

六角钡铁氧体准单晶块材制备及其磁性能研究

刘俊亮, 郭翠静, 张伟, 曾燕伟

(南京工业大学材料科学与工程学院, 南京 210009)

摘要: 具有高磁晶各向异性场的六角钡铁氧体($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, BaM)是毫米波器件中关键的旋磁材料. 以片状纳米尺度六角钡铁氧体单畴颗粒为原料粉体, 通过强磁场颗粒取向、加压成型、等静压处理以及微液相参与烧结等过程, 成功制备得到了晶粒沿 c 轴取向度达 99% 的六角钡铁氧体准单晶材料, 其磁性接近单晶铁酸钡, 饱和磁化强度达到 4654 kA/m, 矫顽场约为 9.552 kA/m, 并对其织构化和致密化机理进行了分析与讨论.

关键词: 六角钡铁氧体; 旋磁铁氧体; 准单晶结构; 液相参与烧结

中图分类号: TM277

文献标识码: A

Fabrication of Ba-Hexaferrite Quasi-single Crystals and their Magnetic Properties

LIU Jun-Liang, GUO Cui-Jing, ZHANG Wei, ZENG Yan-Wei

(School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Barium hexaferrite ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, BaM) with large uniaxial magneto-crystalline anisotropy is a key gyromagnetic material for the millimeter wave device. BaM quasi-single crystal materials with a grain orientation degree (GOD) of 99% were successfully fabricated by using nano-sized single-domain BaM crystallites as the starting materials *via* press-forming in magnetic field and sintering with minor liquid participation. The as-fabricated BaM quasi-single crystals were characterized with the saturation magnetization of 4654 kA/m, the coercivity field of 9.552 kA/m and their formation mechanism was also discussed.

Key words: Ba-hexaferrite; gyromagnetic ferrites; quasi-single crystal structure; liquid participation sintering

近年来,毫米波器件的小型化和集成化发展对器件中关键旋磁铁氧体材料性能提出了更高的要求. 常用的具有软磁特性的尖晶石和石榴石型旋磁铁氧体饱和磁矩在 500 ~ 5000 kA/m, 一般适用于在 1 ~ 30 GHz 频段工作, 而以六角钡铁氧体为典型的六角铁氧体由于具有较高磁晶各向异性场 ($H_a \sim 1353$ kA/m) 可适用于 30 ~ 100 GHz 的波段. 利用六角钡铁氧体自身的高磁晶各向异性场可部分或全部取代器件外加的偏置磁场, 不仅满足了毫米波器件工作频率对高磁场的要求, 同时促进了器件的轻量化和小型化^[1-6]. 多晶六角钡铁氧体材料易于制备, 但其铁磁共振线宽 (Ferromagnetic resonance linewidth, FMR) 往往大于 159.160 kA/m^[7], 这必然导致器件的插入损耗增加、优值下降, 以致器件无法正常工作. 相比之下, 单晶铁酸钡共振线宽小于 7.958 kA/m^[6], 但其制备工艺复杂, 生长缓慢, 制备成本极高, 难以商业化使用. 解决这一问题的可行途径之一是制备晶粒沿易磁化方向高度取向的准单晶六角钡铁氧体材料. 当前, 高织构

化准单晶六角钡铁氧体材料多见于薄膜材料, 其制备方法有脉冲激光沉积^[8]、分子外延^[9]以及丝网印刷^[3]等技术, 所得织构化薄膜的铁磁共振线宽大幅度减小. 对于准单晶块材而言, Chen 等^[2]最近利用磁场成型和在 1300 ~ 1400 °C 纯固相烧结 15 h 得到共振线宽小于 23.874 kA/m 的准单晶材料. 本工作采用六角钡铁氧体纳米晶单畴颗粒作为原料粉体, 通过强磁场颗粒取向、加压成型、等静压处理以及微液相参与烧结等过程, 成功制备得到了晶粒沿 c 轴取向度高达 99% 的六角钡铁氧体准单晶材料, 并就该准单晶块材的微结构特征与磁性能进行了测试表征, 对其微液相参与的结构有序织构化和致密化机理进行了分析与讨论.

