

缺铁量及烧结温度对 YIG 铁氧体的电磁性能影响研究

王加仟¹, 孙彦林¹, 丘 泰²

(1. 盐城市城南新区经济发展局(环保局), 江苏 盐城 224005;
2. 南京工业大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009)

摘要:研究了缺铁量及烧结温度对固相法制备的 $Y_3Fe_{5-\delta}O_{12}$ ($0.13 \leq \delta \leq 0.25$) 石榴石型铁氧体微观结构及电磁性能的影响。结果表明:随烧结温度的升高,介电常数变化不大,剩磁先上升后下降,介电损耗与矫顽力先下降后上升;缺铁对介电常数基本无影响,但可以显著降低介电损耗,缺铁越多,致密化所需的烧结温度越高,适量缺铁并提高烧结温度可促进晶粒生长,缺铁 $\delta = 0.17$ 于 1550°C 烧结的 $Y_3Fe_{4.83}O_{12}$ 铁氧体样品,结构致密,晶粒发育最为完善 ($15 \sim 20 \mu\text{m}$), 性能最佳。

关键词: $Y_3Fe_{5-\delta}O_{12}$ 石榴石铁氧体; 缺铁量; 烧结温度; 微观结构; 电磁性能

中图分类号: TM277 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-5322(2014)04-0055-06

石榴石型铁氧体(分子式为 $R_3Fe_5O_{12}$, R 指三价稀土金属离子 Y^{3+} 、 Gd^{3+} 等)是微波技术中一种重要的功能材料,具有低介电损耗、高密度和窄共振线宽的特点,广泛应用于微波频段移相器、隔离器、环行器等微波器件中。钇铁石榴石($Y_3Fe_5O_{12}$, 简称为 YIG)是目前最为常用的石榴石型铁氧体,其产量和消费量均最大。目前,产业化生产石榴石铁氧体时,混合原料一般采用钢球球磨,球磨掉铁常造成 Fe 的过剩,影响材料性能,故氧化物法制备微波铁氧体常采取缺铁配方^[1-4]。适量的缺铁可避免 Fe 的过剩,抑制 Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 的转化,降低损耗。由于不同微波铁氧体在组成、结构以及制备工艺上的差异,其最佳缺铁量取值不同。陈仁杰,胡国光^[3]认为 $3Y_2O_3 \cdot 5(1-x)Fe_2O_3$ 铁氧体缺铁量 $x = 3.0\%$ 时性能最佳;李小靖^[4]也发现不同饱和磁化强度的石榴石材料 $Y_{3-a}R_aFe_{5-b-x}Me_bO_{12}$ 最佳缺铁量 x 取值不同。本实验采用氧化物法制备 $Y_3Fe_{5-\delta}O_{12}$ 石榴石铁氧体,系统研究烧结温度及缺铁量 δ 对材料物相组成、烧结性能、微观结构及电磁性能的影响,并确定其最适宜的缺铁量及制备工艺。

1 实验

实验采用分析纯 Y_2O_3 及化学纯 Fe_2O_3 为起

始原料,按分子式 $Y_3Fe_{5-\delta}O_{12}$ (δ 为缺铁量, YIG)配料, δ 分别按摩尔比取 0.13、0.15、0.17、0.19 及 0.25。以无水乙醇作为介质湿法球磨 6 h,所得浆料烘干后于 1200°C 预烧 2 h,预烧后的粉体再次无水乙醇湿法球磨 6 h。向烘干过筛后粉体中加入质量分数为 5% 的 PVA 造粒,在 150 MPa 压力下,压制成 $\phi 12 \text{ mm} \times (4 \sim 5) \text{ mm}$ 的圆片及 $\phi 18 \text{ mm} \times 9 \text{ mm} \times (4 \sim 5) \text{ mm}$ 的圆环生坯,并在冷等静压机中 300 MPa 保压 5 min,在未通氧的空气中 $1475^\circ\text{C} \sim 1550^\circ\text{C}$ 烧结 4 h。

