

# Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>对LiZn铁氧体磁性能、微结构和电阻率的影响

蒋晓娜, 兰中文, 余忠, 庄亚明, 刘培元

(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:** 按组成  $\text{Li}_{0.35}\text{Zn}_{0.30}\text{Fe}_{2.29}\text{Mn}_x\text{O}_{4-\delta} + 0.005\text{mol}\% \text{Bi}_2\text{O}_3$  和  $\text{Li}_{0.35}\text{Zn}_{0.30}\text{Fe}_{2.29}\text{O}_{4-\delta} + 0.005\text{mol}\% \text{Bi}_2\text{O}_3 + x/3\text{mol}\% \text{Mn}_3\text{O}_4$  ( $x = 0.02 \sim 0.08$ ) 在 920 和 950℃ 制备缺铁 LiZn 铁氧体, 分别在原料和预烧料中添加  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . 结果表明: 920℃ 烧结时, 在原料中添加适量  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  可提高样品饱和磁化强度  $M_s$  和剩磁  $B_r$ , 降低矫顽力  $H_c$ , 而在预烧料中添加  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  对  $M_s$  和  $B_r$  影响不大, 不完全固相反应导致两种样品  $H_c$  很高, 但在原料中添加  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  的样品  $H_c$  相对较低. 950℃ 烧结时, 两组样品  $H_c$  均大幅下降, 但在原料中添加  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  的样品  $H_c$  反而相对较高. 两种方式添加  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  均可提高电阻率  $\rho$ ,  $x = 0.06$  时  $\rho$  出现峰值, 且在原料中添加  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  的样品  $\rho$  较高.

**关键词:** LiZn 铁氧体;  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ; 磁性能; 微结构; 电阻率

**中图分类号:** TM277

**文献标识码:** A

## Effects of $\text{Mn}_3\text{O}_4$ on Magnetic Property, Microstructure and Resistivity of LiZn Ferrites

JIANG Xiao-Na, LAN Zhong-Wen, YU Zhong, Zhuang Ya-Ming, LIU Pei-Yuan

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

**Abstract:** Iron-deficient LiZn ferrites with compositions of  $\text{Li}_{0.35}\text{Zn}_{0.30}\text{Fe}_{2.29}\text{Mn}_x\text{O}_{4-\delta} + 0.005\text{mol}\% \text{Bi}_2\text{O}_3$  and  $\text{Li}_{0.35}\text{Zn}_{0.30}\text{Fe}_{2.29}\text{O}_{4-\delta} + 0.005\text{mol}\% \text{Bi}_2\text{O}_3 + x/3\text{mol}\% \text{Mn}_3\text{O}_4$  ( $x = 0.02 \sim 0.08$ ) were prepared by a conventional ceramic process at 920℃ and 950℃.  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  was added to the raw materials and calcined powders, respectively. Sintered at 920℃, adding optimum  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  to the raw materials enhances saturation magnetization  $M_s$  and remanence  $B_r$  and decreases coercivity  $H_c$ , while adding  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  to the calcined powders has little effect on  $M_s$  and  $B_r$ . Both kinds of samples have high  $H_c$  resulting from incomplete solid-state reaction at 920℃, whereas  $H_c$  is much lower in the sample with  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  adding to the raw materials. Sintered at 950℃,  $H_c$  of both kinds of samples decreases remarkably, whereas  $H_c$  is higher in the sample with  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  adding to the raw materials. Resistivities  $\rho$  in both kinds of samples are enhanced by optimum  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  adding and reaches the maximum when  $x$  is 0.06. Furthermore, the resistivity is higher in the sample with  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  adding to the raw materials.

