

研究简报

掺钛的锰锌铁氧体的中子衍射

杨继廉 张百生 徐治江 周蕙明 金 兰 叶春堂

(中国原子能科学研究院)

余 梅 周增均

(北京大学物理系)

1986年3月7日收到

提 要

锰锌铁氧体广泛用于各种有线通讯设备中,其使用的频率为几百 kHz 到几十 MHz. 但纯的锰锌铁氧体的磁导率(μ)的温度系数(在 -40°C 至 80°C 范围内)较大,在应用中使频率发生漂移,给使用造成了困难. 为了改善 $\mu(T)$ 曲线,而添加了少量的各种元素进行试验,其中发现 Ti 对改善 $\mu(T)$ 曲线的效果较好. 为了弄清 Ti 的作用,对含 Ti 的 $(\text{Mn-Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的结构进行了中子衍射分析,得到的结果是: Ti 择优占据 B 位, Mn 及 Zn 择优占据 A 位,并测定了分子磁矩. 最后对结果进行了初步的讨论.

一、引 言

锰锌铁氧体广泛地用作通讯设备中滤波器的磁芯材料,其使用的频率范围为几 kHz 至几十 MHz. 材料的磁导率的大小将决定电感的大小,从而影响频率的高低,这样 μ 的变化将改变频率的高低. 通讯整机的载波频率(f)要求在工作过程中十分稳定,不能因环境温度、气压、机械作用等因素的变化而改变,也就是要求 μ 不能因上述因素而变化. 但锰锌铁氧体的磁导率(μ)的温度系数较大(在 -40°C 到 80°C 范围内),使其应用受到限制. 为了改善 $\mu(T)$ 曲线,在研制材料的配方、工艺上进行了试验,发现加入少量的某些元素

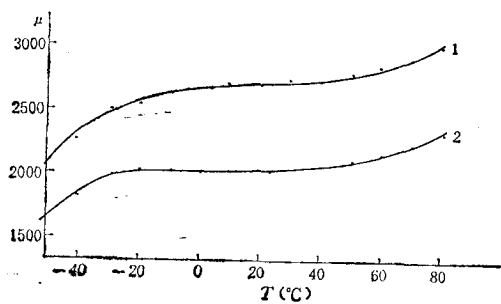


图1 $\mu(T)$ 曲线 1 为 $\text{Mn}_{0.572}\text{Zn}_{0.38}\text{Ti}_{0.02}\text{Fe}_{2.056}\text{O}_4$;
2. 为 $\text{Mn}_{0.572}\text{Zn}_{0.38}\text{Ti}_{0.02}\text{Fe}_{2.056}\text{O}_4 + 0.1\text{at}\%\text{CaO}$

例如 Ti 对 $\mu(T)$ 曲线的线性有较大的改善^[1], 在 -30°C 至 60°C 温度范围内, $\mu(T)$ 曲线变得比较平坦(见图 1), 磁导率的减落也变小了. 这些磁性能的改善基本满足了使用的需要. 在加入少量 Ti 的基础上又加入了 0.5at % CaO 进行试验, 其结果更好一些. 为了弄清 Ti 及 CaO 的作用, 有必要对其微观结构进行研究. 用 X 射线研究多晶铁氧体中 Ti 及 Ca 的占位是很困难的, 因为它们的原子序数接近于 Fe 的原子序数, 因而难以分辨, 只有借助于中子衍射才能解决 Ti, Ca 等的

子序数接近于 Fe 的原子序数, 因而难以分辨, 只有借助于中子衍射才能解决 Ti, Ca 等的

占位及磁结构的问题,因此我们用中子衍射对含钛的锰锌铁氧体进行了实验。

二、中子衍射实验及其结果

样品的制备^[4] 用分析纯的 Fe_2O_3 和 ZnO 及化学纯的 MnCO_3 和 TiO_2 , 按分子式 $\text{Mn}_{0.572}\text{Zn}_{0.38}\text{Ti}_{0.02}\text{Fe}_{2.056}\text{O}_4$ 进行配料。工艺流程为: 原料分析→配方→一次球磨→烘干→预压→预烧→二次球磨→烘干→做料成型→烧结。其中预烧的温度为 1040°C , 保温 3h。一次球磨时不加入 TiO_2 , 到二次球磨时才加入。在空气中烧结, 烧结的温度为 1300°C , 保温 3h, 真空淬火, 待冷却后取出。测量了 $\mu(T)$ 曲线(见图 1)。把所得到的环状样品研碎待用。用 X 射线衍射对样品进行了物相分析, 结果证明其为单相的尖晶石型结构, 晶格常数 $a = 8.499 \text{ \AA}$ 。