采用 Archimede 法测定样品的烧结性能。用 ARLX'TRA 型 X 射线衍射仪进行物相分析;用 JSM-5900 型扫描电镜观测显微结构;用 Hakki-Coleman 介质柱谐振法在 8~12 GHz 的频率范围内测量样品的高频微波介电性能(介电常数 ϵ_r 及介电损耗 $\tan\delta_r$)。所用仪器为 HP8722ET 型网络分析仪,谐振模式为 TE011;用 KJS ASSOCIATES SMT-600 型 B-H 磁滞回线测试仪、磁天平测量样品的磁学性能(矫顽力 H_c 、剩磁比 B_r/B_s 及饱和磁化强度 $4\pi M_s$)。用 3M6-17 型微波铁氧体旋磁共振线宽测试设备测试样品的共振线宽 ΔH , 测试频率为 9.5 GHz。

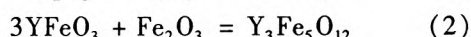
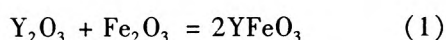
收稿日期:2014-06-20

作者简介:王加仟(1985-),男,江苏盐城人,硕士,主要研究方向为新材料。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1a 和 1b 给出的分别是 1 500 ℃ 和 1 550 ℃ 烧结的缺铁量不同的 $Y_3Fe_{5-\delta}O_{12}$ 铁氧体样品的 XRD 图谱。XRD 分析结果表明,所有样品均形成了 $Y_3Fe_5O_{12}$ 石榴石相,部分缺铁较多的样品($\delta = 0.19$ 和 $\delta = 0.25$)在温度较低的情况下(1 500 ℃)出现了 $YFeO_3$ 第 2 相。据文献[5]报道,在 YIG 铁氧体中,除了原料 Y_2O_3 与 Fe_2O_3 直接反应合成 $Y_3Fe_5O_{12}$ 外,石榴石相的通常还可以由以下两步反应合成:



缺铁过多,易形成 $YFeO_3$ 第 2 相^[3],本文实验发现与之一致。图 1a 和 1b 还表明提高烧结温度有助于 $Y_3Fe_5O_{12}$ 石榴石相的进一步合成,故缺铁较多的样品($\delta = 0.19$ 和 $\delta = 0.25$),当烧结温度较高时(1 550 ℃),第 2 相 $YFeO_3$ 不再存在,最终形成了单一的 $Y_3Fe_5O_{12}$ 石榴石相。总的来说,缺铁过多的样品,需要更高的烧结温度才能形成单一的石榴石相,即缺铁越多,越难烧结。

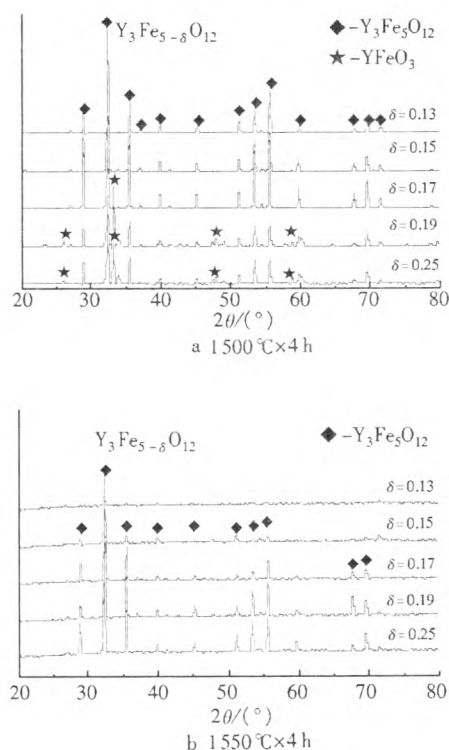


图 1 $Y_3Fe_{5-\delta}O_{12}$ 铁氧体的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of $Y_3Fe_{5-\delta}O_{12}$ ferrites

