

高取向度的毫米波锆钙六角多晶铁氧体^{*}

冯全源

(西南交通大学计算机与通信工程学院 成都 610031)

(2002 年 3 月 9 日收到 2002 年 4 月 14 日收到修改稿)

采用普通陶瓷工艺,进行湿压磁场成型和氧气气氛烧结,同时加入微量杂质(Bi_2O_3 和 MnCO_3),制备了各向异性多晶六角铁氧体材料 $\text{Sr}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$. 结果表明,该六角铁氧体的取向度达 100%,介电损耗为 2.3×10^{-3} ,具有非常良好的磁特性. 对其比饱和磁化强度(σ_s)、磁晶各向异性场(H_a)与温度(T)的变化关系进行了研究,并与 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 六角铁氧体的磁特性进行了比较.

关键词:取向度,介电损耗,比饱和磁化强度,磁晶各向异性

PACC:7530G,7530C,7400,7500

1. 引言

随着信息技术的发展,毫米波段的重要性越来越明显. 由于毫米波系统具有窄波束、宽频带、全天候、体积小、重量轻等特点,因此在雷达、通讯卫星、精密制导系统、保密系统、遥感技术、电子对抗等诸多领域获得了大量的应用. 目前通信卫星、电子对抗正向高微波频率和毫米波段发展,将飞行器上的通信和巡航控制雷达使用的频率范围定位在 65—85GHz. 另一方面,一些新型电子系统,如成像雷达,要实现清晰的干涉图像,就必须要求短的波长,只能工作在毫米波段. 因此,毫米波已成为当前研究的一个热门课题.

要发展毫米波技术,就需要研制供毫米波器件使用的微波铁氧体^[1-3]. 在进入毫米波段时,由于频率升高,器件所需的外加磁场也随之增加. 例如:谐振式隔离器在波长为 8mm(即 37.5GHz)时,所需共振场约为 $H_w = f_0/\gamma \approx 1066\text{kA/m}$. 当波长为 3mm(即 100GHz)时,所需共振场约为 2840kA/m. 显然,这么强的外加磁场在技术上不易做到. 即使能够做到,永磁体磁路也十分庞大而笨重. 如果频率更高,则更无法实现. 为了克服这一困难,在毫米波段,常使用具有很高磁晶各向异性场的六角铁氧体. 其目的是利用材料本身所具有的磁晶各向异性场来部分地乃

至全部地取代外加恒磁场,以便减轻器件的重量,缩小器件的体积. 因此,对六角铁氧体磁特性的研究有着重要的实际意义.

2. 实 验

用普通陶瓷工艺,以分析纯的 SrCO_3 , CaCO_3 , Fe_2O_3 为原材料,制备了标称配方为 $\text{Sr}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ 的各向异性多晶六角铁氧体. 纵向充磁磁场约为 640kA/m,压力约为 $3.9 \times 10^7\text{Pa}$,预烧温度为 1200—1260℃,烧结温度为 1160—1230℃. 用 Philip 公司生产的 ADP-15 型 x 射线衍射仪在室温下对粉末样品进行了相成分分析,并测量了晶格常数和取向度. 用 155 振动样品磁强计在 716kA/m 磁场下测量了磁晶各向异性场 H_a 和比饱和磁化强度 M_s 与温度的变化关系. 在 9.5GHz 下测量了介电损耗. 用排水法测量了表观密度.

3. 结果与讨论

3.1. x 射线衍射分析、扫描电子显微镜分析及测试结果

图 1 为块状六角铁氧体 $\text{Sr}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ 的 x 射线衍射(XRD)分析结果. 可以看出, $\text{Sr}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$

* 国家自然科学基金(批准号 60171042)及西南交通大学校基金(批准号 2002B07)资助的课题.

为单相 M 型六角铁氧体. 其晶格常数(a , c) 取向度(f)、x 射线密度(d_x) 表观密度(d) 介电损耗($\tan\delta_\epsilon$) 介电常量(ϵ') 室温下的饱和磁化强度(M_s)和磁晶各向异性场(H_a)见表 1.

