

Zn²⁺、Sn⁴⁺共取代对YIG铁氧体性能的影响

张宁宁, 苏桦, 荆玉兰, 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: 该文通过 1 400 °C 固相烧结制备出 Zn²⁺ 和 Sn⁴⁺ 共取代的 Y₃Fe_{5-2x}Zn_xSn_xO₁₂ (x=0~0.35) 铁氧体材料, 详细研究了离子取代量对钇铁石榴石铁氧体微观结构及磁性能的影响。研究表明, Zn²⁺、Sn⁴⁺ 都进入了钇铁石榴石铁氧体的晶格中。随着离子取代量的增加, 钇铁石榴石铁氧体的密度与饱和磁化强度先增大后减小; 其磁损耗则先减小后增大, 在 x=0.25 时磁损耗取得最小值。该研究进一步说明了 Zn²⁺ 和 Sn⁴⁺ 取代在一定范围内可有效降低材料的磁损耗及控制材料的饱和磁化强度。

关键词: 钇铁石榴石铁氧体; Zn 和 Sn 离子取代; 铁磁共振线宽; 饱和磁化强度

中图分类号: TM277+.3

文献标识码: A

Influence of Zn²⁺ and Sn⁴⁺ Substitution on Properties of YIG Ferrites

ZHANG Ningning, SU Hua, JING Yulan, ZHANG Huaiwu

(State Key Lab. of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: The Y₃Fe_{5-2x}Zn_xSn_xO₁₂ (x=0~0.35) ferrites with Zn²⁺ and Sn⁴⁺ substitution were prepared at 1 400 °C by the solid state method. The effects of Zn and Sn substitution content on the microstructure and magnetic properties of yttrium iron garnet ferrites were investigated. The results show that Zn²⁺ and Sn⁴⁺ entered into the crystal lattice of yttrium iron garnet ferrites. Moreover, with the increase of substitution content, the density and saturation magnetization of the yttrium iron garnet ferrites first increased, reached a maximum and then decreased. On the other hand, the magnetic loss of specimens first decreased, reached a minimum value at x=0.25 and then increased. As a result, it could effectively reduce the magnetic loss of yttrium iron garnet ferrite and control saturation magnetization of materials with a certain substitution content.

Key words: yttrium iron garnet ferrites; Zn and Sn substitution; ferromagnetic resonance linewidth; saturation magnetization

0 引言

钇铁石榴石型(Y₃Fe₅O₁₂, YIG)铁氧体凭借其高电阻率、窄铁磁共振线宽等优异的磁电性能而被广泛应用于各种微波铁氧体器件,如隔离器、环行器等中。自1956年YIG问世后,人们就开始对其进行广泛及深入研究。如Al³⁺取代可用于控制铁氧体饱和磁化强度(4πM_s),Gd³⁺取代可生成具有温度补偿特性的YGdIG,Mn离子取代可降低材料的介电损耗及其矫顽力^[1],缺铁可降低YIG材料的介电损耗,提高材料的电阻率等^[2]。洪向东等研究了掺杂Gd³⁺、Sn⁴⁺对微波铁氧体YIG高功率性能的影响^[3]。此外,In³⁺、Zr⁴⁺、Sn⁴⁺取代可降低YIG铁氧体材料的铁磁共振线宽即材料的磁损耗^[4-6]。综

上:不同的离子取代可满足YIG铁氧体不同的磁电性能的要求。YIG铁氧体^[7]属于立方晶系,具有体心立方晶格,每个单位晶胞含有8个Y₃³⁺Fe₅³⁺O₁₂分子。对于单位晶胞,间隙位置可分为四面体位置(d位)、八面体位置(a位)及十二面体位置(c位)3种。进行离子取代时,Sn⁴⁺取代Fe³⁺的八面体位置,为了保持电价平衡,一般采用Ca²⁺与其进行电荷补偿,Ca²⁺取代Y³⁺的十二面体位置,而本文则采用Zn²⁺取代Fe³⁺的八面体位置与其进行电价平衡。本文主要研究了采用Zn²⁺、Sn⁴⁺共同取代对YIG型铁氧体的磁性能及微观结构的影响。

