

# 少量稀土元素氧化物对于一种矩磁 铁氧体磁心性能的影响\*

李國栋 王新麟 蕭孚筐

(中国科学院)

## 提 要

本文报导了少量稀土元素氧化物 ( $\text{La}_2\text{O}_3, \text{CeO}_2, \text{Sm}_2\text{O}_3, \text{Gd}_2\text{O}_3$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) 对于一种含  $\text{ZnO}$  和  $\text{CuO}$  的  $\text{Mg-Mn}$  矩磁铁氧体磁心性能的影响。简要地叙述了样品的制备过程。测量了磁心的静态磁滞迴线, 饱和磁化强度, 居里点和讯号杂音比。实验结果表明: 加  $\text{La}_2\text{O}_3$  或  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  可以增加矩形比  $\frac{B_r - H_m/2}{B_m}$  和讯号杂音比, 并使后者的分布往高比值移动, 但加  $\text{CeO}_2, \text{Sm}_2\text{O}_3$  或  $\text{Y}_2\text{O}_3$  却没有使这些性能改善, 甚至有所降低。文中举例说明了磁心尺寸对于矩形比, 淬火温度和稀土元素氧化物的含量对于讯号杂音比的影响。最后指出: 这种方法可能提供一种改善磁心某些性能而不显著改变其居里点的途径。

## 一、前 言

矩磁 (指具有近于矩形磁滞迴线的) 铁氧体是目前电子计算机、自动控制和远程控制等尖端技术中广泛应用的一种半导性铁磁材料。1953年 Williams 等<sup>[1]</sup> 利用加肋强的方法得到了矩磁性的铁氧体; 1954年 Hegyi<sup>[2]</sup> 在  $\text{MgO-MnO-Fe}_2\text{O}_3$  系统中发现了具有矩磁性成分的范围, 这是目前大量采用的矩磁铁氧体的基本类型。

从应用方面看来, 对于矩磁铁氧体的要求主要是: 磁滞迴线尽量接近矩形 (即矩形比  $\frac{B_r}{B_m}$  高), 矫顽力  $H_c$  小, 在脉冲运用的情况下讯号电压  $V_1$  大, 杂音电压  $V_0$  小和开关时间  $\tau$  或开关系数  $S_w$  小。讯号电压是指磁心受脉冲磁场作用从剩磁状态  $-B_r$  到  $+B_m$  产生的电压, 杂音电压则是指磁心受脉冲磁场作用从  $-B_r$  到  $-B_m$  产生的电压。由于磁心的实际剩磁状态依赖于它所曾经受到过的磁场 (干扰) 的作用的情况, 故又有未受干扰电压 ( ${}_uV$ ) 和曾受干扰电压 ( ${}_dV$ ) 的区别, 一般用讯号杂音比  $\frac{{}_uV_1}{{}_dV_0}$  和抗干扰比  $\left(\frac{{}_dV_1}{{}_uV_1}\right)^n$  来表示脉冲运用情况下的性能, 其中  $n$  是产生  $V_1$  前所受到的连续干扰的次数。开关时间  $\tau$  是指  $V_1$  的两个 10% 点间的时间间隔; 由于  $\tau$  是外加磁场  $H$  的函数, 故最好用开关系数  $S_w = \tau(H - H_0)$  作优值参数, 其中  $H_0$  是磁心开始反磁化的临界磁场, 在多数情形下,  $H_0 \approx H_c$ 。

\* 1960年3月29日收到。

此外,还要求磁心的损耗小和对于温度、机械振动等的稳定性高。

我們曾对发展以 Mg-Mn 铁氧体为基础的矩磁铁氧体进行了若干工作,在若干性能方面有所改善,并适当地降低了这类铁氧体对热处理的灵敏性。为了更进一步探索改善其性能的方法,我們又进行了在矩磁铁氧体中加少量稀土元素氧化物的研究工作。以稀土元素为重要组元的铁氧体,目前已经有石榴石 (garnet) 型和钙钛石 (perovskite) 型两类。现有的矩磁铁氧体都是尖晶石 (spinel) 型的,这类铁氧体中的金属离子半径大多在 0.44—1.0 Å 之間<sup>[1]</sup>,但稀土元素和 Y 的离子半径却都在 1.00—1.22 Å 之間,因此不能进行較大量的元素代換,而只能以少量掺杂的方式加到这类铁氧体中,以观测其对于磁心性能的影响。