**Key words:** LiZn ferrites;  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ; magnetic property; microstructure; resistivity

LiZn 铁氧体具有室温下饱和磁化强度可调范围宽、居里温度高、矩形比高、剩磁对应力敏感性低、温度稳定性好和成本低等特点而被广泛应用于微波器件<sup>[1-2]</sup>. 为了满足微波器件性能要求, LiZn 铁氧体必须具有良好的磁性能和很好的介电性能, 但 LiZn 铁氧体存在致密化困难问题. 高温烧结虽可改善材料致密度, 提高磁性能, 却易引起 Li 挥发, 引起材料成分偏析, 产生  $\text{Fe}^{2+}$ , 而  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  间的电子跃迁则会使材料电阻率大幅下降, 介电损耗显著增加<sup>[2]</sup>. 为解决这个问题, 常采用添加低熔点物质 (如  $\text{Bi}_2\text{O}_3$

等)通过液相烧结降低烧结温度, 防止 Li 挥发<sup>[2-7]</sup>. 或采用缺 Fe 配方、在氧气中烧结或退火<sup>[8-9]</sup>, 抑制  $\text{Fe}^{2+}$  生成, 提高材料电阻率, 降低介电损耗. 已有研究表明离子取代也能改善 LiZn 铁氧体性能, 如: Baba 等<sup>[2]</sup> 研究发现 Mn 取代有利于降低 LiZn 铁氧体介电损耗、磁致伸缩系数、矫顽力和气孔率, 提高电阻率、剩磁和矩形比, 但会导致温度系数增大. White 等<sup>[10]</sup> 对 Mn 取代 Li 铁氧体单晶进行研究发现适量的  $\text{Mn}^{3+}$  能够降低 [111] 方向的磁致伸缩系数, 但对磁晶各向异性常数无明显影响, 同时发现 Mn 可使有效线

宽和自旋波线宽增加. 综合上述研究成果, 在缺 Fe 配方及掺  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  基础上, 本工作分别在原料和预烧料中添加  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  制备 LiZn 铁氧体, 研究不同添加方式时  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  对 LiZn 铁氧体磁性能、微结构和电阻率的影响.

## 1 实验

### 1.1 样品制备

样品组 1: 用市售氧化物  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (纯度  $\geq 99.5\text{wt}\%$ )、 $\text{ZnO}$  (纯度  $\geq 99.0\text{wt}\%$ )、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (纯度  $\geq 97.0\text{wt}\%$ ) 作原料, 按缺铁配方  $\text{Li}_{0.35}\text{Zn}_{0.30}\text{Fe}_{2.29}\text{Mn}_x\text{O}_{4-\delta}$  ( $x=0.02 \sim 0.08$ ) 在原料中加入  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (纯度  $\geq 98.0\text{wt}\%$ ), 并进行精确称量. 将称量好的原料在行星式球磨机中湿法一次球磨 4h, 在  $95^\circ\text{C}$  烘干, 并在  $800^\circ\text{C}$  预烧 2h. 将粉碎后的预烧粉料掺入  $0.005\text{mol}\%$   $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 湿法二次球磨 4h.

样品组 2: 原料与样品组 1 相同, 按缺铁配方  $\text{Li}_{0.35}\text{Zn}_{0.30}\text{Fe}_{2.29}\text{O}_{4-\delta}$  进行精确称量. 一次球磨和预烧工艺同样品组 1. 将粉碎后的预烧粉料掺入  $x/3\text{mol}\%$   $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ( $x=0.02 \sim 0.08$ ) 和  $0.005\text{mol}\%$   $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 二次球磨 4h.

分别将以上两组粉料烘干后加入 13% 聚乙烯醇溶液(浓度为 8%) 进行造粒, 并在  $70\text{MPa}$  压力下压制成型样品 ( $\phi 21\text{mm} \times \phi 11\text{mm} \times 5\text{mm}$ ) 和饼型样品 ( $\phi 21\text{mm} \times 2\text{mm}$ ), 将压制样品在氧气中烧结 2h, 烧结温度分别为  $920$  和  $950^\circ\text{C}$ . 将饼型样品上下表面打磨后镀银处理. 将部分环型样品破碎, 吹磨抛光制备成小球样品 ( $\phi 1.3\text{mm}$ ).

### 1.2 样品性能表征

分别用 Philips X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 和 JEOL JSM-6490LV 型扫描电子显微镜 (Scanning electronic microscope, SEM) 表征样品的微观结构. 采用 SY 8232 B-H 分析仪测试环型样品矫顽力  $H_c$  和剩余磁感应强度  $B_r$ , 利用排水法测试材料密度  $d$ , 环称法测量小球样品比饱和磁化强度  $\sigma_s$ , 根据式(1)计算饱和磁化强度  $M_s$ .

$$M_s = \sigma_s \cdot d \quad (1)$$

式中:  $M_s$  为饱和磁化强度,  $\sigma_s$  为比饱和磁化强度,  $d$  为材料密度.

