

# 锰锌铁氧体单晶氮气热处理

季松泉 郭淑娇 赖武彦

(中国科学院物理研究所)

1981年3月19日收到

## 一、序 言

人们早就知道铁氧体在低温(600—1000℃)和高温(1000℃以上)热处理性能常常是不一样的<sup>[1]</sup>。由于  $Mn^{3+}$  和  $Fe^{2+}$  在定量分析方面的困难,影响了锰锌铁氧体在这方面工作的进展。近年来 R. Morinead 等人<sup>[2-4]</sup>在多晶锰锌铁氧体气氛热处理方面做了大量工作并指出,在高温(>900℃)该铁氧体还原倾向是主要的。我们认为用单晶样品进行试验可能要比多晶更好一些。本文给出了锰锌铁氧体单晶在600—1200℃范围内经高纯氮(99.99%)处理后一些性能——起始磁导率、比饱和磁化强度、电阻率的变化和  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  变价。并且用  $Mn^{2+}$  的氧化、 $Fe^{3+}$  的还原对结果进行了讨论,热处理温度在900℃以下  $Mn^{2+}$  的氧化是影响样品性能的主要因素;热处理温度在900℃以上样品中开始出现  $Fe^{3+}$  的还原,并影响样品性能。后者与 R. Morinead 的结果相符。

## 二、实 验

实验是在充压退火炉内进行的,基本装置从略。

实验方法:将试样放入炉内,抽真空(真空度约为  $0.1kg/cm^2$ )后充以表压为  $0.5kg/cm^2$  高纯氮,按升温、保温、降温程序热处理。保温四小时。为了不因升、降温速度过快使样品炸裂<sup>[5]</sup>,升、降温速度控制在  $50^\circ C/h$ 。

单晶样品是我组用 Bridgman 法生长的,成

分为  $Mn_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ <sup>[6]</sup>。用于测量和化学分析的样品取自一块单晶的同一部位。

磁导率、电阻率的测量在同一个环形样品上进行。实验自始至终使用一个环形样品,即每次实验测量结果均以前一次实验结果为初始条件。电阻率测量采用直接接触法,虽然误差较大(最大误差约20%),但经多次试验表明无数量级的误差。

化学分析是半定量的,只能给出样品  $Mn^{3+}$  与  $Fe^{2+}$  含量之差。假定在某一次热处理以前,样品中  $Fe^{2+}$  含量为  $m_{0Fe^{2+}}$ ,  $Mn^{3+}$  含量为  $n_{0Mn^{3+}}$ , 处理后样品中  $Fe^{2+}$  含量变为  $m_{1Fe^{2+}}$ ,  $Mn^{3+}$  含量变为  $n_{1Mn^{3+}}$ , 这时

$$\begin{aligned} \Delta m_{Fe^{2+}} - \Delta n_{Mn^{3+}} &= (m_{1Fe^{2+}} - n_{1Mn^{3+}}) \\ &- (m_{0Fe^{2+}} - n_{0Mn^{3+}}) = (m_{1Fe^{2+}} \\ &- m_{0Fe^{2+}}) - (n_{1Mn^{3+}} - n_{0Mn^{3+}}). \end{aligned}$$

显然,(1)式左边  $\Delta m_{Fe^{2+}} - \Delta n_{Mn^{3+}}$  代表样品处理前后  $Fe^{2+}$  和  $Mn^{3+}$  变化量之差。

