

V⁵⁺和 Bi³⁺联合取代对 LiZnTi 铁氧体材料 微观结构和磁性能的影响

邱 华, 贾利军, 沈琦杭, 解 飞, 张怀武

(电子科技大学 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 四川成都 610054)

摘 要: 采用固相反应法制备了以 V-Bi 置换 Ti⁴⁺ 的 LiZnTi 铁氧体, 获得较低的铁磁共振线宽和矫顽力, 同时还保证其具有较高的饱和磁化强度、剩磁比和烧结密度。利用 X 射线衍射仪和扫描电子显微镜(SEM)等分析了在 880 °C 和 900 °C 烧结温度下, V-Bi 二元取代对 LiZnTi 铁氧体的微观结构和电磁性能的影响。研究表明, 其微观形貌与 V-Bi 取代量密切相关, 适量的 V-Bi 取代可改善材料的微观结构, 但过量的 V-Bi 会阻碍晶粒的生长。随着 V-Bi 取代量的增加, 样品的饱和磁化强度 B_s 、剩磁比先增大后减小, 铁磁共振线宽 ΔH 、矫顽力 H_c 先减小后逐渐增大。

关键词: LiZnTi 铁氧体; V-Bi 取代; 磁性能; 微结构

中图分类号: TM277⁺.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-3830(2020)02-0001-05

DOI: 10.19594/j.cnki.09.19701.2020.02.001

Effect of V-Bi substitution on the microstructure and electromagnetic properties of LiZnTi ferrite materials

QIU Hua, JIA Li-jun, SHEN Qi-hang, XIE Fei, ZHANG Huai-wu

State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China

Abstract: V-Bi substitution Ti of LiZnTi ferrites were prepared by conventional ceramic method in this paper. The LiZnTi ferrites with V-Bi substitution have low ferromagnetic resonance (FMR) linewidth (ΔH), microwave dielectric loss ($\tan \delta_c$), coercivity (H_c) and high saturation magnetization (B_s), remanence ratio, and sintered density. The effects of V-Bi binary substitution on the microstructures and magnetic properties of LiZnTi ferrites sintered at 880 °C or 900 °C were studied by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and so on. The results show that the micro-morphology was closely related to the content of V-Bi. The micro-structure of samples could be improved by appropriate V-Bi content, but excessive V-Bi would hinder the growth of grains and deteriorate the micro-morphology of samples. With the increase of V-Bi substitution, the saturation magnetization B_s and remanence ratio of the sample first increase and then decrease, while the ferromagnetic resonance linewidth (ΔH), coercivity (H_c) decrease first and then increase gradually.

Key words: LiZnTi ferrite; V-Bi substitution; magnetic properties; microstructure

1 引言

随着微波、毫米波技术的提升, 移相器、环形器等微波铁氧体器件不断地向小型化、集成化、高频化发展, 低温共烧陶瓷技术(LTCC)以其低成本、高集成度等优点, 受到了广泛的关注^[1-2]。利用微波铁氧体 LTCC 技术制备表面封装叠层微波、毫米波器件并实现系统集成化是当前重要的发展方向之一。LiZn 铁氧体具有高电阻率和 5000~2000 G 的饱和磁化强度及矩形度良好的磁滞回线等优点, 可用作 X

和 Ka 波段微波铁氧体片式器件(如移相器、环形器、隔离器等)基板材料。然而, LiZn 铁氧体通常要求在 1100 °C 附近的高温条件下烧结, 并存在 Li 挥发(1000 °C 以上)和密度低的问题。为了获得高的致密度和良好的旋磁性能, 1972 年 Baba 以低熔点的 Bi₂O₃ 为助烧剂有效地将 LiZn 铁氧体的烧结温度降低至~1000 °C, 抑制了 Li 挥发、提高了密度^[3]。为了实现 LiZn 铁氧体与 LTCC 技术的兼容, 近十多年来, LiZn 铁氧体的低温(≤ 900 °C)烧结工艺一直成为了热门的研究

