

文章编号: 1000-324X(2007)06-1173-05

Bi₂O₃ 对烧结 LiZn 铁氧体性能的影响

余 忠, 陈代中, 兰中文, 蒋晓娜, 刘保元

(电子科技大学 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054)

摘 要: 采用氧化物陶瓷工艺制备了掺 Bi₂O₃ 的 Li_{0.4}Zn_{0.2}Fe_{2.4}O₄ 铁氧体. 用 XRD、SEM、密度测试和磁性表征, 研究了 Bi₂O₃ 对 LiZn 铁氧体性能的影响. 结果表明: Bi₂O₃ 能有效抑制烧结过程中的锂挥发, 促进固相反应, 降低烧结温度, 但过多的 Bi₂O₃ 会阻止晶粒生长; 适量掺杂 Bi₂O₃ 可以提高 LiZn 铁氧体的饱和磁感应强度和矩形比, 降低铁氧体的矫顽力.

关 键 词: LiZn 铁氧体; 掺 Bi₂O₃; 晶粒生长; 锂挥发

中图分类号: TM277 **文献标识码:** A

Effect of Bi₂O₃ on Properties of Lithium-Zinc Ferrite

YU Zhong, CHEN Dai-Zhong, LAN Zhong-Wen, JIANG Xiao-Na, LIU Bao-Yuan

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

Abstract: The lithium-zinc ferrite doped with Bi₂O₃ was prepared by the conventional oxide ceramic process. The effect of Bi₂O₃ on properties of lithium-zinc ferrite was investigated by means of characterizing the phase component and fracture surface micrograph by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM), density by Archimedeian method, and magnetic properties by $B-H$ analyzer. The results show that Bi₂O₃ can effectively bate the volatilization of lithium, promote solid state reaction and decrease the sintering temperature, but excessive Bi₂O₃ can restrain the crystal grain growth during sintering process. An optimal amount of Bi₂O₃ is beneficial to increase the saturation magnetic induction B_s and squareness B_r/B_s , and decrease the coercive force H_c of lithium-zinc ferrite.

Key words: lithium-zinc ferrite; Bi₂O₃-dope; crystal grain growth; lithium-volatilization

1 引言

锂系铁氧体具有矩形磁滞回线、高居里温度、剩磁对应力敏感性低等特点^[1,2], 广泛应用于微波器件中, 是铁氧体移相器的首选材料. 由于多采用传统的氧化物陶瓷工艺高温烧结而成, 容易产生 Li 的挥发而难以控制准确成分和单相结构, 材料晶粒难以细化, 材料矫顽力高, 硬度高, 易脆, 加工困难, 材料利用率低^[3]. 因此, 降低烧结温度以实现低温烧结是当前锂系铁氧体材料研究的热点.

在铁氧体制备过程中添加低熔点物质, 在烧结时形成液相, 促进固相反应进行, 是降低烧结温

度的有效方法. 日本京都大学、姬路大学研究了低温烧结 Li-Zn-Cu 铁氧体的磁导率特性, 利用 CuO 的低熔点性质, 降低烧结温度^[4]; 有研究者研究了 V₂O₅ 对铁氧体性能的影响^[5-8], 认为适当的添加 V₂O₅ 可促进固相反应, 影响材料晶粒尺寸, 提高铁氧体密度和磁导率, 但会使材料的矩形度变差; 也有人用掺入 MoO₃ 的方法改进了铁氧体材料的烧结工艺^[9], 利用高价 Mo⁶⁺ 存在于晶界附近, 增加晶格内的空位, 提高晶界移动度, 从而促进晶粒的生长; 此外, 适当添加 Bi₂O₃ 可以通过液相烧结提高铁氧体的致密度, 降低烧结温度^[10-12]. 但关于 Bi₂O₃ 的研究, 多局限于 MnZn 和 NiZn 铁氧体.

收稿日期: 2006-10-18, 收到修改稿日期: 2006-12-22

作者简介: 余 忠 (1971-), 男, 副教授. E-mail: yuzhong@uestc.edu.cn

本工作重点研究了 Bi_2O_3 对 LiZn 铁氧体性能的影响, 并直接证明了 Bi_2O_3 能抑制 LiZn 铁氧体烧结过程中 Li 的挥发.