1 实验

采用氧化物法,将高纯度材料Y₂O₃

收稿日期:2014-08-04

基金项目:四川省科技支撑基金资助项目(2013GZX0144,2014GZ0015)

作者简介:张宁宁(1989-),女,河南焦作人,硕士生,主要从事旋磁材料及微波器件的研究。

($>99.9\%$), Fe_2O_3 ($>99.5\%$), ZnO ($>99.5\%$), SnO_2 ($>99.9\%$) 按照 YIG 铁氧体的化学式 $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-2x}\text{Zn}_x\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35$) 精确称重, 其占位结构式为 $\{\text{Y}_3^{3+}\}[\text{Fe}_{2-2x}^{3+}\text{Zn}_x^{2+}\text{Sn}_x^{4+}](\text{Fe}_3^{3+})\text{O}_{12}^{2-}$, 加入去离子水与原材料混合均匀, 本次研究采用行星式球磨机, 一次球磨 6 h, 混合均匀后在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中烘干 (6 h), 材料烘干后过 40 目筛子, 并在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 进行预烧 4 h。将预烧料粉碎加入去离子水进行二次球磨 6 h, 烘干粉料加入适量的 PVA (质量分数为 15%) 造粒, 在 10 MPa 压力下用油压机压制成圆片状的生胚, 最终将制成的生胚在空气中 ($1400\text{ }^\circ\text{C}$) 烧结保温 5 h。待样品冷却降温后, 将部分样品制成直径 D ($0.5\text{ mm} < D < 1\text{ mm}$) 的小球, 用于测试铁氧体材料的铁磁共振线宽 ΔH 。

利用排水法测量材料的密度; 用 X 线衍射仪对 YIG 进行物相分析 (XRD: DX-2700); 扫描电镜 (SEM) 观察样品断面的微观形貌结构。VSM 测量材料的饱和磁化强度 ($4\pi M_s$); 用制备好的测试小球测试样品的铁磁共振线宽 (ΔH), 测试频率为 9.3 GHz 。

2 实验结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为当 Zn^{2+} 和 Sn^{4+} 的 x 不同时, YIG 铁氧体的 XRD 结果分析图。由图可知, 在取代量 $0 \leq x \leq 0.35$ 时, 所有的 Zn^{2+} 和 Sn^{4+} 都进入了 YIG 的主晶格中, 并生成了单一的 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 相。因此, 在样品制备过程中原料混合均匀并在烧结过程中充分反应, 该结果验证了 Zn^{2+} 和 Sn^{4+} 取代了 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 中的 Fe^{3+} 。

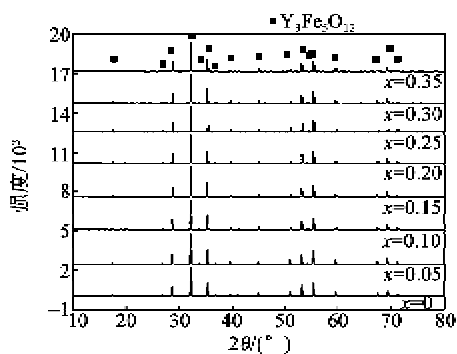


图 1 $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-2x}\text{Zn}_x\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ 的 XRD 图

2.2 微观结构

图 2 为 YIG 铁氧体 $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-2x}\text{Zn}_x\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ 中 x 不

同时的扫描电镜 (SEM) 图。由图可看出, 在 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结形成的 YIG 铁氧体的晶界不清晰, 对于 YIG 铁氧体, 烧结温度越高, 晶粒间粘结越紧密。由于本文致力于降低材料的铁磁共振线宽 ΔH , 因此需提升 YIG 铁氧体的致密度, 进而选择了较高的烧结温度。同时可看出, 当未引入 Zn^{2+} 和 Sn^{4+} 时, 晶粒生长不均匀, 且伴有气孔生成, 而随着 Zn^{2+} 和 Sn^{4+} 取代铁氧体的晶格中的 Fe^{3+} , 材料的气孔率上升, 但晶粒生长的均匀性得到改善。在 $x=0.25$ 时, 材料的气孔率最低。形成气孔的原因可能是: 烧结温度过高, 部分金属离子挥发; 材料的保温时间过长以及材料的升温速率不恰当, 导致材料烧结过程中产生的气体未及时排出。

