

文章编号: CN31-1363(2000)03-0527-04

移相器材料 Zn、Ti、Sn 替代锂铁氧体

冯全源, 陈伟, 任朗

(西南交通大学电磁所, 成都 10031)

摘 要: 为了研制高性能自动跟踪同步通信卫星相控天线阵中的移相器材料, 采用普通陶瓷工艺, 并加入微量杂质: Bi_2O_3 、 NiO 、 Co_2O_3 和 MnCO_3 , 且利用氧气气氛烧结制备了目前尚未见报道的铁氧体 $\text{Li}_{0.625}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_{0.25}\text{Sn}_{0.1}\text{Fe}_{1.925}\text{O}_4$. 结果表明, 该材料具有较高的居里温度和较低的介电损耗. 并对锂铁氧体 $\text{Li}_{0.5(1-y)}\text{Zn}_y\text{Fe}_{2.5(1-0.2y)}\text{O}_4$ 的微波特性进行了讨论.

关 键 词: 铁氧体移相器材料; 饱和磁化强度; 居里温度

中图分类号: TM 271 **文献标识码:** A

1 引言

随着卫星电视的发展, 人们对火车、长途汽车等移动载体接收卫星电视节目产生了浓厚的兴趣. 同时, 为了发展我国的远程教育系统, 使边远地区能够接收到卫星电视节目, 我们对自动跟踪同步通信卫星平板相控天线阵系统进行了研究. 但是, 系统的发展离不开元器件, 而器件的好坏, 材料起着至关重要的作用. 因此, 本文将对移相器材料进行深入地讨论.

我国幅员辽阔, 一年四季温度变化大, 最低温度约在 $-32.5\sim-43.4^\circ\text{C}$ 之间, 而最热的地区气温可高达 43°C , 如果系统工作时温升 15°C 左右, 则自动跟踪同步通信卫星相控阵天线接收系统要求的工作温度范围为 $-45^\circ\text{C}\sim+55^\circ\text{C}$, 在此温度范围内应保持设备性能基本不变. 对铁氧体移相器材料和移相器的温度稳定性就要提出要求. 铁氧体移相器材料温度特性好坏, 直接影响铁氧体移相器的温度特性. 我们通过配方和工艺改进制备出了高居里温度的 $\text{Li}_{0.625}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_{0.25}\text{Sn}_{0.1}\text{Fe}_{1.925}\text{O}_4$ 铁氧体. 它比文献 [1] 报道的 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{0.1}\text{Zn}_{0.45}\text{Ti}_{0.45}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$ 铁氧体的居里温度 $T_c=482\text{K}$ 高 196K .

2 实验

用普通陶瓷工艺, 以分析纯的氧化物: ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 和碳酸盐 Li_2CO_3 为原料, 制备了标称配方为: $\text{Li}_{0.5(1-y)}\text{Zn}_y\text{Fe}_{2.5(1-0.2y)}\text{O}_4$ 的锂铁氧体 (其中 $y=0$ 、 0.1 、 0.16 、 0.25 、 0.28) 和 Ku 波段铁氧体移相器材料 $\text{Li}_{0.625}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_{0.25}\text{Sn}_{0.1}\text{Fe}_{1.925}\text{O}_4$. 它们的预烧温度为: $800\sim 900^\circ\text{C}$, 成型压力约为 $9.8\times 10^{11}\text{Pa}$, 通氧烧结温度为: $850\sim 1050^\circ\text{C}$, 另外加入微量杂质: Bi_2O_3 , NiO , Co_2O_3 和 MnCO_3 .

收稿日期: 1999-06-17, 收到修改稿日期: 1999-09-09

基金项目: 国家自然科学基金资助的重点项目 (69631010)

作者简介: 冯全源, 男, 1963 年生, 博士研究生

用 155 振动样品磁强计在 716(kA/m) 磁场下测量了饱和磁化强度和居里温度, 在 9.5GHz 下测量了介电损耗, 介电常数和 g 因子, 在 10GHz 下测量了铁磁共振线宽, 用冲击电流法测量了剩磁比和矫顽力, 用排水法测量了表观密度.

