

釔-鐿柗榴石型鉄氧体系統の磁性的研究*

李国栋 翟清永 辛厚文 陈仲荣

(中国科学院)

提 要

本文对釔-鐿(Y-Yb) 柗榴石型鉄氧体系統 $Y_{3-x}Yb_xFe_5O_{12}$ (其中 $x = 0, 0.75, 1.50, 2.25$ 和 3.00) 的磁性进行了研究。采用共同沉淀和氧气中燒結的方法制备样品。进行了 X 射綫粉末照相的观测, 測量了静态磁滯迴綫, 起始磁導率(500 千赫), 电阻率, 飽和磁化强度, 居里点及分米波段磁譜。实验結果表明: 整个系統都是單相的柗榴石型結構, 所有样品都具有实际密度大($> 90\%$ 理論密度)、电阻率高($10^9 - 10^{10}$ 欧姆·厘米)的特点。

一、前 言

含有稀土元素的柗榴石(garnet) 型鉄氧体是目前极受重視并有着广闊发展前途的一类新的半导性鉄磁材料, 这类鉄氧体的化学式为 $M_3Fe_5O_{12}$, 其中 M 为稀土元素或 Y. Forestier 和 Guiot-Guillain(1950)^[1] 最早开始研究的含稀土元素的鉄氧体属于鈣鈦石(perovskite)型結構, 它的化学式为 $MFeO_3$. 1956 年 Bertaut 和 Forrat^[2] 才从晶体結構分析上論証了含稀土元素的鉄氧体中有柗榴石型結構的存在; 同年, Bertaut 等^[3] 更从中子衍射的研究获得了証实. Pauthenet^[4] 从 1956 年起曾系統地研究了 11 种簡單的柗榴石型鉄氧体(分別含 Y 和从 Sm 到 Lu 等 10 种稀土元素)的静态磁性^[4,5]. 1957 年 Dillon^[6] 发现 $Y_3Fe_5O_{12}$ 单晶体的鉄磁共振綫寬度窄到 ~ 10 奥(目前最窄的綫寬已达 $0.1 - 0.3$ 奥^[7]), 这更引起了理論和应用方面的广泛注意. 1958 年 Sirvetz 和 Zneimer^[8] 进而研究了 Y-Sm 和 Y-Gd 系統的組合柗榴石型鉄氧体的微波共振性質。

关于柗榴石型鉄氧体的磁性的来源, 1957 年 Néel 等^[9] 提出了三組不等效次品格間的交換作用的理論. 这理論在 Pauthenet 的研究工作中已得到了証明. 目前正开展着用金属离子代換以影响磁性的方法来研究这些問題的許多工作. 同一般尖晶石型鉄氧体相比較, 柗榴石型鉄氧体具有下列一些特点: (1) 鉄磁共振綫寬度很窄, 这对于鉄氧体微波放大器和低頻段微波鉄氧体器件都是极有利的; (2) 三組次品格的品位都被金属离子占滿, 在 3-3 型的柗榴石型鉄氧体中, 金属离子都是 3 价, 这就避免了复杂的离子变价問題, 因而能显著地提高电阻率, 降低損耗; (3) 在用稀土元素进行离子代換时, 对居里点影响很小, 但对飽和磁化强度影响却較大, 这在实用上也是很重要的。

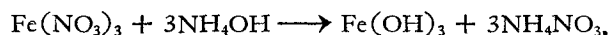
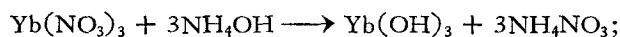
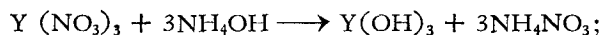
我們所以要研究釔-鐿(Y-Yb) 柗榴石型鉄氧体系統, 一方面是因为簡單的 $Y_3Fe_5O_{12}$ 和 $Yb_3Fe_5O_{12}$ 在室温下具有相近的飽和磁化强度 $4\pi M_s$, 但共振綫寬度 ΔH 却相差 ~ 10

* 1960 年 3 月 29 日收到。

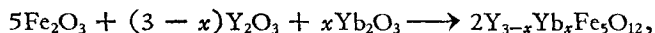
倍^[10], 所以我們认为有可能在它們的組合鉄氧体中获得在室温下 $4\pi M_s$ 几乎不变而 ΔH 可在较大范围内改变的性能; 另一方面是因为可以观察金属离子代换对于磁性的影响。现在, 还只对这一系统的一部分磁性进行了研究。