2.2 烧结性能

图 2a 和 2b 是不同烧结温度下缺铁量不同的 YIG 铁氧体样品的体积密度及显气孔率。从图中可以看出:(1)所有样品的显气孔率均在 0.25% 以下,具有较高的致密度;(2)当缺铁量 $\delta \in [0.13, 0.15]$ 时,所有样品的体积密度随着缺铁量的增大而增大,当 $\delta \in (0.15, 0.25]$,且烧结温度低于 1 550 ℃ 时,所有样品的体积密度随缺铁量增大而减小;(3)在烧结温度低于 1 550 ℃,且 $\delta \in (0.13, 0.25]$ 时,样品的体积密度随着烧结温度升高而增大。这是因为对于含铁稍多的 YIG 铁氧体,在 1 430 ℃ 左右时会有液相出现^[6],进而促进烧结,降低了致密化所需的烧结温度。缺铁之后,无液相出现,致密化所需的烧结温度增高。加之,缺铁之后石榴石晶格中会出现晶格空位,有利于离子扩散,促进烧结,故缺铁越多所需的烧结温度越高,适量缺铁的同时提高烧结温度有助于烧结致密化。对于缺铁 $\delta = 0.13$ 的样品,由于其缺铁较少,经 1 475 ℃ 烧结就已充分致密,故提高烧结温度对其致密度影响不大,更高的烧结温度(1 550 ℃)反而会降低其体积密度,增大其显气孔率(过烧)。

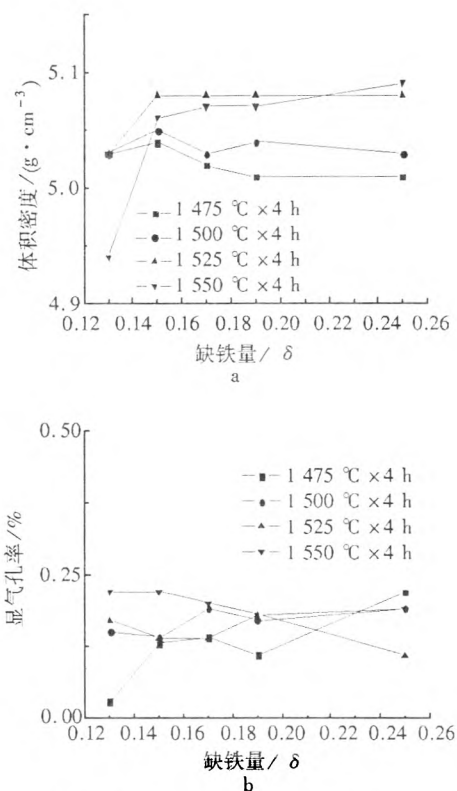
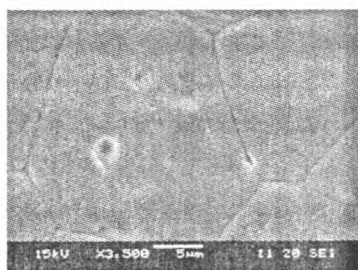


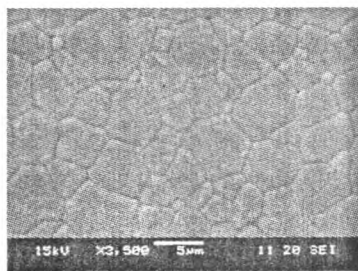
图 2 $Y_3Fe_{5-\delta}O_{12}$ 铁氧体的烧结性能
Fig. 2 Sintering performance of $Y_3Fe_{5-\delta}O_{12}$ ferrites