用 TH2682 型绝缘电阻测试仪在室温下测试饼型样品的直流电阻, 并据式(2)计算样品体积电阻率  $\rho$ .

$$\rho = R \cdot A/h \quad (2)$$

式中:  $\rho$  为体积电阻率,  $R$  为体积电阻,  $A$  为测量电极有效面积,  $h$  为平均厚度.

## 2 结果与讨论

表 1 为  $920^\circ\text{C}$  烧结样品性能, 样品组 1 的  $M_s$  先升后降, 这可通过 Mn 对 A、B 位离子分布的影响进行解释. 原料中每分子铁氧体缺 0.06 个  $\text{Fe}^{3+}$ , 不考虑  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  时该缺铁配方 LiZn 铁氧体 A、B 位上离子分布式应为  $(\text{Zn}_{0.3}^{2+}\text{Fe}_{0.68}^{3+}\square_{0.02})[\text{Li}_{0.35}^{+}\text{Fe}_{1.61}^{3+}\square_{0.04}]\text{O}_{4-\delta}$ . 由于一次球磨粉料的差热分析结果<sup>[11]</sup> 表明在  $500^\circ\text{C}$  左右开始形成 LiZn 铁氧体, 晶化结束温度约为  $720^\circ\text{C}$ , 在预烧过程中, 当  $x \leq 0.0545$  时, 80% 的  $\text{Mn}^{2+}$  进入 A 空位, 其余  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{3+}$  全部进入 B 空位, 为保证缺 Fe 配方样品化合价平衡,  $\text{Mn}^{2+}$  将进一步被氧化为  $\text{Mn}^{3+}$ , 或伴有失氧现象, 则烧结样品的分子磁矩  $M$  大小为  $(4.65 + 1.86x)\mu_B$ , 由此可知增加  $x$  可使样品  $M_s$  上升. 当  $0.0545 < x \leq 0.06$  时, B 位上的 Fe 空位已全部被 Mn 占据, 不管多余的  $\text{Mn}^{2+}$  是进入 B 位将  $\text{Fe}^{3+}$  挤入 A 位, 还是直接进入 A 位,  $\text{Mn}^{2+}$  被氧化为  $\text{Mn}^{3+}$  后, 均会引起烧结样品分子磁矩下降. 当  $x > 0.06$  时,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  过量, 可导致样品内部出现另相, 从而使  $M_s$  下降. 另外, Mn 是 LiZn 铁氧体的烧结助剂<sup>[12]</sup>, 适量添加  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  也可提高样品  $M_s$ . 图 1 为  $920^\circ\text{C}$  烧结的样品组 1 SEM 照片, 表明 LiZn 铁氧体在  $920^\circ\text{C}$  烧结时微结构很不均匀, 大晶粒和粉体似的小晶粒共存, 随 Mn 含量  $x$  增加, 小晶粒先减少后增加, 说明适量 Mn 有助于晶粒生长, 降低气孔率, 提高密度.  $x=0.06$  时, 样品内平均晶粒较大, 小晶粒明显减少, 结构较均匀化(图 1(c)), 故该样品  $M_s$  较高. 受非正分结构影响,  $x=0.08$  的样品中小晶粒反而增加(图 1(d)), 使得  $M_s$  下降.