二、样品的制备

由于稀土元素氧化物价格高, 不宜用较多的原料, 同时一般微波鉄氧体又要求均匀度高和密度大, 所以样品的制备没有采用一般的方法, 而是采用共同沉淀法^[11]。我們所用的原料为光谱純的氧化釔(Y_2O_3)和氧化釷(Yb_2O_3), 以及光谱純鉄。配料的成分为 $Y_{3-x}Yb_xFe_5O_{12}$, 其中 $x = 0, 0.75, 1.50, 2.25$ 和 3.00 。先将鉄和氧化物分別溶于硝酸中, 待完全溶解后再把它們混合均匀, 然后徐徐地注入到 NH_4OH 中, 便得到氢氧化物的沉淀, 它們的化学反应式如下:



經过攪拌、过滤(用无灰滤紙)、几次清洗和烘干以后, 压成胚块放在鉑片上在 $1000^\circ C$ 空气中預烧 8 小时, 由饱和磁化强度和居里点的测量証明預烧后已經过固相反应, 即



而产生了石榴石型鉄氧体。将預烧过的胚块磨細、篩过以后, 再压成所需要的形状和大小(需要考虑高温燒結时的收縮率 $\sim 15-20\%$), 仍然放在鉑片上进行最后的燒結。这次燒結是用氧气作保护气氛, 以避免 Fe_2O_3 还原成 Fe_3O_4 的效应。最高燒結温度为 $1350^\circ C$ 和 $1400^\circ C$, 保温 7 小时, 然后在炉中自然冷却, 通氧气和断氧气的温度都为 $500^\circ C$ 。

样品为圓环形, 内外径各約为 5 和 8 毫米, 高約 2—5 毫米。采用这样的形状就便于用同一样品进行静态、射頻和超高频(同軸綫系統)的测量。同样成分和处理的样品各有 3 个, 根据不同情况, 或全部测量, 或选取其中 1—2 个测量, 而采用其测量結果的平均值。

燒結后的样品曾經进行过 X 射綫的粉末照相, 并計算其晶格常数和理論密度。又测量了样品的实际密度。

三、实 驗 方 法

磁滯迴綫是用一般的冲击法进行测量的。对所有样品测量所用的最大磁場 $H_m = 20$ 奥。

射頻磁导率是用 LCM-1 型电感电容計进行测量的。测量頻率都选取 500 千赫。仪器的誤差約为 $\pm 3\%$ 。

电阻率的测量是用串联标准电阻的比較法。将未知电阻串联接入和将它短路各测量一次, 分別讀出微安計中的电流, 再根据标准电阻和两次电流的数值来計算未知电阻。为避免电极与样品間接触电阻的影响, 采用了低熔点的 Hg-Sn 合金涂电极。

饱和磁化强度是用 Sucksmith 磁环秤^[12]进行测量的。每次测量都用光谱純 Ni 来进行校准, 测量誤差小于 $\pm 3\%$ 。

分米波段的磁譜是利用同軸綫系統来进行测量的。其測試裝置的方块图如图 1 所

示。将被测样品放在终端装置的短路处。如样品的大小刚好填满同轴线, 并且其厚度足够小, 使 $\left(\frac{2\pi}{\lambda_0}\right)^2 \mu \varepsilon h^2 \ll 1$, 其中 μ 和 ε 分别为样品的磁导率和介电常数, λ_0 为测量时的波长, 则从测量加样品后驻波最小点的位移 $d_{\min}$ 和驻波比 s , 就可以算出样品的复磁导率的实数部分 μ_{1m} 和虚数部分 μ_{2m} 来, 其公式为^[13]

$$\mu_{1m} - 1 = \frac{d_{\min}}{h}, \quad (1)$$

$$\mu_{2m} = \frac{\lambda_0}{2\pi h s}. \quad (2)$$

如果样品的大小不能填满同轴线(见图 2), 则在测出 μ_{1m} 和 μ_{2m} 以后还须根据样品和同轴线的尺寸加以改正, 改正公式为^[14]