收稿日期: 2019-01-16 修回日期: 2019-04-10

通讯作者: 贾利军 E-mail: jlj@uestc.edu.cn

究课题^[4-15]。

2005 年西南应用磁学研究所韩志全的团队首先用溶胶-凝胶(sol-gel)法实现了 LiZn 铁氧体的低温共烧^[4]。鉴于 sol-gel 法有环境污染、成本高的问题, 2006 年他们又通过工艺与显微结构与性能关系的研究, 开发了以氧化物为原材料、采用普通陶瓷工艺制备的低温共烧 LiZn 铁氧体(以 Bi₂O₃ 为助溶剂, 添加量 0~0.25 mol%)。其典型性能为: 烧结温度 880±10 °C, 4πM_s: 5000~4800 G, ΔH: 160 Oe, ΔH_k: ~8 Oe, tan δ_s≤(3~1)×10⁻⁴, T_c≥460 °C^[5-8]。2009 年九所已使用 4πM_s 为~4800 G 材料的流延基片制作出了 LTCF(低温共烧铁氧体)多层三端 Y 结宽带(12.5~15.0 GHz)环形器^[8]。

电子科技大学对 LiZn 铁氧体的低温烧结进行了大量的持续研究, 2008 蒋晓娜等^[9]报导了 Li_{0.35}Zn_{0.3}Fe_{2.35}O₄ 铁氧体 1000 °C 以上 Li 的挥发及不同 Bi₂O₃ 掺杂量对 Li 挥发的抑制作用。2009 年苏桦等^[10]研究了在 1000 °C 和 1100 °C 下 Bi₂O₃ 和 V₂O₅ 分别单独掺杂对 Li_{0.45}Zn_{0.1}Fe_{2.15}Ti_{0.15}Mg_{0.15}O₄ 铁氧体微结构和磁性能的影响, 表明 Bi₂O₃ 和 V₂O₅ 都有助于促进 Li 系铁氧体晶粒生长和致密化, 降低其烧结温度、减少 Li 挥发, 适量的添加能提高饱和磁感应强度和矩形比并降低矫顽力。周廷川等^[11]在 LiTiZn 铁氧体的基础上, 以 BBSZ(H₃BO₃-Bi₂O₃-SiO₂-ZnO)玻璃为助烧剂来降低材料的烧结温度。结果发现玻璃掺杂易于导致材料微结构均匀性、致密性以及旋磁综合性能变差, 如铁磁共振线宽偏大、剩磁比偏低等。解飞等^[12]对 LiZn 铁氧体掺杂研究发现, 当掺入 0.21 wt% 的 Bi₂O₃ 和 0.29 wt% 的 CuO 时, 得到 900 °C 烧结样品具有较低的铁磁共振线宽(~155 Oe), 较高的剩磁比(~0.91), 然而, 较高的矫顽力(~379 A/m)增大了移相器的驱动电流。近年, 电子科技大学赵元沛等^[13]研究了 Bi 取代的缺铁配方 LiZnTiMn 铁氧体 Li_{0.42}Zn_{0.27}Ti_{0.11}Mn_{0.10}Bi_xFe_{2.1-x}O₄(x=0~0.01)。发现一次球磨时加入 Bi₂O₃ 能有效地降低烧结温度(880~900 °C), 当 Bi³⁺取代量为 0.003 时, 具有最低线宽 150 Oe, 最高剩磁比 0.91, 但是矫顽力较大(474 A/m); 当取代量为 0.004 时, 得到较低的矫顽力(~133 A/m), 剩磁比(~0.87), 然而铁磁共振线宽较高(~200 Oe)。

为了进一步满足低损耗片式微波器件制作所迫切需求的低铁磁共振线宽、低矫顽力, 以及高饱和磁化强度、高剩磁比等综合参数指标要求。本实验

采用固相反应法对 V⁵⁺、Bi³⁺二元金属离子部分置换 Ti⁴⁺的 LiZnTi 铁氧体 Li_{0.43}Zn_{0.27}Ti_{0.13-2x}Bi_xV_xFe_{2.17}O₄ (x=0~0.0175)进行了研究, 并讨论了其材料的微观形貌和电磁性能。以期获得较低的铁磁共振线宽、矫顽力的同时还保证其具有较高的饱和磁化强度和剩磁比。