## 二、样品的制备

我們选取略含 ZnO 和 CuO 的 Mg-Mn 铁氧体的一种成分作为加少量稀土元素氧化物的基体,又选取离子半径和离子磁矩的差别都較大的四种稀土元素 (La, Ce, Sm 和 Gd) 和 Y 的氧化物分別加到基体中。这些元素的离子半径<sup>[1]</sup>和磁矩分別列于表 1。掺加量选取了三种:各为基体重量的 0.1%, 0.5% 和 1%。

表 1 几种稀土元素和 Y 的离子半径和离子磁矩

元 素	Y	La	Ce	Sm	Gd
离 子 半 径 (Å)	1.06	1.22	1.18	1.13	1.11
电子自旋磁矩 ( $\mu_B$ )	0	0	1	5	7

样品的制备采用一般的氧化物 (只是 MnO 用  $MnCO_3$  代替) 混合燒結法。先将配好的原料在不銹鋼筒中球磨約 20 小时,再在 900°C 空气中預燒 6 小时;在預燒过的料粉中加入一定数量的粘結剂并經過篩析以后,便可利用自动压片机进行样品的压制。样品为圓环形。本文所用的磁心尺寸有 1.5/1.0、3/2 和 6/4 毫米 (“/”号前后的两个数目各为磁心的外径和内径) 等三种。把压成的磁心置于氧化鋁坩堝內在高温电炉中进行最后的燒結,燒結时的气氛仍为空气,最高燒結温度为 1300°C,保温时间为 120 分钟,在炉中冷却到一定温度后再淬火。淬火温度分別用 1050°C 和 950°C,淬火方法是把高温样品倒在搖动的銅板上,使其迅速冷却。淬火是获得矩磁性的重要条件。

## 三、实验方法

样品的静态磁滞迴綫是用一般的冲击法測量的。由于样品尺寸小,需要利用高灵敏度的冲击电流計 ( $\sim 10^{-10}$  安培/毫米/米,无阻尼自由周期 $\sim 7$  秒),并将 5—10 个磁心迭在一起后再进行繞綫和測量。这样測得的结果是这些样品的平均磁滞迴綫。

样品的飽和磁化強度和居里点是用一种磁秤法測量的。磁場梯度采用光譜純 Ni 进行校准。

測量样品的訊号雜比為  $\frac{aV_1}{dV_0}$  时所用仪器的脉冲电路方块图如图 1 所示。測試仪器

所产生的脉冲电流和由被测样品所产生的感应脉冲电压分别见图 2 (a) 和 (b)。每次测量前须用固定的标准磁心对测量仪器进行校准。每种样品需要进行选择最佳推动电流  $I_0$  的初测, 并在  $I_0$  下进行复测, 然后计算  $\frac{uV_1}{uV_0}$  的统计分布。