样品组 1 中, 随 Mn 含量增加, 剩磁  $B_r$  先升后降, 矫顽力  $H_c$  先降后升. 由前述可知, 适量 Mn 不仅能减少阳离子空位缺陷, 而且可促进晶粒生长, 微结构均匀化, 使得样品在磁化过程中由缺陷和气孔等不均匀性形成反磁化核生长的可能性减小、不均匀微结构周围产生的退磁场减弱, 从而使得剩磁  $B_r$  上升.  $x=0.08$  时样品内部缺陷的增加导致材料  $B_r$  下降. 多晶材料  $H_c$  不仅与晶粒大小成反比, 而且与气孔率、 $M_s$  和磁致伸缩系数等满足关系式(3), 故在原料中添加适量 Mn 有利于降低  $H_c$ <sup>[12]</sup>. 当  $x=0.06$  时, 样品微结构相对较均匀,  $H_c$  较低, 说明适宜 Mn 含量  $x$  为 0.06.

$$H_c \propto \frac{\beta^{2/3}K_1 + \lambda_s\sigma}{\mu_0 M_s} \quad (3)$$

表 1 920℃烧结样品性能值  
Table 1 Properties of the samples sintered at 920℃

Sample	$x$	$M_s$ /(kA·m <sup>-1</sup> )	$B_r$ /mT	$H_c$ /(A·m <sup>-1</sup> )	$d$ /(g·cm <sup>-3</sup> )	$\rho$ /(×10 <sup>5</sup> , Ω·m)
1-1	0.02	306	265	494	4.7	1.8
1-2	0.04	328	288	401	4.8	1.8
1-3	0.06	356	323	318	4.8	6.3
1-4	0.08	345	309	342	4.8	5.5
2-1	0.02	280	265	675	4.6	0.8
2-2	0.04	280	246	718	4.6	1.8
2-3	0.06	287	254	707	4.7	2.4
2-4	0.08	272	239	722	4.6	1.9

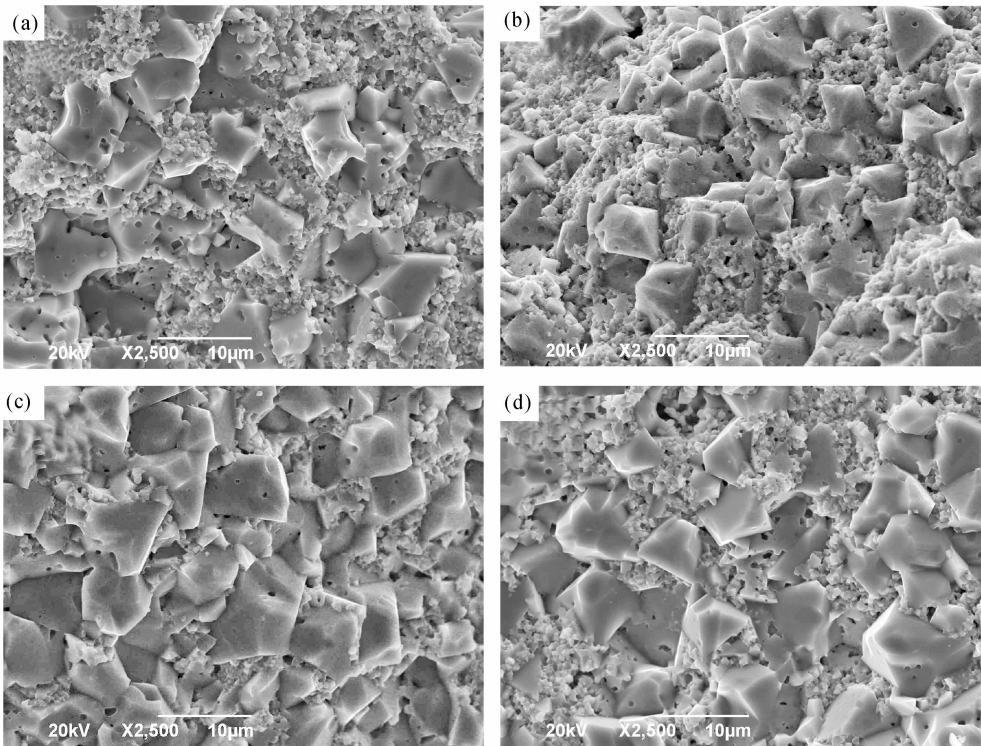


图 1 920℃烧结的样品组 1 的 SEM 照片  
Fig. 1 SEM images of samples of group 1 sintered at 920℃ with different  $x$   
(a) 0.02, (b) 0.04, (c) 0.06, (d) 0.08, respectively