表 1 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (1 #)^[4]和 $\text{Sr}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ (2 #)室温下测得的磁参数

性能 序号	a/nm	c/nm	$M_s/(\text{kA/m})$	$H_a/(\text{kA/m})$	$K_1/(10^5\text{J/m}^3)$	$\alpha/(\text{\%}/^\circ\text{C})$	$d_x/(10^3\text{kg/m}^3)$	$d/(10^3\text{kg/m}^3)$	T_c/K	$\tan\delta_\epsilon/10^{-3}$	ϵ'	$f/\%$
1 #	0.5885	2.3047	380	1473	3.5	/	5.10	5.04	750	/	/	/
2 #	0.5893	2.3065	365	1457	3.3	-0.182	5.07	4.95	742	2.3	17.6	1

x 射线密度通过 $d_x = \frac{2M}{NV}$, $V = \frac{\sqrt{3}}{2}a^2c$ 计算出来 ,由 XRD 分析结果和

$$f = \frac{\sum I_0(00l) \sum I(hkl) - \sum I_0(00l) \sum I_0(hkl)}{1 - \sum I_0(00l) \sum I_0(hkl)}$$

可知 $\text{Sr}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ 六角铁氧体的取向度为 100% .

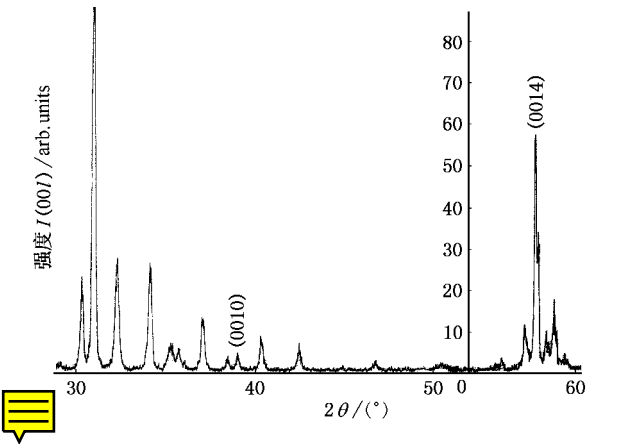


图 1 块状六角铁氧体 $\text{Sr}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ 的 XRD 谱

图 2 给出 $\text{Sr}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ 六角铁氧体的金相和扫描电子显微镜(SEM)图. 从图 2 可以看出晶粒均是朝一个方向排列且材料的片状结构极为明显 ,与前面得出的结果相一致. 图 3 给出 $\text{Sr}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ 六角铁氧体的 SEM 图. 图 3(a)为表面平行于易磁化方向的 SEM 形貌图. 图 3(b)为其断面的 SEM 形貌图. 样品是用浓 HCl 腐蚀 ,相片是以金作衬底照得的 ,照片上的小圆点是 SEM 荧光屏上的. 从图 3(a)可以看出样品具有很强的层状结构 ,即六角铁氧体与易磁化轴垂直的面是片状结构. 从图 3 可知 ,样品中的晶粒的易磁化方向均相同 ,从而直观地表明样品具有很高的取向度.

六角铁氧体的铁磁共振线宽主要是由各向异性



图 2 金相和 SEM 图

线宽提供. 根据 Appleton 等人的报道^[5] ,取向度好的 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 六角铁氧体的铁磁共振线宽 ΔH 为 159.2kA/m 左右 ,取向度不理想的 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的 ΔH 可高达 557.2kA/m 左右. 因此 ,六角铁氧体的铁磁共振线宽与取向度的关系密切. 可是 ,六角铁氧体的取向度又与工艺有着密切的关系. 取向度受球磨时间 ,尤其是二次球磨时间 ,预烧温度和烧结温度及保温时间的影响颇大. 我们认为六角晶系铁氧体固相反应完全有利于取向度的提高. 二次球磨把粉料磨成单畴有利于畴壁转动. 在成型时加入磁场就更容易使晶粒排成一个方向 ,即 :使晶粒的易磁化轴朝一个方向. 烧结过程中提高烧结温度、延长保温时间有利于晶体的缓慢生长 ,使材料更易于取向 ,同时加入某些有益杂质对提高取向度也非常有利.