2 实验

2.1 样品制备

用市售 Fe_2O_3 (纯度 >99.5%, 质量分数, 下同)、 Li_2CO_3 (纯度 >99%) 和 ZnO (纯度 >99%) 为原料, 按照铁氧体分子组成为 $\text{Li}_{0.4}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$ 进行配料, 用钢球湿磨 4h, 烘干后于 800°C 预烧 2h, 然后分别在预烧粉体中加入 0 (质量分数, 下同)、0.5%、1.0% 和 1.5% 的 Bi_2O_3 , 二次球磨 4h, 烘干后以聚乙烯醇为粘合剂造粒, 并于 60MPa 压力下压制成环型磁芯, 坯件尺寸为外径 18mm、内径 8mm、厚 5mm. 然后再按照一定的升降温速率在空气中分别于 900°C 、 980°C 、 1060°C 、 1160°C 、 1260°C 和 1360°C 保温 2h 烧结.

2.2 样品表征

用 Philips X'Pert Pro MPD (Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 辐射, 40kV, 40mA) 型 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 仪分析不同 Bi_2O_3 含量的样品. 用 S-520 扫描电子显微镜 (scanning electronic microscope, SEM) 分析样品断面的显微结构. 用排水法测试铁氧体烧结样品的密度. 用岩崎 SY-8232 B-H 分析仪测试铁氧体室温下的饱和磁感应强度 B_s 、矫顽力 H_c 和矩形比 (剩余磁感应强度与饱和磁感应强度的比值) B_r/B_s .

3 结果和讨论

3.1 Bi_2O_3 对 LiZn 铁氧体饱和磁感应强度 B_s 的影响

图 1 是掺不同量 Bi_2O_3 的 LiZn 铁氧体饱和磁感应强度与烧结温度的关系曲线. 对于不掺入 Bi_2O_3 的样品, 在 1060°C 烧结时, 饱和磁感应强度为 288mT, 但低于 1060°C 烧结时, 固相反应不充分, 已不能测出饱和磁感应强度, 磁芯不具有铁氧体的宏观磁性; 掺入 0.5% Bi_2O_3 的样品, 在 980°C 烧结时其饱和磁感应强度达 330mT, 可表现出铁氧体的磁性; 而掺 1.0% 及 1.5% Bi_2O_3 的样品, 在 980°C 烧结时其饱和磁感应强度分别为 315mT 与 243mT, 即使在低至 900°C 烧结时, 其饱和磁感应强度也分别达到 292mT 与 248mT, 仍然具有铁氧体的磁性. 由此可知, 熔点为 820°C 的 Bi_2O_3 在 LiZn 铁氧体烧结过程中有助熔作用, 可形成液相烧结,

促进烧结过程中固相反应进行, 显著降低 LiZn 铁氧体材料的烧结温度, 并且随着掺入量的增加, 材料的烧结温度愈低; 同时, 较低温度下烧结时, 适量掺入 Bi_2O_3 可以提高 LiZn 铁氧体的饱和磁感应强度.

由图 1 可见, 所有样品的饱和磁感应强度随着烧结温度的升高都呈现先增加后减小的趋势, 在 1160°C 烧结时都达到极大值. 用排水法测量所有样品的密度发现密度变化不大, 除不掺 Bi_2O_3 的样品在 1060°C 烧结时密度为 $4.34\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 外, 其余样品密度在 $4.7\sim 4.8\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 之间, 且随烧结温度变化无明显规律, 因此可以排除密度对饱和磁感应强度的影响. 对此, 可以认为, 随着烧结温度升高, 固相反应越充分, 晶相也越完整, 晶粒增大, 表现为饱和磁感应强度增大; 在 1160°C 时, 晶相最完整, 饱和磁感应强度也最大; 超过 1160°C 烧结时, Li 挥发加剧, 引起晶格缺陷和应力增大, 反而使饱和磁感应强度减小, 且烧结温度越高, Li 挥发越严重, 缺陷越多, 饱和磁感应强度越小.