## 三、实验结果

为了便于分析,我们把样品在6MHz下测

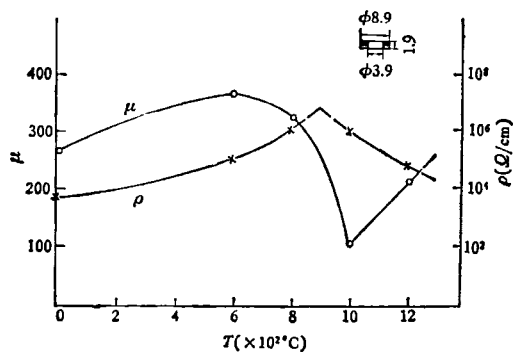


图1 样品的  $\mu_{6MHz}-T$  曲线和  $\rho-T$  曲线

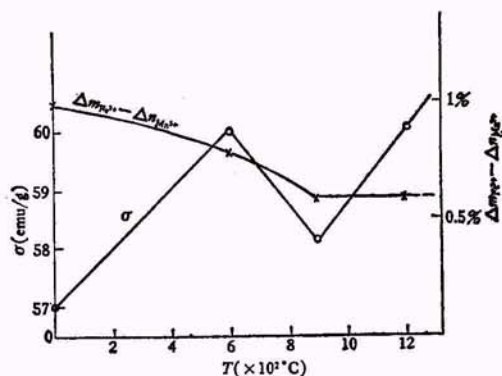


图2 样品的  $\sigma$ - $T$  曲线和  $\Delta m_{Fe^{2+}} - \Delta n_{Mn^{3+}} - T$  曲线

得的磁导率定义为  $\mu_{6MHz}$ , 把  $\mu_{6MHz}$  和电阻率  $\rho$  随温度变化关系画在一起 (见图 1), 把磁化强度  $\sigma$  和  $\Delta m_{Fe^{2+}} - \Delta n_{Mn^{3+}}$  随温度变化关系画在一起 (见图 2). 由于化学分析需要较多数量样品以及其他方面的原因, 使得图 2 实验点太少, 不过我们还是可以用它来说明一些问题.

#### 四、讨 论

从图 1 和图 2 可以看出  $\mu_{6MHz}$  曲线与  $\sigma$  曲线很相似, 它们在  $600^\circ\text{C}$  附近有一极大值, 在  $900^\circ\text{C}$  附近有一尖锐的极小值. 对于这两组曲线我们分三段来解释:

(1) 室温— $600^\circ\text{C}$ :  $\mu_{6MHz}$  随热处理温度增加而增加. 这是因为单晶体是金属离子与氧离子的密堆积体, 即使是在中性气氛中热处理, 晶体中的  $Mn^{2+}$  也可能氧化成  $Mn^{3+}$  使样品产生许多微小裂纹<sup>[2]</sup>. 这些裂纹一方面提高了样品的电阻率, 使样品高频损耗下降; 另一方面这些微小裂纹的出现也释放了样品中的部分内应力, 使畴壁位移变得容易. 这两种因素都导致了  $\mu_{6MHz}$  上升.

(2)  $600$ — $900^\circ\text{C}$ : 在此温度范围内,  $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$  氧化过程加快, 脱溶出来的  $Mn_2O_3$  使得样品裂纹进一步扩大 (见图 3), 样品电阻率急剧上升. 另一方面由于非磁性的  $Mn_2O_3$  出现, 降低了样品  $\sigma$ . 考虑到磁导率  $\mu_i$  是与  $\sigma$  平方成正比的,  $\sigma$  降低必然引起  $\mu_{6MHz}$  迅速下降.

(3)  $900$ — $1200^\circ\text{C}$ : 由于样品中  $Fe^{3+}$  在



图3 单晶  $Mn_{0.4}Zn_{0.4}Fe_2O_4$  经过  $1000^\circ\text{C}$  普通氮处理四小时后断层照片 (放大 1000 倍)

$900^\circ\text{C}$  附近开始还原成  $Fe^{2+}$  (见图 2), 所以  $FeO$  在样品中存在使样品电阻率下降,  $\sigma$  升高. 如前所述  $\sigma$  升高必然导致  $\mu_{6MHz}$  的回升.

从以上分析可以看出:

(1) 锰锌铁氧体单晶在  $900^\circ\text{C}$  以下长时间热处理对样品性能是不利的. 此阶段影响样品性能的主要因素是  $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$  的氧化. 即使是处理温度低于  $600^\circ\text{C}$  ( $400$ — $500^\circ\text{C}$ ), 也能使样品出现微小裂纹. 如果处理温度高到  $800$ — $900^\circ\text{C}$ , 样品磁导率也会大幅度下降.

(2) 在  $900^\circ\text{C}$  以上进行热处理,  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$  的还原将是影响样品性能的主要因素. 它使样品的电阻率下降, 磁化强度升高. 这一结果与 R. Morinead 的结果相一致.

从图 2 我们也能看到, 低于  $600^\circ\text{C}$  热处理,  $\sigma$  随处理温度升高而升高. 引起  $\sigma$  升高的原因目前尚不清楚, 可能还需要做更多的工作.

本工作得到郭照斌、宁太山、王金玲等同志帮助, 在此表示感谢. 另外北京大学实习生郝再祥、李三三两同志曾参加本实验开始的部分工作.

#### 参 考 文 献

- [1] J. 施密特, 磁性材料, 科学出版社, (1978), 48, 63.
- [2] J. M. Blank, *J. Appl. Phys., Suppl.* 32 (1961), 3788.
- [3] R. Morinead and M. Paulus, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 20 (1973), 373.
- [4] R. Morinead, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 38 (1976), 559.
- [5] 馬場彦良, 日本物理学会誌, 25(1970), 226.
- [6] 季松泉、侯德森等, 物理, 7-3, (1978), 158.