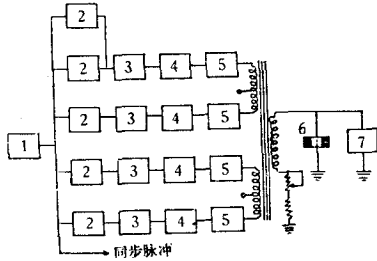


图 1 讯号杂音比测试台方块图

- 1—主振荡器; 2—延迟器;
- 3—脉冲形成器; 4—阴极输出器;
- 5—电流放大器; 6—被测样品;
- 7—示波器

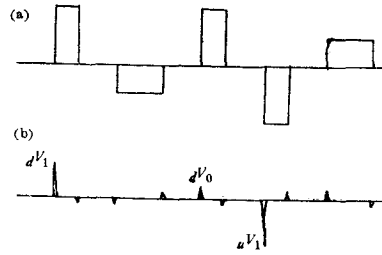


图 2

- (a) 讯号杂音比测试台的脉冲电流;
- (b) 感应电流

### 四、实验结果

加少量稀土元素氧化物对于静态磁滞回线的影响如图 3 和表 2 所示。可以看出, 加  $\text{La}_2\text{O}_3$  和  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  对于磁滞回线的矩形性是有改善的, 因  $\frac{B_r}{B_m}$  虽没有什么改变, 但第 2 象限的矩形度  $\frac{B-Hm/2}{B_m}$  却有显著的提高。这对于作记忆元件的磁心是非常重要的。加其他三种稀土元素 (Ce 和 Sm) 和 Y 的氧化物却使矩形比稍为降低了。此外加少量稀土元素氧化物后矫顽力  $H_c$  一般都增大了 (只有加 Ce 的略有减小), 这可能是稀土元素离子半径较大引起晶格畸变和内部应力的结果。

表 2 加 0.5% 稀土元素氧化物对磁滞回线参数的影响  
(热处理条件 1300°C, 保温 120 分, 950°C 淬火)

所加稀土元素氧化物的种类	$B_m$ (高斯)	$\frac{B_r}{B_m}$	$\frac{B-Hm/2}{B_m}$	$H_c$ (奥)
未加稀土元素氧化物	2300	0.95	0.83	0.74
$\text{Y}_2\text{O}_3$	2774	0.92	0.81	0.91
$\text{La}_2\text{O}_3$	1960	0.94	0.89	0.89
$\text{CeO}_2$	2415	0.90	0.72	0.68
$\text{SmO}_3$	2184	0.85	0.73	0.92
$\text{Gd}_2\text{O}_3$	2293	0.95	0.87	0.92

稀土元素氧化物的含量和磁心尺寸对于这种矩磁铁氧体的矩形比  $\frac{B_r}{B_m}$  (当  $H_m \approx 3H_c$  时) 的影响见表 3。结果表明: 稀土元素氧化物的含量对  $\frac{B_r}{B_m}$  的影响不是很显著的; 磁心的尺寸则有一定的影响, 一般情况是  $6 \times 4$  毫米的磁心的  $\frac{B_r}{B_m}$  比  $1.5 \times 1.0$  的磁心有所提高。

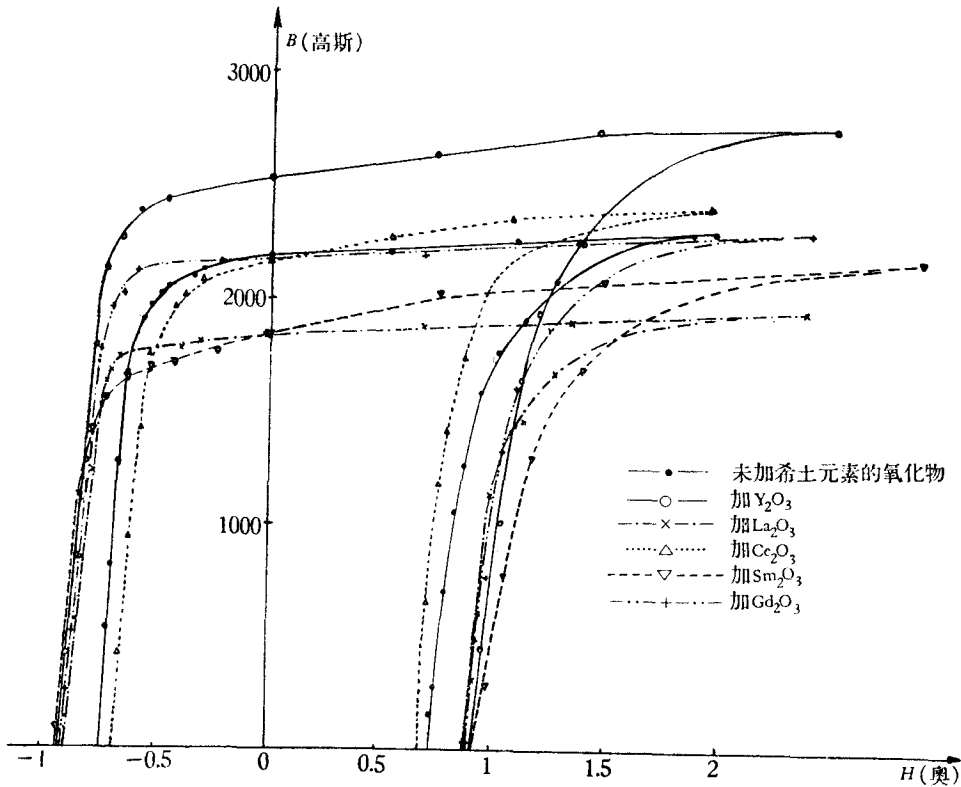


图3 加入少量稀土元素氧化物(0.5%重量)对于磁滞回线( $H_m = 3H_c$ )的影响  
(1.5×1.0 毫米磁心)