2 实验

低温烧结 Li_{0.43}Zn_{0.27}Ti_{0.13-2x}Bi_xV_xFe_{2.17}O₄ (x=0~0.0175)铁氧体材料采用固相反应法进行合成。以 Li₂CO₃、ZnO、TiO₂、Bi₂O₃、V₂O₅、Fe₂O₃ 为原料, 按照化学式计算的结果进行称量配料。将称好的料混合后放入行星式球磨机中球磨 6 h, 烘干过 80 目筛后, 放入气氛烧结炉, 在 800 °C 和氧气氛围下预烧 2 h。然后把预烧料放入行星式球磨机中球磨 12 h, 待料浆烘干过 80 目筛后, 加入 10 wt% 的 PVA(聚乙烯醇)黏合剂造粒, 在 8.5 MPa 下压成 3 g 的环状样品(∅18 mm×∅8 mm×3 mm)。最后在空气氛围下分别于 880 °C 和 900 °C 下烧结 2 h, 得到待测样品。

样品的物相结构采用 DX-2007 X 射线衍射仪分析, 扫描范围为 10°≤2θ≤80°。用阿基米德排水法测试样品的烧结密度。通过 JOEL JSM-6490LV 扫描电镜(SEM)观察烧结样品断面的微观形貌。样品的矫顽力(H_c)和剩磁比(B_r/B_m)是通过岩琦 SY-8232 的 B-H 分析仪在外加磁场 H=1600 A/m、频率为 1 kHz 条件下测定。将烧结后的环形样品经细磨成小球(直径约为 0.9 mm), 用在 TE106 谐振腔在频率为 9.3 GHz 下以通过式微扰法测得铁磁共振线宽 ΔH。M-H 磁化曲线是用型号为 BHV-525 的振动样品磁强计(VSM)在室温下通过外加磁场 0~5000 Oe 测得。

3 结果与讨论

3.1 微观结构及烧结密度

图 1 为 900 °C 烧结样品的 XRD 谱。从图中可以看出, 对应不同取代量材料的晶相都为纯尖晶石相, 这说明烧结过程中固相反应完全, V₂O₅ 和 Bi₂O₃ 已溶入尖晶石相铁氧体晶格。另外, 从图中还可以看出, 随取代量增加, 所有 XRD 峰向小角度偏移, 这是因为实验表明当分子式中的 Bi 含量很少时, 大半径的 Bi³⁺离子可以进入铁氧体晶格取代 Fe³⁺离子^[13-15], 导致晶格常数增大, 由公式 $2d\sin\theta=n\lambda$ 知, XRD 衍射峰向小角度偏移。

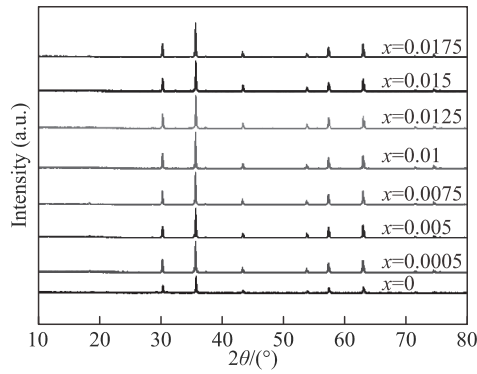


图 1 900 °C 烧结样品的 XRD 谱

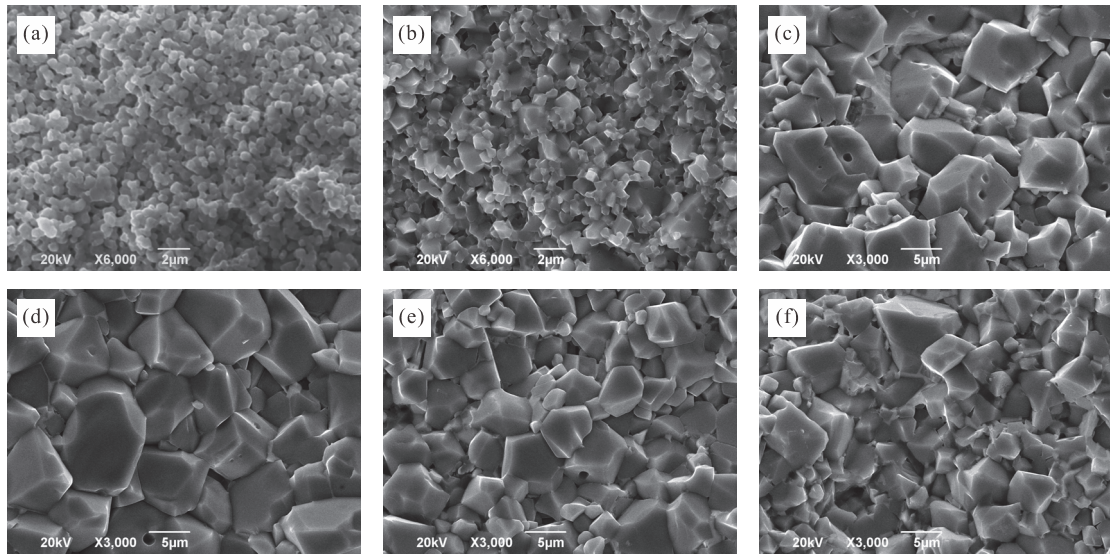
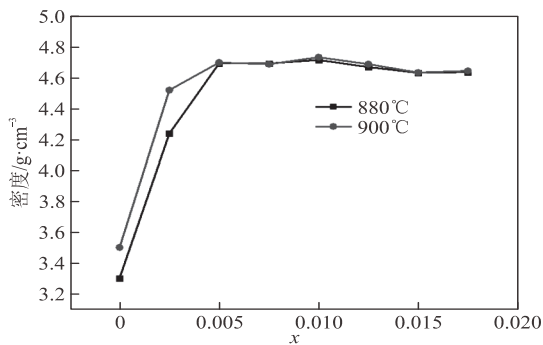
图 2 900 °C 烧结不同 V-Bi 的取代量样品的 SEM 照片(其中(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)的 V-Bi 取代量 $x=0, 0.0025, 0.005, 0.01, 0.0125, 0.0175$)

