

$\text{La}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{Fe}_{(12-x)}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ 铁氧体磁性 与穆斯堡尔谱的研究

都有为 陆怀先 张毓昌 惠立人¹⁾ 王挺祥

(南京大学物理系)

1982 年 1 月 14 日收到

提 要

采用草酸盐共沉淀工艺制备了 $\text{La}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{Fe}_{(12-x)}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ 六角铁氧体, 当 $x < 0.8$ 时生成磁铅石型六角铁氧体, 随 x 值增大, 比磁化强度 σ 值增加, 居里温度下降, 磁晶各向异性降低, 由穆斯堡尔谱分析推断锌离子从尤过于 $4f_2$ 晶位.

一、引 言

磁铅石型六角铁氧体晶体结构中, 钡, 锶, 铅等离子半径与氧离子半径相近, 占据在氧离子密集层中氧离子位置, 因此能代换它们的离子亦要求离子半径与氧离子相近, 如介于 $1.0-1.5 \text{ \AA}$ 之间, 从离子半径这一条件看来, 稀土族元素离子基本上能部份或全部代换钡离子^[1], 但由于稀土族元素离子容易与铁族离子生成钙钛石型、石榴石型铁氧体, 生成磁铅石型铁氧体相区甚窄^[2], 给制备均匀单相的铁氧体带来了一定的困难, 此外, 由于镧系收缩离子半径随原子序数增大而减少, 从而导致稀土离子置换钡离子的量亦递次减少, 根据我们的实验结果, 铈代换量不大于 0.2, 钕代换量不大于 0.15, 因此迄今为止研究者不多^[3-9]. 近年来, 人们在生产中亦常常添加少量稀土氧化物^[10,11]以改善磁性能, 但基础研究尚感不足. 稀土离子代换钡离子的研究具有下列几点意义.

1. 研究具有磁矩的稀土离子与铁族离子间的相互作用.
2. 研究相应于稀土族离子的代换而引入作电荷补偿的其它离子的作用, 例如了解处于不同晶位的铁离子对磁晶各向异性的贡献, 超交换作用等问题.
3. 了解稀土族离子代换引起磁性能变化的机制. 因此, 我们将对稀土族离子代换钡离子进行一系列工作, 本文主要报道 $\text{La}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{Fe}_{(12-x)}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ 铁氧体的磁性与穆斯堡尔谱的研究.

二、样品制备

采用草酸盐化学共沉淀工艺^[12]制备了 $\text{La}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{Fe}_{(12-x)}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ 样品, 其中 $x = 0.0$,

1) 现在江苏省无锡县磁性材料厂工作.

0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0. X 射线衍射表明, 在 $x < 0.8$ 范围内, 共沉淀料基本上生成以天然草酸铁结晶构造为基的 (La, Ba, Zn, Fe) 草酸盐固溶体. 当 $x \geq 0.8$ 时呈复相. 将草酸盐粉料在 400°C 进行分解, 研磨后压成圆片, 置于铂片上在空气中烧结, 不同温度下保温 4 小时, 为了防止降温过程的热分解, 保温后空气淬冷, 进行磁性与穆斯堡尔谱的测量.

热重、差热分析与 X 射线衍射分析以及磁分析表明, 生成磁铅石铁氧体的相变温度随 x 量的增大而移向高温, 其大致规律如图 1 所示.

稀土族离子代换钡离子将导致生成磁铅石型铁氧体的相变温度增加, 这与 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 二元相图的研究相一致^[2], $x = 0.8$ 的样品除磁铅石相外尚有较明显的另相, $x = 1$ 的样品在我们的实验条件下未生成磁铅石型铁氧体. 当温度超过 1350°C 时将有 X 型, W 型六角铁氧体相产生, 随着锌离子含量的增加, 产生 X, W 相的温度相应降低, W 相的居里温度为 534°C , 较迄今文献发表的数据 (455°C) 为高, X 相的居里温度为 518°C , 有关高温相组成与磁性问题将另文讨论.