表3 稀土元素氧化物含量和磁心尺寸对矩形比 $\frac{B_r}{B_m}$ 的影响

(热处理条件: 1300°C, 保温 120 分, 1050°C 淬火)

所加稀土元素氧化物的种类	1.5×1.0 毫米*			6×4 毫米*		
	0.1%	0.5%	1%	0.1%	0.5%	1%
未加稀土元素的氧化物	0.94			0.96		
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.93	0.93	0.93	0.94	0.95	0.98
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.93	0.93	0.91	0.96	0.96	0.97
CeO <sub>2</sub>	0.91	0.90	0.92	0.95	0.93	0.94
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.88	0.93	0.94	0.93	0.91	0.95
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.93	0.96	0.95	—	—	—

\* 指环形磁心的外径×内径。

图4是加1%(重量)稀土元素氧化物的铁氧体的单位质量的饱和磁化强度 $4\pi\sigma_s$ 与温度 $T$ 的关系曲线。从图中可以看出,不论加何种稀土元素氧化物,对于饱和磁化强度 $4\pi\sigma_s$ 和居里点 $\theta_f$ 的影响都是很小的。这是因为 $4\pi\sigma_s$ 和 $\theta_f$ 都是结构不灵敏的性质,而少量稀土元素氧化物不足使这些性质发生较为显著的改变的缘故。

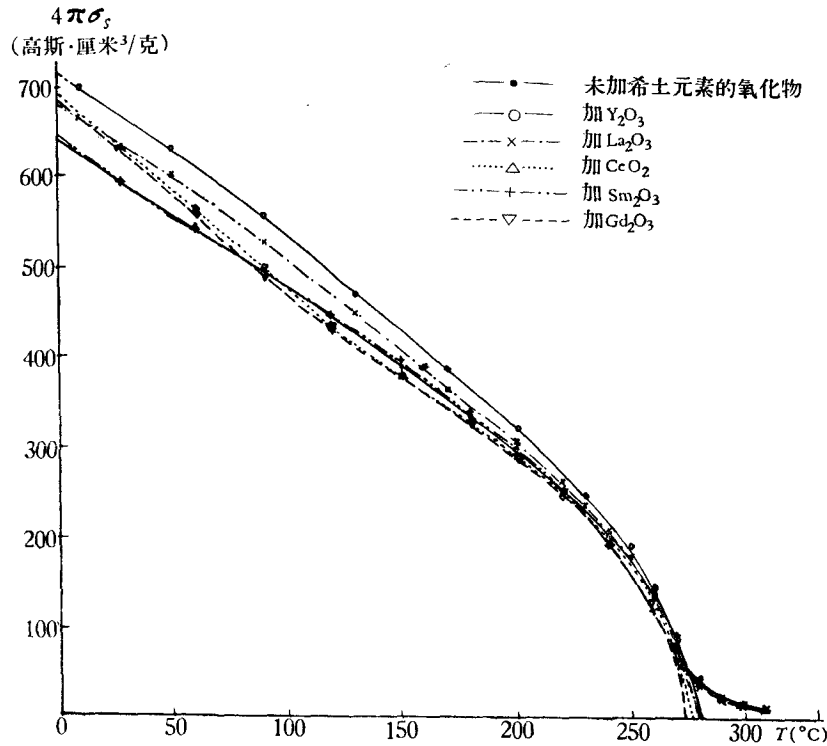


图4 加稀土元素氧化物(1%)对饱和磁化强度  $4\pi\sigma_s$  居里点的影响 ( $3 \times 2$  毫米磁心)

