

V_2O_5 - Al_2O_3 助烧剂对低温烧结 Li-Zn 微波铁氧体性能的影响*

王晓艺 王希 王俊 程德强 王悦†

(中国矿业大学信息与控制工程学院, 徐州 221116)

(2022 年 9 月 1 日收到; 2022 年 11 月 2 日收到修改稿)

随着现代无线通信技术的进步, 微波通信器件向小型化、一体化方向发展, 其中低温共烧陶瓷/铁氧体技术是关键所在. 针对适用于雷达移相器中的 Li-Zn 微波铁氧体, 本文通过加入 V_2O_5 - Al_2O_3 (VA) 助烧剂实现低温烧结 (低于 950 °C), 并研究助烧剂添加量及烧结温度对于材料晶体结构、微观形貌以及磁性能 (饱和磁感应强度、矫顽力、铁磁共振线宽等) 的影响. VA 助烧剂的参与可以在降低烧结温度的同时维持 Li-Zn 微波铁氧体的尖晶石晶体结构, 并能促进晶粒的生长, Li-Zn 铁氧体的平均晶粒尺寸由最初的 0.92 μm 增至 9.74 μm . 在 Li-Zn 铁氧体烧结过程中, VA 助烧剂中的 V_2O_5 由于具有较低的熔点会先融化形成液相, 促进晶粒的生长; 同时具有较高熔点的 Al_2O_3 可以抑制晶粒的过大增长, 使晶粒均匀化. 未添加助烧剂与添加 VA 助烧剂 (质量分数为 0.18%) 制备的铁氧体相比, 样品的饱和磁感应强度 (B_s) 由 144 mT 增至 281 mT; 矩形比 (M_r/M_s) 由 0.57 升至 0.78; 矫顽力 (H_c) 由 705 A/m 降低至 208 A/m; 铁磁共振线宽 (ΔH) 由 648 Oe 减至 247 Oe (1 Oe = $10^3/(4\pi)$ A/m). 总体来说, VA 助烧剂可以有效提升 Li-Zn 微波铁氧体的多项性能, 对低温共烧陶瓷/铁氧体技术的发展具有积极意义.

关键词: 低温共烧陶瓷, 移相器, Li-Zn 微波铁氧体, V_2O_5 - Al_2O_3 助烧剂**PACS:** 75.50-y, 77.80.B-, 81.05-t**DOI:** 10.7498/aps.72.20221723

1 引言

随着现代无线通信技术及便携式移动设备的飞速发展, 进一步提高微波铁氧体器件的集成化、小型化及一体化程度是电子器件和整机发展的重要趋势. 为了满足国防、民用等领域日益增长的对于小型一体化微波器件的需求, 低温共烧陶瓷 (low temperature co-fired ceramics, LTCC) 及低温共烧铁氧体 (low temperature co-fired ferrites, LTCF) 技术成为解决上述问题的关键^[1-4]. 同时, 作为微波铁氧体家族中的重要一员, Li-Zn 铁氧体由于其自身的高饱和磁化强度、高矩形比以及低矫

顽力等优点而被广泛应用于各个领域, 如相控阵雷达中的移相等^[4-6]. 因此, 在微波器件的集成化程度不断提高的趋势下, 将 Li-Zn 微波铁氧体材料与 LTCC & LTCF 技术相结合具有重要意义.

而要实现 Li-Zn 铁氧体与 LTCC & LTCF 技术的结合, 需要实现与高电导率金属电极如银 (Ag, 电导率为 6.3×10^7 S/m) 的共烧, 因此亟待解决的是降低铁氧体的烧结温度至银的熔点 (961 °C) 以下. 目前为止, 有效的技术途径是通过加入助烧剂降低 Li-Zn 铁氧体的烧结温度, 主要可分为两大类: 玻璃助烧剂及金属氧化物助烧剂. 例如 Zhou 等^[7] 在 2016 年制备了 LBSCA (Li_2O - B_2O_3 - SiO_2 - CaO - Al_2O_3) 玻璃并将其应用于 Li-Zn 铁氧体中, 降低了

* 中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 2022QN1051) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wycumt@cumt.edu.cn

烧结温度的同时也提高了材料性能. 2020年, Wang等^[8]制备了BLSZ (B_2O_3 - Li_2CO_3 - SiO_2 - ZnO)玻璃并研究了它在Li-Zn铁氧体的低温烧结中发挥的作用. 由于玻璃的软化温度较低, 在烧结过程中能形成液相从而促进铁氧体晶粒的生长. 但制备玻璃助烧剂的流程一般较为复杂, 如需要高温(大于1000 °C)淬火等步骤, 而使用金属氧化物助烧剂的操作流程则更为简便^[9]. 其中应用得最多的助烧剂为 Bi_2O_3 及其复合物, 例如Guo等^[10]在2014年研究了 Bi_2O_3 对于Li-Zn铁氧体各项性能的影响; Wang等^[11]在2019年使用 Bi_2O_3 - MgO 助烧剂实现了Li-Zn铁氧体的低温烧结. 除了 Bi_2O_3 (熔点为825 °C)之外, V_2O_5 具有更低的熔点(690 °C), 也可作为助烧剂使用. 近些年已有一些利用 V_2O_5 作为助烧剂的报道, 如Ullah等研究了 V_2O_5 的添加对于Ni-Co-Zn铁氧体的影响^[12].