三、测 量

1. 比磁化强度 σ 与 σ - T 关系的测量

采用自动平衡法拉第磁天平法, 用光谱纯镍小球定标, σ 值在磁场强度为 12.3kOe 下进行测量, σ - T 曲线及 77K 下 σ 值的测量

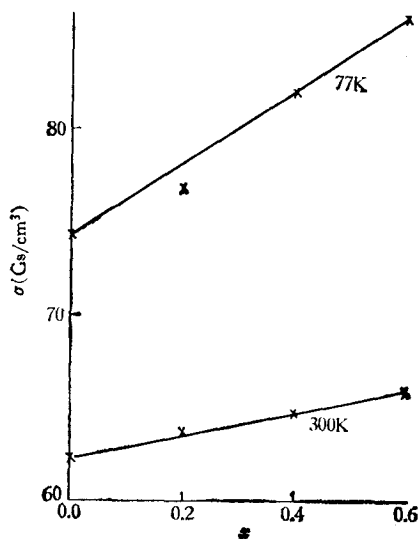


图 2

在 10kOe 下, 空气中进行测量, 热电偶置于样品之中.

2. 磁晶各向异性场采用平行于易磁化方向与垂直于易磁化方向两条磁化曲线交点而求得

3. 穆斯堡尔谱的测定

测量用电磁驱动式等加速穆斯堡尔谱仪^[13], 用钷作放射源衬底, 钴-57 源的强度为 2.5mCi 用 $25\mu\text{m}$ 厚的纯 $\alpha\text{-Fe}$ 箔标度.

四、实验结果

1. 比磁化强度

室温与 77K 下比磁化强度 σ 值随锌含量的增加而近线性增加, 如图 2 所示, 因为镧离子为满壳层的非磁性离子, 并代换钡离子, 因此讨论磁性时仅需考虑锌离子含量的影响.

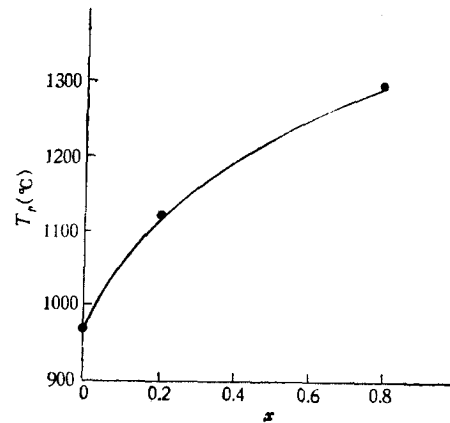


图 1 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$

2. σ - T 曲线

图 3 为 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 与 $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Fe}_{11.4}\text{Zn}_{0.6}\text{O}_{19}$ 两样品 σ - T 曲线的对比. 由图 3 显见, 当以锌离子代换铁离子后居里温度降低, σ - T 曲线在居里点附近变得较为平缓, 这表明锌离子的代换将导致铁离子间的超交换作用场有所涨落, 从而导致居里温度有一较宽的分布, 居里温度随锌含量的变化如图 4 所示.

3. 磁晶各向异性

将多晶样品研成细粉, 使每个颗粒均为单晶体, 约 3—4mg 粉料置于测量杆容器中, 在

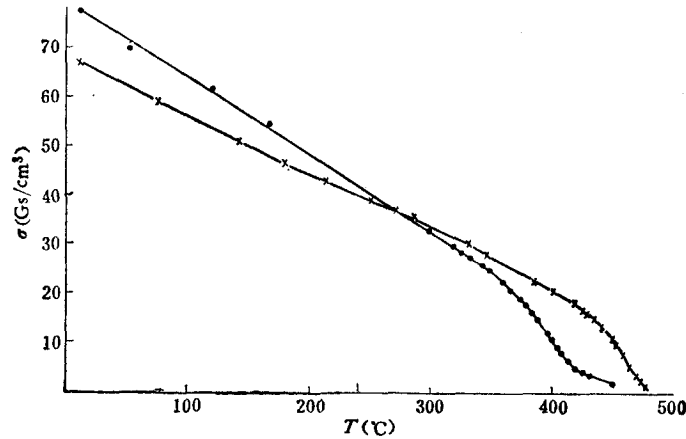


图 3

—x— 为 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 样品;
—o— 为 $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Fe}_{11.4}\text{Zn}_{0.6}\text{O}_{19}$ 样品