中子衍射实验 中子衍射实验是在中国原子能科学研究院的原子核反应堆旁的中子衍射仪^[2]上进行的。该衍射仪于 1960 年建成, 1980 年作了些改进, 用 $\text{Ge}(111)$ 单色器代替了原来的单色器 $\text{NaCl}(200)$, 第一准直器的水平发散角增至 $20'$, 从而提高了单色中子束的通量, 在样品处的通量约为 $10^5 \text{ n/cm}^2/\text{s}$, 单色中子波长为 $1.182 \text{ \AA}$ 。把研成粉末的 $\text{Mn}_{0.572}\text{Zn}_{0.38}\text{Ti}_{0.02}\text{Fe}_{2.056}\text{O}_4$ 样品装入钽制的内径为 10 mm、高为 50 mm 的圆筒样品盒内, 并置于单色中子束中, 然后在室温下进行中子衍射测量, 测量角度 (2θ) 从 10° 到 50° , 每隔 $10'$ 角度测一个点, 测量时间为 12 min, 使得计数的统计误差小于 4%。

表 1 $\text{Mn}_{0.572}\text{Zn}_{0.38}\text{Ti}_{0.02}\text{Fe}_{2.056}\text{O}_4$ 的中子衍射强度观测值 (I_0) 与计算值的比较 (I_c 是按积分强度法的计算值; I'_c 是按轮廓法的计算值)

hkl	I_0	I_c	I'_c	备 注
1 1 1	66.5	66.34	65.06	
2 2 0	3.8	4.59	4.72	
3 1 1	23.6	23.21	24.54	
2 2 2	6.2	8.49	7.93	
4 0 0	71.1	72.06	75.76	
3 3 1	7.5	7.40	6.88	
4 2 0	0.0	0.00	0.00	
4 2 2	0.5	1.14	1.12	
3 3 3				
5 1 1	26.0	26.74	27.57	
4 4 0	78.2	77.83	82.09	
5 3 1	22.1	18.39	20.23	
P_{Ti} 占 B 位		0.75	0.75	
$\mu_{8a}(\mu_B)$		3.0	3.0	
$\mu_{16d}(\mu_B)$		6.8	6.8	
$R\%$		4.16	5.97	

$\text{Mn}_{0.572}\text{Zn}_{0.38}\text{Ti}_{0.02}\text{Fe}_{2.056}\text{O}_4$ 的中子衍射图示于图 2, 加 CaO 的样品的中子衍射图与上图差不多, 因此不再给出。观测到的各衍射峰的积分强度列于表 1。

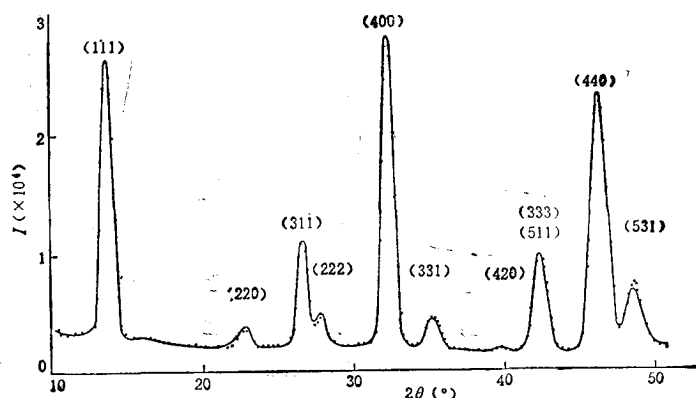


图2 $\text{Mn}_{0.972}\text{Zn}_{0.38}\text{Ti}_{0.02}\text{Fe}_{2.056}\text{O}_4$ 的中子衍射曲线
——为计算曲线;为实验值

三、数据处理

$\text{Mn}_{0.972}\text{Zn}_{0.38}\text{Ti}_{0.02}\text{Fe}_{2.056}\text{O}_4$ 为尖晶石型结构,在这种类型的结构中,正离子可能占据两种不同的位置,即 A 位(由氧离子构成的四面体中心的位置)及 B 位(由氧离子构成的八面体中心的位置)。不同的正离子占据 A 位(或 B 位)的多少及原子磁矩的大小,通过结构因子直接影响各衍射峰的中子衍射强度的大小,因而可通过对中子衍射强度的分析获得各种离子占据 A (或 B) 位的数据、 A (或 B) 位的原子磁矩数据。根据所测得的衍射数据,首先用积分强度拟合法^[3]进行了处理,得到的结果为: 75% 的 Ti 占据 B 位,25% 的 Ti 占据 A 位;82% 的 Mn 及 95% 的 Zn 占据 A 位; A 位及 B 位的原子磁矩值分别为 $3.0\mu_B$ 及 $3.8\mu_B$,从而得到分子磁矩值为 $3.8\mu_B$ 。对于含 0.1at% CaO 的样品,没有观察到 Ca 对晶胞结构的影响。后来,我们用衍射峰轮廓拟合法^[4]对数据进行了尝试性处理,获得了与积分强度拟合法一致的结果,其计算的曲线与实验观测点的比较见图 2。不过,一致性因子 (R) 稍大一些,这是由于热压过的 Ge 单色器嵌镶偏角不够均匀使测得的衍射峰的强度分布偏离高斯分布引起的,我们将设法改进谱仪并寻找更合适的计算程序来处理今后的实验数据,以减小 R 值。这两种拟合方法得到的结果同时列于表 1 中。

