

# CuO、MoO<sub>3</sub>和 WO<sub>3</sub> 掺杂对 NiZn 铁氧体 磁性能的影响 \*

苏 桦 张怀武 唐晓莉

(电子科技大学)

**摘 要** 研究了 CuO、MoO<sub>3</sub> 和 WO<sub>3</sub> 掺杂对 NiZn 铁氧体电磁性能的影响. 研究表明, 适量的 CuO 掺杂能提高材料烧结密度并降低磁晶各向异性常数, 从而提高材料的起始磁导率, 但居里温度也有一定程度的下降. 当主配方中 CuO 含量 (摩尔分数) 为 4% 时能最好的兼顾材料高磁导率和高居里温度的要求. 而 MoO<sub>3</sub> 和 WO<sub>3</sub> 掺杂则均能引起晶界附近阳离子空位增多, 从而加速晶界移动, 促进晶粒尺寸增大, 进而提高材料的起始磁导率. 同时, 由于 W 离子具有较强的占据铁氧体 A 位替代 Fe<sup>3+</sup> 的趋势, 需要更大的掺杂量才能达到磁导率的峰值, 其居里温度和饱和磁感应强度也低于相应 MoO<sub>3</sub> 掺杂的材料.

**关键词** 无机非金属材料, 起始磁导率, 居里温度, NiCuZn 铁氧体, 掺杂

**分类号** TB321

**文章编号** 1005-3093(2005)05-0549-06

## Effects of CuO, MoO<sub>3</sub> and WO<sub>3</sub> doping on magnetic properties of NiZn ferrites

SU Hua ZHANG Huaiwu\*\* TANG Xiaoli

(University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054)

\* Supported by the National Fund for Distinguished Young Scholars No.60425102.

Manuscript received November 23, 2004; in revised form June 4, 2005.

\*\* To whom correspondence should be addressed, Tel:(028)83201810,

E-mail:uestcsh@163.com

**ABSTRACT** The effects of CuO, MoO<sub>3</sub> and WO<sub>3</sub> on the magnetic properties of NiZn ferrites were investigated. The results showed that proper CuO doping could increase bulk density and decrease anisotropy constant of the NiCuZn ferrite samples, so the initial permeability increased. But the Curie temperature decreased in a certain extent. 4% (molar fraction) CuO content could farthest give attention to high initial permeability and high Curie temperature demand of the NiCuZn ferrites. The Effects of MoO<sub>3</sub> and WO<sub>3</sub> doping on magnetic properties of the NiZn ferrites were also investigated. It was found that both of them could increase metallic ion vacancies in the grain boundary region; as a result, the speed of the grain boundary movement increased, thereby promoting grain growth. Consequently, the initial permeability of samples increased. Tungsten ions also had a stronger preference of tetrahedral site of ferrites and could partially substitute ferric ions, so more WO<sub>3</sub> content was necessary to obtain highest initial permeability, Curie temperature and saturation magnetism of WO<sub>3</sub> added samples were also lower than that of MoO<sub>3</sub> added samples.

\* 国家杰出青年基金 60425102 资助项目. 2004 年 11 月 23 日收到初稿; 2005 年 6 月 4 日收到修改稿.

本文联系人: 张怀武, 教授, 成都市 610054, 电子科技大学微电子与固体电子学院

**KEY WORDS** inorganic non-metallic materials, initial permeability, curie temperature, NiCuZn ferrites, additive

通信、网络技术以及光纤同轴电缆混合 (HFC) 系统的高速发展促进了高频高磁导率 NiZn 系铁氧体材料的发展<sup>[1~6]</sup>. 目前实用化的高磁导率 NiZn 系铁氧体的起始磁导率都不太高<sup>[1]</sup>, 而国内报道的磁导率从 1500 至 3000 的 NiZn 系的铁氧体材料, 因配方中过量的 ZnO 导致材料居里温度过低, 难以满足实用要求. 因此, 兼顾此类材料的高磁导率和高居里温度具有十分重要的意义. A.Gonchar 和 V.Andreev 等在 NiZn 铁氧体中引入 CuO, 并在较低 ZnO 含量的配方上实现了材料的高居里温度<sup>[7]</sup>, 但是其起始磁导率只有 2000. 同时, 他们也没有深入研究 CuO 含量对材料电磁性能的影响. 为此, 本文研究 CuO 对 NiZn 铁氧体的居里温度和磁导率的影响, 并在此基础上研究 MoO<sub>3</sub> 和 WO<sub>3</sub> 掺杂对 NiCuZn 铁氧体磁性能的影响.