式中: $\beta$  为杂质及气孔体积浓度,  $K_1$  为磁晶各向异性常数,  $\lambda_s$  为磁致伸缩系数,  $\sigma$  为应力,  $\mu_0$  为真空磁导率,  $M_s$  为饱和磁化强度。

图 2 为 920℃ 烧结的样品组 2 SEM 照片, 表明烧结体固相反应很不充分, 基本上由类似粉体的小晶粒组成, 当  $x$  增大至 0.06 时, 出现 4 $\mu\text{m}$  左右大小的晶粒(如图 2(c)), 密度  $d$  达 4.7 g/m<sup>3</sup>, 进一步说明 Mn 具有助烧作用。但与图 1 相比, 图 2 中样品平均晶粒明显较小, 导致样品  $d$  较低和  $H_c$  较高, 同时说明在原料中加入 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 更有利于促进烧结反应进行。与样品组 1 相比, 样品组 2 的  $M_s$  较低且随 Mn 含量增加变化不大, 因缺 Fe 配方的一次球磨料在空气中

预烧时已生成了 LiZn 铁氧体粉体, 为满足化合价平衡的原则, 在此过程中会发生脱氧现象<sup>[13]</sup>, 预烧料中已形成的 LiZn 铁氧体粉会趋向于正分配方, 掺入的 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 在氧气中烧结时 Mn<sup>2+</sup> 可被氧化为 Mn<sup>3+</sup>, 但由于固相反应程度较低, Mn<sup>3+</sup> 进入晶格的几率较低, 对分子磁矩的影响不大。

虽然 920℃ 烧结时样品组 1 的  $H_c$  相对较低, 但仍远超出了微波移相器材料  $H_c$  的要求。适当提高烧结温度, 可促进固相反应和晶粒生长、使材料微结构均匀化, 提高密度和降低  $H_c$ 。表 2 为 950℃ 烧结样品性能表。与表 1 相比, 两种样品密度上升, 气孔率下降, 致密度分别高达 98%、97%,  $M_s$  和  $B_r$  均相应上

升,  $H_c$  大幅下降. 因烧结温度升至  $950^{\circ}\text{C}$  时, 不仅可使固相反应速度加快, 且更有助于作为烧结液相的添加剂  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (熔点  $825^{\circ}\text{C}$ ) 有效地促使固相反应进一步加快, 促进气孔排除和晶粒生长. 对于样品组 1, 增加 Mn 含量可适当提高  $M_s$ . 但样品组 2 的  $M_s$  则随  $x$  增加呈下降趋势, 因  $950^{\circ}\text{C}$  烧结时, 固相反应程度的提高使得  $\text{Mn}^{3+}$  取代 B 位上  $\text{Fe}^{3+}$  的几率增加, 从而引起 B 位离子磁矩下降, 导致烧结样品  $M_s$  下降. 但离子活动性的增强和固相反应程度的提高使得 Mn 对  $M_s$  的影响相对较弱. 表 2 中密度  $d$  和矫顽力  $H_c$ .

随  $x$  变化不大的现象也说明此温度下 Mn 含量对气孔率和晶粒尺寸基本无影响, 但两组样品相比, 样品组 2 密度稍低, 说明其气孔率稍高, 理应具有较高  $H_c$ , 事实则不然, 说明二者微观结构存在较大差别. 图 3 为  $950^{\circ}\text{C}$  烧结样品 ( $x=0.06$ ) SEM 照片, 二者晶粒尺寸较  $920^{\circ}\text{C}$  烧结样品明显增大, 材料微结构显著均匀化, 促使样品  $H_c$  大幅降低. 样品 1-3 平均粒径为  $8.4\mu\text{m}$ , 而样品 2-3 平均粒径则为  $14.4\mu\text{m}$ , 由于  $H_c$  和晶粒尺寸大小成反比, 故样品 2-3  $H_c$  较小, 但样品 2-3 气孔率较高, 使得其密度较低.