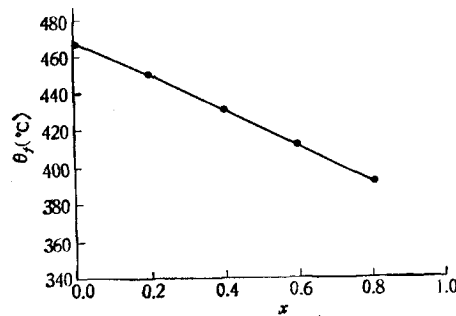


图 4

11kO₂ 磁场中熔化石蜡进行取向, 测量垂直于和平行于易磁化方向的磁化曲线, 其交点即为磁晶各向异性场 H_A , 如图 5 所示. 磁化曲线低场非线性部份系由于取向不理想, 磁化过程为畴壁位移所致, 在一定磁场范围内呈线性关系, 为磁畴转动部份. 高于一定磁场后又偏离于线性部份乃由于颗粒间静磁排斥所致, 故以线性部份外插求得磁晶各向异性场 H_A , 根据室温条件下测得的 σ 值, 以及粉料密度, 由 $H_A = 2k_1/M_s$ 求得磁晶各向异性常数, H_A 与 k_1 随 x 值的变化见图 6, 据 Lotgering^[14] 估计, 用磁化曲线法测得多晶铁

氧体的 k_1 值通常偏低 10—20%。

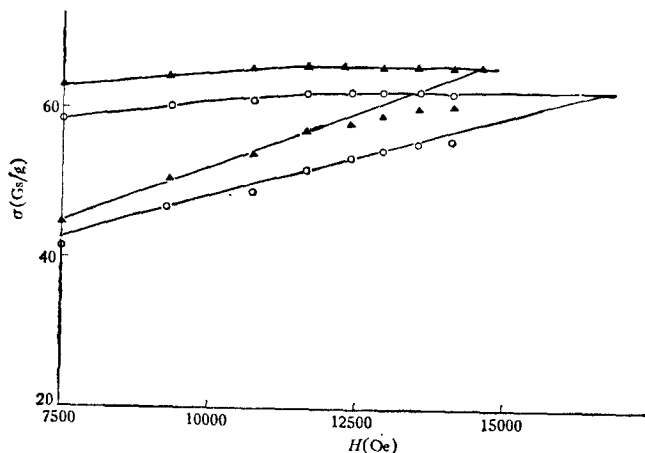


图 5 $x = 0, 0.6$ 两样品的易磁化与难磁化方向的磁化曲线

—△— 为 $x = 0.6$; —○— 为 $x = 0$

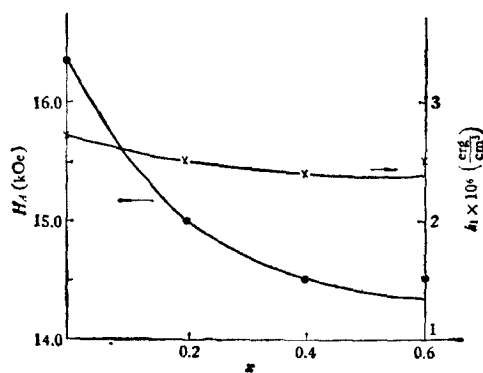


图 6

4. 穆斯堡尔谱

在 1300°C 空气中烧结并在空气淬冷的样品, 其穆斯堡尔谱线见图 7, 由图 7 可见 $x = 0.0-0.8$ 基本上为磁铅石型铁氧体, 而 $x = 1.0$ 的谱线, 结合 X 射线衍射分析与磁分析主要为尖晶石型的二价铁离子-锌铁氧体。