图 2 是不同温度烧结 LiZn 铁氧体的扫描电镜照片. 由图 2 可见, 对于不掺 Bi_2O_3 的 LiZn 铁氧体, 在 1060°C 烧结时, 晶粒细小松散, 粒径仅为 $2\mu\text{m}$ 左右 (图 2(a)), 其饱和磁感应强度仅为 288mT, 故低于 1060°C 烧结时, 固相反应不充分, 晶粒过细, 宏观上表现不出铁氧体的磁性; 而掺 1.0% Bi_2O_3 的样品, 即使在 980°C 烧结时, 晶粒也长大到 $13\mu\text{m}$ 左右 (图 2(b)), 其饱和磁感应强度提高到 315mT, 在 1060°C 烧结时, 晶粒长大到 $17\mu\text{m}$ 左右 (图 2(c)), 故其饱和磁感应强度增大到 335mT, 而在 1360°C 烧结时, 虽然材料晶粒增大到 $30\mu\text{m}$ 左右, 但由于高温下 Li 的挥发加剧, 导致材料内部缺陷

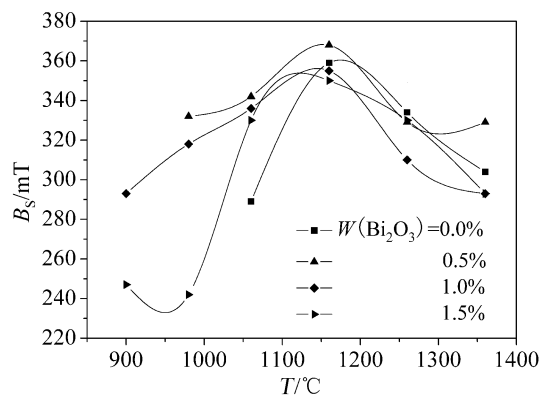


图 1 掺 Bi_2O_3 LiZn 铁氧体饱和磁感应强度与烧结温度的关系

Fig. 1 Relationship between saturation magnetic induction (B_s) of Bi_2O_3 -doped lithium-zinc ferrites and sintering temperature

和孔洞增大(图 2(d)), 反而使材料饱和磁感应强度下降到 290mT. 这证明了低熔点的 Bi_2O_3 具有助熔作用, 可促进固相反应, 降低烧结温度, 提高材料的饱和磁感应强度.

值得注意的是, 虽然低温烧结时掺 Bi_2O_3 可以提高 LiZn 铁氧体的饱和磁感应强度, 但是在低于 1000°C 烧结时, 掺 1.5% Bi_2O_3 的样品的饱和磁感应强度显著低于同温度下烧结的其他样品, 也远低于其在 1000°C 以上烧结时的饱和磁感应强度. 而 Bi^{3+} 离子半径为 0.096nm, 大于具有面心立方结构的尖晶石相中四面体间隙(A 位, 0.04nm)和八面体间隙(B 位, 0.065nm), 不能进入尖晶石相晶格中, 研究表明, 在尖晶石铁氧体中 Bi_2O_3 富集于晶界处^[13], 所以 Bi^{3+} 不会参与离子置换以使饱和磁感应强度下降. 为此分别对掺 0.5% 和 1.5% Bi_2O_3

并在 980°C 烧结的 LiZn 铁氧体断面进行扫描电镜分析, 结果如图 3 所示.

从图 3 可以看出, 980°C 烧结时, 掺 0.5% Bi_2O_3 的 LiZn 铁氧体, 其晶粒尺寸约为 $10\mu\text{m}$ 左右, 而掺 1.5% Bi_2O_3 的铁氧体晶粒均匀性差, 且粒径小, 约为 $7\mu\text{m}$ 左右. 在低于 1000°C 烧结时, 掺入 1.5% Bi_2O_3 后, 过多的 Bi_2O_3 形成液相浸润部分晶粒, 在晶粒表面形成一层液相薄层, 阻断各晶粒间的接触, 阻碍了烧结过程中固相质点与空位的扩散, 阻止了晶粒的生长, 抑制晶粒长大, 使晶粒减小, 均匀性变差, 从而引起饱和磁感应强度下降; 而在高于 1000°C 烧结时, 足够高的温度使固相物质在 Bi_2O_3 液相中的溶解度增加, 固相质点从相邻粉粒的凸出部分或粉粒接触处溶入液相中, 并在浓度差的推动下, 以扩散的方式传递出去, 冲破 Bi_2O_3 薄层的阻