1 实验

以溶胶-凝胶自燃烧制备的片状六角钡铁氧体单畴纳米晶 ($\phi(100 \sim 300) \text{ nm} \times (20 \sim 40) \text{ nm}$) 为原料粉体, 将其以体积比 1:1 分散在酒精后注入到不锈钢磨

具中,轻微机械振动磨具在 1193.697kA/m 磁场下使颗粒取向排列. 保持外磁场,平行于磁场方向单轴加压 10MPa,得到晶粒部分取向的素坯($\phi 25.0\text{mm} \times 5.0\text{mm}$),再经等静压处理(60MPa)以提高坯体致密度. 根据原料粉体 DTA 曲线热行为特征,确定体系在 1070℃ 有液相出现,而 1280℃ 为出现适当液相量促使坯体快速烧结致密和晶粒取向生长的最佳温度,故所得坯体在空气气氛中以 200℃/h 升温至 1280℃,保温 10h 后随炉降温得到烧结块材. 磁场成型、等静压处理后坯体以及烧结块材的晶粒取向利用 XRD (ARL XTRA, CuK α) 测试表征,准单晶铁酸钡断面微结构用 SEM (JSM-5900) 进行表征,并用振动样品磁强计 (VSM HH-15) 分别测定其定向切片样品 (3.0mm \times 2.0mm \times 0.5mm) 法向平行和垂直外磁场时的磁滞回线.

2 结果与讨论

2.1 准单晶六角钡铁氧体晶粒取向

根据 X 射线衍射原理,晶粒沿某一方向择优取向使其 XRD 图谱中对应晶面的衍射强度增加. 为定量表征铁酸钡晶粒在磁场成型和烧结试样中晶粒取向情况,定义晶粒取向度 (Grain orientation degree, GOD) 为:

$$\text{GOD} = \frac{P_a - P_r}{1 - P_r},$$

$$P = \frac{\sum I(00l)}{\sum \{I(00l) + I(hkl)_{h,k \neq 0}\}} \quad (1)$$

式中下标“r”和“a”分别表示无规排列和取向排列的情况, $I(hkl)$ 表示晶面 (hkl) 的衍射强度.

图 1 给出了磁场取向等静压后坯体、烧结准单晶铁酸钡以及完全无规取向的六角钡铁氧体的 XRD 图谱. 可以看到,磁场取向等静压处理后的坯体 GOD 可高达 0.51. 可以认为,在磁场的驱动作用下,大部分磁性颗粒克服颗粒之间摩擦阻力,沿外磁场进行取向排列,但仍有少部分颗粒不能克服摩擦阻力实现完全取向排列. 由于颗粒转动摩擦阻力正比于颗粒的表面积,驱动颗粒转动取向的力矩正比于颗粒的体积,因而未能取向的颗粒主要为具有较大比表面积的小颗粒. 当然,极少部分的大颗粒由于颗粒之间的镶嵌也可能不完全取向. 取向坯体经过 1280℃ 烧结 10h 后得到块材的 XRD 图谱中,(00l) 晶面强度与无规排列的比有大幅升高,(107) 和 (114) 晶面强度明显下降,近乎消失. 烧结所得的六角钡铁氧体块材沿 c 轴高度取向,GOD 高达 0.99.

2.2 六角钡铁氧体准单晶微结构

如图 2 所示,烧结得到的块材沿平行于薄片试样表面法线方向高度取向,呈现出层状结构,而垂直表面法线方向呈现出“阶梯”状,表明所得烧结六角钡铁氧体块材已高度取向,这与 XRD 分析结果一致. 另外,晶粒层与层直接的晶界模糊,近于消失,得到的块