图 3 材料密度随 V-Bi 取代量的变化

出现大小晶粒, 使得均匀性变差, 致密度降低。

图 3 分别为 880 °C 和 900 °C 烧结样品的烧结密度随 V-Bi 取代量的变化。从图中可以看出, 随着取代量的增加, 样品的烧结密度先是显著增加, 再略微下降, 而后趋于稳定; 对于相同的取代量, 900 °C 烧结样品的烧结密度都要高于 880 °C 烧结样品。这是因为, 适量的 V_2O_5 、 Bi_2O_3 和烧结温度的提高都

图 2 为 900 °C 烧结样品的 SEM 照片。可以看出, 无 V_2O_5 和 Bi_2O_3 取代样品晶粒尺寸较小, 约为 1 μm , 孔隙较多, 样品未能“烧熟”(图 2a)。取代量低于 0.0025 的样品(图 2b)的晶粒尺寸增大不明显, 这是因为 V_2O_5 、 Bi_2O_3 的取代量太少固相反应不充分。当 $x=0.005$ 时(图 2c), 样品有大小晶粒出现, 大晶粒尺寸大于 15 μm , 小晶粒尺寸大约为 2 μm 。在 $x=0.01$ 时(图 2d), 样品的晶粒均匀致密, 气孔减小, 晶粒尺寸在 10 μm 左右。而当取代量 $x>0.01$ 时(图 2e、2f), 过量的 V_2O_5 和 Bi_2O_3 会阻碍晶粒的长大, 样品又会

可以促进固相反应的进行, 增大晶粒尺寸, 减少气孔, 促进致密化。在烧结温度为 900 °C、V-Bi 取代量为 0.01 时, 样品的烧结密度取得极大值 4.73 g/cm^3 。文献[13]表明 $x\leq 0.003$ 时 Bi^{3+} 可进入晶格, $x\geq 0.005$ 时 Bi^{3+} 不进入晶格, 这就使得 V_2O_5 、 Bi_2O_3 聚集在晶界处, 产生液相烧结, 促进了晶粒生长、固相反应和致密化, 使密度在 $x>0.005$ 以后趋于饱和; $x\geq 0.01$ 后, 过量的 V_2O_5 、 Bi_2O_3 使得晶界变厚, 阻碍晶粒的进一步生长, 从而带来气孔增多及烧结密度的轻微下降。

3.2 磁性能

图 4 为烧结温度分别为 880 °C 和 900 °C 时, V-Bi 取代量对样品饱和磁化强度 $4\pi M_s$ 的影响。从图中可以看出, 随着取代量的增加, 两种烧结温度样品的饱和磁化强度变化趋势一致, 都先急剧上升, 然后再缓慢下降。饱和磁化强度 $4\pi M_s$ 先增大主要是由于