3 结果和讨论

3.1 饱和磁化强度

X 射线分析结果表明, 所生成的材料均为单相锂铁氧体. 表 1 给出了 $\text{Li}_{0.625}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_{0.25}\text{Sn}_{0.1}\text{Fe}_{1.925}\text{O}_4$ 铁氧体在 300K 下的测量值. 图 1 给出了 $\text{Li}_{0.625}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_{0.25}\text{Sn}_{0.1}\text{Fe}_{1.925}\text{O}_4$ 铁氧体的比饱和磁化强度随温度的变化关系. 图 2 给出了 $\text{Li}_{0.5(1-y)}\text{Zn}_y\text{Fe}_{2.5(1-0.2y)}\text{O}_4$ 铁氧体的饱和磁化强度同取代量的关系.

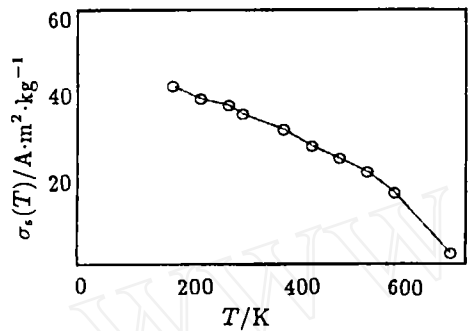


图 1 比饱和磁化强度随温度的变化关系
Fig. 1 Relation between specific saturation magnetization σ_s and temperature T

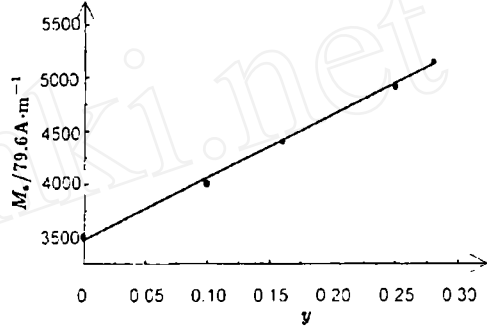


图 2 饱和磁化强度同取代量的关系
Fig. 2 Relation between saturation magnetization intensity M_s and substituent y

根据金属离子的分布规律, 假定 $\text{Li}_{0.625}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_{0.25}\text{Sn}_{0.1}\text{Fe}_{1.925}\text{O}_4$ 离子占位为: $(\text{Li}_{0.125}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_{0.775})[\text{Li}_{0.5}\text{Ti}_{0.25}\text{Sn}_{0.1}\text{Fe}_{1.15}]\text{O}_4$, () 表示占 A 位, [] 表示占 B 位.

表 1 $\text{Li}_{0.625}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_{0.25}\text{Sn}_{0.1}\text{Fe}_{1.925}\text{O}_4$ 铁氧体在 300K 下的测量值
Table 1 Test results of $\text{Li}_{0.625}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_{0.25}\text{Sn}_{0.1}\text{Fe}_{1.925}\text{O}_4$ ferrite at 300K

Sample	g	R_r	H_c /79.6A·m ⁻¹	ρ /g·cm ⁻³	ϵ'	$\text{tg}\delta_\epsilon$ /10 ⁻⁴	M_s /79.6A·m ⁻¹	ΔH /79.6A·m ⁻¹	T_c /K
$\text{Li}_{0.625}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_{0.25}\text{Sn}_{0.1}\text{Fe}_{1.925}\text{O}_4$	2.0	0.9	0.7	4.5	16.2	4.2	2060	285	678

在 0K 时其饱和磁化强度的计算值为: $(5 \times 1.15 - 5 \times 0.775)\mu_B = 1.875\mu_B$. 根据文献 [2] 给出的计算公式:

$$\sigma_s = \frac{5585n_B}{M''} \tag{1}$$

其中 n_B 为饱和磁矩以玻尔磁子 μ_B 为单位, M' 为分子量 $\text{Li}_{0.625}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_{0.25}\text{Sn}_{0.1}\text{Fe}_{1.925}\text{O}_4$ 铁氧体的分子量为 207, 0K 时的计算值为 $1.875\mu_B$, 相当于 $\sigma_s = 50.6\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$.