由图 7 可知, 随着锌含量的增加, $4f_2$ 晶位谱线明显减弱, $12k$ 晶位与 $2b$ 晶位谱线明显变宽, $x = 0.0$ 样品的穆斯堡尔谱参数列于表 1。

表 1 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 样品的穆斯堡尔谱参数

	$2b(4e)$	$12k$	$4f_1$	$4f_2/2a$
$H_i(\text{kOe})$	402(401)	423(420)	507(498)	518(512)
$\Delta E_Q(\text{mm/sec})$	2.37(2.26)	0.44(0.43)	0.24(0.28)	0.10(0.08)
$\delta(\text{mm/sec})$	0.35(0.27)	0.35(0.30)	0.23(0.18)	0.36(0.26)

注: H_i 为内磁场; ΔE_Q 为四极裂距; δ 为同质异能移位。

表 1 中圆括号内数据乃为将空气淬冷的样品在 900°C 恒温 4 小时后, 室温 (~10°C) 所测得的数据, 圆括号外为退火处理前样品的穆斯堡尔谱参数.

淬火的样品各晶位的内磁场 H_i 值均高于退火后的数据, 而 $12k$ 晶位六指峰中 1,6 峰半峰高宽度平均值退火前、后数值分别为 0.29mm/sec 与 0.27mm/sec. 淬火的样品由于存在内应力, 晶格畸变, 因此穆斯堡尔谱参数不同于退火后的数值.

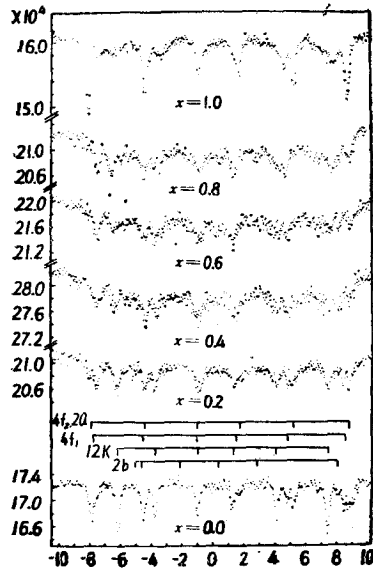


图 7 测量温度为 10°C 附近

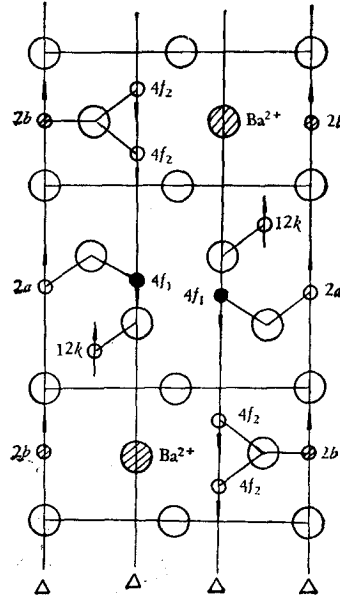


图 8

五、讨 论

1. 锌离子的从尤晶位

镧离子半径为 1.22 Å 是离子半径最大的稀土族元素离子, 与氧离子半径 (1.32 Å) 较为接近, 因此可以较大量或全部置换钡离子, 人们研究较多, 但 $La_xBa_{1-x}Fe_{12-x}Zn_xO_{19}$ 系列铁氧体的详细研究尚未见文献报道, 为了进行锌离子代换铁离子, 以往文献大多将锌离子与高价离子组合代换铁离子, 如 $Zn_{2/3}V_{1/3}$, $Zn_{2/3}Ta_{1/3}$, $Zn_{2/3}Nb_{1/3}$ 等^[4,5], 根据 σ 值变化从而判断锌离子的从尤晶位, 由于同时含有高价的其它离子, 由此而判断锌离子的从尤晶位显然是不合适的, 因此本文采用 $La^{3+}Zn^{2+}$ 组合代换 $Ba^{2+}Fe^{3+}$ 离子, 此时仅仅是锌离子处于铁离子晶位, 有利于了解锌离子的从尤晶位及其对磁性的影响. 锌离子半径为 0.83 Å, 最外层电子结构为 $3d^{10}$, 根据半共价键理论^[6]在尖晶石结构中它将与四面体座中配位氧离子构成共价配键, 从而对四面体座有强烈的倾向性, 但在石榴石铁氧体中它却从尤于八面体座, 在磁铅石结构中, 人们从含锌铁氧体磁矩增加这一实验事实出发, 通常认为锌离子处于四面体座的 $4f_1$ 晶位^[4,5]. $BaFe_{12}O_{19}$ 的磁结构如图 8 所示, 其分子磁矩应为