四、讨 论

1. 关于正离子在晶格中的分布及其与 $\mu(T)$ 曲线的关系 从中子衍射结果来看, Mn 与 Zn 择优占据 A 位,而 Ti 则择优占据 B 位。这些结果与过去用各种实验方法所得的数据^[5]是一致的。Mn 及 Zn 占据 A 位及 Ti 占 B 位是如何影响 $\mu(T)$ 曲线的呢? 我们要从起始磁导率 (μ_i) 的如下公式进行讨论: $\mu_i \propto M_s^2 / (K_1 + \lambda_s \cdot \sigma)$, 式中 M_s 为自发磁化强度, K_1 为磁晶各向异性常数, λ_s 为磁致伸缩常数, σ 为磁性材料的内应力。要使 μ_i 值高且随温度变化小,就要求 M_s 大及 K_1, λ_s 与 σ 值要小甚至趋向于零,且随温度变化要小。如何才能达到上述要求, σ 值可从工艺及材料纯度的提高使其变得很小, λ_s 对于一定组成

的材料为定值无法改变。从配方上及结构上可寻求 M_s 最大且随温度变化平缓, 这可从 Mn, Zn 所占比例来解决, 但本文中所提到的纯锰锌铁氧体, 虽已改变 Mn 与 Zn 的比例及工艺仍不能得到小的温度系数, 只有添加适量的 Ti 以后才得到较好的结果, 这是为什么? 分析起来, 这是因为 Ti 大部分进入 B 位, 改变了 K_1 的值及其与温度的关系, 从而使 $\mu(T)$ 曲线变平坦了一些。这又是为什么? Ti 以四价正离子的状态进入 B 位, 使得 B 位上的 Fe^{3+} 部分变为 Fe^{2+} , 即 $2\text{Fe}^{3+} \longrightarrow \text{Ti}^{4+} + \text{Fe}^{2+}$ 。这就是说使 B 位的 Fe^{3+} 减小, Fe^{2+} 离子增加。实验证明: 位于八面体的 Fe^{3+} 的 K_1 值为负值, 其上的 Fe^{2+} 的 K_1 值为正的。在锰锌铁氧体的样品中 $K_1(T) < 0$, 加入适量的 Ti, 使样品中存在少量的 Fe^{2+} (其 $K_1(T) > 0$), 使之相互补偿, 便可得 $K_1(T) \rightarrow 0$, 这便是 $\mu(T)$ 曲线获得改善的主要原因。

2. 关于分子磁矩 根据中子衍射测定的正离子分布, Mn^{2+} , Fe^{3+} 及 Fe^{2+} 的磁矩值分别为 5, 5 及 4 μ_B 计算得到的分子磁矩值为 6.2 μ_B 。而从低温下测得的饱和磁化强度得到的分子磁矩值为 6.4 μ_B , 在室温时由中子衍射得到的分子磁矩为 3.8 μ_B , 而由磁化强度得到的分子磁矩值为 3.4 μ_B 。这两组实验数据基本一致, 再次证明 Néel 假设的磁结构模型是正确的。

参 考 文 献

- [1] 孙祖升, 北京大学学报(自然科学版), (1) (1974), 80.
- [2] 安万寿等, 物理学报 17(1961), 222.
- [3] 杨应昌等, 物理学报 28(1979), 727.
- [4] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, 7 (1974), 96.
- [5] 周志刚, 铁氧体磁性材料, 科学出版社, 北京, (1981), 34 页.

NEUTRON DIFFRACTION STUDY OF Mn-Zn FERRITE CONTAINING TITANIUM

YANG JI-LIAN ZHANG BAI-SHENG XU ZHI-JIANG

ZHOU HUI-MING JIN LAN YE CHUN-TANG

YU MEI ZHOU ZENG-JUN

(Institute of Atomic Energy, Beijing)

(Department of Physics, Peking University)

ABSTRACT

Mn-Zn ferrite was used extensively in a variety of communications. The frequency range is from several hundreds kHz to several MHz. But in the range of $-40-80^\circ\text{C}$ the temperature coefficient of the permeability of the pure Mn-Zn ferrite is rather high which makes the working frequency to drift a little. This causes some trouble in use. In order to improve $\mu(T)$ curve, a variety of elements were taken to add to the Mn-Zn ferrite. It has been found out that the $\mu(T)$ curve is improved efficiently by adding only a small amount of titanium to the Mn-Zn ferrite. In order to understand the effect of titanium in the material, the neutron diffraction structure analysis of Mn-Zn ferrite containing titanium was carried out. The experimental results show that Ti atom occupies B site, Mn and Zn occupy A site preferentially. In addition the magnetic moment per molecule was also measured. The results are discussed preliminarily.