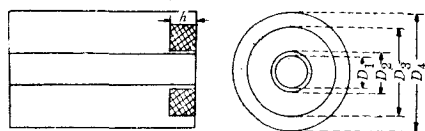


图 2 圆环样品未充满同轴线的情况

$$\mu_1 = \frac{\mu_{1m} \ln \frac{D_4}{D_1} - \ln \frac{D_2}{D_1} - \ln \frac{D_4}{D_3}}{\ln \frac{D_3}{D_2}}, \quad (3)$$

$$\mu_2 = \frac{\mu_{2m} \left[\ln \frac{D_2}{D_1} + \ln \frac{D_4}{D_3} + \mu_{1m} \ln \frac{D_3}{D_2} \right]}{\ln \frac{D_3}{D_2}}, \quad (4)$$

其中 μ_{1m} 和 μ_{2m} 为根据公式(1)和(2)算出的数值; D_1 为同轴线内导线的外径; D_4 为同轴线外导线的内径; D_2 和 D_3 分别为样品的内径和外径。

四、实验结果

X 射线粉末照相的结果表明: 整个 $Y_{3-x}Yb_xFe_5O_{12}$ 系统, 从 $x = 0$ 到 $x = 3$, 都为石榴石型的单相结构, 其品格常数从 $Y_3Fe_5O_{12}$ 到 $Yb_3Fe_5O_{12}$ 直线式地减小(图 3), 部分数据且与文献上现有的数值相当符合。样品的实际密度都达到理论密度的 90% 以上, 其中 $x = 2.25$ 的样品的实际密度高达理论密度的 98%; 而 $x = 0.75$ 的实际密度最小, 只有理论密度的 91%。这些结果都列于表 1 中。

所有样品的磁滞回线都属于正常型(S 型), 图 4 表示最大磁感应强度 B_m , $\frac{B_r}{B_m}$ 和矫顽力 H_c 与成分和热处理的关系。在

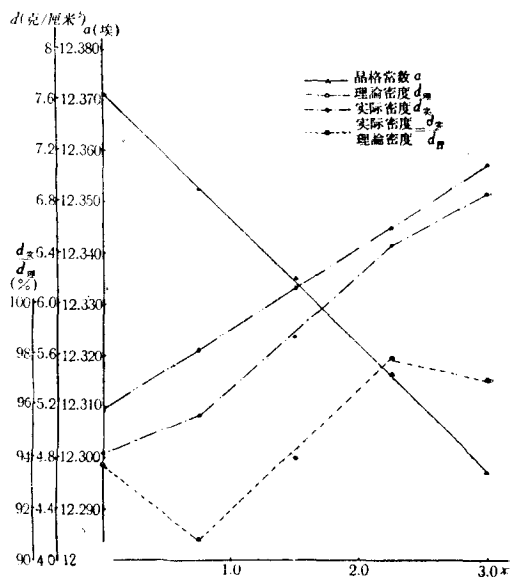


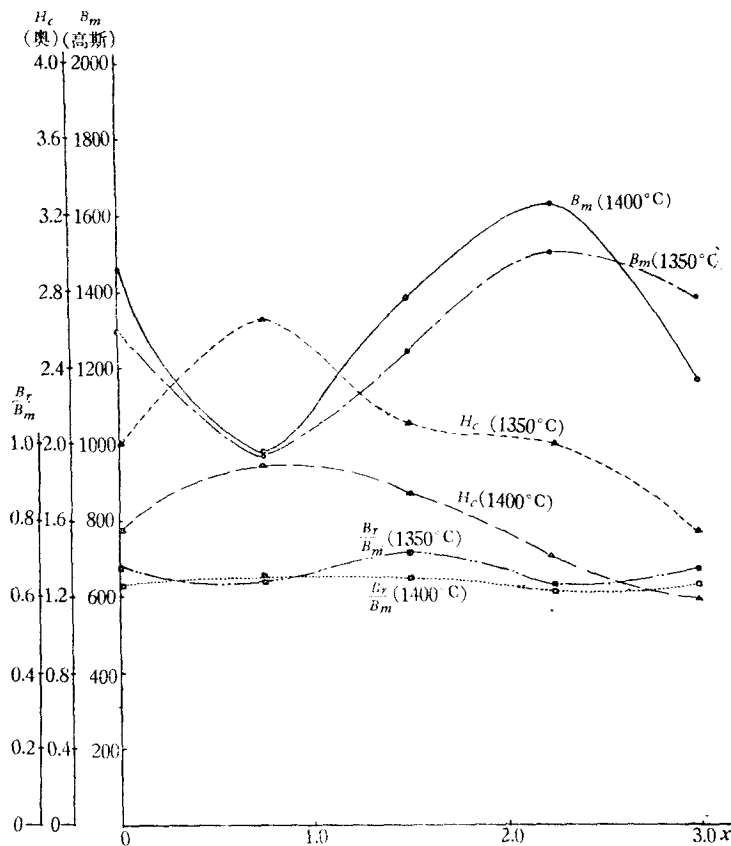
图 3 $Y_{3-x}Yb_xFe_5O_{12}$ (1400°C, O_2 7 小时) 的品格常数 a 和密度 d 与成分 x 的关系