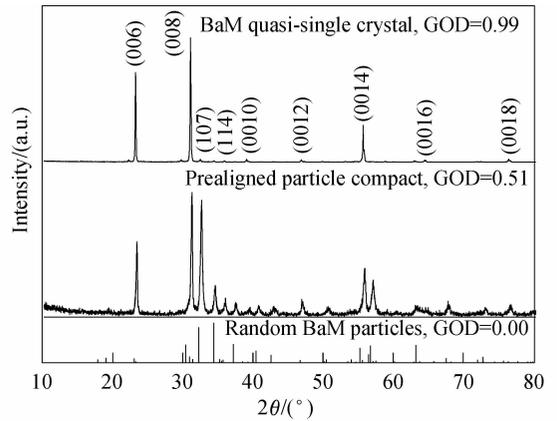


图 1 磁场取向等静压后坯体和烧结准单晶六角钡铁氧体块材的 XRD 图谱

Fig. 1 Typical XRD patterns of BM green pellets and sintered BM pellets

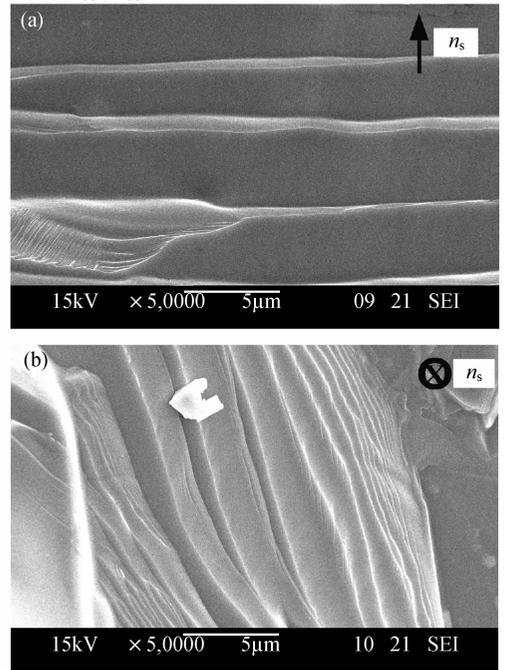


图 2 六角钡铁氧体准单晶断面 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of BM quasi-single crystal's fracture sections with n_s to mark the normal direction of specimen's surface

材晶体习性趋于单晶,从块材的断面看,块材高度致密化,鲜有气孔(直径 $< 1\mu\text{m}$).

2.3 准单晶结构形成机理

采用单畴纳米片状六角钡铁氧体作为原始粉体,在外加磁场的的作用下,六角钡铁氧体颗粒沿磁场方向进行转动和取向排列,其排列的驱动力来源于颗粒的磁矩,而阻力来源于颗粒之间的相互摩擦和镶嵌结构. 前者与颗粒的体积成正比,而后者与颗粒的表面积成正比,因而在外加磁场的的作用下,具有较低比表面积的大单畴颗粒易于克服阻力进行排列,具有高比表面积的小颗粒较难排列起来. 经过磁场成型之后得到的坯体中形成大的颗粒沿磁场方向取向排列

“骨架”结构,在形成这样有序结构的同时也必然导致由于片状颗粒镶嵌而出现较大的空隙,这为尺寸较小的颗粒提供了分布的空间. 由于纳米颗粒的小尺寸效应,小颗粒在低于六角钡铁氧体熔点(约 1600℃)的温度开始熔融而形成微量液相. 液相的出现一方面有助于在烧结过程中物质的大量迁移而消除材料中存在的孔洞,促进坯体的快速致密化;另一方面,对于单相体系,在低于熔点的温度下,微液相经过迁移、融汇,达到体系结晶的临界尺寸时,六角钡铁氧体又从液相中结晶出来,而从液相重新结晶出来的六角钡铁氧体是基于能量较低的晶面. 对于六角钡铁氧体沿 c 轴方向(001)恰恰是其能量较低的晶面,也就是说从液相中结晶出来的铁酸钡是基于磁场取向方向生长的,这样就消除了未完全取向的小颗粒,实现了块材的高度织构化. 另外,在磁场作用下坯体中已经取向的颗粒起到了液相结晶取向生长的“品种”作用,因而其取向排列情况对所得块材的织构化是至关重要的. 我们认为制备高取向的六角钡铁氧体准单晶材料的有效方法为:以单畴颗粒为起始原料,通过磁场取向成型,减小颗粒之间的摩擦阻力,尽可能使颗粒沿磁场方向取向排列,并在适当的温度,有液相存在的条件下进行烧结,得到高致密、高织构的六角钡铁氧体准单晶材料(如图3).

2.4 准单晶六角钡铁氧体磁性能

所制备的六角钡铁氧体块材经定向切片、抛光得到 $3.0\text{mm} \times 2.0\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ 的薄片. 图4为外加磁场垂直和平行于试样表面法向时六角钡铁氧体块材的磁滞回线. 可以看出,外场垂直和平行于试样表面法向的磁滞回线呈现很大的差异,显示出了材料磁性的各向异性,与单晶六角钡铁氧体磁滞回线性质类似^[10]. 试样的饱和磁化强度为 4654kA/m ,与单晶钡铁氧体的饱和磁矩(4730 ± 110) kA/m 相近^[10]. 而其矫顽场约为 9.552kA/m ,与多晶六角钡铁氧体块材矫