$$\vec{12k} + \vec{2a} + \vec{2b} \text{ (或 } \vec{4c}) + \vec{4f_1} + \vec{4f_2}$$

$4f_1$, $4f_2$ 晶位离子的磁矩与 $12k$, $2a$, $2b$ 晶位的离子磁矩反平行排列, 锌离子代换铁离子后使磁矩增加, 存在处于 $4f_1$, $4f_2$ 两种晶位的可能性, 从穆斯堡尔谱线分析, $4f_2$ 谱线强度降低, $12k$, $2b$ 谱线变宽, 表明锌离子应处于 $4f_2$ 晶位较妥, 当非磁性离子锌处于 $4f_2$ 晶位时, 减少了相邻的 $12k$ 晶位以及 $2b$ 晶位铁离子交换作用键数, 从而使得处于该晶位的铁离子内场有涨落, 谱线变宽. 此外, 由于 $4f_2$ 次晶格内相邻 $4f_2$ 晶位离子相互间存在着超交换作用, 因此 $4f_2$ 晶位被锌离子占据后不仅会使 $4f_2$ 谱线峰值下降, 同时导致 $4f_2$ 谱线变宽, 因此仅仅 $x = 0.2$ 的代换量就导致 $4f_2$ 谱线显著减弱.

锌离子处于 $4f_2$ 的可能原因是 $4f_2$ 晶位接近镧离子, 有利于静电能的降低.

2. 磁晶各向异性

磁铅石型六角铁氧体高磁晶各向异性的来源至今尚有不同的观点, 早期认为主要来自三角双锥体 $2b$ (或 $4e$) 晶位铁离子的贡献^[17,18]. Wieringer^[19] 及 Asti^[20] 根据穆斯堡尔谱的分析认为五种晶位的铁离子均对磁晶各向异性有不容忽略的贡献, 从现有实验事实出发我们将提出一点初步意见.

主要实验事实可概括为:

1) Ba, Sr, Pb M 型六角铁氧体室温磁晶各向异性常数列于表 2.

表 2

	BaM	SrM	PbM
$k_1(\text{erg/cm}^3)$	3.3×10^6	3.6×10^6	2.2×10^6

SrM 与 PbM k_1 值相差达 41%. MeY 型六角铁氧体除 $\text{Me} = \text{Co}$ 外, k_1 仅 $10^5(\text{erg/cm}^3)$ 数量级. 其晶体结构中无三角双锥体的晶体. BaM, SrM 穆斯堡尔谱的各晶位四极裂矩列于表 3.

表 3

晶	位	$2b(4e)$	$12k$	$4f_1$	$4f_2$	$2a$	文献来源
$\Delta E_Q(\text{mm/sec})$	BaM	2.15	0.406	0.20	0.15	0.15	Kreber, Appl. phys. 10 (1976), 1751.
	SrM	2.3	0.70	0.30	0.38	0.28	Rao, J. M. M. M., 15/18 (1980), 645.

$2b$ 晶位的 ΔE_Q 值远大于其它晶位, 表明其晶体电场对称性低, 应当对单轴各向异性贡献较大, 其它晶位铁离子的 ΔE_Q 值与尖晶石结构中的值相近, 而尖晶石铁氧体除含钴离子外, 室温磁晶各向异性常数仅 $10^5(\text{erg/cm}^3)$ 数量级.