从上面的分析知道: $\text{Li}_{0.5(1-y)}\text{Zn}_y\text{Fe}_{2.5(1-0.2y)}\text{O}_4$ 铁氧体的磁矩是 B 位 Fe^{3+} 的磁矩减去 A 位 Fe^{3+} 的磁矩, 即: $(\text{Zn}_y\text{Fe}_{1-0.5y})[\text{Li}_{0.5(1-y)}\text{Fe}_{1.5}]\text{O}_4$ 铁氧体单位分子式的玻尔磁子数为: $n_B = 1.5 - 1 + 0.5y = 0.5(1 + y)$, 当 y 增大时, n_B 增加, 因此, 随着取代量 y 的增加, 饱和磁化强度线性增大. 但是, 当 y 增大到一定程度时, 由于非磁性离子 Zn^{2+} 浓度过大, 造成

A, B 位上的 Fe^{3+} 的超交换作用减弱, 导致其 Fe^{3+} 磁矩的倾斜和自旋的局部翻转, 从而使饱和磁化强度减小. 在我们的实验中, $y=0.28$ 时的饱和磁化强度最大.

3.2 铁磁共振线宽和居里温度

图 3 给出 $\text{Li}_{0.5(1-y)}\text{Zn}_y\text{Fe}_{2.5(1-0.2y)}\text{O}_4$ 铁氧体的铁磁共振线宽同取代量的关系. 从图中可以看出: 随着取代量 y 的增加, $\text{Li}_{0.5(1-y)}\text{Zn}_y\text{Fe}_{2.5(1-0.2y)}\text{O}_4$ 铁氧体的 ΔH 减小. 它的居里温度同取代量 y 的变化关系, 见图 4.

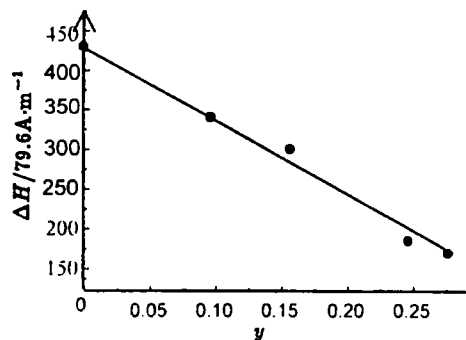


图 3 铁磁共振线宽同取代量的关系

Fig. 3 Relation between ferromagnetic resonance linewidth ΔH and substituent y

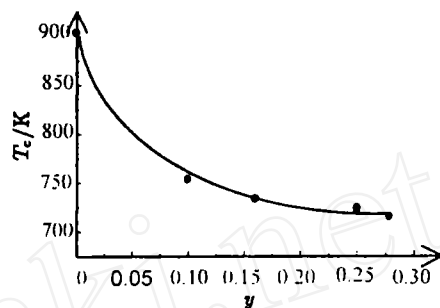


图 4 居里温度同取代量的变化关系

Fig. 4 Relation between Curie temperature T_c and substituent y

我们知道 $\Delta H = \Delta H_{\text{单晶}} + \Delta H_{\text{磁晶各向异性}} + \Delta H_{\text{空隙}}$. 当 y 增加时, 磁性离子铁的含量减少. 根据单离子模型可知, 磁晶各向异性减小, 从而磁晶各向异性铁磁共振线宽减小, 因此, $\text{Li}_{0.5(1-y)}\text{Zn}_y\text{Fe}_{2.5(1-0.2y)}\text{O}_4$ 铁氧体的铁磁共振线宽下降.

由于 Zn^{2+} 为非磁性离子, $T_c \propto N_{12}S_1S_2J$, 其中 N_{12} 是每一摩尔分子内磁性离子交换作用 $M(1)-O-M(2)$ 的数目, J 是交换参数, S_1 、 S_2 是自旋量子数. 当 y 增加时, 使得 N_{12} 减小, 因此 T_c 下降.

3.3 介电损耗和介电常数

为了降低锂铁氧体的损耗, 采取改进工艺, 如氧气气氛烧结, 并进行通氧退火处理. 利用缺铁配方并控制球磨时间, 以保证材料的正分, 并防止过多的 Fe^{2+} 出现. 在配方中我们加入微量杂质, 如 MnCO_3 和 Co_2O_3 , 由于 Mn 与 Co 的第三电离能高于 Fe, 其顺序为: $\text{Fe}(31.69\text{eV}) \rightarrow \text{Co}(33.77\text{eV}) \rightarrow \text{Mn}(33.99\text{eV})$, 在降温时, $\text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$, $\text{Co}^{3+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ 从而抑制了 Fe^{2+} 的出现. 虽然有 Mn^{3+} 和 Mn^{2+} , Co^{3+} 和 Co^{2+} 同时存在, 但由于其浓度低, 且分布于 A, B 位, 因而对介电损耗影响不大, 加入微量 Bi_2O_3 后, 可以降低锂铁氧体的烧结温度, 防止锂和氧离子的挥发, 保持材料正分, 通过以上处理, 制备出了较低介电损耗的 $\text{Li}_{0.625}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_{0.25}\text{Sn}_{0.1}\text{Fe}_{1.925}\text{O}_4$ 铁氧体材料.