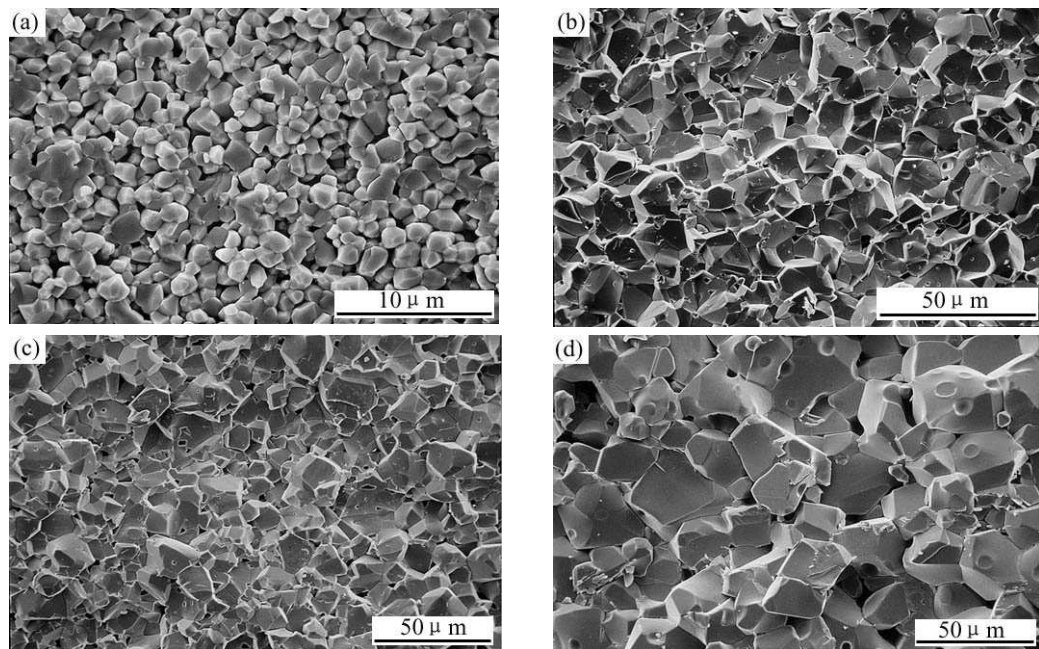


图 2 不同温度烧结 LiZn 铁氧体的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photographs of lithium-zinc ferrites sintered at different temperatures

(a) $w(\text{Bi}_2\text{O}_3)=0.0\%$, 1060°C ; (b) $w(\text{Bi}_2\text{O}_3)=1.0\%$, 980°C ; (c) $w(\text{Bi}_2\text{O}_3)=1.0\%$, 1060°C ; (d) $w(\text{Bi}_2\text{O}_3)=1.0\%$, 1360°C

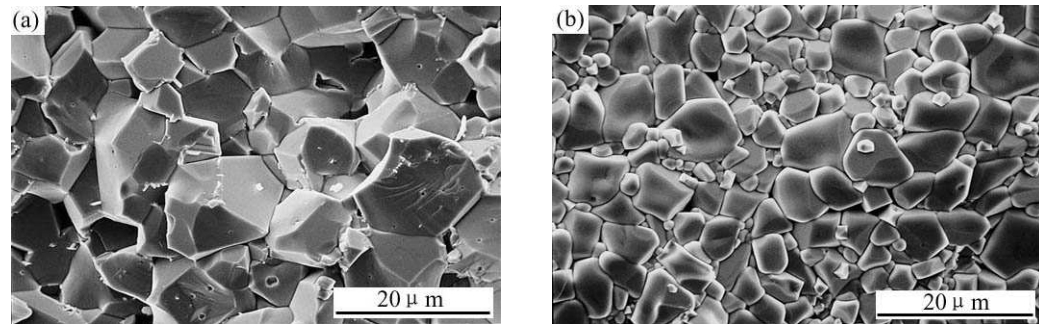


图 3 980°C 烧结掺 Bi_2O_3 LiZn 铁氧体的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photographs of Bi_2O_3 -doped lithium-zinc ferrites sintered at 980°C

(a) $w(\text{Bi}_2\text{O}_3)=0.5\%$; (b) $w(\text{Bi}_2\text{O}_3)=1.5\%$

隔, 参与到晶粒长大的过程中, 因此饱和磁感应强度又增大到正常值. 这个现象说明, 在低温烧结时, 需要严格控制 Bi_2O_3 的掺加量.

