功耗方向的发展,对作为现代信息技术领域应用广泛的磁电子器件提出了相应的要求,同时电磁性能也要求向高磁导率、高频、宽频和低损耗方向发展。具有尖晶石(AB_2O_4)结构的 NiZn 铁氧体,作为一种多元复合金属氧化物烧结体,在磁电子学高频应用领域一直起着重要的作用。因而该材料的频率损耗问题始终是该材料研究中的主题。特别是电子和信息产业对产品的小型化、集成化和模块化要求日益增高的情况下,除了对材料的高磁导率和使用频率宽度上的要求外,在材料制备工艺和器件组合配套方面也提出了新的要求,特别是低温烧结技术方面。因此,开发磁导率高、饱和磁化强度高、截止频率高并能低温烧结的 NiZn 铁氧体材料,对推动微电子制造业的进一步发展有着重要的意义。本论文将纳米技术引入 NiZn 铁氧体的制备过程,从原料制备方法探索入手,系统研究了纳米晶 NiZn 铁氧体形成机理,纳米晶合成 NiZn 铁氧体的烧结机理、结构和性能表征;研究了纳米晶复合 NiZn 铁氧体的高频磁特性和损耗特性,为微电子器件小型化、集成化、一体化和制作高频低耗功率器件提供了重要的基础研究资料。本论文共分七章,主要内容为:

第一章综述了当今铁氧体磁性材料的研究进展,以纳米技术在磁性材料研究中的应用为着眼点,分析了目前相关铁氧体的制备工艺;在此基础上,针对传统铁氧体制备工艺的局限,提

出了凝胶自燃法制备铁氧体纳米晶与前驱物的新工艺。

第二章系统研究了凝胶自燃法合成纳米晶 NiZn 铁氧体的过程,制备条件对纳米晶铁氧体合成的影响,纳米晶铁氧体的结构和磁性能表征,提出了凝胶自燃法合成纳米晶 NiZn 铁氧体的物理机制。

第三、四章提出了纳米晶再次复合的方法,即把纳米晶铁氧体直接造粒、成型和烧结制备成多晶铁氧体的方法,研究了溶胶过程中掺杂制成掺杂纳米晶铁氧体,然后再通过造粒、成型和烧结制备成多晶 NiZn 铁氧体工艺;研究了不同掺杂种类、不同掺杂量和不同烧结温度的纳米晶复合 NiZn 铁氧体的显微结构;用球体模型解释了纳米晶复合 NiZn 铁氧体的烧结机理;重点考察了烧结温度、掺杂种类和浓度对纳米晶复合 NiZn 铁氧体显微结构影响,探讨了显微结构与高频损耗与磁性能关系。

第五章研究了纳米—微米复合烧结 NiZn 铁氧体的工艺,研究了这种复合材料低温烧结后的高频损耗和磁谱特性,为未来利用可控制备纳米晶颗粒尺寸方法,设计和制备不同种类纳米晶、微米晶复合材料,制备特殊结构功能材料和复合结构材料奠定了基础。

第六章给出了一种利用高能球磨法制备纳米晶 NiZn 铁氧体的新方法,研究了用高能球磨合成纳米晶 NiZn 铁氧体的过程,对高能球磨合成纳米晶效率进行了评估,证明高能球磨亦不失为一种制备 NiZn 纳米晶铁氧体的有效方法。

第七章对本论文工作进行了总结,并对未来研究进行了展望和讨论。

整体而言,本工作通过纳米晶复合技术成功实现了 NiZn

铁氧体材料的低温烧结,解决了 NiZn 铁氧体材料制备中的一些关键技术,申报了国家发明专利,获得了具有自主知识产权的创新性研究成果,经专家鉴定该材料综合性能处于国内领先地位,达到当今国际同类材料的先进水平。本工作研究内容和所建立的一些新方法、新工艺,不仅可用于铁氧体材料生产,还可以推广应用到相关精细陶瓷的制备过程中。

关键词 NiZn 铁氧体,纳米晶,凝胶自燃法,高频磁特性,纳米—微米复合

Abstract

With the development of the miniaturization of micro-electronic devices and magneto-electronic devices, which are being widely used in the field of modern information technology, and the correspondingly demand for miniaturization and low profile, the electro-magnetic properties of ferrite devices are also expected to satisfy the high permeability, high frequency, wide frequency range and low power loss. NiZn ferrite with spinel structure (AB_2O_4) is a polynary metal oxide sintered substance, which has been playing an important role in the application of high frequency in field of magneto-electronic devices. The power loss of this kind of materials has always been an object of study to many researchers, especially under the circumstances of increasing demand for the miniaturization, integration, and modularization of products used in electronics and information industry. Apart from the demands for the high permeability and wide frequency ranges, new requirement is also needed in the preparation of materials, and device combination and assembly process, where materials need firing at low temperatures. Therefore, it is of great significance to develop a new NiZn ferrite material with high permeability, high saturation magnetization, high cut-off frequency and low

sintering temperature, which will surely promote the development of micro-electronic manufacturing industry. In this thesis we introduce the nano-technique into NiZn ferrite preparation. Starting with raw material fabrication, this thesis presents systematically the forming mechanism of NiZn ferrite nano-crystallites; the sintering mechanism of nano-crystalline-built NiZn ferrite, their microstructure and magnetic performances and their magnetic spectrum and power loss characteristics at high frequencies, in order to furnish some important basic findings for the manufacturing of micro-electronic devices, which can work at high frequency with low loss, compact size and integration, and can be used for the applications with high frequency, low power loss devices. This thesis consists of seven chapters. The main contents are as follows:

The first chapter summarizes the current development of ferrite magnetic material researches, by paying special attention to the application of nano-technology in the magnetic material researches, analyses the present status of various ferrite manufacturing processing methods, on the bases of which, a new processing using gel-auto-combustion in the preparation of ferrite nano-crystallite and ferrite precursor is put forward against the weaknesses of traditional ferrite preparation process.

The second chapter systematically reveals the nanocrystalline NiZn ferrite synthesis process by gel-auto-combustion method, the influences of manufacturing

conditions on nanocrystalline ferrite formation, the characterisations of nanocrystalline ferrite's structure and magnetic properties, and extracts the physical mechanism of synthesizing nanocrystalline NiZn ferrite.

The third and fourth chapters present the nanocrystalline re-synthesis method, that is, making grains, packing and sintering directly to form polycrystalline ferrite by using nanocrystalline ferrite method, investigating the process of doping in the sol to prepare doped nanocrystalline ferrite and then making grains, packing and sintering to synthesis polycrystalline NiZn ferrite, and also study the microstructures of doping or nanocrystalline-synthesized NiZn ferrites at different sintering temperatures; explain its sintering mechanism by ball model hypothesis, focusing on the effects of sintering temperatures, the doping substances, the doping quantities on the ferrite microstructures, and the relationships between microstructure and magnetic properties or, power loss at high frequencies.

Chapter five deals with the Nano-micro-crystalline composite sintering NiZn ferrite process; the power loss at high frequencies and magnetic spectrums of the materials sintered at low temperature, which has laid a solid foundation for further application of different sizes of nanocrystalline, for the designing and manufacturing different nano-micro-crystalline composites materials, and for the preparation of materials with special structure, function or composite structure.

Chapter six gives a new way to manufacture NiZn ferrite nanocrystalline by high-energy ball milling. The synthesizing process is also discussed in detail, together with the forming mechanism for NiZn ferrite nanocrystalline, and the synthesis efficiency of NiZn ferrite nanocrystalline made by high-energy ball milling, proves that the preparation of NiZn ferrite nanocrystalline by high-energy ball milling is applicable.

Chapter seven summarizes this thesis.

On the whole, this work has successfully prepared the NiZn ferrite material sintered at low temperature by nanocrystalline composite technology, which solves some key techniques in NiZn ferrite manufacturing. The present researches give a leading ferrite material with intellectual property. The new methods and processes invented in our research work can not only be used in manufacturing ferrite magnetic materials, but also in the production and researches of related ceramics.

Key words NiZn ferrite, nano-crystalline, gel-autocombustion method, high frequency properties, nano-micro crystalline synthesis

目 录

第一章 铁氧体材料的研究与发展	1
1.1 概述	1
1.2 纳米技术在磁性材料研究中的应用	5
1.3 铁氧体材料制备工艺的研究与发展	8
1.4 课题的提出	16
第二章 凝胶自燃法制备纳米晶 NiZn 铁氧体的结构与磁性	18
2.1 引言	18
2.2 样品制备与实验方法	19
2.3 溶胶特性对制备过程的影响与动力学参数计算	22
2.4 纳米晶 NiZn 铁氧体的结构、磁性及合成机理	33
2.5 小结	38
第三章 纳米晶复合 NiZn 铁氧体显微结构与烧结机理	40
3.1 引言	40
3.2 实验方法	42
3.3 工艺对纳米晶复合 NiZn 铁氧体显微结构的影响	43
3.4 纳米晶制备 NiZn 铁氧体的烧结机理	56
3.5 小结	67
第四章 掺杂纳米晶 NiZn 功率铁氧体的频谱特性	68
4.1 引言	68

4.2	实验方法与原理	70
4.3	掺杂纳米晶 NiZn 铁氧体的频谱特性	79
4.4	掺杂纳米晶 NiZn 铁氧体的磁性能	88
4.5	小结	98
第五章 纳米—微米晶复合制备 NiZn 铁氧体		99
5.1	引言	99
5.2	实验方法	101
5.3	纳米—微米晶复合烧结样品磁性能研究	102
5.4	不同 Bi 掺杂对样品磁特性的影响	109
5.5	小结	112
第六章 高能球磨法制备纳米晶 NiZn 铁氧体的结构和磁性		114
6.1	引言	114
6.2	实验原理与方法	115
6.3	高能球磨法制备纳米晶 NiZn 铁氧体的结构和磁性	117
6.4	小结	124
参考文献		126
致谢		142