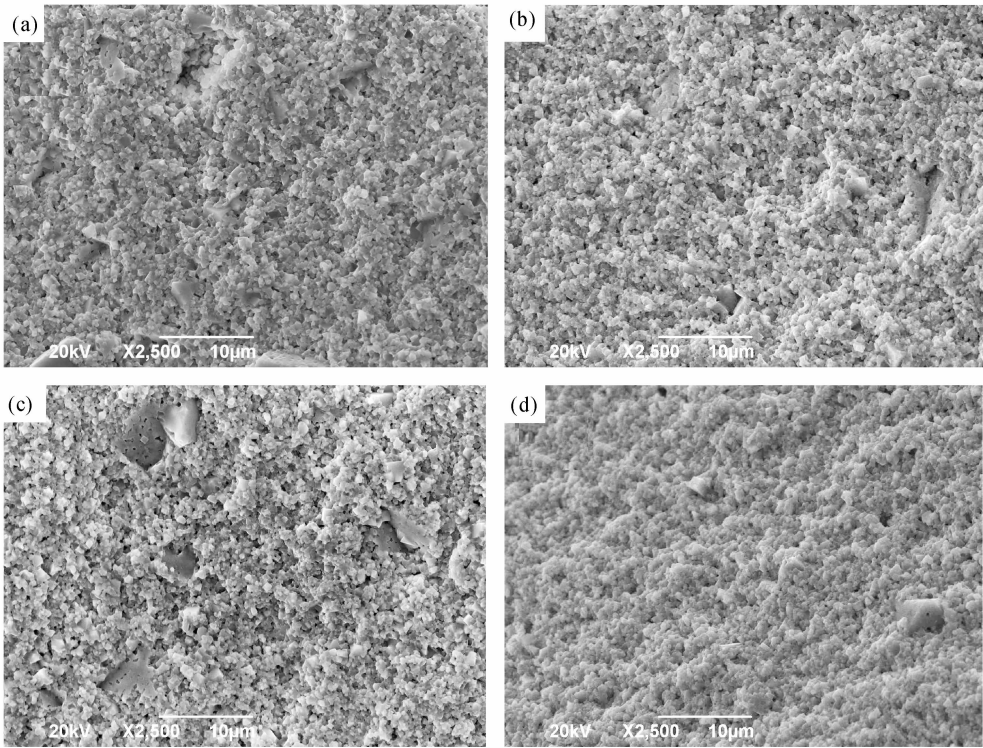


图 2 920℃ 烧结的样品组 2 的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of samples of group 2 sintered at  $920^{\circ}\text{C}$  with different  $x$   
(a) 0.02, (b) 0.04, (c) 0.06, (d) 0.08, respectively

表 2 950℃ 烧结样品性能值

Table 2 Properties of the samples sintered at  $950^{\circ}\text{C}$

Sample	$x$	$M_s$	$B_r$	$H_c$	$d$	$\rho$
		$/(\text{kA} \cdot \text{m}^{-1})$	$/\text{mT}$	$/(\text{A} \cdot \text{m}^{-1})$	$/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$/(\times 10^5, \Omega \cdot \text{m})$
1-1	0.02	376	343	180	4.9	1.5
1-2	0.04	380	351	178	4.9	1.6
1-3	0.06	382	354	180	4.9	7.0
1-4	0.08	383	354	175	4.9	5.2
2-1	0.02	381	334	166	4.8	0.7
2-2	0.04	381	336	161	4.8	1.9
2-3	0.06	378	331	157	4.8	2.2
2-4	0.08	376	333	160	4.8	2.0