铁氧体材料需要低损耗 ,损耗分为磁损耗与电



图3 $\text{Sr}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ 六角铁氧体的 SEM 图

损耗,前者主要来源于自然共振与铁磁共振,因此常要求材料具有窄线宽 ΔH . 提高取向度就能有效地降低 ΔH . 而微波频段介电损耗的主要来源是固有电偶极子取向极化和介面极化. 要降低多晶 $\text{Ba}(\text{Zn-Ti})_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$ 六角铁氧体在微波频段的介电损耗主要是 1. 防止晶格中离子空位的产生,高价或低价杂质(尤其是 Fe^{2+})离子的混入,以及防止高导电相(Fe_3O_4)的出现. 2. 减少宏观或微观的不均匀性如气孔,另相等. 我们在样品中加入微量 Bi_2O_3 ,从而降低了烧结温度. 锰的第三电离能(33.97eV)高于铁的第三电离能(31.69eV),加入微量的 MnCO_3 后,在较低温度时,它能给氧于 Fe^{2+} ,即 $\text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+}$,且通氧烧结及通氧慢冷,避免了失氧,有效地抑制了 Fe^{2+} 离子的出现. 我们通过工艺的特殊处理,制备出了各向异性多晶六角铁氧体材料 $\text{Sr}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$. 该六角铁氧体的取向度达到了 100%,介电损耗为 2.3×10^{-3} .

3.2. 磁晶各向异性

图 4 给出 155 振动样品磁强计测得的 $\text{Sr}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ 六角铁氧体垂直于和平行于易磁化方向的磁化曲线,其交点为磁晶各向异性场 H_a [6]. 对于取向度好的材料在磁化过程中为磁畴转动,从而磁化曲线为直线. 图 5 给出 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 和 $\text{Sr}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ 六角铁氧体的磁晶各向异性场与温度的变化关系. 我们认为六角铁氧体的磁晶各向异性可用单离子模型的晶场理论来解释,但 12k, 2b 次点阵贡献较大[7]. 由于 Ca^{2+} , Sr^{2+} 离子半径不同,当 Ca^{2+} 取代 Sr^{2+} 时,将导致晶格畸变,使 2b 位晶体电场发生变化,同时

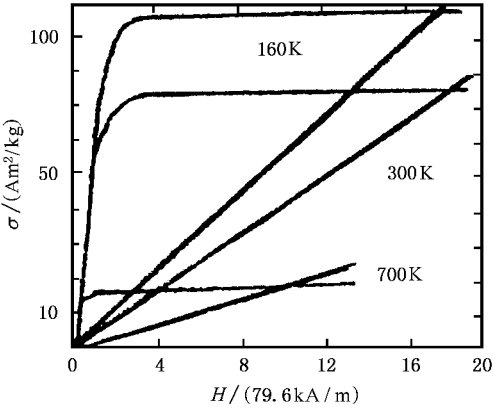


图4 难、易磁化方向的磁化曲线

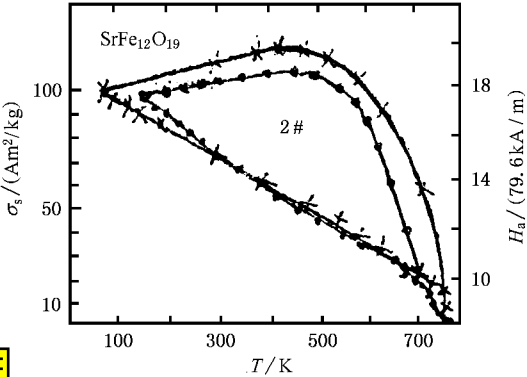


图5 σ_s, H_a 与 T 的关系 直线为 σ_s , 弯曲弧线为 H_a , $\times$ 为 1# 样品, $\circ$ 为 2# 样品

使相邻的 12k, 4f₂ 晶位电场有所改变. 因此, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的 $H_a(T)$ 和 K_1 比 $\text{Sr}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ 的 $H_a(T)$ 和

K_1 大,但它们的变化趋势一致.

