

Bi³⁺取代对多晶石榴石铁氧体材料性能的影响

周永川, 杨 菲, 任仕晶

(西南应用磁学研究所, 四川绵阳 621000)

摘要:采用普通陶瓷工艺制备 Bi_xCa_{a+2b}Y_{3-x-(a+2b)}Zr_aV_bFe_{5-a-b}O₁₂ ($x=1.2, 1.4, 1.5, 1.6$) 多晶石榴石铁氧体材料, 研究了 Bi³⁺取代对材料显微结构、介电常数 ϵ' 及饱和磁化强度、铁磁共振线宽等磁性能的影响。研究表明, 随着 Bi³⁺取代量增加, 材料饱和磁化强度降低, 密度和介电常数 ϵ' 均增高, 而铁磁共振线宽 ΔH 显著增大。当 Bi³⁺取代量 $x=1.4$ 时, 介电常数超过 30, $x=1.6$ 时, ϵ' 达到 35 以上, 比普通石榴石的 ϵ' 高出 20, 大幅提升了材料的介电常数, 但却因其 ΔH 高达 9 kA/m(113 Oe) 不具应用价值。

关键词:石榴石铁氧体; Bi³⁺取代; 介电常数; 铁磁共振线宽

中图分类号: TM277+.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-3830(2020)03-0006-03

DOI: 10.19594/j.cnki.09.19701.2020.02.002

Effect of Bi³⁺ substitution on the properties of polycrystalline garnet ferrite material

ZHOU Yong-chuan, YANG Fei, REN Shi-jing

Southwest Institute of Applied Magnetics, Mianyang 621000, China

Abstract: The Bi_xCa_{a+2b}Y_{3-x-(a+2b)}Zr_aV_bFe_{5-a-b}O₁₂ ($x=1.2, 1.4, 1.5, 1.6$) polycrystalline garnet ferrite were prepared by common ceramic technology. The effects of Bi³⁺ substitution on the microstructure, dielectric constant, saturation magnetization and resonance linewidth were studied. The results show that, with the increase of substitution content, the saturation magnetization decreases, and the density, resonance linewidth and dielectric constant increase. For Bi³⁺ content of 1.4, the dielectric constant ϵ' is higher than 30, and for Bi³⁺ content of 1.6, the dielectric constant ϵ' is higher than 35, 20 higher than that of normal garnet ferrite material, greatly improving the dielectric constant of polycrystalline garnet ferrite material, but it has no application value for a ΔH of as high as 9 kA/m(113 Oe).

Key words: garnet ferrite; Bi³⁺ substitution; dielectric constant; resonance linewidth

1 引言

近年来, 随着微波通讯技术的迅速发展, 微波系统向模块化、小型化和集成化发展, 电路尺寸越来越小, 小型化微波器件已经成为电子元件的主要发展方向。由微波传输理论可知, 微波在介质体内传输时的波长 λ 与它在自由空间传输时的波长 λ_0 有如下关系: $\lambda=\lambda_0\cdot(\epsilon'\mu)^{-1/2}$, 所以, 材料的介电常数越大, 相应微波器件尺寸越小, 因此, 微波铁氧体材料介电常数越高, 对微波铁氧体器件的小型化越有利。

石榴石材料具有铁磁共振线宽窄、介电损耗低、

磁晶各向异性弱等优点, 目前在微波铁氧体器件基片应用中占有统治地位。在微波频率下石榴石的介电常数一般为 12~16^[1], 限制了器件的小型化发展。近年来, 针对提高石榴石微波铁氧体材料介电常数的研究越来越多^[2-6], 2016 年 Cruikshank 等^[2]在专利中披露的最高介电常数可达 32, 不含 Y³⁺ 的材料 Bi_{1.4}Ca_{1.6}Zr_{0.55}V_{0.525}Fe_{3.925}O₁₂ 性能达: $\epsilon'=27$, $\Delta H \leq 12$ Oe, $4\pi M_s = 1150$ G, $T_C = 160$ °C。国内针对石榴石铁氧体介电常数的研究开始较早, 1995 年西南应用磁学研究所任仕晶等^[3]在研究中发现极化率较高的 Ti⁴⁺ 离子取代可以有效提高 YGdCaGeIG 石榴石多晶铁氧体材料的介电常数, 但同时也导致材料介电损耗的