但是, 加少量稀土元素氧化物对于讯号杂音比  $\frac{V_1}{V_0}$  的影响却是异常显著的。图5是加0.5% 稀土元素氧化物的铁氧体的  $\frac{V_1}{V_0}$  及其分布与未加前结果的比较。图中纵坐标是某一  $\frac{V_1}{V_0}$  值在每次的全部复测样品(至少50个)中所占的百分数, 超过一次的则取其平均值。这几种磁心的最佳推动电流约为0.8—1.0安培。从比较中可以看出: 加  $\text{La}_2\text{O}_3$  和  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  的铁氧体的  $\frac{V_1}{V_0}$  值不但有所提高, 而且其分布亦往高  $\frac{V_1}{V_0}$  值移动。相反地, 加  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  和  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  的  $\frac{V_1}{V_0}$  值却降低了, 并且其分布也往低  $\frac{V_1}{V_0}$  值移动。这一结果与静态磁滞迴线的改变趋势是相符合的。

再看加  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  的分量对于讯号杂音比  $\frac{V_1}{V_0}$  及其分布的影响(图6和表4)。随着  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  含量的增加,  $\frac{V_1}{V_0}$  值也增加(仅当加0.1%时略有降低), 同时  $\frac{V_1}{V_0}$  的分布也往高值移动。

至于淬火温度  $T_q$  对于  $\frac{V_1}{V_0}$  及其分布的影响则见表5和图7。  $\text{La}_2\text{O}_3$  含量的影响与  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  具有相同的趋势。从实验结果看来, 在一定范围内, 淬火温度的影响不是决定性

的，但要使  $\frac{uV_1}{dV_0} \geq 12$  有较高的百分比，则以 1050°C 淬火较好。同时这也说明此种铁氧体对于热处理的灵敏度还是较低的。

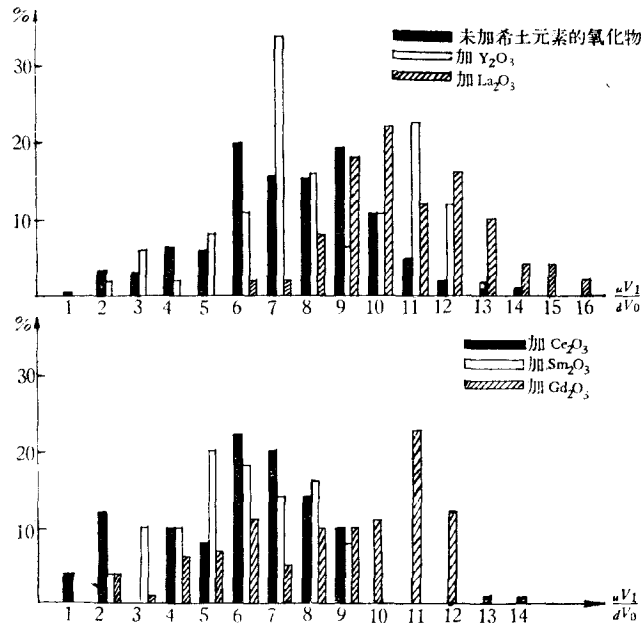


图 5 加稀土元素氧化物 (0.5%) 对讯号杂音比  $\frac{uV_1}{dV_0}$  及其分布的影响 (1.5×1.0 毫米磁心)