然而, 关于 V_2O_5 对于Li-Zn铁氧体性质影响的报道还较少, 需要进一步对其进行研究. V_2O_5 具有较低的熔点, 在烧结过程中形成的液相可以促进铁氧体晶粒生长, 但晶粒的过快生长容易导致晶粒尺寸的异常增大, 破坏产物的均匀度, 降低产物的各项性质. 另一方面, 已有文献报道称铁氧体烧结过程中 Al_2O_3 的存在可以抑制铁氧体晶粒的异常长大, 促进晶粒均匀生长^[13]. 因此, 可以合理推测使用 V_2O_5 和 Al_2O_3 复合物作为助烧剂制备Li-Zn铁氧体不仅可以在低熔点 V_2O_5 的作用下降低烧结温度, 同时可以在较高熔点 Al_2O_3 的作用下抑制晶粒过快生长, 提高产品粒径均匀度. 此外, 利用机械化学球磨法制备铁氧体材料仍然是目前的一种主流制备技术. 在机械化学法制备过程中, 固体反应物在球磨机的辅助下发生多种机械力作用方式如摩擦、碰撞、剪切、压缩等, 这些机械力作用可以诱导反应物的物理化学性质发生变化, 对反应物进行改性, 增加其反应活性, 从而激活或加速固体间的化学反应.

综上, 本文首先利用机械化学球磨法制备Li-Zn铁氧体预烧料, 然后选取 V_2O_5 - Al_2O_3 (VA)复合物作为助烧剂进行低温烧结Li-Zn铁氧体的制备. 研究VA复合物助烧剂对于铁氧体产物的晶体结构、微观形貌等的影响, 同时分析讨论了VA复合物助烧剂的添加对于产物各项磁性能的影响机理.

2 实验方法

2.1 样品制备

利用机械化学球磨法制备 $Li_{0.42}Zn_{0.27}Ti_{0.11}Mn_{0.1}Fe_{2.1}O_4$ 铁氧体, 首先按照分子式称取 Fe_2O_3 , ZnO , TiO_2 , Li_2CO_3 和 Mn_3O_4 原料. 将原料放入球磨罐中, 加入适量的去离子水, 进行一次球磨(球磨转速为250 r/min, 球磨时间为6 h). 将混合均匀的球磨料在烘箱中烘干(100 °C), 然后将干燥后的样品取出放入烧结炉中进行预烧. 按照2 °C/min的升温速率至800 °C, 保温2 h后自然降温至室温, 得到Li-Zn铁氧体预烧料. 再将不同质量的VA助烧剂与预烧料混合, 其中VA助烧剂的质量分数分别为0, 0.06%, 0.12%, 0.18%和0.24%, 且 V_2O_5 与 Al_2O_3 的质量分数比为1:1. 加入适量的去离子水进行二次球磨(球磨转速为300 r/min, 球磨时间为4 h), 随后将二次球磨获得的浆料在烘箱中烘干(100 °C). 通过加入聚乙烯醇(PVA)胶水对得到的粉体进行造粒, 并将造粒后的粉料压制成环形(压制压力为10 MPa). 将这些铁氧体环放入烧结炉中烧结, 按照2 °C/min的升温速率至不同温度点, 然后保温4 h后自然降温至室温, 得到最终的 $Li_{0.42}Zn_{0.27}Ti_{0.11}Mn_{0.1}Fe_{2.1}O_4$ 铁氧体样品.

2.2 样品测试

用X射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD, D/max 2400, Rigaku, Japan)分析样品的晶体结构, 扫描范围 2θ 为20°—70°. 用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM, JSM-7600F)测定样品的表面微观形貌, 用阿基米德排水法测定样品的密度. 用Iwatsu B-H分析仪(SY-8232)测定样品的饱和磁感应强度 B_s 、剩余磁感应强度 B_r 和矫顽力 H_c 等, 其中测试时的磁场强度为1600 A/m, 频率为1 kHz. 用TE106谐振腔(9.3 GHz)测定样品的铁磁共振线宽(ΔH)数据, 将烧结得到的环形样品粉碎并通过鼓风手段获得直径约为0.9 mm的小球, 再将Li-Zn铁氧体小球放入谐振腔中测试.