2) 非磁性离子置换 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 中的铁离子将导致 k_1 值下降, k_1-x 曲线随置换离子而异, 如图 9 所示. 磁铅石铁氧体的晶体结构为 RSR^*S^* 堆垛, 与尖晶石铁氧体晶体结构上的主要差别在于 R 块, 铁离子除八面体, 四面体座外还将处于低对称性的 $2b(4e)$ 晶位, 因此设想 $2b$ (或 $4e$) 晶位的铁离子对磁晶各向异性有较大的贡献是合理的.

钡、锶、铅离子置换导致 k_1 值的变化只能理解为由于离子半径不同, 以致主要引起

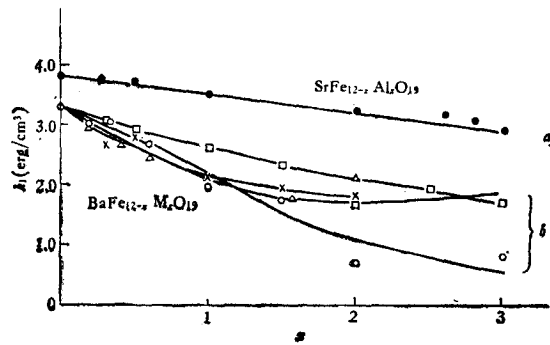


图 9

曲线 *a* 为 D. J. DE. Bitetts, *J. Appl. Phys.*, **35** (1964), 3485;
 曲线 *b* 为 H. Kojima and K. Haneda, *Ferrites: Proceedings of
 the International conf., July, (1970), Japan*, 380.
 M: Zn + Ge 为 —□— Zn + Nb 为 —×—;
 Cr 为 —△—; In 为 —○—

处于 $2b$ 晶位铁离子晶体电场的变化,从而改变 k_1 值,铅离子半径与氧离子相同,为 1.32 \AA ,引起氧离子密集层畸变最小,而钡离子半径 (1.43 \AA) 大于氧离子,镱离子半径 (1.27 \AA) 小于氧离子,均将导致晶格畸变, $2b$ 晶位晶体电场改变,使 k_1 值增加,此外,亦同时使相邻的 $12k$, $4f_2$ 晶位晶场有所改变,由此概念延伸可以解释非磁性离子置换引起复杂的 $k_1(x)-x$ 曲线的原因. 根据我们实验结果推断锌离子从 $4f_2$ 晶位,而 $4f_2$ 晶座最接近 $2b$ 座,因此对 $2b$ 座铁离子的晶场影响最大,所以少量锌离子代换便可引起 k_1 值有较大的改变,铝离子通常认为从 $2a$ 晶位,其次为 $12k$,而 $2a$ 座离 $2b$ 座较远,因此铝离子代换铁离子引起 k_1 值的变化主要是减少磁性离子数, $k(x)-x$ 呈线性关系. 当锌离子与其它高价离子组合代换铁离子,由于不同高价离子如锆、铌、钽等有不同的从晶位,从而导致 $k(x)-x$ 曲线形状随高价离子而异. 此外,晶体的磁晶各向异性应当将自旋系统作一整体来考虑,而不能简单地当作单个离子贡献的代数和. 我们的观点是: $2b$ 晶位铁离子因三角晶场方向为 c 轴向,故其自旋取向平行于 c 轴,通过超交换作用将驱使其它晶位磁性离子的自旋亦平行于 c 轴,因此磁晶各向异性主要是彼此强磁性耦合的自旋系统集体的贡献,非磁性离子的代换不仅消除了被代换磁性离子对 k_1 的贡献,同时减小了超交换作用键数,使原来与此离子强磁性耦合的其它离子对 k 值的贡献亦有所下降,例如当与铁磁性离子相耦合的离子均为非磁性离子时,它将不贡献强磁性,当然磁晶各向异性亦将为零,因此 k_1 值的下降偏离于单离子模型的线性关系而下降得更为迅速一些,在尖晶石铁氧体中锌离子的代换引起 k_1 值的变化通常亦呈非线性关系.