2.3 SEM 分析

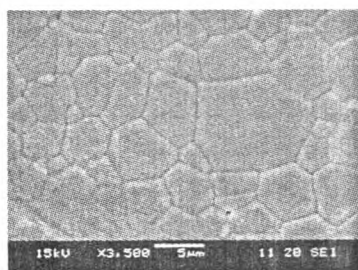
图3a~j给出了YIG铁氧体样品的SEM照片。从图中可以看,所有样品均较致密,几乎没有气孔。除缺铁量 $\delta=0.13$ 的YIG铁氧体样品,其余样品的平均晶粒尺寸随烧结温度的升高而增大[见图3b、图3e、图3h、图3j]。在一定的范围内,烧结温度越高,固相反应越剧烈,故提高烧结温度是促进晶粒生长一种有效的方法。从图3中还可以看出,对于同一烧结温度,缺铁越多的样品,晶粒尺寸越小,进一步说明了缺铁越多,越难烧结[见图3g、图3h、图3i],缺铁量越大的样品,致密化所需的烧结温度越高。至于缺铁量 $\delta=0.13$ 的YIG铁氧体样品,烧结温度的改变对其晶粒尺寸影响不大,这可能是由于在本实验中,缺铁0.13为最少,致密化所需的烧结温度也最低,经1475℃烧结已充分致密,晶粒尺寸发育完善,进一步提高烧结温度显然无多大作用。然而,缺铁过多时($\delta=0.25$),提高烧结温度对晶粒生长也没有什么明显的作用,这与Jiang、Xu^[7]的报导一致,这可能是由于 YFeO_3 第2相的形成引起的。分析结果表明:



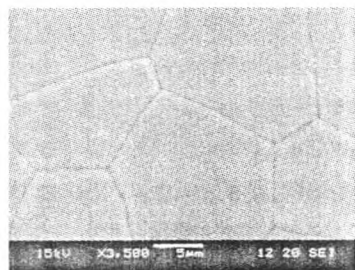
a $\delta=0.13$, 1475℃×4h



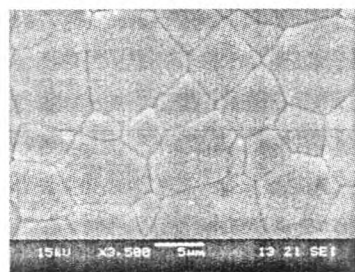
b $\delta=0.17$, 1475℃×4h



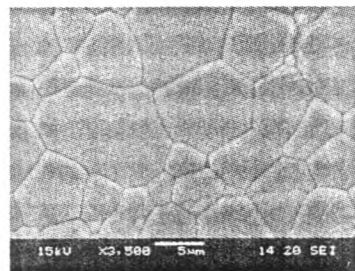
c $\delta=0.25$, 1475℃×4h



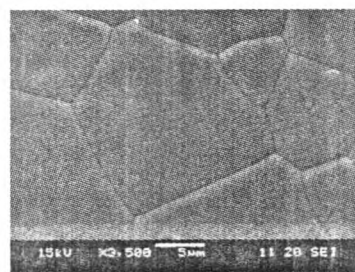
d $\delta=0.13$, 1500℃×4h



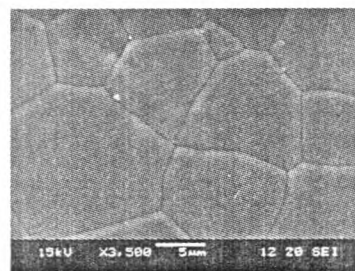
e $\delta=0.17$, 1500℃×4h



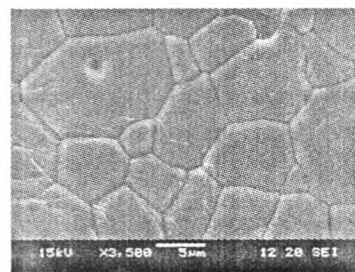
f $\delta=0.25$, 1500℃×4h



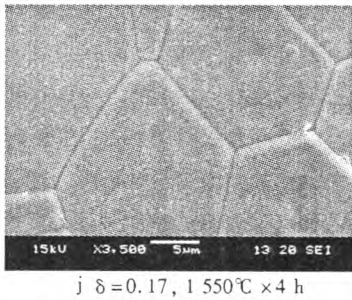
g $\delta=0.13$, 1525℃×4h



h $\delta=0.17$, 1525℃×4h



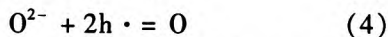
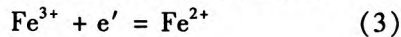
i $\delta=0.25$, 1525℃×4h