增大。韩志全等^[4]研究了小线宽材料和 YAIIG 的介电常数与密度、缺铁量和 $4\pi M_s$ 的关系, 实验表明, 对通常的石榴石材料而言, 提高介电常数的关键在于提高材料中 Fe³⁺的浓度。张方远等^[5]研究了 Bi³⁺取代对微波铁氧体材料介电常数性能的影响, Bi³⁺可以提升材料的介电常数, 但会使材料铁磁共振线宽变大。以上国内研究都未能将石榴石材料的介电常数突破 30, 且未对材料微观结构进行分析, 本文主要研究大 Bi³⁺取代量对多晶石榴石铁氧体材料介电常数及性能影响, 并结合 XRD 及 SEM 分析其对相组成与微观结构的影响。

2 实验

在 BiYCaVIG 配方基础上, 加入固定量的 Zr⁴⁺、V⁵⁺取代 Fe³⁺, 变化量的 Bi³⁺取代 Y³⁺, 同时加入 Ca²⁺进行电价平衡, 材料的标称成分为: $\text{Bi}_x\text{Ca}_{a+2b}\text{Y}_{3-x-(a+2b)}\text{Zr}_a\text{V}_b\text{Fe}_{5-a-b}\text{O}_{12}$ ($x=1.2, 1.4, 1.5, 1.6$)。

采用普通陶瓷工艺制备多晶石榴石铁氧体材料, 使用的原材料均为分析纯: Bi₂O₃(99%)、Fe₂O₃(99.85 %)、Y₂O₃(99.99 %)、CaCO₃(99.11 %)、ZrO₂(99 %)、V₂O₅(99 %), 经 100 °C/2 h 处理后按配方计算称出相应重量; 采用行星式球磨机一次球磨 4 h, 混合均匀后烘干; 于 800 °C 预烧, 保温 4 h; 采用同样的工艺进行二次球磨; 浆料烘干后加入 8 % 的聚乙烯醇造粒, 成型后于 880~1000 °C 烧结, 保温 6 h; 最后进行测试样品制备。

用排水法测试样品的密度 ρ , 用磁环称在 600 kA/m 测量出比饱和磁化强度 σ_s , 由 σ_s 和 ρ 计算出饱和磁化强度 M_s ; 采用 TE₁₀₆ 通过式谐振腔法在 9.3 GHz 下测量铁磁共振线宽 ΔH ; 采用阻抗分析仪 4991A 及夹具 16453A 在 1 GHz 下测量材料的介电常

数 ε' ; 用 X'pert Pro 型 X 射线衍射仪分析材料相组成; 用扫描电子显微镜(Tescanvega 3)观察烧结样品横截面形貌。

3 结果与讨论

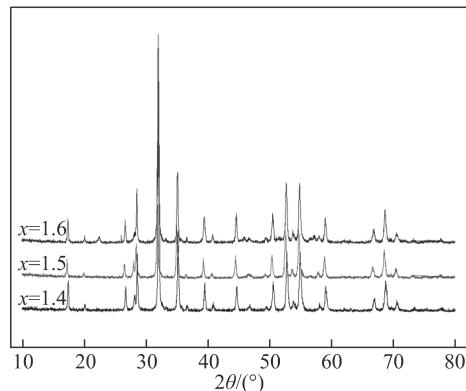


图 1 不同 Bi³⁺取代量样品的 XRD 谱

图 1 为不同 Bi³⁺取代量样品的 XRD 谱。因 Bi³⁺的离子半径 1.11 Å 比 Y³⁺的 1.015 Å^[1]大一点, 因此随着 Bi³⁺取代量增加, 材料的衍射峰向左偏移, 表明晶格常数变大。经分析计算, 该系列具有 YIG 型立方晶系空间群 I₂₃₀ 和相似的结构, 点阵常数为 1.245~1.248 nm, 位于典型的复合石榴石多晶体的点阵常数 1.23~1.28 nm 范围内。但 Bi³⁺取代量 $x=1.6$ 时, XRD 谱上出现了少量杂峰, 表明有石榴石相以外的第二相生成。

图 2 为该系列材料的 SEM 照片, 可以看出, 随着 Bi³⁺取代量的变化, 材料晶粒尺寸及形态未发生显著变化。在 $x=1.5$ 及 $x=1.6$ 时, 材料中出现了少许的第二相亮光斑聚集。这些亮斑和 XRD 谱($x=1.6$)的杂峰共同表明当 Bi³⁺取代量 $x>1.4$ 时材料中存在第二相。