## 1 实验方法

采用氧化物陶瓷工艺制备铁氧体材料. 以分析纯的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiO、ZnO 和 CuO 为基本原料, 按表 1 中的配方称量原料, 对其进行一次球磨混合均匀并烘干后, 分别在 980 °C 预烧 2 h. 随后再经过粗粉碎、二次球磨、烘干、造粒等工艺, 在 70 MPa 压力下压制成型, 得到外径  $D=16$  mm、内径  $d=8$  mm、高度  $h=6$  mm 的生胚环, 最后在 1180 °C 烧结 3 h, 随炉冷却得到烧结样品. 在确定最佳的主配方后, 用相同的工艺制备掺杂 MoO<sub>3</sub> 和 WO<sub>3</sub> 的实验样品, 掺杂在二次球磨时进行. MoO<sub>3</sub> 的纯度为 99.5%, WO<sub>3</sub> 的纯度为 99%.

采用 XRD 分析烧结样品的晶相, 采用 SEM 观测微观结构, 用 HP4275A 阻抗分析仪于 10 kHz 测量起始磁导率, 用 HP4275A 和高低温控箱测量居里温度, 采用 MD-2 磁芯密度自动测试仪测量烧结密度, 采用日本岩崎 SY-8232B-H 分析仪测量饱和磁感应强度  $B_s$ .

表 1 铁氧体的配方组成

Table 1 Chemical compositions of the ferrites

Sample	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	NiO	CuO
N0	50.5	31	18.5	0
N1	50.5	31	17.5	1
N2	50.5	31	16.5	2
N3	50.5	31	15.5	3
N4	50.5	31	14.5	4
N5	50.5	31	13.5	5
N6	50.5	31	12.5	6

## 2 结果与讨论

在表 1 的配方中, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 ZnO 的含量保持不变, NiO 的含量随 CuO 含量的变化进行相应的调整. NiCuZn 铁氧体的化学式为 [(NiO)<sub>0.37-0.02x</sub>(CuO)<sub>0.02x</sub>](ZnO)<sub>0.62</sub>(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1.01</sub>, 其中  $0 \leq x \leq 6$ .

根据 XRD 分析结果, 即使 CuO 的含量 (mol 分数, 下同) 达到 6%, 也没有杂相出现 (图 1), 所有的样品均为尖晶石结构.

由图 2 可见, NiCuZn 铁氧体的居里温度随 CuO 含量的增加一直呈下降趋势. 这可归因于 Cu<sup>2+</sup> 的离子磁矩为 1.3  $\mu_B$ , 小于 Ni<sup>2+</sup> 的离子磁矩 2.3  $\mu_B$ , Cu<sup>2+</sup> 和 Ni<sup>2+</sup> 都占据尖晶石铁氧体的 B 位置, 随着 Cu<sup>2+</sup> 替代 Ni<sup>2+</sup> 的增多, B 位磁矩不断下降, 与 A 位置磁矩的超交换作用也不断降低, 导致材料居里温度不断下降. 与此相反, 铁氧体的烧结密度随 CuO 含量的增多不断提高, 而起始磁导率则随 CuO 含量的增多开始呈上升趋势, 当 CuO 含量超过 4% 后逐渐下降 (图 3). CuO 可与 NiCuZn 铁氧体中的其它组分在烧结过程中形成低共熔物, 导致在较低温度下出现液