3 结果与讨论

图1为Li-Zn铁氧体的晶胞结构示意图, 为尖晶石结构, 由四面体及八面体构成且四面体与八面体的数量比为1:2. 图2(a)为不同样品的XRD

图谱, 最下方的黑色谱线为标准谱 (JCPDS-37-1471)^[7]. 可以看出, 在 880, 900 和 950 °C 下烧结得到样品的 XRD 图谱与标准谱吻合良好. 样品主要表现出 7 个衍射峰, 分别对应于尖晶石相的 (220), (311), (222), (400), (422), (511) 和 (440) 峰, 说明添加了 VA 助烧剂的 Li-Zn 铁氧体在较低的温度下就能烧结成功. 在 880 和 900 °C 的烧结温度下, 获得的 Li-Zn 铁氧体产品的结晶度相比于 950 °C 情况下的产品区别不大, 且 880 和 900 °C 的烧结温度显著低于银的熔点 (961 °C), 因此具备与银低温共烧的条件. 除了上述 7 个衍射峰之外, 并没有观察到其他明显的衍射峰 (杂峰) 出现, 证明了本文制备的 $\text{Li}_{0.42}\text{Zn}_{0.27}\text{Ti}_{0.11}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{2.1}\text{O}_4$ 铁氧体的纯度较高.

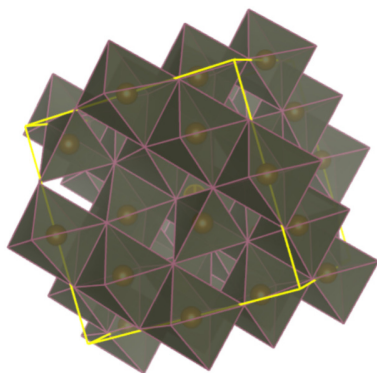


图 1 Li-Zn 铁氧体晶胞结构示意图

Fig. 1. Schematic diagram of Li-Zn ferrite cell structure.

此外, 也没有观察到烧结过程中涉及到的 V_2O_5 和 Al_2O_3 的衍射峰, 这是由于 VA 助烧剂中 V_2O_5 和 Al_2O_3 的质量分数相对于 Li-Zn 铁氧体来说很低, 因此并没有出现相应的杂峰. 在我们之前的工作中发现, 当没有助烧剂参与时, 制备的 Li-Zn 铁氧体样品的晶体结晶度不高, 且 XRD 图谱中易出现一些杂峰, 而本文中 VA 助烧剂参与下制备的 $\text{Li}_{0.42}\text{Zn}_{0.27}\text{Ti}_{0.11}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{2.1}\text{O}_4$ 铁氧体的 XRD 图谱中未观测到明显杂峰, 表现出较纯净的尖晶石相. 另一点需要注意的是所有样品的 XRD 图谱中都是 (311) 峰的强度最高, 这一结果与标准谱类似. 图 2(b) 列出了 (311) 峰与 (440) 峰的峰强比例, 理论比例值为 2.5, 880, 900 和 950 °C 烧结下获得样品的峰强比例分别为 2.15, 2.05 和 2.10, 与理论值相差较小, 这也从侧面证明了所制备样品的晶相比较为纯净. 综合上述结果可知, VA 助烧剂可以有效

降低 Li-Zn 铁氧体的烧结温度, 同时 VA 助烧剂的参与并不会破坏铁氧体的晶体结构, 仍然表现为纯净的尖晶石相.

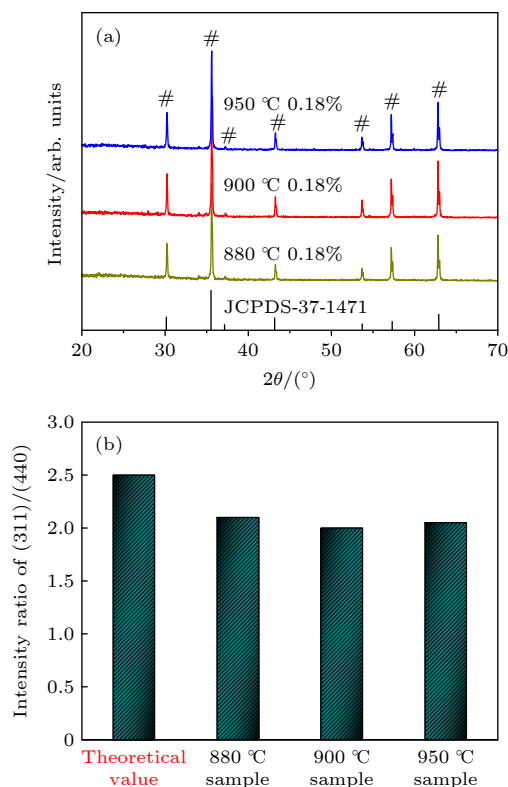


图 2 (a) 不同样品的 XRD 图谱与尖晶石相标准图谱; (b) (311) 与 (440) 峰的峰强比例值

Fig. 2. (a) XRD patterns of different samples and standard patterns of spinel phase; (b) peak intensity ratios of (311) and (440) planes.