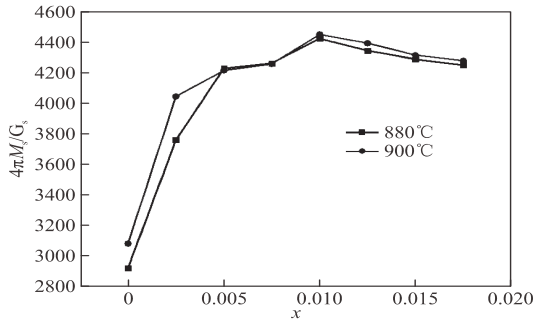


图 4 材料饱和和磁化强度 $4\pi M_s$ 随 V-Bi 取代量的变化

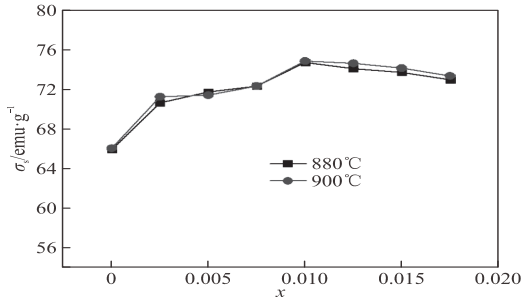


图 5 材料比饱和和磁化强度 σ_s 随 V-Bi 取代量的变化

材料烧结密度和固相反应完成程度的增高。由 M_s 与比饱和磁化强度 σ_s 及密度 d 的关系: $M_s = \sigma_s \cdot d$ ^[7]可知, 在 $x=0.05 \sim 0.01$ 时, 虽然密度变化并不大而 $4\pi M_s$ 却有明显增大, 其主要原因是此时的液相烧结促进了晶粒生长同时也提高了固相反应完成程度, 使 σ_s 增大, 如图 5 所示, 烧结温度为 900 °C 时, σ_s 测量结果 $x=0.05, 0.075, 0.010$ 时分别为 71.44 emu/g、72.35 emu/g、74.89 emu/g, 因此带来 $4\pi M_s$ 的增大。在最高密度的 $x=0.01$ 下, 达到最大饱和磁化强度 $4\pi M_s$ 值 4451 G。当取代量 $x > 0.01$ 后, 过量的 V_2O_5 、 Bi_2O_3 会聚集在晶界处阻碍晶粒的生长, 并且晶界上非磁性的 V_2O_5 、 Bi_2O_3 增多会带来比饱和磁化强度 σ_s 的下降, 同时密度又有所下降, 从而饱和磁化强度 $4\pi M_s$ 持续下降。

图 6 所示为烧结温度分别为 880 °C 和 900 °C 时, 样品的剩磁比 B_r/B_m 随 V-Bi 取代量的变化。可以看出, 随着 V-Bi 取代量的增加, 材料的剩磁比快速

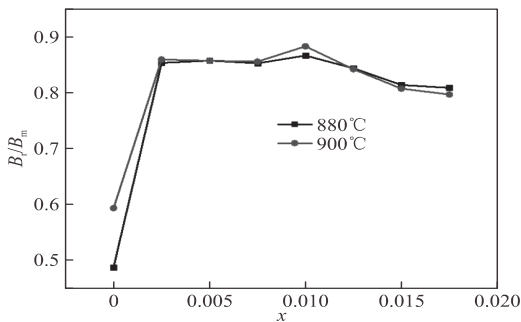


图 6 材料剩磁比 B_r/B_m 随 V-Bi 取代量的变化

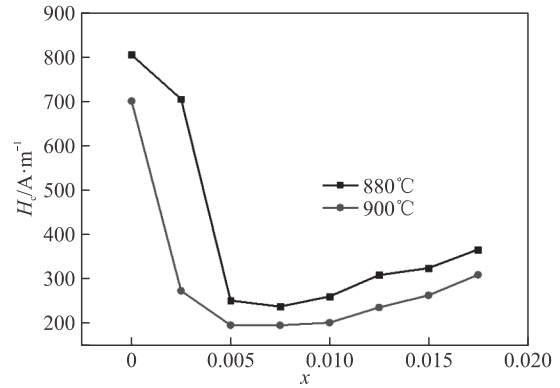


图 7 材料矫顽力 H_c 随 V-Bi 取代量的变化

地增大到最大值 0.88($x=0.01$), 取代量继续添加, 剩磁比下降。

图 7 所示为烧结温度分别为 880 °C 和 900 °C 时, 材料矫顽力 H_c 随 V-Bi 取代量的变化。从图可以看出, 随着取代量的增加, 两种温度烧结的样品的饱和磁化强度变化趋势一致, 都先急剧下降, 然后再上升。矫顽力在取代量 $x=0.005$ 、烧结温度为 900 °C 时取得最小值 193.5 A/m。