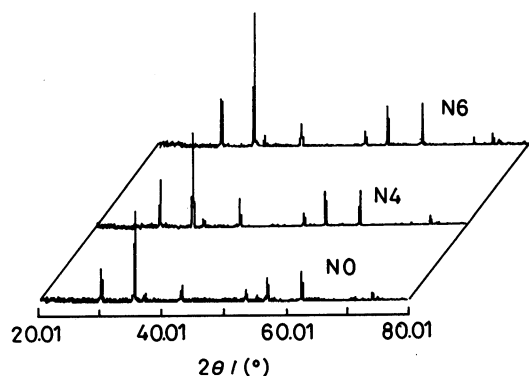


图 1 N0、N4 和 N6 样品的 XRD 谱

Fig.1 X-ray diffraction patterns of N0, N4 and N6

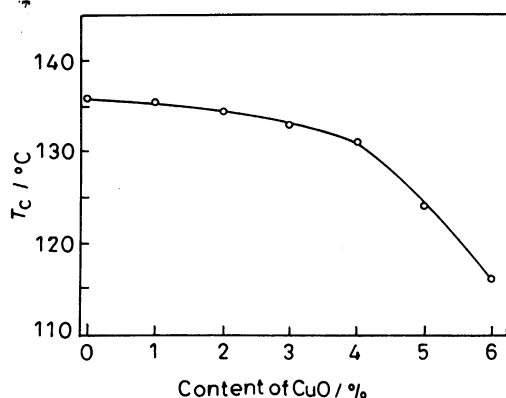


图 2 NiCuZn 铁氧体的居里温度与 CuO 含量的关系

Fig.2 Relationship between the Curie temperature and CuO content(mol fraction, %)

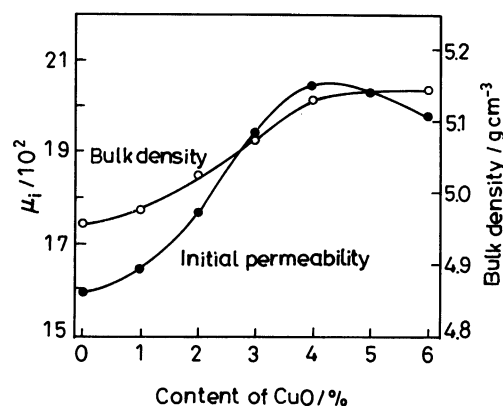


图 3 NiCuZn 铁氧体的起始磁导率和烧结密度与 CuO 含量的关系

Fig.3 Dependence of the initial permeability and bulk density on CuO content(mol fraction, %)

相, 液相浸润与固相物颗粒的接触面使反应面积增大, 提高反应速度, 促进固相反应的进行, 进而促使材料烧结密度的提高<sup>[8]</sup>. 同时, Cu 铁氧体的磁晶各向异性常数  $K_1$  为  $-6.3 \times 10^3 \text{ J/m}^3$ , 比 Ni 铁氧体的磁晶各向异性常数  $-7.0 \times 10^3 \text{ J/m}^3$  绝对值稍小. 因此, 用适量的 CuO 替代 NiO 有可能使 NiZn 铁氧体总磁晶各向异性常数减小, 使起始磁导率提高; 但是, CuO 替代 NiO 又使得铁氧体分子磁矩下降, 从而引起起始磁导率下降. 因此, NiCuZn 铁氧体的起始磁导率表现出先上升后下降的变化趋势, 在 CuO 含量为 4% 时达到最高.

兼顾高居里温度和高起始磁导率的要求, CuO 含量为 4% 时的主配方为最佳, 在此基础

上又分别进行 MoO<sub>3</sub> 和 WO<sub>3</sub> 的掺杂, 以进一步提高 NiCuZn 铁氧体的起始磁导率. 表 2 给出了 MoO<sub>3</sub> 和 WO<sub>3</sub> 掺杂量. 即使在最大掺杂量时, NiCuZn 铁氧体也为尖晶石单相结构 (图 4), 未出现杂相.

由表 2 可见, 两种不同的掺杂物都使得样品的烧结密度呈先增大后减小的趋势, 只是 MoO<sub>3</sub> 掺杂样品的密度最高点出现在 0.12% MoO<sub>3</sub> 掺杂时, 而 WO<sub>3</sub> 掺杂样品的密度最高点出现在 0.16% WO<sub>3</sub> 掺杂时; 少量掺杂引起饱和磁感应强度  $B_s$  的变化不大, 过大的掺杂量使其出现较大的下降;

表 2 MoO<sub>3</sub> 和 WO<sub>3</sub> 掺杂样品的烧结密度、 $B_s$ 、 $T_c$  和  $\mu_i$ Table 2 Bulk density,  $B_s$ ,  $T_c$  and  $\mu_i$  for MoO<sub>3</sub> and WO<sub>3</sub> doping (mass fraction) sintered