图 3 为在 950 °C 下, 不同 VA 助烧剂添加量下样品的 SEM 图像. 图 3(a) 为未添加 VA 助烧剂 (质量分数为 0) 时样品的 SEM 图像, 虽然整体来说 Li-Zn 预烧料的颗粒分布较为均匀, 但是此时晶粒尺寸较小, 预烧料的整体致密化程度也较低. 图 3(b) 为添加了质量分数为 0.06% 的 VA 助烧剂时样品的 SEM 图像, 晶粒尺寸较图 3(a) 有明显增大. 这主要是因为 VA 助烧剂中 V_2O_5 的熔点较低, 在烧结的过程中会首先融化形成液相, 这些液相层充斥在铁氧体晶粒的表面通过毛细力作用促进晶粒的生长. 进一步增大 VA 助烧剂的质量分数至 0.18%(图 3(c)), 晶粒尺寸可增至 10 μm , 并且致密化程度显著提高, 晶粒间的空隙明显减少. 图 3(d) 为添加了质量分数为 0.24 % 的 VA 助烧剂时样品的 SEM 图像, 值得注意的是此时 Li-Zn 铁氧体的晶粒尺寸有所下降. 这主要是因为 VA 助烧剂中

的 Al_2O_3 熔点较高, 在烧结过程中不易融化, 因此可以起到阻碍晶界移动、细化晶粒的作用, 从而导致晶粒尺寸不会过分增大 [13].

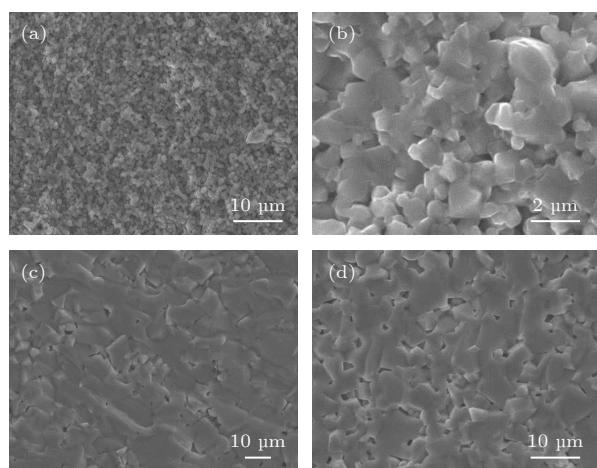


图 3 不同 VA 助烧剂添加量 (质量分数) 下 (烧结温度为 950 °C) Li-Zn 铁氧体样品截面的 SEM 图像 (a) 0; (b) 0.06%; (c) 0.18%; (d) 0.24%

Fig. 3. SEM images of cross-section of Li-Zn ferrite samples with different amounts of VA sintering aids at a sintering temperature of 950 °C: (a) 0; (b) 0.06%; (c) 0.18%; (d) 0.24%.

图 4 为当 VA 助烧剂的添加量 (质量分数) 为 0 和 0.18% 时, 制备的 $\text{Li}_{0.42}\text{Zn}_{0.27}\text{Ti}_{0.11}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{2.1}\text{O}_4$ 铁氧体的晶粒尺寸分布图. 图 4(a) 对应图 3(a), 未添加 VA 助烧剂时晶粒的尺寸主要集中在 1 μm 附近, 最大的晶粒尺寸也未超过 2 μm , 经过计算得知此时的晶粒尺寸平均值为 0.92 μm . 虽然此时的尺寸分布较为均匀, 但晶粒过小, 致密化程度低, 这都会对 Li-Zn 铁氧体的磁性能造成影响. 图 4(b) 对应图 3(c), VA 助烧剂的添加量 (质量分数) 为 0.18%. 可以看到此时的晶粒尺寸增大, 基本观察不到尺寸低于 3 μm 的晶粒, 并且较大晶粒的尺寸能达到 18 μm . 经过计算得知此时的晶粒尺寸平均值为 9.74 μm , 较未添加 VA 助烧剂时的样品显著增大, 但同时也需要注意到粒径尺寸的分布还不够均匀. 根据图 3 中的 SEM 图像, 还计算出了 VA 助烧剂的添加量 (质量分数) 为 0.06% (对应于图 3(b)) 和 0.24% (对应于图 3(d)) 时制备的铁氧体的晶粒尺寸平均值, 分别为 1.48 μm 和 6.89 μm . 可见, 在 VA 助烧剂的参与下, 铁氧体的晶粒尺寸平均值从 0.92 μm 增至 9.74 μm , 但过多的 VA 助烧剂 (大于 0.18%) 也会抑制晶粒尺寸的增大. 综合图 3 中不同 VA 助烧剂添加量下 Li-Zn 铁氧体样品的

SEM 图像以及图 4 中对应的粒径分布图, 在图 5 中给出了 VA 助烧剂参与下的 Li-Zn 铁氧体的生长模型.