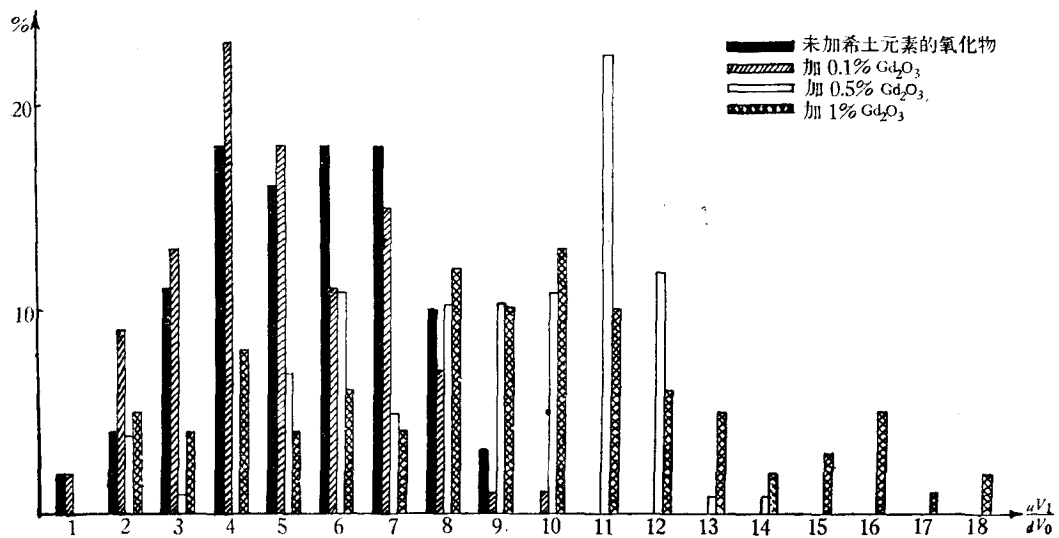


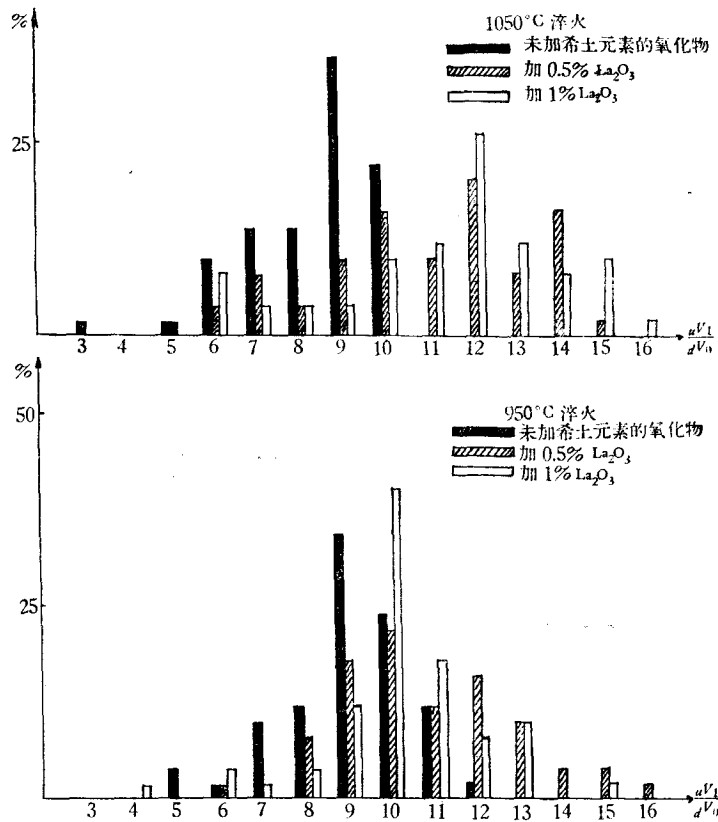
图 6 加 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的分量对于讯号杂音比  $\frac{uV_1}{dV_0}$  及其分布的影响 (1.5×1.0 毫米磁心)

表 4  $Gd_2O_3$  的含量对于讯号杂音比  $\frac{uV_1}{dV_0}$  的影响

$Gd_2O_3$ 含量	$\frac{uV_1}{dV_0} \geq 6$	$\frac{uV_1}{dV_0} \geq 9$	$\frac{uV_1}{dV_0} \geq 12$	$\frac{uV_1}{dV_0} \geq 15$	$\frac{uV_1}{dV_0} \geq 18$
0	49%	3%	0	0	0
0.1%	35%	2%	0	0	0
0.5%	82%	57%	13%	0	0
1%	79%	57%	24%	11%	2%