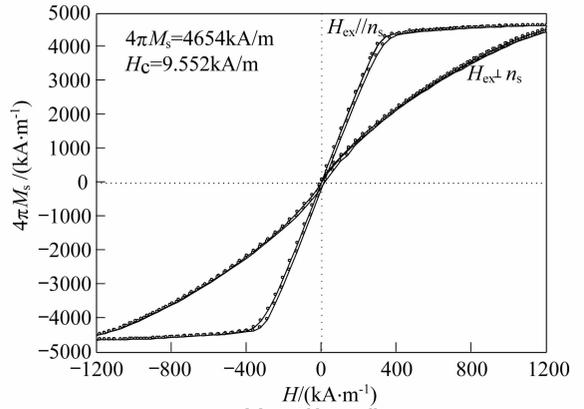


图4 六角钡铁氧体准单晶材料磁滞回线

Fig. 4 Magnetization hysteresis loops of BM quasi-single crystals with external field parallel and perpendicular to the specimen's surface

顽场($238.8 \sim 398.0\text{kA/m}$)相比大幅度降低.

3 结论

以单畴纳米六角钡铁氧体粉体为原始粉体,采用磁场取向成型、等静压处理以及微量液相参与烧结等过程制备得到了具有高度取向织构化的钡铁氧体准单晶材料,其相关研究结论如下:

- 1) 所制备的六角钡铁氧体准单晶材料晶粒取向度 GOD 高达 0.99,其磁性接近单晶铁酸钡,饱和磁化强度达到 4654kA/m ,矫顽场约为 9.552kA/m .
- 2) 磁场成型坯体中取向颗粒可作为品种,液相的出现、迁移和晶粒定向生长保证了高取向结构的形成,并促进了试样的致密化.
- 3) 提高坯体中颗粒取向度并选择恰当的烧结温度,以形成液相消除未取向的颗粒对形成钡铁氧体块材的准单晶结构至关重要.

参考文献:

[1] Harris V G, Chen Zhaohui, Chen Yajie, et al. *J. Appl. Phys.*, 2006, **99**(8):08M911-1-5.
 [2] Chen Yajie, Anton L Geiler, Chen Taiyang, et al. *J. Appl. Phys.*, 2007, **101**(9): 09M501-1-3.
 [3] Chen Yajie, Tomokazu Sakai, Chen Taiyang, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**(6): 062516-1-3.
 [4] Patton C E. *IEEE Trans. Mag.*, 1988, **24**(3): 2024-2028.
 [5] Dehlinger A S, Le Berre M, Bènevent E, et al. *Mat. Sci. Eng. C*, 2008, **28**(5): 755-758.
 [6] Wang Franklin F Y, Ishit Koryu, Tsui James B Y. *J. Appl. Phys.*, 1961, **32**(8): 1621-1622.
 [7] Franklin D R, Anderton J P, Pointon A J. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1996, **159**(1-2): L51-L54.
 [8] Zhang X Y, Ong C K, Xu S Y, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1998, **190**(3): 171-175.
 [9] Yoon S D, Vittoria C. *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**(103): 8597-8599.
 [10] Truedson John R, McKinstry K D, Kabos P, et al. *J. Appl. Phys.*, 1993, **74**(4): 2705-2718.

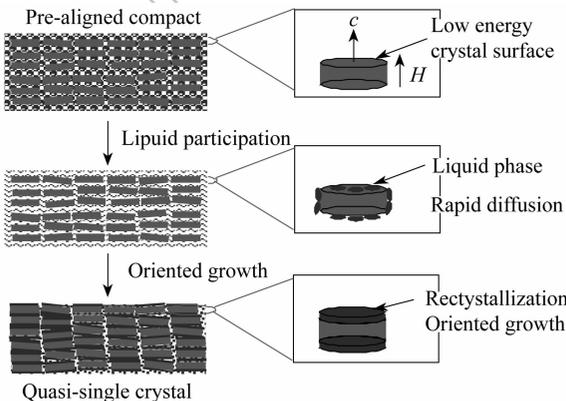


图3 磁场取向-微量液相参与烧结六角钡铁氧体准单晶结构形成机理示意图

Fig. 3 Schematic illustration for the formation mechanism of BM quasi-single crystal via magnetic forming and liquid participation sintering