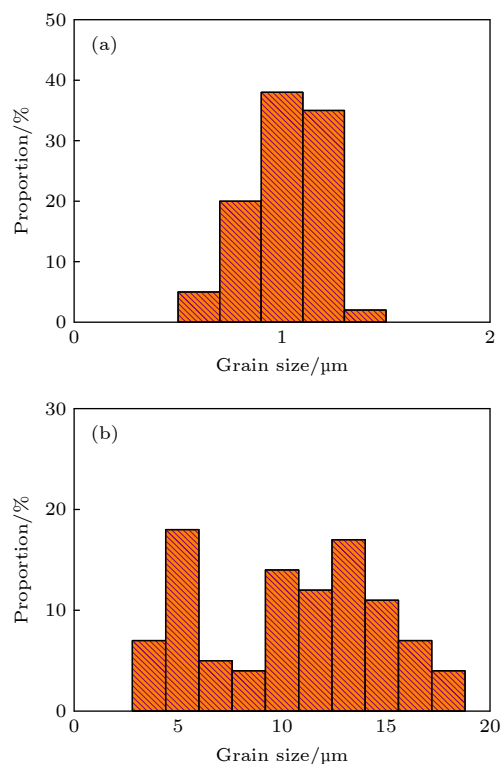


图 4 不同 VA 助烧剂添加量 (质量分数) 下 (烧结温度为 950 °C) 样品的粒径尺寸分布 (a) 0; (b) 0.18 %

Fig. 4. Particle size distribution of samples with different amounts of VA sintering aids at a sintering temperature of 950 °C: (a) 0; (b) 0.18%.

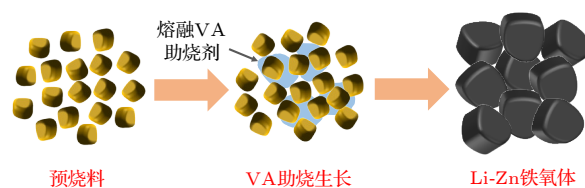


图 5 VA 助烧剂参与下的 Li-Zn 铁氧体的生长模型
Fig. 5. Growth model of Li-Zn ferrite with VA sintering aid.

图 6(a) 为不同 VA 助烧剂添加量下、不同烧结温度 (880, 900, 950 °C) 下 Li-Zn 铁氧体样品的密度值, 显然整体来说, 在较高烧结温度下获得的 Li-Zn 铁氧体具有较高的密度. 这是由于更高温度的烧结环境有利于晶粒的生长以及致密化程度的提高, 从而导致样品密度的提升. 可以看到样品的密度值在 VA 助烧剂的添加量 (质量分数) 为 0.18% 时达到峰值 (约为 4.64 g/cm^3), 这也与图 3 中的 SEM 结果吻合良好. 此外, 继续增大 VA 助烧剂添

加量 (质量分数) 至 0.24% 时, 样品的密度值反而会呈现下降趋势, 这是由于过量的 VA 助烧剂会在铁氧体周边形成大量的液相阻隔, 阻碍晶粒的进一步生长, 进而导致晶粒尺寸的减小^[14-16]. 图 6(b) 为不同样品的 B_s 值, 显然, 较高烧结温度下样品的 B_s 值整体更高. 已有文献表明铁氧体的 B_s 值与晶粒尺寸的关系十分密切, 一般来说样品的 B_s 值会随着晶粒尺寸的增大而增大^[17]. 当 VA 助烧剂

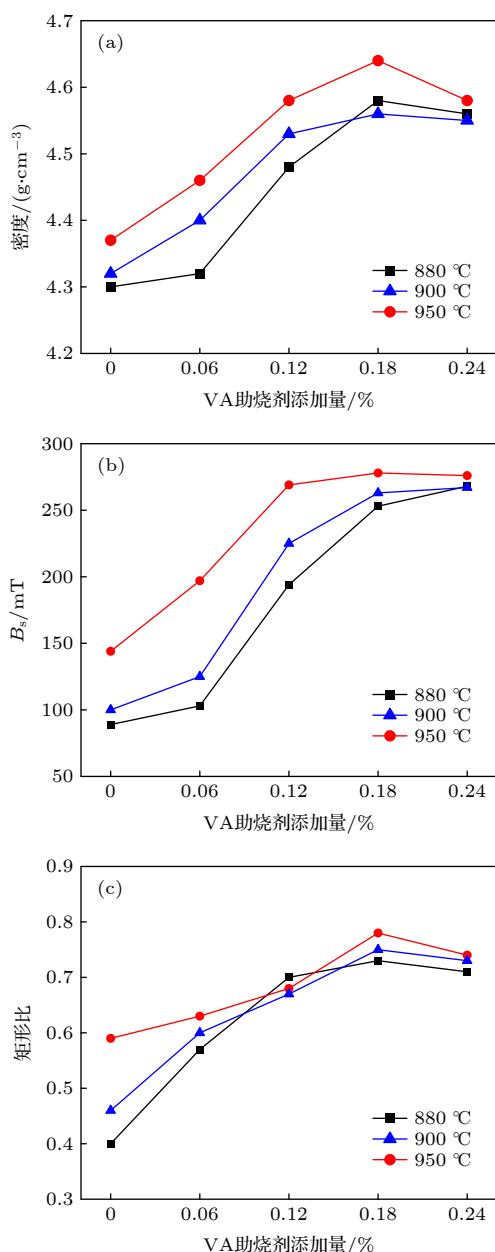


图 6 不同 VA 助烧剂添加量及不同温度下获得样品的各项性质 (a) 密度值; (b) 饱和磁感应强度值; (c) 矩形比的值
Fig. 6. Properties of the samples obtained under different amounts of VA sintering aids and different temperatures: (a) Density; (b) saturation induction; (c) rectangular ratio.