图 3 $Y_3Fe_{5-\delta}O_{12}$ 铁氧体的 SEM 照片Fig. 3 SEM micrographs of $Y_3Fe_{5-\delta}O_{12}$ ferrites with different iron deficiency at different sintering temperatures

1 550 °C 烧结的缺铁量 $\delta = 0.17$ 的 $Y_3Fe_{4.83}O_{12}$ 铁氧体, 晶粒尺寸最大且分布均匀(约 15 ~ 20 μm), 有利于降低介电损耗 $\tan\delta_e$ 和矫顽力 H_c 。

2.4 介电性能

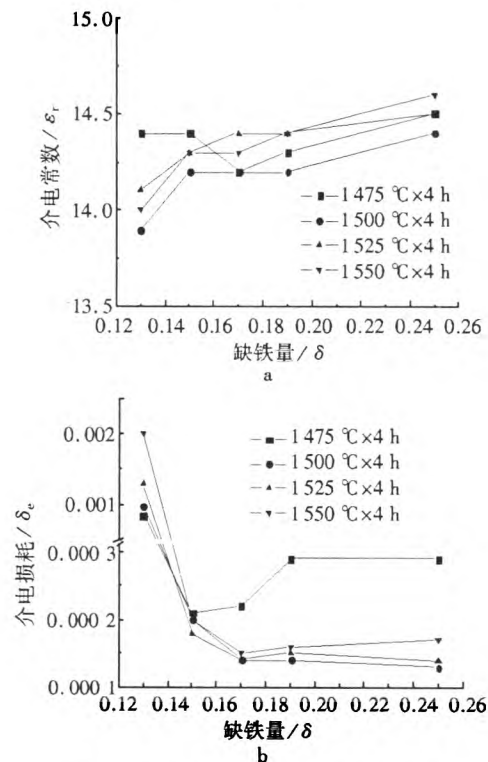
图 4a 给出了不同烧结温度下缺铁量不同的 YIG 铁氧体样品的介电常数 ϵ_r 。从图中可以看出, 烧结温度及缺铁量对 YIG 铁氧体的介电常数影响不大, 波动于 13.9 与 14.6 之间, 均满足实用要求。YIG 铁氧体的介电常数主要取决于电子—空穴型极化机制^[8], 主要来源于铁氧体高温烧结 ($\geq 1\,300\,^{\circ}C$) 缺氧过程中的以下两个反应:



本次实验 YIG 铁氧体的烧结温度均在 1 400 °C 以上。烧结时一方面缺铁削弱了以上两个反应, 另一方面缺铁越多, 致密化所需的烧结温度越高, 又加剧了以上反应, 这样一来总的电子—空穴极化子浓度持平, 因而介电常数波动不大。

图 4b 说明了 YIG 铁氧体的介电损耗与烧结温度及缺铁量的关系。图示表明, YIG 铁氧体的介电损耗随烧结温度的升高先下降后上升。缺铁可以显著降低 YIG 铁氧体的介电损耗, 这是由于缺铁可降低 Fe^{2+} 浓度, 提高电阻率, 进而降低介电损耗。廖绍彬等^[9] 研究指出多晶铁氧体微波介电损耗主要来源于固有电偶极子取向极化弛豫和介面极化弛豫, 通过抑制晶格中离子空位的产生、高价或低价杂质离子的混入, 避免高导电相的出现, 减少宏观或微观的不均匀性(气孔、第 2 相及晶界等)等举措都可以降低介电损耗。烧结温度较低时, 固相反应不充分, 晶粒发育不完善, 致密化程度低, 气孔和晶界较多, 介电损耗则较大; 提高烧结温度, 固相反应充分, 晶粒逐步发育完

善, 介电损耗则下降; 进一步提高烧结温度: 一方面过烧造成气孔增多, 另一方面高温缺氧导致部分 Fe^{3+} 离子被还原成 Fe^{2+} , 可能还会形成高导电相 Fe_3O_4 , 增加介电损耗。测试结果表明: 1 550 °C 烧结的 $Y_3Fe_{4.83}O_{12}$ 铁氧体, 介电性能较佳(介电常数 $\epsilon_r = 14.3$, 介电损耗 $\tan\delta_e = 1.5 \times 10^{-4}$)。