矫顽力 H_c 与平均晶粒尺寸成反比, 这在前面其他学者的研究中有类似报道^[16]。矫顽力 H_c 随着取代量增加的先急剧下降主要源于平均晶粒尺寸成倍增大, 而随着取代量的进一步增加, 这时矫顽力 H_c 的增大主要是平均晶粒尺寸下降之故。

图 8 描述了在烧结温度为 880 °C 和 900 °C 时, 材料铁磁共振线宽 ΔH 随 V-Bi 取代量的变化。如图所示, 对于不同的烧结温度, 铁氧体样品的铁磁共振线宽 ΔH 变化趋势相同, 都随着取代量的增加先急剧减小, 在 $x=0.01$ 时取得最小值 168 Oe, 当取代量 $x > 0.01$ 时, 铁磁共振线宽 ΔH 缓慢增大。多晶铁氧体的铁磁共振线宽 ΔH_{pol} 主要由材料样品的本征线宽 ΔH_i 、磁晶各向异性致宽 ΔH_a 和孔隙致宽 ΔH_p 共同决定, 并且与材料的固相反应不完全致宽 ΔH_{inc} 密切相关。可由下式表示^[7, 17]:

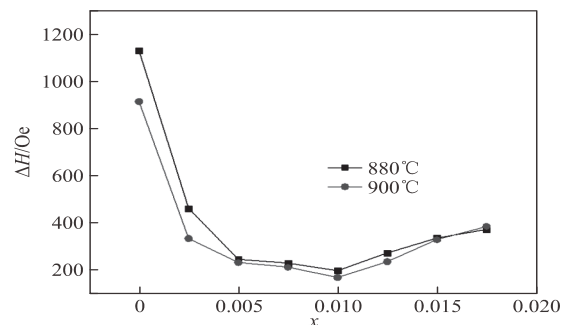


图 8 材料铁磁共振线宽随 V-Bi 取代量的变化

$$\Delta H_{\text{poi}} = \Delta H_i + \Delta H_a + \Delta H_p + \Delta H_{\text{inc}} \quad (1)$$

ΔH_p 与工艺密切相关^[7, 17];

$$\Delta H_p \approx 1.5(4\pi M_s)P \quad (2)$$

ΔH_a 对弱磁晶各向异性材料, 即当 $H_a \ll M_s$ 时有^[7, 17]

$$\Delta H_a \approx 2.07(K_1/\mu_0 M_s)^2/M_s \quad (3)$$

其中, H_a 为各向异性场, P 为孔隙率。 H_i 相对于 ΔH_a 和 ΔH_p 很小, 可以忽略不计。由图 2 知, 随着取代量的增加, 孔隙率显著下降, ΔH_p 减小。从而样品的铁磁共振线宽 ΔH 急剧减小, 在 $x=0.01$ 时, 致密度最好(图 3), 孔隙率最小, 铁磁共振线宽 ΔH 取得最小值。当取代量 $x>0.01$ 时, 过量的 V_2O_5 、 Bi_2O_3 会聚集在晶界处, 这些非磁性物质起着与气孔相同的作用, 使得 ΔH_p 增大, 线宽增大。此外材料的相对密度减小(图 3), 孔隙率增大, ΔH_p 进一步增大, 因此样品的铁磁共振线宽 ΔH 增大。

4 结论

合成了配方为 $Li_{0.43}Zn_{0.27}Ti_{0.13-2x}Bi_xV_xFe_{2.17}O_4$ ($x=0\sim 0.0175$)LiZn 铁氧体。研究表明, 适量的 V-Bi 取代量不仅可以有效地降低铁氧体材料的烧结温度, 使其应用于 LTCC 技术, 还可以有效地改善 LiZn 铁氧体材料的微观形貌, 使其在低温烧结时也能具有低的铁磁共振线宽、矫顽力, 以及高的饱和磁化强度、剩磁比等优良的综合性能。

在取代量 $x=0.01$ 时, 样品断面的晶粒均匀, 平均晶粒尺寸也最大, 致密度也最好, 饱和磁化强度 $4\pi M_s$ 值最大为 4451 G, 剩磁比也取得最大值为 0.88, 铁磁共振线宽 $\Delta H(9.3 \text{ GHz})$ 取得最小值 168 Oe, 矫顽力 H_c 低至 193.5 A/m, 烧结密度达 4.73 g/cm^3 。