的添加量 (质量分数) 为 0.18% 时, 样品的 B_s 值由最初的 144 mT 增至 281 mT. 此外, 950 °C 下烧结的样品在 VA 助烧剂添加量 (质量分数) 较少时 (小于 0.06%) 具有比 880 °C 和 900 °C 下烧结样品更高的 B_s 值, 但进一步增大 VA 助烧剂添加量 (大于 0.18%), 三者之间的差距显著减小. 此外, B_r 的值的的变化趋势与 B_s 类似, 对于 880 °C 的样品来说, 其 B_r 值由无 VA 助烧剂添加时的 43.4 mT 增至 191.5 mT. 矩形比也是 Li-Zn 铁氧体中一项非常重要的指标, 它是表征磁滞回线矩形程度的关键参数, 对于磁记录材料具有重要意义, 不同样品的矩形比如图 6(c) 所示. 对于 880 °C 的样品来说, 其矩形比由 0.40 升至 0.71; 对于 900 °C 的样品来说, 其矩形比由 0.45 升高至 0.74; 对于 950 °C 的样品来说, 其矩形比由 0.57 升高至 0.78. 可见, 在不同的烧结温度下, VA 助烧剂均可显著提高 Li-Zn 铁氧体的矩形比, 且在最佳添加量 (0.18%, 质量分数) 下矩形比均超过 0.7.

图 7(a) 为 950 °C 烧结环境下不同 VA 助烧剂添加量 (质量分数) 下 Li-Zn 铁氧体样品的 H_c 值, 样品的 H_c 值由未添加 VA 助烧剂时的 705 A/m 降至 208 A/m (VA 添加量 (质量分数) 为 0.18%). H_c 值的降低一方面是由于样品晶粒尺寸的增大, 另一方面是由于样品致密化程度的提高. 图 7(b) 为不同 VA 助烧剂添加量 (质量分数) 下样品的 ΔH 值, 样品的 ΔH 值由未添加 VA 助烧剂时的 648 Oe 降至 247 Oe (VA 添加量 (质量分数) 为 0.18%). 一般来说, ΔH 的值可以由公式 $\Delta H = \Delta H_i + \Delta H_a + \Delta H_p$ 计算获得, 其中 ΔH_i 代表内禀线宽, ΔH_a 代表各向异性场致宽, ΔH_p 代表气孔率致宽^[18,19]. 一般来说, 与 ΔH_a 和 ΔH_p 的值相比, ΔH_i 的影响可以忽略, 主要讨论前两者的影响. 图 6 中的结果已表明 VA 助烧剂的参与可以显著提高 Li-Zn 铁氧体的饱和磁感应强度, 从而导致 ΔH_a 值降低. 同时从图 3 可以看出, VA 助烧剂可以有效提高材料致密度, 降低气孔率, 从而能够导致 ΔH_p 值的降低. 因此, 样品的 ΔH 值在添加了 VA 助烧剂后一直下降直至添加量 (质量分数) 为 0.18%. 当添加量 (质量分数) 由 0.18% 增至 0.24% 时, ΔH 值没有进一步下降, 反而升高至 282 Oe. 这主要是因为过多 VA 助烧剂的参与会导致晶粒减小, 从而使气孔率增大, 这也与形貌结构的结果相吻合.

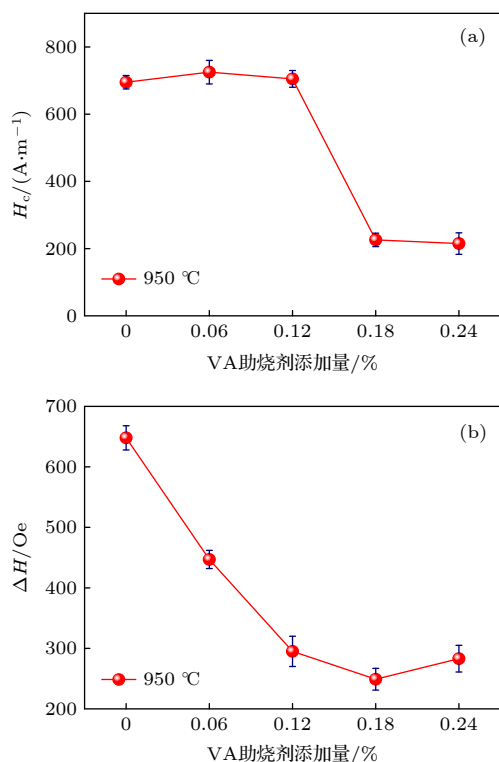


图7 不同VA助烧剂添加量下样品的各项性质 (a) 矫顽力值; (b) 铁磁共振线宽值

Fig. 7. Properties of the samples obtained under different amounts of VA sintering aids: (a) Coercivity; (b) ferromagnetic resonance line width.