3. 矫顽力 H_c

锌离子的代换会导致本征矫顽力 iH_c 的急剧下降,据 Haneda^[21] 的实验结果,以 $(Zn_{2/3}V_{1/3})_x$, $(Zn_{2/3}Nb_{1/3})_x$, $(Zn_{2/3}Ta_{1/3})_x$ 代换铁离子时,当 $x = 0.25$ 时 iH_c 分别降低 30%, 43%, 57%; 当 $x = 2$ 时 iH_c 的下降率趋于 95%, 根据磁畴转动模型,从 k_1 的下降率与 M_s 的增加率估计,当 $x = 0.25$ 时 iH_c 的下降将不大于 10%, 因此锌离子置换铁

离子从而导致 H_c 的下降其主要原因不是磁晶各向异性的下降。据实验结果锌的代换将促使晶粒长大,使畴壁易于位移,从而导致 H_c 的下降,原则上讲,少量锌离子的代换可以增加永磁铁氧体的磁化强度而并不过多地降低 k_1 值,只要适当控制工艺条件,使晶粒不过于长大,可以期望得到较高的饱和磁化强度的永磁铁氧体。永磁铁氧体的反磁化机制仍然是值得进一步研究的一个问题。

参 考 文 献

- [1] 李荫远、李国栋, 铁氧体物理学, 科学出版社, 37页 (1978).
- [2] V. L. Moruzzi and M. W. Shafer, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **43**(1960), 367.
- [3] R. N. Summergrad *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids*, **2**(1957), 312.
- [4] A. H. Mones and E. Bank, *J. Phys. Chem. Solids*, **4**(1958), 217.
- [5] Г. А. Смоленский и др. *Изв. А. Н. СССР, Серия физ.*, **25**(11) (1961), 1932.
- [6] F. K. Lotgring, *J. Phys. Chem. Solids*, **35**(1974), 1633.
- [7] A. Deschamps and F. Bertaut, *Comptes Rendus*, (1957), 244.
- [8] H. Yamamoto *et al.*, *IEEE Trans. on Magn.*, **MAG-15**(1979), 1140.
- [9] F. K. Lotgering *et al.*, *Solid. State Communication*, **34**(1980), 49.
- [10] И. Н. Францевин, *Порошковая металлургия*, **2**(1971), 63.
- [11] В. А. Горбатью, *ibid.*, **6** (1971), 102.
- [12] 都有为、陆怀先, 南京大学学报, **3**(1981), 314.
- [13] 南京大学穆斯堡尔学科组, 生物化学与生物物理学报, **9**(1977), 306.
- [14] F. K. Lotgering *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids*, **41**(1980), 481.
- [15] H. Kojima and K. Haneda, *Ferrites Proc. Inter. Conf.*, (1971), 380.
- [16] J. B. Goodenough & A. L. Loeb, *Phys. Rev.*, **98**(1955), 391.
- [17] J. Smit, *Magnetic Properties of Materials*, McGraw-Hill, (1971), 13.
- [18] N. Fuchikami, *J. Phys. Soc. Jap.*, **20**(1965), 760.
- [19] J. S. Van Wieringer, *Philips Tech. Rev.*, **28**(1967), 33.
- [20] G. Asti, *Proc. AIP Conf.*, **34**(1976), 214.
- [21] K. Haneda, H. Kojima, *Jap. J. Appl. Phys.*, **12**(1973), 355.

INVESTIGATION OF MAGNETIC PROPERTIES AND MÖSSBAUER SPECTRA OF $\text{La}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{Fe}_{(12-x)}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ FERRITES

DU YOU-WEI LU HUAI-XIAN ZHANG YU-CHANG HUI LI-REN WANG TING-XIANG
(Department of Physics, Nanjing University)

ABSTRACT

The hexagonal ferrites $\text{La}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{Fe}_{(12-x)}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ were prepared by oxalate coprecipitation method. The ferrites with magnetoplumbite structure were found to be formed for $x < 0.8$, the specific magnetization σ increases with increasing x , but Curie temperature θ , and the magnetic crystal anisotropy constant k decreases with increasing x . Mössbauer spectra have revealed that Zn^{2+} ion tends to occupy $4f_2$ site.