3.4 剩磁比和矫顽力

在 $\text{Li}_{0.625}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_{0.25}\text{Sn}_{0.1}\text{Fe}_{1.925}\text{O}_4$ 铁氧体中加入了微量 NiO 并进行通氧烧结, 从而制备出了高剩磁比、低矫顽力的移相器材料, 其值见表 1. 由于 Zn^{2+} 、 Ti^{4+} 、 Sn^{4+} 为非磁性离子, 它们对 Fe^{3+} 的取代使得 $\text{Li}_{0.625}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_{0.25}\text{Sn}_{0.1}\text{Fe}_{1.925}\text{O}_4$ 铁氧体的 K_1 下降, 在配方中加入微量 Bi_2O_3 使得烧结温度降低, 促进了晶粒生长, 使固相反应完全, 制备出了均匀, 致密的材料, 从而有较地降低了矫顽力. 但是 K_1 下降, 将使剩磁比减小, 为了提高剩磁比,

在配方中我们加入了微量 NiO ，少量地加入 Ni^{2+} 可以减小磁致伸缩系数，最大限度地减小，材料内部存在的杂散应力对单易化轴杂乱分布的影响，从而提高了剩磁比。通过改进工艺，如控制烧结温度和气氛，制备出高密度低气孔率的材料，就能有效地提高剩磁比，降低矫顽力。实践证明，通氧烧结对提高剩磁比是非常有利的。

4 结论

1. 通过改进工艺，如加入了微量杂质、氧气氛烧结等，制备出了高居里温度、高剩磁比、低介电损耗、低矫顽力的 $\text{Li}_{0.625}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_{0.25}\text{Sn}_{0.1}\text{Fe}_{1.925}\text{O}_4$ 铁氧体。

2. $\text{Li}_{0.5(1-y)}\text{Zn}_y\text{Fe}_{2.5(1-0.2y)}\text{O}_4$ 铁氧体的铁磁共振线宽和居里温度随取代量的增加而减小，但饱和磁化强度随取代量的增加而增加。

3. $\text{Li}_{0.625}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_{0.25}\text{Sn}_{0.1}\text{Fe}_{1.925}\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_{0.5(1-y)}\text{Zn}_y\text{Fe}_{2.5(1-0.2y)}\text{O}_4$ 铁氧体的微波特性受工艺条件影响较大，因此要制备出高性能的移相器材料，必须严格控制工艺条件，采用先进的工艺手段。

参考文献：

- [1] Kumar Nitendar, Kishan Pran, Zaidi Z H. *J. M. M.*, 1998, **184** (2): 355-357.
- [2] 张有纲, 黄永杰, 罗迪民. 磁性材料, 成都: 成都电讯工程学院出版社, 1988. 22.

Phase Shifter Materials with Zn Ti Sn-substituted Lithium Ferrites

FENG Quan-Yuan, CHEN Wei, REN Lang

(Institute of Electromagnetic Field and Microwave Technology, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

Abstract: For Studying higy-property phase shifter materials in a phase array antenna of autotrack synchronous communication satellites, lithium ferrite $\text{Li}_{0.625}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_{0.25}\text{Sn}_{0.1}\text{Fe}_{1.925}\text{O}_4$ was prepared by using a standard ceramic flowing oxygen sintering technique and adding some beneficial materials such as MnCO_3 , Bi_2O_3 etc. The microwave properties of ferrite phase shifter materials $\text{Li}_{0.5(1-y)}\text{Zn}_y\text{Fe}_{2.5(1-0.2y)}\text{O}_4$ were discussed. The measured results show that lithium ferrite $\text{Li}_{0.625}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_{0.25}\text{Sn}_{0.1}\text{Fe}_{1.925}\text{O}_4$ possesses high Curie temperature and low dielectric loss.

Key words ferrite phase shifter materials; saturation magnetization; Curie temperature