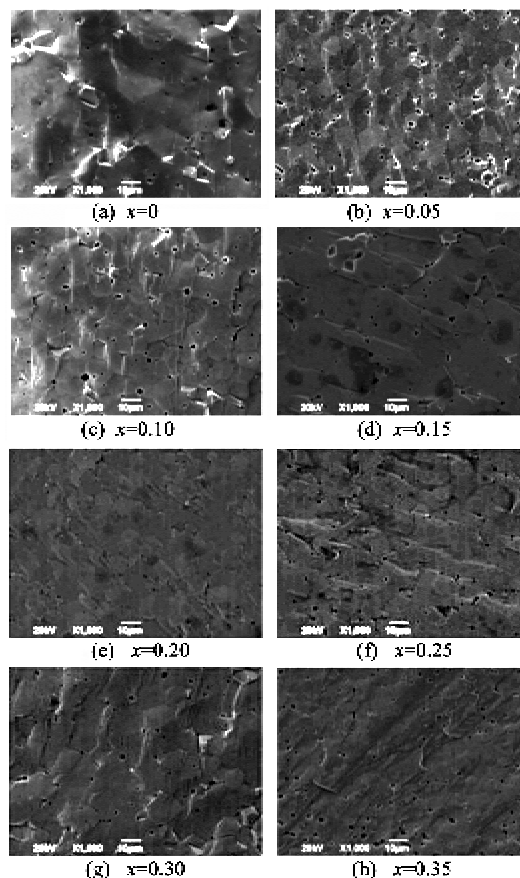


图 2 $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-2x}\text{Zn}_x\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ 的断面 SEM 图

2.3 密度

图 3 为材料的密度随取代量的变化规律。由图可知, 随着离子取代量的增加, 材料的密度先增大后减小, 当 $x=0.25$ 时, 材料的密度达到最大值。由于 Zn 和 Sn 的密度较大, 因此随着 Zn 和 Sn 的增加, 材料的密度开始变大, 但随着离子取代量的增加, 合成物中生成的气孔数量也越来越多, 进而导致

材料的致密性下降,材料的密度开始减小。

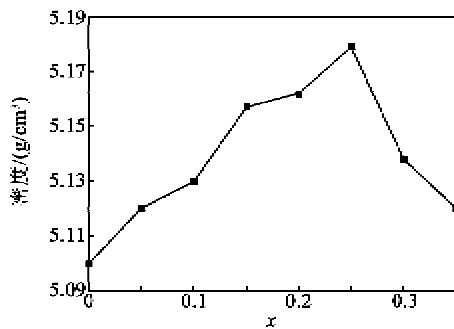


图3 $Y_3Fe_{5-2x}Zn_xSn_xO_{12}$ 的密度随取代量变化规律

2.4 饱和磁化强度及磁损耗分析

对于 $Y_3Fe_5O_{12}$, 分子磁矩^[8] $n_B = |m_d - m_a|$, 图4为离子取代量对铁氧体的 $4\pi M_s$ 的影响。由于 Zn^{2+} 和 Sn^{4+} 均为非磁性离子, 同时进行离子取代时两者均优先取代铁氧体的八面体位置, 使 a 位的分子磁矩 m_a 降低, 因此取代后的 YIG 铁氧体的分子磁矩变大, $4\pi M_s$ 也随着增加, 但当 $x=0.1$ 时, 铁氧体的 $4\pi M_s$ 达到最大值, 再继续增加离子取代量时, 离子取代的位置开始由铁氧体的八面体 a 位变为铁氧体的四面体 d 位, 导致 d 位的分子磁矩 m_d 的值开始减小, 因此材料的 $4\pi M_s$ 开始呈现下降的趋势。