图 4 $Y_3Fe_{5-\delta}O_{12}$ 铁氧体的介电性能Fig. 4 Dielectric properties of $Y_3Fe_{5-\delta}O_{12}$ ferrites

2.5 磁学性能

图 5a 给出了不同烧结温度下缺铁量不同的 YIG 铁氧体的矫顽力 H_c 。从图中可以看出, 除缺铁量 $\delta = 0.13$ 的样品, 其余样品的矫顽力均随烧结温度的上升而下降。畴壁迁移和磁畴转动的难易程度决定了矫顽力的大小^[10], 晶粒尺寸小, 分布不均匀, 晶界、空隙与杂相增多都会严重阻碍畴壁迁移和磁畴转动, 进而增大矫顽力 H_c 。从图中可以看出, 除了缺铁量 $\delta = 0.13$ 的样品, 其余样品的晶粒尺寸均随烧结温度的升高而增大, 因而畴壁迁移和磁畴转动变得容易, 矫顽力下降; 对于缺铁量 $\delta = 0.13$ 的样品, 起初其矫顽力随烧结温度的变化趋势与其他样品一致, 然而当烧结温度达到 1 500 °C 后, 其矫顽力开始下降, 这可能是由于: 当烧结温度过高时, 在 Fe^{3+} 被还原成 Fe^{2+} 的同时会产生很多氧空位进行电荷补偿, 氧空位的

脆断作用会阻碍畴壁迁移和磁畴转动,进而提高了矫顽力。至于矫顽力 H_c 与缺铁量 δ 的关系,当烧结温度低于 1 525 $^{\circ}\text{C}$ 时,缺铁量 $\delta \geq 0.15$ 的样品晶粒尺寸小于缺铁量 $\delta = 0.13$ 的样品,故矫顽力随缺铁量的增大呈现出增加的趋势;随烧结温度的进一步升高,缺铁量 $\delta \geq 0.15$ 的样品晶粒尺寸长大并超过了缺铁量 $\delta = 0.13$ 的样品;然而,对于缺铁量 $\delta = 0.25$ 的样品,提高烧结温度对其晶粒尺寸无明显作用,因此,不同温度下矫顽力取最小值对应的缺铁量各不相同。前文已经提及,1 550 $^{\circ}\text{C}$ 烧结,缺铁量 $\delta = 0.17$ 的样品,晶粒尺寸发育最为完善,故其矫顽力最小,为 28 A/m。

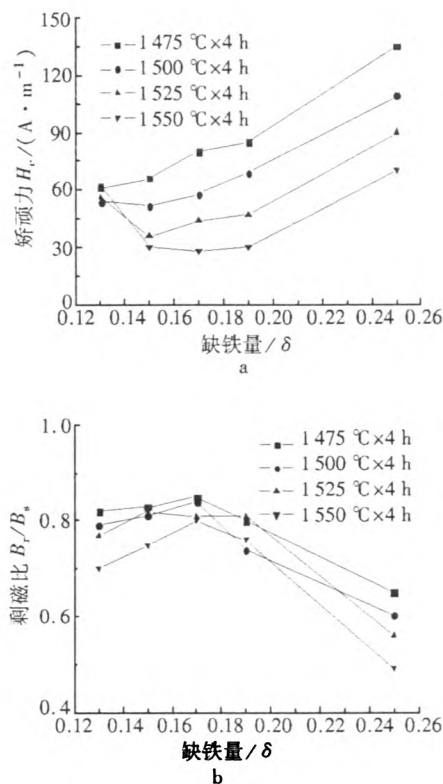


图5 $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-\delta}\text{O}_{12}$ 铁氧体的磁学性能
Fig.5 Magnetic properties of $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-\delta}\text{O}_{12}$ ferrites