致谢: 非常感谢韩志全老师在本文实验结果的机理解释方面给予的帮助。韩老师高才博学、治学严谨、一丝不苟, 在科研工作上给我树立了一生的学习榜样, 衷心祝愿韩老师在今后的工作生活中事事顺心如意, 岁岁幸福安康。

参考文献:

- [1] Palukuru, Vamsi Krishna, et al. Tunable microwave phase shifters using LTCC technology with integrated bst thick films [J]. *Int J Appl Cera Tech*, 2012, 9.1: 11-17.
- [2] Jensen T, Krozer V, Rgaard C, et al. Realisation of microstrip junction circulator using LTCC technology [J]. *Electron Lett*, 2011, 47(2): 111.

- [3] Baba P, Argentina G, Courtney W, et al. Fabrication and properties of microwave lithium ferrites[J]. *IEEE Tran Magn*, 1972, 8(1): 83-94.
- [4] 韩志全, 廖杨, 冯涛. 由柠檬酸盐先驱体制备的 LiZn 铁氧体微粉[A]. 第十二届全国磁学和磁性材料会议论文集 [C]. 武夷山, 2005, 274.
- [5] 韩志全, 廖杨, 冯涛. 氧化物法 Li 铁氧体的固相反应、致密化过程和低温烧结特性[A]. 第十三届全国微波磁学会议论文集[C]. 成都, 2006. 19-22.
- [6] 韩志全, 廖杨, 冯涛. 氧化物法低温烧结 Li 铁氧体的固相反应、致密化过程及微波性能[J]. *磁性材料及器件*, 2007, 38(2): 23-25, 39.
- [7] 韩志全. 铁氧体及其磁性物理[M]. 北京: 航空工业出版社, 2010. 196, 209-211, 15, 31, 150.
- [8] 张菊艳, 陈劲松. 基于 LTCF 技术的宽带环行器[A]. 第十四届全国微波磁学会议论文集 [C]. 威海, 2009, 310-314.
- [9] Jiang X N, Lan Z W, Yu Z, et al. Effects of Sintering Temperature and Bi_2O_3 Doping on Li Volatilization in LiZn Ferrites [A]. *Proceedings of the ICF10* [C]. 2008: 364-367.
- [10] Su H, Zhang H W, Tang X L, et al. Influences of Bi_2O_3/V_2O_5 additives on the microstructure and magnetic properties of lithium ferrite [J]. *Chin Phys Lett*, 2009, 26: 057501
- [11] Zhou T, Zhang H, Jia L, et al. Grain growth, densification, and gyromagnetic properties of LiZnTi ferrites with H_3BO_3 - Bi_2O_3 - SiO_2 -ZnO glass addition [J]. *J Appl Phys*, 2014, 115(17): 1075-613.
- [12] Xie F, Jia L, Zhao Y, et al. Low-temperature sintering and ferrimagnetic properties of LiZnTiMn ferrites with Bi_2O_3 -CuO eutectic mixture [J]. *J Alloys Compds*, 2016, 695: 3233-3238.
- [13] Jia L, Zhao Y, Xie F, et al. Composition, microstructures and ferrimagnetic properties of Bi-modified LiZnTiMn ferrites for LTCC application [J]. *Aip Advances*, 2016, 6(5): 856.
- [14] El-Sayed H M, Agami W R. Improvement of the magnetic properties of Li-Zn ferrite by Bi^{3+} substitution [J]. *J Mater Sci: Mater Electron*, 2016: 1-5.
- [15] Xu F, Zhang H, Xie F, et al. Investigation of grain boundary diffusion and grain growth of lithium zinc ferrites with low activation energy [J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 00: 1-9.
- [16] Kemethmüller S, Hagymasi M, Stiegelschmitt A, et al. Viscous flow as the driving force for the densification of low-temperature co-fired ceramics [J]. *J Am Ceram Soc*, 2007, 90(1): 64-70
- [17] 黄永杰, 李世堃, 兰中文. 磁性材料[M]. 成都: 电子科技大学出版社, 1993. 131.

作者简介: 邱 华(1991—), 男, 汉族, 四川达州人, 硕士研究生, 研究方向为磁性材料及器件