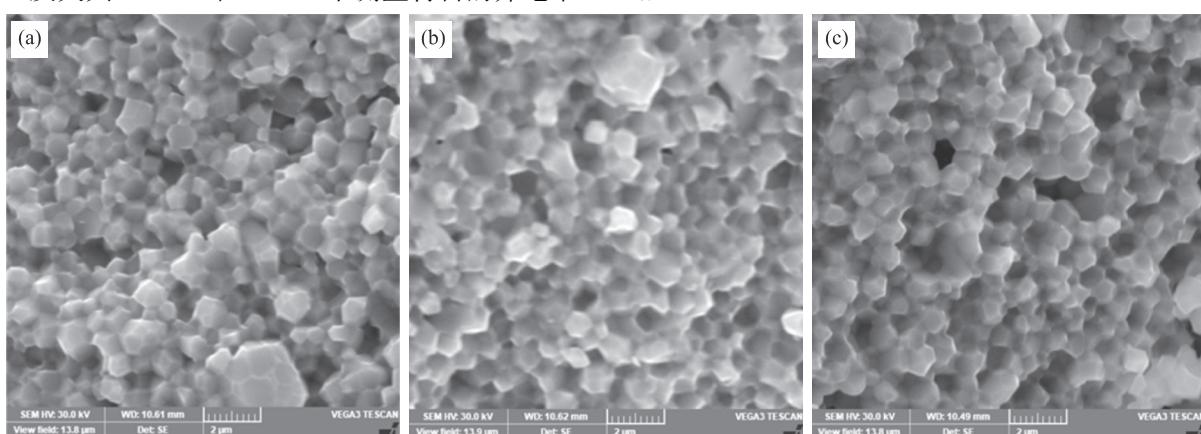


图 2 不同 Bi³⁺取代量样品的 SEM 照片: (a) $x=1.4$, (b) $x=1.5$, (c) $x=1.6$

不同 Bi^{3+} 取代量样品的密度 ρ 、饱和磁化强度 M_s 、线宽 ΔH 和介电常数 ϵ' 如图 3 所示。由图 3a 可知。随着 Bi^{3+} 取代量增加，材料的 ρ 明显上升，当 Bi^{3+} 取代量 $x > 1.4$ 时，材料的密度超过 6.0 g/cm^3 ，这是因为 Bi 的相对原子质量为 208.9804，比 Y 的相对原子质量 88.9058 要高出许多，用 Bi 取代 Y 就会引起石榴石分子量的增大远大于晶胞体积的增大，致使理论密度提高，因而密度增高。材料的饱和磁化强度随 Bi^{3+} 取代量增加从 132 kA/m 降低至 118 kA/m 。 Bi^{3+} 的离子磁矩为零，其取代的是 c 位(十二面体位)的 Y^{3+} ，而石榴石结构的分子磁矩与 d 位(四面体位)上 Fe^{3+} 磁矩同向。理论上来讲， Bi^{3+} 取代将不会引起材料磁化强度的变化，但当 Bi^{3+} 取代量增加到一定值(如前所述 $x > 1.4$)后，会出现石榴石相之外的另相，因此，饱和磁化强度的下降应该与相纯度的降低相关联。

从图 3b 可以看出，材料的介电常数 ϵ' 随着 Bi^{3+} 取代量增加而呈近似线性增大。曲线在 $x=1.4$ 处呈现拐点，后面斜率的明显减低主要与另相的出现有关。当 Bi^{3+} 取代量 $x=1.4$ 时，材料的介电常数超过 30， $x=1.6$ 时，材料的 ϵ' 达到 35 以上，比常规石榴石铁氧体材料高出 20。 Bi^{3+} 取代十二面体位 Y^{3+} 以后，在具有强大自旋-轨道(S-L)耦合作用的 Bi^{3+} 的 6p 电子影响下， Fe^{3+} 的 3d 电子的轨道角动量部分“解冻”^[6]。解冻了的部分 Fe^{3+} 的 3d 电子轨道角动量，使得杂化轨道上由 3d 电子云所形成的负电中心与原子核的正电中心之间的距离加大，正负离子之间沿电场方向移动的范围也被扩大，带来电子极化和离子极化的增强^[6]。极化率与介电常数有关系^[7]

$$\epsilon = 1 + \frac{N\alpha}{\epsilon_0} \frac{E_i}{E} \quad (1)$$

其中 α 是总极化率， E_i 是有效电场， E 是宏观电场， N 是介质单位体积内的分子数， ϵ_0 是空气介电常数。可知，总极化率越大，材料的介电常数就越高。因此， Bi^{3+} 取代量越大， Fe^{3+} 的 3d 电子轨道角动量受影响而解冻的量就越多，使得介电常数随 Bi^{3+} 含量增加而增大。