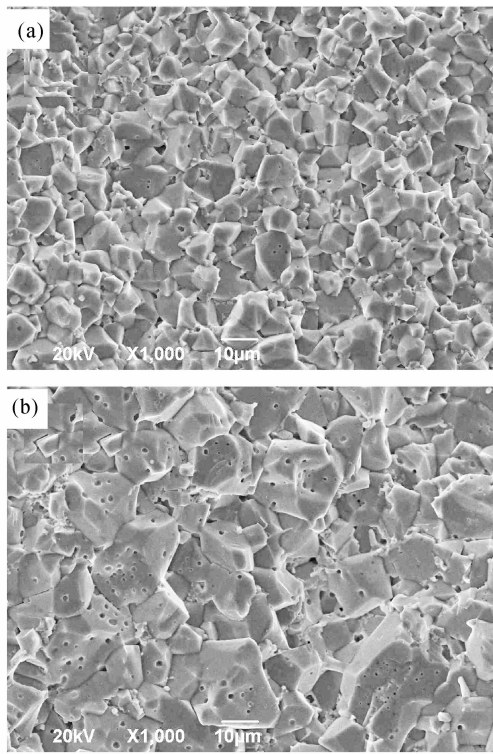


图 3 950℃ 烧结样品( $x=0.06$ )SEM 照片  
Fig. 3 SEM images of the samples ( $x=0.06$ ) sintered at 950℃  
(a) Sample 1-3; (b) Sample 2-3

为说明图 3 中两种样品微结构存在差异的原因,对样品进行 XRD 分析,图 4 为 950℃ 烧结样品( $x=0.06$ )XRD 图谱。由图 4 可知,样品主相为尖晶石铁氧体,同时含另相钙钛矿  $\text{BiFeO}_3$ ,说明烧结过程中固相反应完全,Mn 已反应生成尖晶石相铁氧体,晶界处的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  与近邻  $\text{Fe}^{3+}$  反应生成  $\text{BiFeO}_3$ ,并聚集在晶界处<sup>[3]</sup>。虽然  $\text{BiFeO}_3$  熔点(930℃)比  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  熔点(825℃)高,但实际上在 950℃ 烧结时  $\text{BiFeO}_3$  的助烧作用并不明显。样品 1-3 中  $\text{BiFeO}_3$  含量较多,使得其样品中液相的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  助烧作用相对较弱,且另相  $\text{BiFeO}_3$  聚在晶界处,具有一定的阻晶作用,导致样品 1-3 平均晶粒较小。另外,晶界处的  $\text{BiFeO}_3$  可使晶界层变厚,增大  $H_c$ 。故表 2 中样品组 1 较样品组 2 的  $H_c$  高。

在 920 和 950℃ 烧结时,基本上不存在 Li 挥发现象,不会导致过多的  $\text{Fe}^{2+}$  产生,但铁氧体中常存在微量的  $\text{Fe}^{2+}$ ,使得铁氧体电阻率较低,通常采用缺 Fe 配方抑制  $\text{Fe}^{2+}$ ,提高材料电阻率。在缺 Fe 配方的铁氧体中,多数载流子为空穴,添加少量 Mn 离子可使空穴浓度降低,材料导电性下降,从而提高电阻率,且  $\text{Mn}^{3+}$  可与铁氧体中的  $\text{Fe}^{2+}$  发生反应  $\text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+}$ ,降低 B 位上  $\text{Fe}^{2+}$  浓度,使得  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  间电子迁移几率下降,材料电阻率升高,故适量 Mn 取代能够提高材料电阻率(见表 1 和 2),

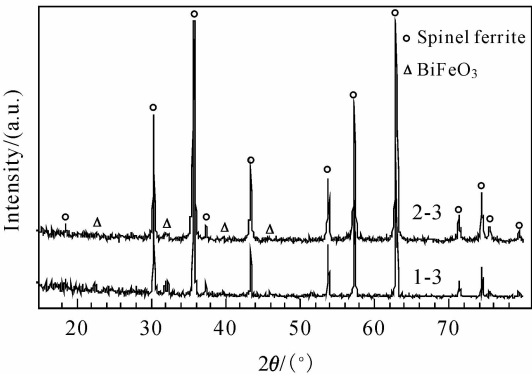


图 4 950℃ 烧结样品( $x=0.06$ )XRD 图谱  
Fig. 4 XRD patterns of the samples ( $x=0.06$ ) sintered at 950℃