表1 $Y_{3-x}Yb_xFe_5O_{12}$ 的晶格常数和密度

x	a (埃)	$d_{理}$ (克/厘米 ³)	$d_{实}$ (克/厘米 ³)	$\frac{d_{实}}{d_{理}}$ (%)
0	12.371 ± 0.005 (12.360 ± 0.007)* [12.378 ± 0.004]**	5.178 (5.190)	4.84 (4.95)	93 (95.5)
0.75	12.353 ± 0.005 —	5.646 —	5.13 —	91 —
1.50	12.335 ± 0.005 —	6.116 —	5.75 —	94 —
2.25	12.316 ± 0.005 —	6.593 —	6.45 —	98 —
3.00	12.297 ± 0.005 (12.283 ± 0.005) [12.291 ± 0.004]	7.074 (7.097)	6.85 (6.08)	97 (86)

* 圆括号中为 Rodrigue 等的数据^[10];** 方括号中为 Pauthenet 的数据^[4].

1400°C 烧结的样品的 H_c 较 1300°C 的小, 而 B_m 则较高. 这显然是由于高温烧结使均匀性改善和缺陷减少的缘故. $\frac{B_r}{B_m}$ 随成分和烧结温度的改变很少, 都在 0.6—0.7 之间. 值得注意的是在 $x = 0.75$ 时 H_c 有一最大值而 B_m 为最小值.

图4 $Y_{3-x}Yb_xFe_5O_{12}$ 的 B_m , B_r/B_m 和 H_c 与成分 x 的关系

在 500 千赫的起始磁导率 μ_0 随成分和烧结温度变化的曲线 (图 5) 与 H_c 的变化曲线正好相反, 在 $x = 0.75$ 时出现最小值. 这与一般软磁材料 μ_0 越大 H_c 越小的趋势是符合的.

所有样品的电阻率 ρ 都在 10^9 — 10^{10} 欧姆·厘米之間, 这表明由于烧结时采用了氧气作保护气氛, 所以在这一段烧结温度范围内并没有显著的 Fe_3O_4 的形成。

图 6 是在 1400°C 烧结的样品的饱和磁化强度 $4\pi M_s$ 与温度 T 的关系曲线, 低温只测到液态空气温度。从曲线可以看到: 在室温附近, 饱和磁化强度随成分的改变是很小的; 在低温下除 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Y}_{2.25}\text{Yb}_{0.75}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 以外, 其他成分都有饱和磁化强度在达到一最大值后又随温度降低而减小的现象, 但因温度还不够低, 不能用外推法求出绝对零度下的饱和磁化强度值。室温下的饱和磁化强度 $4\pi M_s$ 、居里点 θ_f 以及 $x \geq 1.50$ 的饱和磁化强度的最大值 $4\pi M_{s\max}$ 与相应的温度 $T_{\max}$ 都见表 2。居里点 θ_f 随成分的改变而变化甚少, 这证实了主要的交换作用来自 Fe^{+++} 离子, 稀土元素离子对于交换作用的贡献是很小的。最大饱和磁化强度 $4\pi M_{s\max}$ 及其相应的温度 $T_{\max}$ 随成分的变化都是有规律的。

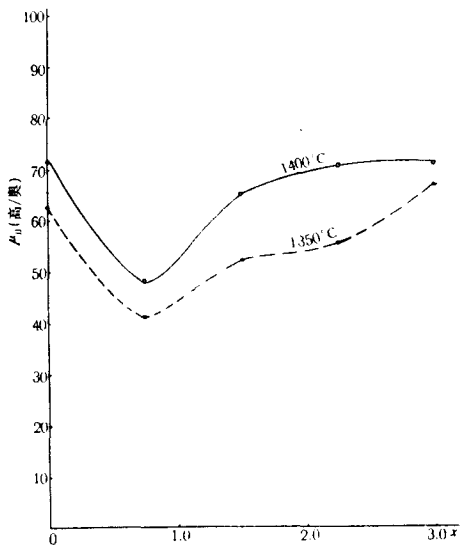


图 5 $\text{Y}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 的起始磁导率 μ_0 (500 千赫) 与成分 x 的关系