图 3b 显示出 ΔH 随着 Bi^{3+} 取代量增加而增大，且增加的幅度在逐步地增大，这表明， Bi^{3+} 的增加会加速材料性能的恶化，当取代量为 1.6 时，材料 ΔH 接近 9 kA/m (113 Oe)，已不具应用价值。

微波多晶铁氧体材料的 ΔH 可以表示为^[1, 6]：

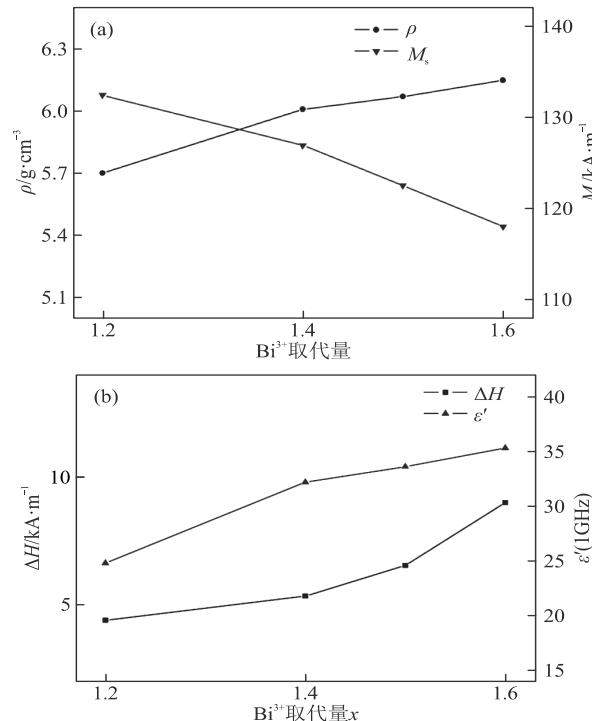


图 3 样品性能与 Bi^{3+} 取代量的关系：(a) 密度 ρ 与饱和磁化强度 M_s ，(b) 铁磁共振线宽 ΔH 与介电常数 ϵ'

$$\Delta H = \Delta H_i + \Delta H_a + \Delta H_p + \Delta H_{inc} \quad (2)$$

其中 ΔH_i 为内禀线宽， ΔH_a 为磁晶各向异性线宽， ΔH_p 为气孔致宽， ΔH_{inc} 为固相反应不完全致宽。多晶铁氧体线宽 ΔH 主要来源是磁晶各向异性线宽 ΔH_a 、气孔致宽 ΔH_p ，以及固相反应不完全致宽 ΔH_{inc} 。 ΔH_p 有以下计算公式^[1, 6, 8]：

$$\Delta H_p \approx 1.5 M_s p \quad (3)$$

式中的 p 为气孔率。

表 1 不同 Bi^{3+} 取代量样品的气孔致宽 ΔH_p

Bi^{3+} 取代量 x	1.4	1.5	1.6
$p / \%$	1.98	1.83	1.79
$M_s / \text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$	127	123	118
$\Delta H_p / \text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$	3.76	3.36	3.17

通过公式计算来讨论一下铁磁共振线宽 ΔH 的影响因素。不同 Bi^{3+} 取代量样品的 ΔH_p 数值如表 1 所示。从表 1 可知，由于 Bi^{3+} 取代量较高，材料的工艺条件要求变得极其苛刻，固相反应完成程度变差、气孔率较大。表 1 中三样品的 ΔH_p 计算值为递减而图 3b 曲线 ΔH 值增大之斜率是递增的，规律相反。因此不能说 ΔH 的增大主要是来自于气孔致宽 ΔH_p 的贡献。另外 $x=1.6$ 时，线宽急剧升高可能与另相的存在有关，另相起着与气孔相当的非磁性的作用。已知在细晶粒为主、固相反应不完全的情况下， ΔH_{inc}

(下转 29 页)