当  $x=0.06$  时, $\rho$  达最大值。继续增加 Mn 含量,铁氧体中阳离子过量,自由电子成为多数载流子且随 Mn 含量增加而增加,材料导电性增强,电阻率下降,同时,为保证化合价平衡,样品内会生成二价金属离子或吸氧,Mn 的第三电离能( $3.3 \times 10^3 \text{ kJ/mol}$ )大于 Fe 的第三电离能( $3.0 \times 10^3 \text{ kJ/mol}$ ),故  $\text{Mn}^{3+}$  得到电子变为  $\text{Mn}^{2+}$  较  $\text{Fe}^{3+}$  转变为  $\text{Fe}^{2+}$  容易, $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{3+}$  可能共存,另外, $\text{Fe}^{3+}$  含量远大于  $\text{Mn}^{3+}$  含量,也可能发生反应  $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ,这两种因素均可导致电子跃迁几率增加,电阻率下降。样品组 1 和 2 的电阻率  $\rho$  随 Mn 含量变化规律相同,但  $x=0.06$  时,样品 1-3 的  $\rho$  相对较高,这是因为在原料中添加  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  有利于  $\text{Mn}^{3+}$  进入晶格氧化 B 位的  $\text{Fe}^{2+}$ ,同时晶界处的另相  $\text{BiFeO}_3$  也有助于提高晶界电阻率。由此可知,不管 Mn 以哪种方式进入铁氧体,均可提高材料电阻率,且当  $x=0.06$  时两种样品  $\rho$  均达最大值,但在原料中添加 Mn 更有利于提高电阻率。 $\text{Mn}_3\text{O}_4$  对 LiZn 铁氧体电阻率的影响与缺 Fe 量有关,有待进一步研究。

### 3 结论

$\text{Mn}_3\text{O}_4$  含量和添加方式对 LiZn 铁氧体性能有较大影响。920℃ 烧结时在原料中添加适量的  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  可提高 LiZn 铁氧体饱和磁化强度和剩磁,降低矫顽力,而在预烧料中掺  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  对饱和磁化强度和剩磁影响不大。较低的烧结温度使得固相反应不完全,导致两种样品矫顽力较高,但在原料中添加  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  的样品矫顽力较低,说明在原料中添加  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  有利于 Mn 进入缺 Fe 配方样品的阳离子空位,促进烧结反应,降低矫顽力。在 950℃ 烧结时固相反应程度提高,两种样品矫顽力显著下降,在原料中添加  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  的样品平均粒径较小,使得其矫顽力反而较高。两种方式添

加适量的  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  均能抑制  $\text{Fe}^{2+}$ ，提高材料电阻率， $x=0.06$  时，两种样品电阻率达峰值，但在原料中添加  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  的样品电阻率较高。

参考文献：

[1] Pardavi-Horvath M. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2000, **215-216**(6): 171-183.

[2] Baba P D, Argentina G M, Courtney W E, *et al.* *IEEE Trans. Magn.*, 1972, **MAG-8**(1): 83-94.

[3] Liu C Y, Lan Z W, Jiang X N, *et al.* *J. Magn. Magn. Mater.*, 2008, **320**(7): 1335-1339.

[4] 余 忠, 陈代中, 兰中文, 等 (YU Zhong, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2007, **22**(6):1173-1177.

[5] Teo M L S, Kong L B, Li Z W, *et al.* *J. Alloy. Compd.*, 2008, **459**(1/2): 557-566.

[6] Han Z Q, Liao Y, Feng T. Densification, Solid Reaction and Properties of Low Temperature Sintered LiZn Ferrites Prepared by Ceramics Method. ICF10. Chengdu, 2008; 336-338.

[7] Jiang X N, Lan Z W, Yu Z, *et al.* Effects of Sintering Temperature and  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  on Li Volatilization in LiZn Ferrites. ICF10. Chengdu, 2008; 364-367.

[8] 都有为. 铁氧体. 南京:江苏科学技术出版社, 1996:49-53.

[9] 王会宗. 磁性材料及其应用. 北京:国防工业出版社, 1989:288-289.

[10] White G O, Patton C E. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1978, **9**(4): 299-317.

[11] 陈代中. 低温制备低矫顽力 LiZn 铁氧体材料研究. 成都:电子科技大学硕士论文, 2006.

[12] 宛德福, 马兴隆. 磁性物理学. 北京:电子工业出版社, 1999: 374-378.

[13] 黄永杰, 李世堃, 兰中文. 磁性材料. 成都:电子科技大学出版社, 2002: 1-5.