4 结 论

综上, VA助烧剂的参与可使 $\text{Li}_{0.42}\text{Zn}_{0.27}\text{Ti}_{0.11}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{2.1}\text{O}_4$ 铁氧体在一个较低的温度 (低于银的熔点) 下烧结成功, 同时由于 V_2O_5 和 Al_2O_3 的含量较低, 制备的铁氧体仍能保持较为纯净的尖晶石晶相结构. 烧结温度对于铁氧体的各项性能具有显著影响, 较高烧结温度下制备的 $\text{Li}_{0.42}\text{Zn}_{0.27}\text{Ti}_{0.11}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{2.1}\text{O}_4$ 铁氧体往往表现出更好的形貌结构及磁性能. 样品的微观形貌结构表明, 适量的VA助烧剂可以显著促进晶粒生长, 这是由于低熔点的 V_2O_5 在烧结过程中会融化形成液相并通过毛细力作用促进晶粒生长, 同时 Al_2O_3 的存在可以防止过大晶粒的形成, 最终达到提高铁氧体致密度的效果. 在添加VA助烧剂的情况下, 所制备的 $\text{Li}_{0.42}\text{Zn}_{0.27}\text{Ti}_{0.11}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{2.1}\text{O}_4$ 铁氧体的饱和磁感应

强度明显提升 (144—281 mT), 矫顽力和铁磁共振线宽显著下降 (705—208 A/m; 648—247 Oe). 因此, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合物可以作为一种有效的助烧剂辅助制备 Li-Zn 铁氧体, 获得的产品可以应用于微波器件中, 有利于 LTCC & LTCCF 技术的进一步发展.

参考文献

- [1] Liao Y L, Xu F, Zhang D N, Zhou T C, Wang Q, Wang X Y, Jia L J, Li J, Su H, Zhong Z Y, Zhang H W 2015 *J. Am. Ceram. Soc.* **98** 2556
- [2] Ye K P, Pei W J, Xi X, Pu Y, Wu R X 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 017801 (in Chinese) [叶康平, 裴文瑾, 郗翔, 蒲殷, 伍瑞新 2020 物理学报 **69** 017801]
- [3] Feng T, Dang R, Yuan H L, Luo J C 2020 *J. Magn. Mater. Device* **51** 40 (in Chinese) [冯涛, 党锐, 袁红兰, 罗建成 2020 磁性材料及器件 **51** 40]
- [4] Li J, Lu B, Zhang Y, Wu J, Yang Y, Han X N, Wen D D, Liang Z, Zhang H W 2022 *Chin. Phys. B* **31** 047502
- [5] Guo R D, Yu Z, Sun K, Wang W, Wu G H, Liu Y, Liu H, Jiang X N, Lan Z W 2020 *J. Alloys Compd.* **815** 152504
- [6] Liao Y L, Wang Y Y, Chen Z W, Wang X Y, Li J, Guo R D, Liu C, Gan G W, Wang G, Li Y X, Zhang H W 2020 *Ceram. Int.* **46** 487
- [7] Zhou T C, Zhang H W, Liu C, Jin L C, Xu F, Liao Y L, Jia N, Wang Y, Gan G W, Su H, Jia L J 2016 *Ceram. Int.* **42** 16198
- [8] Wang X Y, Zhong Z Y, Chen Z W, Zhang H W, Li Y X, Liu C, Li J, Liao Y L 2020 *Ceram. Int.* **46** 5719
- [9] Zhao Q, Yang Q H, Zhang H W 2014 *J. Magn. Mater. Device* **45** 50 (in Chinese) [赵强, 杨青慧, 张怀武 2014 磁性材料及器件 **45** 50]
- [10] Guo R D, Yu Z, Yang Y, Jiang X N, Sun K, Wu C J, Xu Z Y, Lan Z W 2014 *J. Alloys Compd.* **589** 1
- [11] Wang X Y, Li Y X, Chen Z W, Zhang H W, Su H, Wang G, Liao Y L, Zhong Z Y 2019 *J. Alloys Compd.* **797** 566
- [12] Samir Ullah M, Firoz Uddin M, Momin A A, Hakim M A 2021 *Mater. Res. Express* **8** 016102
- [13] Qiu H, Jia L J, Zhang S N, Shen Q H, Xie F, Zhang H W 2019 *J. Magn. Mater. Device* **50** 10 (in Chinese) [邱华, 贾利军, 张素娜, 沈琦杭, 解飞, 张怀武 2019 磁性材料及器件 **50** 10]
- [14] Xu F, Shi X L, Liao Y L, Li J, Hu J 2020 *Ceram. Int.* **46** 14669
- [15] Xie F, Liu H, Zhou S, Chen Y, Xu F, Bai M Y, Liu W G 2021 *J. Alloys Compd.* **862** 158650
- [16] Xie F, Liu H, Zhao J J, Wen S, Bai M Y, Chen Y, Zhu Y C, Li Y, Liu W G 2021 *J. Alloys Compd.* **851** 156806
- [17] Zhang D N, Wang X Y, Xu F, Li J, Zhou T C, Jia L J, Zhang H W, Liao Y L 2016 *J. Alloys Compd.* **654** 140
- [18] Zhou T C, Zhang H W, Jia L J, Liao Y L, Zhong Z Y, Bai F M, Su H, Li J, Jin L C, Liu C 2015 *J. Alloys Compd.* **620** 421
- [19] Zhang Z D 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 067503 (in Chinese) [张志东 2015 物理学报 **64** 067503]