表 2 $\text{Y}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 的饱和磁化强度 $4\pi M_s$ 、居里点 θ_f 、最大饱和磁化强度 $4\pi M_{s\max}$ 及其相应温度 $T_{\max}$

x	$4\pi M_s$ (20°C) (高斯)	θ_f ($^\circ\text{K}$)	$4\pi M_{s\max}$ (高斯)	$T_{\max}$ ($^\circ\text{K}$)
0	1760 (1740)*	284 [287]**	—	—
0.75	1620 —	287 —	—	—
1.50	1660 —	270 —	2100	105
2.25	1650 —	280 —	2060	115
3.00	1610 (1640)	264 [275]	1960	140

* 圆括号中为 Rodrigue 等的数据^[10];

** 方括号中为 Bertaut 和 Pauthenet 的数据^[15]。

分米波段(500—3000 兆赫)的磁谱如图 7 所示。从 μ_1-f 和 μ_2-f 曲线中可以看到较为显著的频散和吸收现象。但因目前进行测量的频带还不够宽, 无法了解全部磁谱的情况。值得注意的是 $x = 0.75$ 时 μ_1 的频散也表现特殊。

五、讨 论

从目前已得到的结果, 可以看出:

(1) 在整个 $\text{Y}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 的系统中, 从 $x = 0$ 到 $x = 3$ 都可以得到石榴石型结构的单相固溶体。

(2) 利用共同沉淀和 O_2 中烧结的方法, 一般都可以得到密度大 ($> 90\%$ 理论密度)、电阻率高 (10^9 — 10^{10} 欧姆·厘米) 的样品, 这些性质是适合于微波应用的要求的。

(3) 在室温附近, 这一系统的饱和磁化强度 $4\pi M_s$ 随成分的改变很小 ($< 8.5\%$), 同我们的预期是符合的。如果它们的铁磁共振线宽度 ΔH 变化很大, 则可提供一种在一定的微波波段下 ΔH 可以变化、但居里点几乎恒定的微波铁氧体材料。

(4) 在 $x = 0.75$ 的成分附近, 样品的密度减小, H_c 增加, B_m 和 μ_0 都降低, 在超高频波段的磁谱中也出现特别的频散。这些现象目前尚难完全解释 (样品的实际密度可能对 H_c , B_m 和 μ_0 等有一定的影响), 有待于进一步地探讨。