3.2 Bi_2O_3 对 LiZn 铁氧体矫顽力 H_c 的影响

图 4 是掺不同量 Bi_2O_3 的 LiZn 铁氧体矫顽力与烧结温度的关系. 由图 4 可以看出, 矫顽力随烧结温度升高而降低, 这符合铁氧体材料烧结的普遍规律, 主要是因为随着烧结温度的升高, 晶粒生长越完整, 磁化和反磁化时阻力越小. 在低于 1160°C 烧结时, Bi_2O_3 对降低 LiZn 铁氧体矫顽力有非常明显的作用, 但在 1160°C 以上烧结时, 对矫顽力的降低效果并不显著; 同时, 掺 Bi_2O_3 的 LiZn 铁氧体在低温烧结时随 Bi_2O_3 掺入量增多, 矫顽力略有增加, 而在高温烧结时矫顽力随 Bi_2O_3 掺入量增加而略有减小. 这是因为如前所述, 在低温烧结时, 过多的 Bi_2O_3 会抑制晶粒长大, 晶粒细小且不均匀, 畴壁位移较困难, 所以随着 Bi_2O_3 掺入量增加, 矫顽力略有增大; 在较高的烧结温度时, 晶粒增大, 畴壁位移相对容易, 同时由于晶界总面积减小, 使 Bi_2O_3 能够浸润所有晶界, 在高温时有抑制锂挥发的作用, 减小缺陷的产生, 因此这时随着掺入量增加, 矫顽力略有减小.

3.3 Bi_2O_3 对 LiZn 铁氧体矩形比 B_r/B_s 的影响

图 5 为掺不同量 Bi_2O_3 的 LiZn 铁氧体矩形比与烧结温度的关系. 结果表明, 低温烧结的 LiZn 铁氧体其矩形比高于高温烧结时的矩形比. 这是因为在较低温度烧结时, 铁氧体内部气孔未有效排除, 晶粒细小, 均匀性较差, 反磁化过程中铁氧体内部最大阻力分布范围小, 发生不可逆畴壁位移的临界磁场分散性相应较小, 磁滞回线转角处接近 90° , 即铁氧体的矩形比高. 另外, 由图 5 还可发现, 在较低温度烧结时, 掺 Bi_2O_3 可提高 LiZn

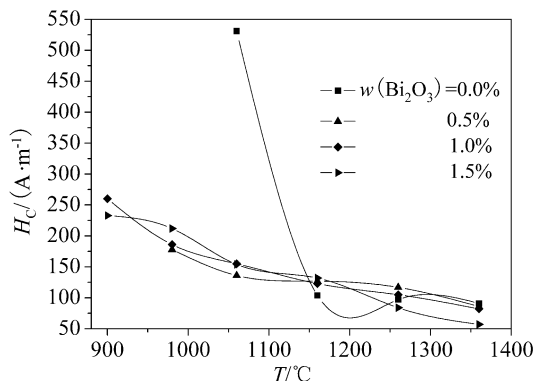


图 4 掺 Bi_2O_3 的 LiZn 铁氧体矫顽力与烧结温度的关系

Fig. 4 Effects of sintering temperature on coercive force (H_c) of Bi_2O_3 -doped lithium-zinc ferrites

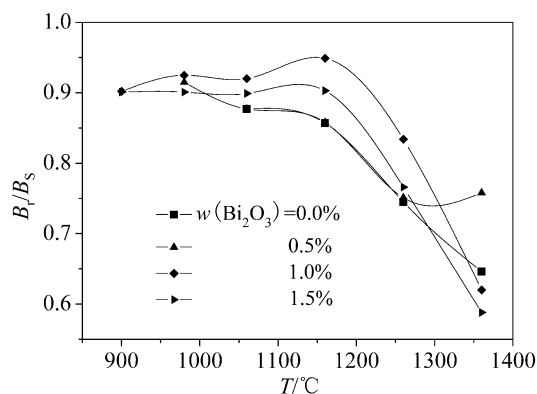


图 5 掺 Bi_2O_3 LiZn 铁氧体矩形比与烧结温度关系

Fig. 5 Effects of sintering temperature on squareness of Bi_2O_3 -doped lithium-zinc ferrites

铁氧体的矩形比. 这是由于 Bi_2O_3 在 LiZn 铁氧体烧结时形成液相, 浸润晶界, 阻碍烧结过程中固相质点的扩散, 抑制晶粒生长, 使晶粒细小且均匀性较差, 导致 LiZn 铁氧体反磁化过程中内部最大阻力分布范围减小, 不可逆畴壁位移的临界磁场分散性相应减小, 铁氧体的矩形比升高.