Effects of V_2O_5 - Al_2O_3 sintering aid on properties of low temperature sintered Li-Zn microwave ferrites*

Wang Xiao-Yi Wang Xi Wang Jun Cheng De-Qiang Wang Yue †

(School of Information and Control Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

(Received 1 September 2022; revised manuscript received 2 November 2022)

Abstract

With the progress of modern wireless communication technology, microwave communication devices are developing toward miniaturization and integration, and low-temperature co-firing ceramic/ferrite technology is the key to meet the above demands. In this paper, V_2O_5 - Al_2O_3 (VA) sintering aid is used to realize low-temperature sintering (below melting point of silver that is 950 °C) of Li-Zn microwave ferrite, which is suitable for radar phase shifter. In this work, firstly, Li-Zn ferrite pre-firing material is prepared by mechanochemical ball-milling method, and then VA composite is selected as sintering aid to prepare $Li_{0.42}Zn_{0.27}Ti_{0.11}Mn_{0.1}Fe_{2.1}O_4$ ferrite at low temperatures. The effects of adding amount of VA sintering aid and sintering temperature on crystal structure, microstructure and magnetic properties (saturation induction, coercivity, linewidth of ferromagnetic resonance, etc.) of the materials are also studied. The VA sintering aid can reduce the sintering temperature and maintain the spinel crystal structure of Li-Zn microwave ferrite, the diffraction peaks of V_2O_5 and Al_2O_3 involved in the sintering process are observed from none of the samples sintered at different temperatures, because the additive amount of VA sintering aid is very low compared with that of Li-Zn ferrite, so no corresponding impurity peaks are detected. The introduction of VA sintering aid can promote the grain growth, with the average grain size increasing from 0.92 μm to 9.74 μm . In the sintering process of Li-Zn ferrite, V_2O_5 in VA sintering aid will melt first to form liquid phase due to its low melting point, which promotes the growth of grains. At the same time, Al_2O_3 with higher melting point can inhibit the grain growth and make the grain uniform. It is worth noting that when excessive VA sintering aid is added, the grain size of ferrite will decrease instead, because too much VA sintering aid will form a large number of liquid phases around the grains, thus splitting the grains and hindering the further growth of the Li-Zn grains. Under the condition of optimal VA sintering aid addition (0.18%, weight percentage), the saturation induction of the sample increases from 144 mT to 281 mT; the rectangular ratio increases from 0.57 to 0.78; the coercivity decreases from 705 A/m to 208 A/m; the linewidth of ferromagnetic resonance decreases from 648 Oe to 247 Oe. In summary, VA sintering aid can effectively improve the properties of Li-Zn microwave ferrite, which has a positive significance in developing low-temperature co-firing ceramic/ferrite technology.

Keywords: low temperature co-firing ceramic, phase shifter, Li-Zn microwave ferrite, V_2O_5 - Al_2O_3 sintering aid

PACS: 75.50-y, 77.80.B-, 81.05-t

DOI: 10.7498/aps.72.20221723

* Project supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. 2022QN1051).

† Corresponding author. E-mail: wycumt@cumt.edu.cn

V_2O_5 - Al_2O_3 助烧剂对低温烧结Li-Zn微波铁氧体性能的影响

王晓艺 王希 王俊 程德强 王悦

Effects of V_2O_5 - Al_2O_3 sintering aid on properties of low temperature sintered Li-Zn microwave ferrites

Wang Xiao-Yi Wang Xi Wang Jun Cheng De-Qiang Wang Yue

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 037501 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20221723

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221723>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于低温共烧陶瓷的毫米波-太赫兹基片集成波导过渡结构

Millimeter wave-terahertz substrate integrated waveguide transition structure based on low temperature co-fired ceramic

物理学报. 2022, 71(11): 118401 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220072>

Al_2O_3 衬底无催化剂生长GaN纳米线及其光学性能

Preparing GaN nanowires on Al_2O_3 substrate without catalyst and its optical property

物理学报. 2020, 69(8): 087801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191923>

多能场复合电沉积对 Al_2O_3 -Co复合薄膜物性影响研究

Effects of multi-energy field electrodeposition on properties of Al_2O_3 -Co composite films

物理学报. 2022, 71(1): 017801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211313>

$Bi_2Te_3(111)$ 和 $Al_2O_3(0001)$ 衬底对 $Bi(111)$ 双原子层的电子结构及拓扑性质的影响

Effects of $Bi_2Te_3(111)$ and $Al_2O_3(0001)$ substrates on electronic and topological properties of $Bi(111)$ bilayer

物理学报. 2022, 71(13): 137101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220060>

$Gd_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce$ 闪烁晶体缺陷对其发光性能的影响

Influence of defects on luminescence properties of $Gd_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce$ scintillation crystals

物理学报. 2021, 70(6): 066101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201697>

低能Cl在 Al_2O_3 绝缘微孔膜中的输运过程

Transmission of low-energy Cl ions through Al_2O_3 insulating nanocapillaries

物理学报. 2020, 69(9): 094101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20190933>