在本工作的进行中, 还有其他组同志参加了一部分的实验工作, 作者谨对他们表示谢意。

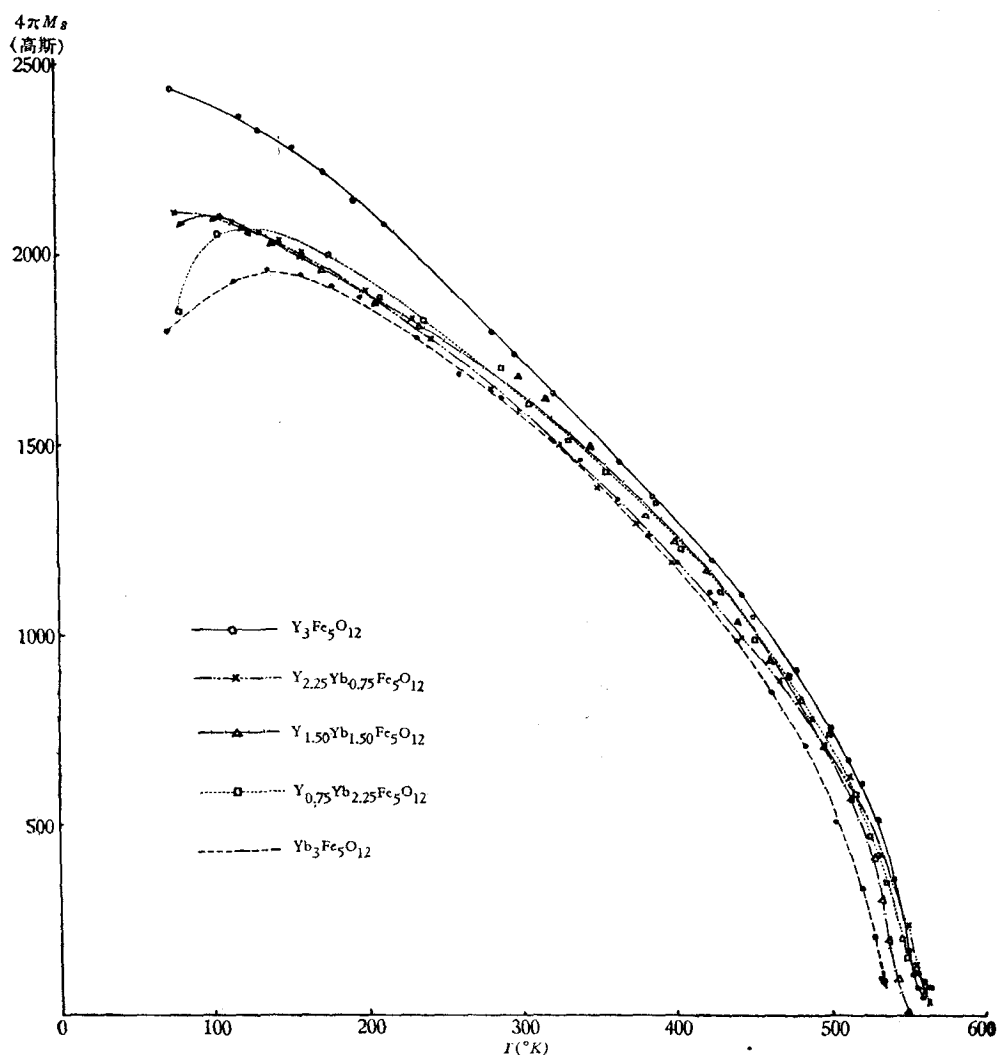
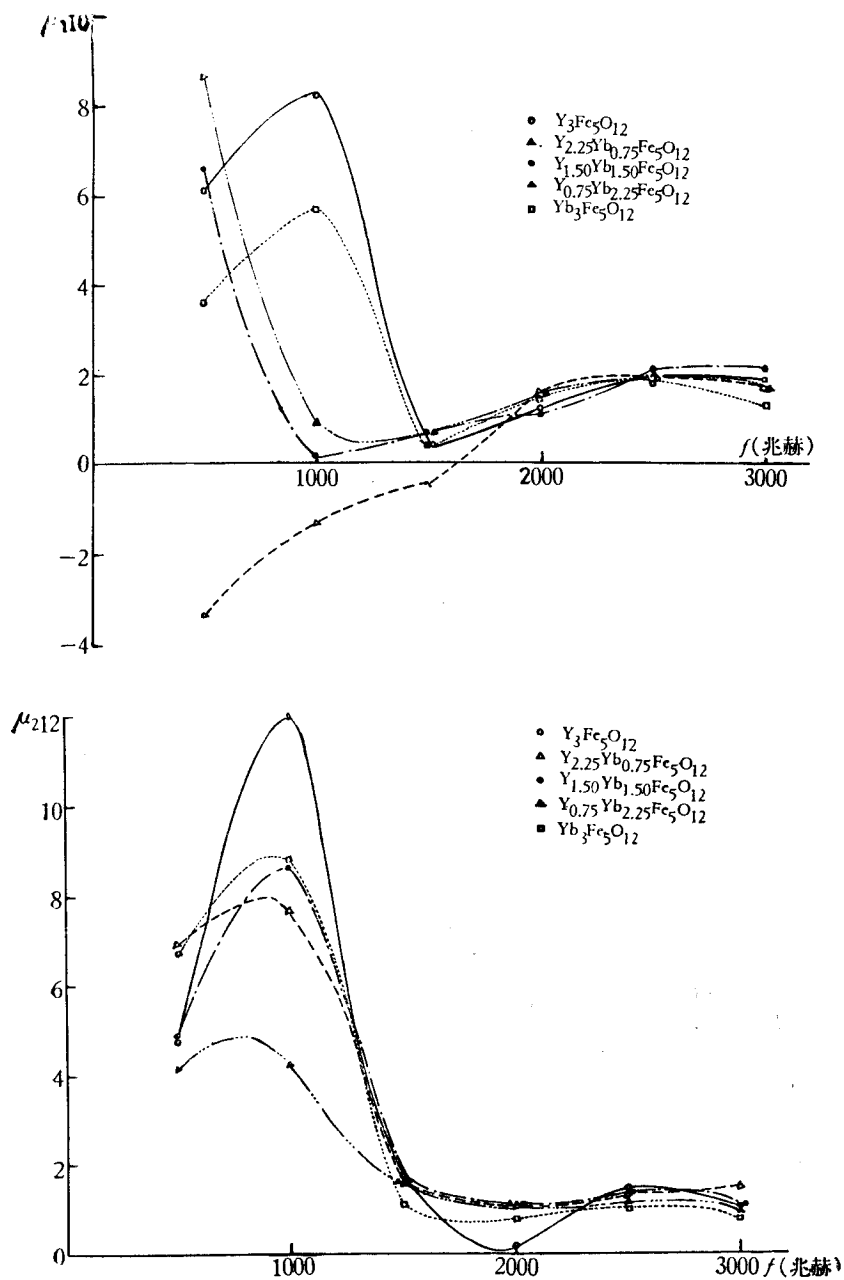