3.3. 比饱和磁化强度

饱和磁化强度随温度的变化关系对铁氧体的应用非常重要,在微波铁氧体器件中,这一关系决定器件的温度稳定性.图 5 给出 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 和 $\text{Sr}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ 六角铁氧体的比饱和磁化强度与温度的变化关系.从图 5 可知,它们在相同温度点的比饱和磁化强度几乎相等.表 2 给出 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 六角铁氧体的晶位种类及 Fe^{3+} 的自旋取向.

表 2 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的晶位种类及 Fe^{3+} 离子的自旋取向

晶位种类	12k	2a	4f ₁	4f ₂	2b
间隙位置	八面体	八面体	四面体	八面体	六面体
晶位位置	R,S 块界面处	S 块内	S 块内	R 块内	R 块内
自旋取向	上	上	下	下	上
Fe^{3+} 离子数	6	1	2	2	1

我们知道,决定 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 六角铁氧体比饱和磁化强度的是 Fe^{3+} 离子的自旋取向和数量,而钙取代的是非磁性离子 Sr,因此,它们之间的比饱和磁化强度几乎一致.从图 5 还可知,随温度增加, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 和 $\text{Sr}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ 六角铁氧体的比饱和磁化强度均减小,这是由于温度增加以后,热骚动将破坏 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 和 $\text{Sr}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ 六角铁氧体次点阵上 Fe^{3+} 磁矩的自旋取向,从而导致比饱和磁化强度减小.

4. 结 论

通过用少量钙离子取代锶离子制备出了高取向度、低介电损耗的 $\text{Sr}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ 六角铁氧体,它的微波性能优于 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 六角铁氧体,尤其是 $\text{Sr}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ 的损耗较小,可望在毫米波器件中获得应用.

[1] Feng Q Y and Ren L 2002 *IEEE Trans. Magn.* **38** 1391

[2] Wang J F ,Ponton C B and Harris I R 2001 *J. Magn. Magn. Mater.* **234** 233

[3] Feng Q Y and Ren L 2000 *J. Functional Mater.* **31** 48 (in Chinese) 冯全源、任 朗 2000 功能材料 **31** 48]

[4] Wohlfarth E P 1982 *Ferromagnetic*(New York : Academic) p403

[5] Appeltorn S G ,Pointon A J ,Cobband A P D and Nixon D E 1989 *Proceedings ICF-5* ,969

[6] Du Y W *et al* 1983 *Acta Phys. Sin.* **32** 168 (in Chinese) 都有为等 1983 物理学报 **32** 168]

[7] Feng Q Y and Ren L 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 152 (in Chinese) [冯全源、任 朗 2000 物理学报 **49** 152]

Strontium and calcium polycrystalline hexaferrites with a high degree of orientation in millimeter wave applications^{*}

Feng Quan-Yuan

(School of Computer and Communication Engineering , Southwest Jiaotong University , Chengdu 610031 , China)

(Received 9 March 2002 ; revised manuscript received 14 April 2002)

Abstract

Magnetic anisotropic polycrystalline hexaferrite $\text{Sr}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ has been prepared by standard ceramic techniques , with magnetic alignment of the grains along the c -axis during wet pressing , and then sintered in flowing-oxygen , and some beneficial materials (such as MnCO_3 and Bi_2O_3) were added in the sample . The results showed that its preferred orientation degree and dielectric loss are 100% and 2.3×10^{-3} respectively . The hexaferrite $\text{Sr}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ possesses very well magnetic properties , therefore , we have studied the change of its specific saturation magnetization and anisotropy field with temperature . The magnetic properties are compared between hexaferrites $\text{Sr}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Keywords : orientation degrees , dielectric loss , specific saturation magnetization , magnetocrystalline anisotropy

PACC : 7530G , 7530C , 7400 , 7500

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60171042) and the Foundation of Southwest Jiaotong University , China (Grant No. 2002B07) .