3.4 Bi_2O_3 对 LiZn 铁氧体烧结过程中锂挥发的影响

用扫描电镜对不掺杂和掺 1.0% Bi_2O_3 的 LiZn 铁氧体样品 1360°C 烧结断面进行分析, 结果如图 6 所示.

微观显微分析结果表明: 在 1360°C 烧结时,

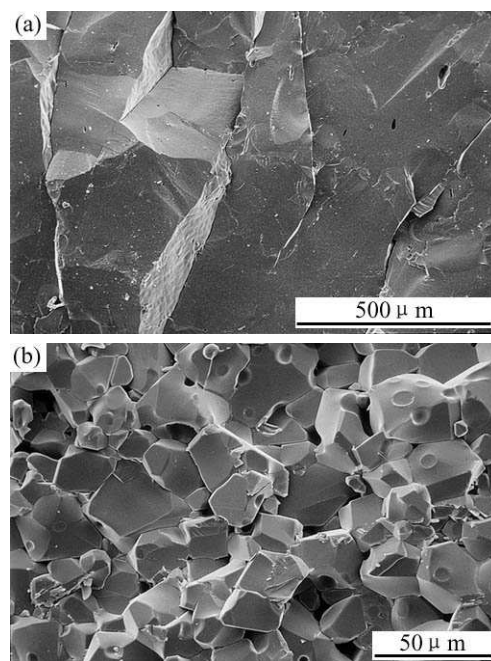


图 6 1360°C 烧结掺 Bi_2O_3 的 LiZn 铁氧体的 SEM 照片

Fig. 6 SEM photographs of Bi_2O_3 -doped lithium-zinc ferrites sintered at 1360°C

(a) $w(\text{Bi}_2\text{O}_3)=0.0\%$; (b) $w(\text{Bi}_2\text{O}_3)=1.0\%$

不掺杂 Bi_2O_3 的 LiZn 铁氧体固相反应非常充分, 晶界消失, 所有晶粒几乎结合在一起形成一个巨晶, 中间只有少量未排除的气孔; 而对于掺 1.0% Bi_2O_3 的 LiZn 铁氧体, 还有明显的晶界存在, 晶粒尺寸约 $30\mu\text{m}$. 这也说明 Bi_2O_3 分布在晶界处, 在烧结过程中能够有效抑制晶粒的进一步长大.

对不掺杂和掺 1.0% Bi_2O_3 并于 1360°C 烧结的 LiZn 铁氧体进行 X 射线衍射分析, 其 XRD 衍射谱如图 7 所示. 由图 7 可见, 1360°C 烧结后, 不掺 Bi_2O_3 的 LiZn 铁氧体与掺 1.0% Bi_2O_3 的 LiZn 铁氧体都出现了明显的 Fe_2O_3 衍射峰, 这说明, 在高温烧结时, LiZn 铁氧体会出现锂挥发的现象, 部分锂从晶体中挥发, 造成铁氧体成分偏析, 产生富余的 Fe_2O_3 , 导致 LiZn 铁氧体不再是单相结构. 但另一个重要的现象是掺 1.0% Bi_2O_3 的 LiZn 铁氧体的 Fe_2O_3 衍射峰强度要明显弱于不掺 Bi_2O_3 的 LiZn 铁氧体. 近似计算发现, 不掺 Bi_2O_3 的 LiZn 铁氧体中 Fe_2O_3 析出量约为 27%, 而掺 1.0% Bi_2O_3 的 LiZn 铁氧体中 Fe_2O_3 析出量约为 10%. 也就是说, 掺 1.0% Bi_2O_3 的 LiZn 铁氧体的锂挥发量明显少于不掺 Bi_2O_3 的 LiZn 铁氧体, 这充分证实了 Bi_2O_3 有抑制锂挥发的作用.

结合图 6 可以发现, 在 1360°C 烧结时, 不掺 Bi_2O_3 的 LiZn 铁氧体晶界消失, 所有晶粒结合在一起形成一个巨晶, 内部离子容易扩散到表面, 当表面的锂离子挥发后, 表面锂离子浓度降低, 由于浓差的推动, 样品内部锂离子迅速扩散到表面, 从而加剧了 LiZn 铁氧体中锂离子挥发程度; 而掺入 1.0% Bi_2O_3 的 LiZn 铁氧体, 由于 Bi_2O_3 的抑制晶粒长大作用, 铁氧体内部存在晶界, 内部离子扩散困难, 故锂离子的挥发受到较大的制约, 因此, 掺

Bi_2O_3 能有效抑制锂的挥发.