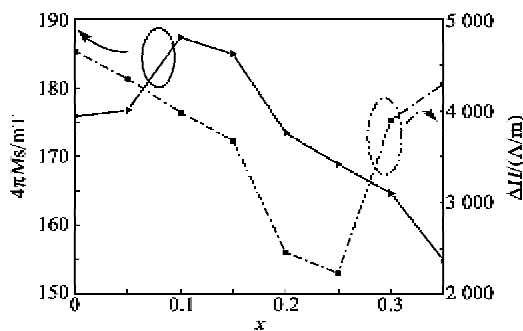


图4 $Y_3Fe_{5-2x}Zn_xSn_xO_{12}$ 的 $4\pi M_s$ 和 ΔH

ΔH 值是衡量铁磁共振时磁损耗的一个重要参数。 ΔH 主要是由铁氧体的内部的机理决定^[9], 并与磁矩进动时的阻尼系数 α 有关, 且

$$\Delta H = \Delta H_{\text{内禀}} + \Delta H_{\text{气孔}} + \Delta H_{\text{各向异性}} + \Delta H_{\text{表面}} \quad (1)$$

由式(1)可知, 通过改变 $\Delta H_{\text{各向异性}}$ 、 $\Delta H_{\text{气孔}}$ 来降低铁氧体的 ΔH 。离子取代可降低材料的磁晶各向异性常数 K_1 。降低材料的气孔率, 提升材料的致密化程度也可进一步降低铁氧体的 ΔH , 进而获得较低磁损耗的铁氧体材料。随着锌、锡等非磁性离子的引入, 可有效降低材料的 K_1 。

由图4还可知, 随着锌和锡离子取代量的增加,

材料的 ΔH 先减小后增大, 验证了 Zn^{2+} 和 Sn^{4+} 的取代在一定范围内可有效降低材料的磁损耗。当 $x=0.25$ 时, 材料的 ΔH 也达到最小值。

3 结束语

采用氧化物固相合成法制备出了钇铁石榴石铁氧体 $Y_3Fe_{5-2x}Zn_xSn_xO_{12}$, 烧结温度为 1400°C 时, 所有的取代离子均进入了 YIG 的晶格中, 没有另相生成; 在此烧结温度下形成的 YIG 晶界模糊不明显, 晶粒均匀生长, 有利于材料的致密化, 但有一定的气孔生成。取代后的铁氧体密度以及其饱和磁化强度随着取代量的增加而增大, 当取代量过大时, 铁氧体的密度及饱和磁化强度呈下降趋势。而饱和磁化强度的大小将会影响到微波铁氧体器件(如环行器)的应用频率。钇铁石榴石铁氧体的密度在 $x=0.25$ 时取得最大值, 饱和磁化强度则在 $x=0.1$ 时取得最大值; 材料的磁损耗随着取代量的增加先减小后增大, 在 $x=0.25$ 时取得最小值。取代后的钇铁石榴石铁氧体的相对介电常数约为 15, 该离子取代对铁氧体材料的介电常数影响微小。该结果验证了采用 Zn^{2+} 进行电荷补偿代替 Ca^{2+} 进行电荷补偿是可行的, Zn^{2+} 、 Sn^{4+} 共取代可有效降低 YIG 的磁损耗。取代后的 YIG 材料具有较低磁损耗、较高饱和磁化强度等优势, 在微波器件领域有着广泛的应用前景。

参考文献:

- [1] WANG Jiaqian, YANG Jian, JIN Yulong, et al. Effect of manganese addition on the microstructure and electromagnetic properties of YIG [J]. Journal of Rare Earths, 2011, 6(29): 562-566.
- [2] 陈仁杰, 胡国光. YIG 缺铁配方的研究[J]. 磁性材料及器件, 2012, 33(6): 15-17.
CHEN Renjie, HU Guoguang. Research on Fe^{3+} -short composition of YIG[J]. Journal of Magnetic Materials and Devices, 2012, 33(6): 15-17.
- [3] 洪向东, 徐启明, 郝利军. 掺 Gd^{3+} 、 Sn^{4+} 的 YIG 微波铁氧体高功率特性[J]. 材料科学与工程学报, 2008, 26(3): 446-448.
HONG Xiangdong, XU Qiming, HAO Lijun. High power research of YIG microwave ferrite with Gd^{3+} 、 Sn^{4+} ions[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2008, 26(3): 446-448.

(下转第 455 页)