图 5b 给出了 YIG 铁氧体的剩磁比与烧结温度与缺铁量的关系。由图 5b 可见,随着烧结温度的升高和缺铁量的增多,剩磁比先上升后下降,缺铁量为 0.17 的样品具有最高的剩磁比。研究发现^[11-12],剩磁比是结构灵敏度,主要受气孔影响,气孔率低,致密化程度高,剩磁比 B_r/B_s 则高。

表 1 给出了经 1 550 $^{\circ}\text{C}$ 烧结不同缺铁量 YIG 铁氧体样品的饱和磁化强度 $4\pi M_s$ 和铁磁共振线宽 ΔH 。可以看出,缺铁既能提高饱和磁化强度 $4\pi M_s$,还能降低共振线宽,有效改善了 YIG 铁氧体材料的磁学性能。

表 1 1 550 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-\delta}\text{O}_{12}$ 铁氧体的饱和磁化强度及共振线宽

Table 1 $4\pi M_s$ and ΔH of $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-\delta}\text{O}_{12}$ ferrites at 1 550 $^{\circ}\text{C}$				
样品	烧结温度	测试频率	$\Delta H/(\text{kA} \cdot \text{m}^{-1})$	饱和磁化强度 $4\pi M_s/\text{mT}$
$\text{Y}_3\text{Fe}_{4.8}\text{O}_{12}$	1 550 $^{\circ}\text{C} \times 4 \text{ h}$	9.5	$5.4(1 \pm 5.5\%)$	$177.2(1 \pm 5\%)$
$\text{Y}_3\text{Fe}_{4.8}\text{O}_{12}$		GHz	$5.0(1 \pm 5.5\%)$	$181.9(1 \pm 5\%)$
$\text{Y}_3\text{Fe}_{4.8}\text{O}_{12}$			$5.8(1 \pm 5.5\%)$	$179.5(1 \pm 5\%)$
$\text{Y}_3\text{Fe}_{4.7}\text{O}_{12}$			$7.1(1 \pm 5.5\%)$	$176.5(1 \pm 5\%)$

3 结论

采用传统氧化物法制备了缺铁配方 $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-\delta}\text{O}_{12}$ ($0.13 \leq \delta \leq 0.25$) 石榴石型铁氧体(YIG)。研究发现:适量缺铁不会带来第 2 相,缺铁越多,致密化所需的烧结温度越高;缺铁对介电常数影响不大,但可以显著降低介电损耗;提高烧结温度,介电损耗和矫顽力先下降后上升,剩磁比先上升后下降;适量缺铁并提高烧结温度还可以促进晶粒生长发育,1 550 $^{\circ}\text{C}$ 烧结的 $\text{Y}_3\text{Fe}_{4.83}\text{O}_{12}$ 铁氧体样品,晶粒发育最为完善(15 ~ 20 μm),性能最佳($\epsilon_r = 14.3$, $\tan\delta_c = 1.5 \times 10^{-4}$, $H_c = 28 \text{ A/m}$, $B_r/B_s = 0.78$, $4\pi M_s = 181.9 \text{ mT}$, $\Delta H = 5 \text{ kA/m}$)。

参考文献:

[1] 刘培元,余忠,蒋晓娜,等. 缺铁量对 LiZn 铁氧体电磁性能的影响[J]. 磁性材料及器件,2009,40(4):23-26.
[2] 韩志全,廖杨,冯涛. 缺铁量对氧化物法低温烧结 NiCuZn 铁氧体电磁性能的影响[J]. 磁性材料及器件,2007,38(6):12-15.
[3] 陈仁杰,胡国光. YIG 缺铁配方的研究[J]. 磁性材料及器件,2002,33(6):15-17.
[4] 李小靖. 小量偏离正分对多晶石榴石材料基本性能参数的影响[J]. 磁性材料及器件,2009,40(3):50-52.
[5] Lamastra F R, Bianco A, Leonardi F, et al. High density Gd - substituted yttrium iron garnets by coprecipitation[J]. Ma-