Samples	MoO <sub>3</sub> doping /%	WO <sub>3</sub> doping /%	Bulk Density /(g/cm <sup>3</sup> )	$B_s$ /mT	$T_c$ /°C	$\mu_i$
N4			5.130	271	130	2045
N41	0.04		5.172	272	126	2198
N42	0.08		5.203	273	121	2315
N43	0.12		5.223	273	118	2480
N44	0.16		5.221	270	112	2390
N45	0.20		5.218	265	100	2156
N46		0.04	5.168	271	124	2162
N47		0.08	5.196	270	118	2303
N48		0.12	5.214	268	113	2456
N49		0.16	5.225	267	110	2530
N410		0.20	5.220	262	98	2382

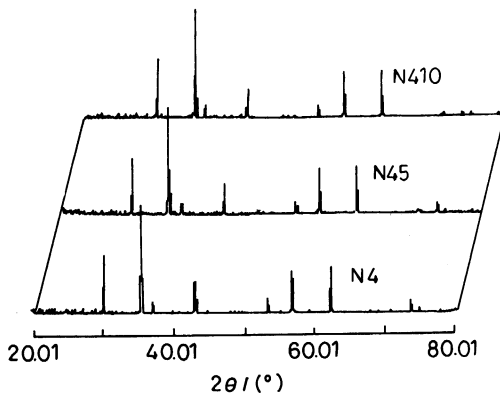


图 4 N4、N45 和 N410 样品的 XRD 谱

Fig.4 X-ray diffraction patterns of N4, N45 and N410

居里温度则随掺杂量的增多则都是呈下降趋势, 只是 WO<sub>3</sub> 掺杂样品下降程度更大一些. MoO<sub>3</sub> 掺杂样品的起始磁导率最大值出现在 0.12%MoO<sub>3</sub> 掺杂时, 其值为 2480. 而 WO<sub>3</sub> 掺杂样品的起始磁导率最大值则出现在有 0.16%WO<sub>3</sub> 掺杂时, 其值为 2530.

在铁氧体的烧结过程中 MoO<sub>3</sub>(熔点为 795 °C) 能形成液相, 在一定程度上能促进晶粒的生长和致密化<sup>[9]</sup>. +6 价 Mo 离子或 W 离子主要存在于材料晶界处, 引起晶界附近阳离子空位的增多, 从而加速晶界的移动, 促使晶粒尺寸的增大<sup>[10]</sup>, 这与图 5 给出的结果吻合. 适当的 MoO<sub>3</sub> 和 WO<sub>3</sub> 掺杂, 使 NiCuZn 铁氧体的晶粒尺寸明显增大, 且晶粒内部很少有气孔产生. 因此烧结密度增大, 起始磁导率提高. 但

是, 过量的掺杂导致晶粒不均匀的异常长大, 晶粒内部气孔增多, 使烧结密度和起始磁导率下降. MoO<sub>3</sub> 掺杂样品的烧结密度和起始磁导率的峰值都出现在 0.12% 掺杂时, 而 WO<sub>3</sub> 掺杂样品的烧结密度和起始磁导率的峰值则出现在 0.16% 掺杂时. 两者之间的差异主要是因为 WO<sub>3</sub> 不仅存在于铁氧体晶界处, 部分 W 离子还将以 W<sup>4+</sup> 和 W<sup>6+</sup> 的形式进入铁氧体晶粒内部占据 A 位置<sup>[11]</sup>. 由此增加的空位虽然可进一步促进晶粒的生长, 但 W 离子对 A 位 Fe<sup>3+</sup> 的替代也使 WO<sub>3</sub> 掺杂样品的饱和磁感应强度和居里温度比 MoO<sub>3</sub> 掺杂的样品低.