图 6 $Y_{3-x}Yb_xFe_5O_{12}$ 的饱和磁化强度与温度的关系

图7 $Y_{3-x}Yb_xFe_5O_{12}$ ($1400^\circ C$, O_2 7 小时)的分米波段磁谱曲线

参 考 文 献

- [1] Forestier, H. and Guiot-Guillain, G., *Compt. rend.* **230** (1950), 1844.
- [2] Bertaut, F. and Forrat, F., *J. Phys. radium* **17** (1956), 129.
- [3] Bertaut, F., Forrat, F., Herpin, A. and Meriel, P., *Compt. rend.* **243** (1956), 898.
- [4] Pauthenet, R., *Ann. de Phys.* **3** (1958), 424.
- [5] Pauthenet, R., *J. Appl. Phys.* **29** (1958), 253.
- [6] Dillon, J. F., *Phys. Rev.* **105** (1957), 759.
- [7] Spencer, E. G., Le Craw, R. C. and Clogston, A. M., *Phys. Rev. Letters* **3** (1959), 32.
- [8] Sirvetz, M. H. and Zneimer, J. E., *J. Appl. Phys.* **29** (1958), 431.
- [9] Néel, L., Bertaut, F., Forrat, F. and Pauthenet, R., *Изв. АН СССР сер. физ.* **21** (1957), 904.
- [10] Rodrigue, G. P., Pippin, J. E., Wolf, W. P. and Hogan, C. L., *Trans. IRE MTT-6* (1958), 81.
- [11] Wolf, W. P. and Rodrigue, G. P., *J. Appl. Phys.* **29** (1958), 105.
- [12] Sucksmith, W., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A170** (1939), 551.
- [13] Rado, G. T., Wright, R. W. and Emerson, W. H., *Phys. Rev.* **80** (1950), 273.
- [14] Brown, F. and Cravel, C. L., *Phys. Rev.* **97** (1955), 55.
- [15] Bertaut, F. and Pauthenet, R., *Proc. IEE* **104B** Suppl. No. 5 (1957), 261.

STUDY OF THE MAGNETIC PROPERTIES OF THE YTTRIUM-YTTERBIUM GARNET SYSTEM

LI GUO-DONG ZHAI CHING-YONG XIN HOU-WEN CHEN ZHONG-RONG
(Academia Sinica)

ABSTRACT

The yttrium-ytterbium (Y-Yb) garnet system $Y_{3-x}Yb_xFe_5O_{12}$ was investigated at the compositions for which $x = 0, 0.75, 1.50, 2.25$ and 3.00 . The samples were prepared by the co-precipitation method and sintered 7 hours in oxygen atmosphere at 1350°C or 1400°C . Lattice constants and theoretical densities were determined from X-ray diffraction data. It was found that the whole system consisted of a single phase with the garnet structure, and the lattice constant decreased linearly from $12.371 \text{ \AA}$ ($Y_3Fe_5O_{12}$) to $12.297 \text{ \AA}$ ($Yb_3Fe_5O_{12}$). The static hysteresis loop, the initial permeability at 500 Kc, the saturation magnetization between liquid-air temperature to the Curie point and the magnetic spectrum between 500 Mc and 3000 Mc were observed as a function of compositions. It was found that all the samples had high bulk densities ($> 90\%$ theoretical densities) and high resistivities (10^9 — 10^{10} ohm-cm), and that the saturation magnetization Vs temperature curves had positive slopes at 10W temperature for $x \geq 1.50$.