4 结论

1. Bi_2O_3 具有助熔作用, 促进固相反应, 降低烧结温度, 提高 LiZn 铁氧体的饱和磁感应强度 B_s . 在 1060°C 烧结时, 不掺 Bi_2O_3 的 LiZn 铁氧体粒径 $\sim 2\mu\text{m}$, B_s 为 288mT; 而掺 1.0% Bi_2O_3 的 LiZn 铁氧体晶粒尺寸增大到 $\sim 17\mu\text{m}$, B_s 增加到 335mT.

2. 过多的 Bi_2O_3 还具有阻止晶粒长大的作用. 经 980°C 烧结, 掺 0.5% Bi_2O_3 的 LiZn 铁氧体粒径 $\sim 10\mu\text{m}$; 掺 1.0% Bi_2O_3 的 LiZn 铁氧体粒径 $\sim 13\mu\text{m}$, 而掺 1.5% Bi_2O_3 的 LiZn 铁氧体粒径则减小到 $\sim 7\mu\text{m}$.

3. Bi_2O_3 可有效抑制 LiZn 铁氧体烧结过程中锂的挥发, 减少由于锂挥发导致的 Fe_2O_3 析出量. 经 1360°C 烧结, 不掺 Bi_2O_3 的 LiZn 铁氧体中 Fe_2O_3 析出量 $\sim 27\%$, 而掺入 1.0% Bi_2O_3 的 LiZn 铁氧体中 Fe_2O_3 析出量 $\sim 10\%$.

4. 低温烧结时, Bi_2O_3 可显著降低 LiZn 铁氧体的矫顽力, 提高矩形比. 对于分子组成为 $\text{Li}_{0.4}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$ 的 LiZn 铁氧体, 适宜的掺加量为 1.0%.

参考文献

- [1] 潘永吉. 磁性材料及器件, 1999, **30** (6): 22-30.
- [2] 韩志全. 磁性材料及器件, 2000, **31** (5): 32-35.
- [3] 扬永山, 史兴宽, 胡雪梅, 等. 航天工艺, 2000, (5): 1-5.
- [4] Nakamura T, Miyamoto T. Permeability Spectra of Low-Temperature Sintered Li-Zn-Cu Ferrite. Proceeding of 9th International Conference of Ferrite, San Francisco, 2004. 197-202.
- [5] Chen S H, Chang S C, Ysay C Y, et al. J. Euro. Ceram. Soci., 2001, **21**: 1931-1935.
- [6] 余 忠, 兰中文, 王京梅. 材料研究学报, 2004, **18** (2): 176-180.
- [7] 周 济, 梁 彬. 高技术通讯, 1998, **8** (4): 39-42.
- [8] Mamata, Maisnam, Sumitra, et al. Physica B, 2004, (352): 86-90.
- [9] Ono K, Fukunanga S, Matsuo Y. IEEE Trans. on Magn., 1999, **35** (5): 3406-3408.
- [10] Andrei P, Caltun O F. J. Magn. Magn. Mater., 1999, **196-197**: 362-364.
- [11] Seafue W, Yuhruy W, Thomas C K, et al. J. Magn. Magn. Mater., 2000, **220**: 129-138.
- [12] Laishram Radhapiyari, Sumitra Phanjoubam. Materials Letters, 2000, (44): 65-69.
- [13] Nutan Gupta, Mukesh C, Dimri, et al. Ceramics International, 2005, **31**: 171-176.

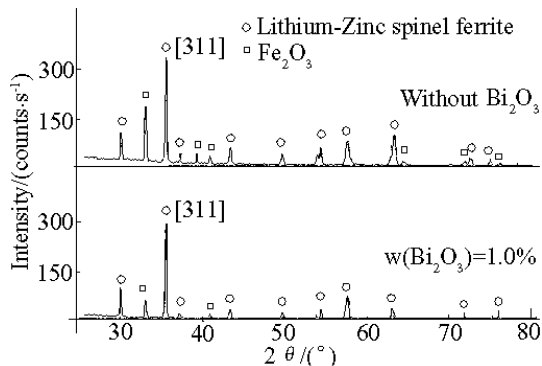


图 7 1360°C 烧结的掺 Bi_2O_3 LiZn 铁氧体 XRD 谱
Fig. 7 XRD patterns of Bi_2O_3 -doped lithium-zinc ferrites sintered at 1360°C