- ter. Chem. Phys., 2008, 107(2): 274 – 280.
- [6] 黄永杰. 磁性材料[M]. 北京: 中国电子工业部教材办公室, 1993: 112 – 115.
- [7] Jiang W B, Xu M Z. Annealing treatment of microwave ferrite in high oxygen partial pressure[J]. J. Magn. Mater. Device, 1995, 26(3): 41 – 42.
- [8] Zhao H J, Zhou J, Bai Y, et al. Effect of Bi – substitution on the dielectric properties of polycrystalline yttrium iron garnet [J]. J. Magn Mater, 2004, 280(2): 208 – 213.
- [9] 廖绍彬, 尹光俊, 刘进. 多晶铁氧体微波介电损耗的研究[J]. 北京大学学报: 自然科学版, 1979(3): 52 – 65.
- [10] Globus A, Duplex P, Guyot M. Determination of initial magnetization curve from crystallites size and effective anisotropy field[J]. IEEE Trans Magn, 1971, 7(3): 617 – 621.
- [11] Kianvash A, Arghavanian R, Zakerifar S, et al. The effect of TiO_2 addition on the microstructure and magnetic properties of Bi – CVG material[J]. J Alloys Compd, 2008, 461(1): 432 – 435.
- [12] Mao T C, Chen J C. Influence of the addition of CeO_2 on the microstructure and the magnetic properties of yttrium iron garnet ceramic[J]. J. Magn Mater, 2006, 302(1): 74 – 81.

Study on the Effect of Sintering Temperature and Iron Deficiency on the Electromagnetic Properties of $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-\delta}\text{O}_{12}$ Ferrites

WANG Jiaqian¹, SUN Yanlin¹, QIU Tai²

(1. Economic Development Bureau (Environmental Protection Bureau) of the South of Yancheng City District,
Yancheng Jiangsu 224005, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing Jiangsu 210009, China)

Abstract: The effect of sintering temperature and iron deficiency δ on the microstructure and electromagnetic properties of $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-\delta}\text{O}_{12}$ ($0.13 \leq \delta \leq 0.25$) ferrites prepared by solid state reaction method were investigated. With the sintering temperature increasing, the dielectric constant changed little, the remanence ratio increase firstly and then decrease, the dielectric loss and coercivity are just contrary to them. The larger the δ is, the higher the densified sintering temperature is. Iron deficiency shows little influence on the dielectric constant, but can decrease the dielectric loss notably. Appropriate iron deficiency and increasing sintering temperature can also promote grain growth. The $\text{Y}_3\text{Fe}_{4.83}\text{O}_{12}$ ferrite with $\delta = 0.17$ sintered at 1550°C has the largest grain size of $15 \sim 20 \mu\text{m}$ and shows the optimum properties: $\varepsilon_r = 14.3$, $\tan\delta_e = 1.5 \times 10^{-4}$, $H_c = 28 \text{ A/m}$, $B_r/B_s = 0.78$, $4\pi M_s = 181.9 \text{ mT}$, $\Delta H = 5 \text{ KA/m}$.

Keywords: $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-\delta}\text{O}_{12}$ garnet ferrites; iron deficiency; sintering temperature; microstructure; electromagnetic properties

(责任编辑: 李华云)

缺铁量及烧结温度对YIG铁氧体的电磁性能影响研究

作者：[王加仟](#)，[孙彦林](#)，[丘泰](#)，[WANG Jiaqian](#)，[SUN Yanlin](#)，[QIU Tai](#)
作者单位：[王加仟, 孙彦林, WANG Jiaqian, SUN Yanlin\(盐城市城南新区经济发展局\(环保局\), 江苏盐城, 224005\)](#)，[丘泰, QIU Tai\(南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏南京, 210009\)](#)
刊名：[盐城工学院学报（自然科学版）](#)
英文刊名：[Journal of Yancheng Institute of Technology\(Natural Science Edition\)](#)
年，卷(期)：2014, 27(4)

引用本文格式：[王加仟. 孙彦林. 丘泰. WANG Jiaqian. SUN Yanlin. QIU Tai 缺铁量及烧结温度对YIG铁氧体的电磁性能影响研究\[期刊论文\]-盐城工学院学报（自然科学版） 2014\(4\)](#)