表 5 淬火温度  $T_q$  和  $La_2O_3$  含量对于讯号杂音比  $\frac{uV_1}{dV_0}$  的影响

$La_2O_3$ 含量	$T_q = 1050^\circ C$				$T_q = 950^\circ C$			
	$\frac{uV_1}{dV_0} \geq 6$	$\frac{uV_1}{dV_0} \geq 9$	$\frac{uV_1}{dV_0} \geq 12$	$\frac{uV_1}{dV_0} \geq 15$	$\frac{uV_1}{dV_0} \geq 6$	$\frac{uV_1}{dV_0} \geq 9$	$\frac{uV_1}{dV_0} \geq 12$	$\frac{uV_1}{dV_0} \geq 15$
0	96%	58%	0	0	96%	72%	2%	0
0.1%	98%	64%	0	0	88%	56%	0	0
0.5%	98%	82%	46%	2%	100%	88%	36%	6%
1%	100%	84%	58%	12%	98%	90%	20%	2%

图 7 淬火温度及  $La_2O_3$  含量对于讯号杂音比  $\frac{uV_1}{dV_0}$  及其分布的影响 ( $1.5 \times 1.0$  毫米磁心)

## 五、討 論

(1) 从所加的五种稀土元素氧化物的种类和其含量(0.1%—1% 重量)对这种矩磁铁氧体磁心的几种性能的影响看来,只有  $\text{La}_2\text{O}_3$  和  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  两种的效果好而显著,并且一般说来,随着它们的含量的增加,讯号杂音比性能的改善程度也更增大。但从目前的工作中尚难决定其最佳的含量。

(2) 比较这些加稀土元素氧化物的铁氧体磁心的静态磁滞迴綫和讯号杂音比时,可以发现它们之间的一些联系,即  $\frac{B-H_m/2}{B_m}$  大时,  $\frac{aV_1}{dV_0}$  也较大。这是与一般从磁滞迴綫来了解讯号和杂音电压的简单模型相符合的。

(3) 加稀土元素氧化物对于磁滞迴綫,尤其是讯号杂音比的影响较大,但却几乎不改变材料的饱和磁化强度和居里点,这提供了一种改进矩磁铁氧体磁心的若干性能而不改变其居里点的途径。

(4) 这项工作还仅是初步的探索性的,要较全面地解决在矩磁铁氧体中掺加稀土元素氧化物的问题,还需要继续作更多的深入的工作。这一方面需要从多次重复性的实验中来肯定大量生产的可能性;另一方面也需要配合其他物理性能的研究来探讨稀土元素在这类铁氧体中的作用的机构。

在本工作的进行中,不少同志参加了样品的制备、处理和测试,作者谨对他们表示谢意。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Williams, H. J., Sherwood, R. C., Goertz, M. and Schnetler, F. J., *Trans. AIEE* **72**(1) (1953), 531.
- [ 2 ] Hegyi, I. J., *J. Appl. Phys.* **25** (1954), 176.
- [ 3 ] Gorter, E. W., *Philips Res. Repts* **9** (1954), 295.
- [ 4 ] Pauthenet, R., *Ann. de Phys.* **3** (1958), 424.



## EFFECT OF SMALL ADDITIONS OF RARE EARTH OXIDES ON THE MAGNETIC BEHAVIOR OF A VARIETY OF SQUARE-LOOP FERRITE CORE

LI GUO-DONG    WANG XIN-LIN    XIAO FU-KUANG  
(*Academia Sinica*)

### ABSTRACT

Small quantities (0.1, 0.5 and 1.0 weight percent) of rare earth oxides ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ) and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  were added to a square-loop Mg-Mn ferrite which contained some ZnO and CuO. The effect of these additions on the static hysteresis loop and the signal to noise ratio was investigated. The samples were prepared by the usual oxide method, sintered 2 hours in air at  $1300^\circ\text{C}$  and quenched from  $1050^\circ\text{C}$  or  $950^\circ\text{C}$ . Preliminary results showed that  $\text{La}_2\text{O}_3$  or  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  increased the squareness ratio  $\frac{B_{-Hm/2}}{B_m}$  and the signal to noise ratio  $\frac{uV_1}{dV_0}$ . Furthermore, for a large number of cores, the distribution curve of  $\frac{uV_1}{dV_0}$  was shifted as a whole to higher values of  $\frac{uV_1}{dV_0}$ . In contrast,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  additions did not show these effects. The saturation magnetization and the Curie point were not appreciably effected by the introduction of the rare earth oxides. The influence of the core size, the quenching temperature as well as the content of rare earth oxides on the squareness ratio and the signal to noise ratio was also noted.