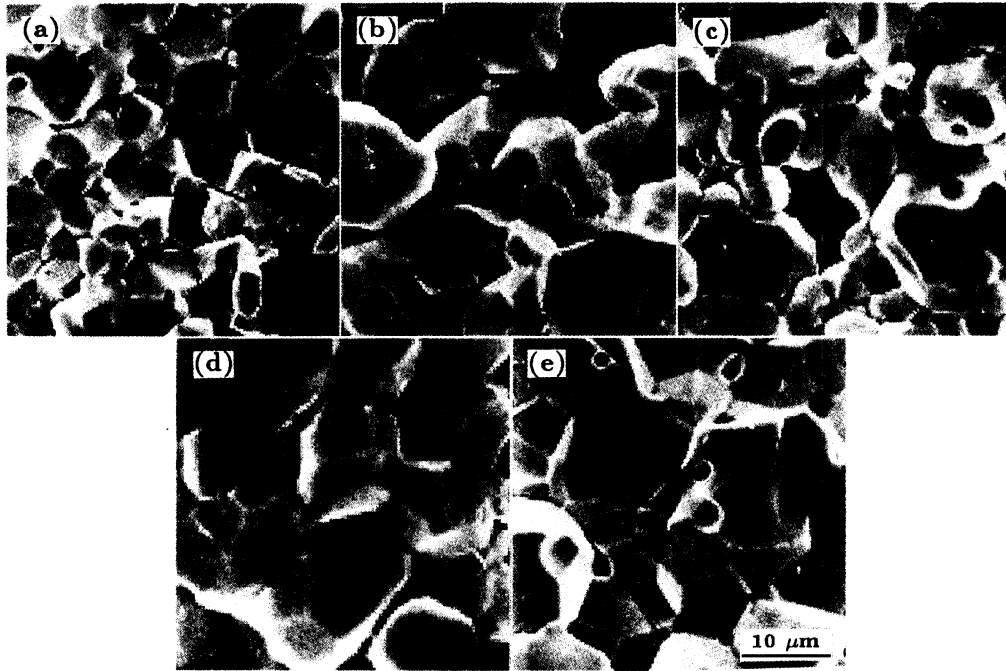


图 5 不同掺杂样品的 SEM 照片

Fig.5 SEM photos of the NiCuZn ferrites with different additives

(a) No additives, (b) 0.12% MoO<sub>3</sub>, (c) 0.20% MoO<sub>3</sub>, (d) 0.16% WO<sub>3</sub>, (e) 0.20% WO<sub>3</sub>

### 3 结 论

1. 适量的 CuO 能提高 NiCuZn 铁氧体材料的烧结密度并降低磁晶各向异性常数, 从而提高材料起始磁导率, 但居里温度有一定程度的下降. 当 CuO 含量 (摩尔分数) 为 4% 时, 能最好的兼顾 NiCuZn 铁氧体高起始磁导率和高居里温度的要求.

2. MoO<sub>3</sub> 和 WO<sub>3</sub> 掺杂均能引起 NiCuZn 铁氧体晶界附近阳离子空位增多, 从而加速晶界移动, 促进晶粒尺寸增大, 进而促使材料起始磁导率的提高. 但掺杂过量后由于晶粒的不均匀长大及气孔的增多, 都会导致材料烧结密度和起始磁导率的降低.

3. W 离子同时具有较强的占据铁氧体 A 位替代 Fe<sup>3+</sup> 的趋势, 因此需要更大的掺杂量来达到磁导率的峰值. 同时居里温度和饱和磁感应强度也低于相应 MoO<sub>3</sub> 掺杂的样品.

### 参 考 文 献

- 1 Ovidiu F. Caltun, Leonard Spinu, Alexandru Stancu, IEEE Trans. Magn., **37**(4), 2353(2001)
- 2 O.F.Caltun, L.Spinu, Al.Stancu, L.D Thung, W.Zhou, J. Magn. Magn. Mater., **160~162**, 242(2002)
- 3 A.M.El-Sayed, Cera. Inter., **28**(4), 363(2002)
- 4 SU Hua, ZHANG Huaiwu, TANG Xiaoli, XIANG Xinyuan, J. Magn. Mater. Devices, **3**, 13(2004)  
(苏 桦, 张怀武, 唐晓莉, 向心元, 磁性材料及器件, **3**, 13(2004))
- 5 YUAN Xinghua, J. Magn. Mater. Devices, **5**, 43(2004)  
(袁兴华, 磁性材料及器件, **5**, 43(2004))

- 6 L.Letyuk, A.Balbashov, D.Krutogin, Technology of Magnetoelctronic Materials, Metallurgia (Moscow, 1994) p.246~258
- 7 A.Gonchar, V.Andreev, L.Letyuk, A.Shishkanov, V.Maiorov, J. Magn. Magn. Mater., **254~255**, 544(2003)
- 8 Kin O. Low, Frank R. Sale, J. Magn. Magn. Mater., **246**, 30(2002)
- 9 S.H.Seo, J.H.Oh, IEEE. Trans. Magn., **35**(5), 3412(1999)
- 10 Y.Matsuo, K.Ono, M.Ishikura, I.Sasaki, IEEE Trans. Magn., **33**(5), 3751(1997)
- 11 Kwang-Soo Park, Joong-Hee Nam, Jae-Hee Oh, J. Magn. Magn. Mater., **226~230**, 1415(2001)