

纳米晶复合 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 永磁铁氧体的 制备和交换耦合作用*

刘先松¹⁾ 钟 伟¹⁾ 杨 森^{1,2)} 姜洪英¹⁾ 顾本喜¹⁾ 都有为¹⁾

¹⁾ 南京大学物理系, 固体微结构国家实验室, 南京 210093)

²⁾ 西安交通大学, 西安 710049)

(2001 年 9 月 23 日收到, 2001 年 10 月 11 日收到修改稿)

采用 sol-gel 方法制备 M 型六角锶铁氧体. 利用 X 射线衍射, 透射电子显微镜和 VSM 对纳米晶样品进行了研究. 当焙烧温度小于或等于 800℃ 样品存在复相. 在同样条件下, 压成薄片的样品呈现了硬磁与软磁 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的纳米复合相的磁性交换耦合作用. 800℃ 焙烧的薄片样品的比饱和磁化强度 σ_s 为 $75.6\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$, 内禀矫顽力 H_{cj} 为 478.9kA/m , 最大磁能积 $(BH)_{\text{max}}$ 为 14.9kJ/m^3 , 而粉末样品相应的分别为 $75.9\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$, 509.6kA/m 和 12.1kJ/m^3 . 当焙烧温度大于 850℃ 时, 只有单一 M 相.

关键词: 六角锶铁氧体, 纳米复合, 交换耦合, 磁性

PACC: 7530, 7550, 7550G

1. 引 言

M 型六角铁氧体 $A\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($A = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$) 不仅作为传统的永磁材料, 而且在微波器件, 磁光器件, 高密度磁记录介质等方面得到广泛的应用. 制备 M 型铁氧体有多种方法^[1,2], 如凝胶法, 化学共沉淀法, 玻璃晶化法, 水热法和陶瓷法等.

M 型六角铁氧体为亚铁磁性. 铁离子处于五种不同的晶座, 分别用符号 $2a$, $4f_2$, $12k$ (八面体座), $4f_1$ (四面体座) 以及 $2k$ (由五个氧离子所构成的六面体座) 来标志. 在 M 型六角铁氧体结构中存在着五个磁次点阵, 超交换作用的结果使 $2a$, $2b$, $12k$ 三个次点阵的离子磁矩相互平行排列, 而 $4f_1$, $4f_2$ 两个次点阵的离子磁矩与以上三个次点阵的磁矩反平行排列. 因此饱和磁化强度 M_s 不是很高. 改进 M 型永磁铁氧体的磁性的研究, 一直在进行着. 最大磁能积的理论值为 $(BH)_{\text{max}} = \mu_0 M_s^2/4$, 因此材料的饱和磁化强度 M_s 决定了永磁铁氧体的 $(BH)_{\text{max}}$ 理论值的上限. 通常实际材料可能达到的磁能积大约仅为理论值的 90%. 提高 M_s 是获得高 $(BH)_{\text{max}}$ 的必要条件. 此外,

尚需要足够高的矫顽力 H_{cj} . 永磁铁氧体的 H_{cj} 主要取决于高磁晶各向异性 and 适当的颗粒尺寸. 严格控制产品的显微结构, 使晶粒尺寸保持为单畴十分必要^[3,4].

为了改善 M 型铁氧体的本征性质, 许多研究工作以阳离子取代为基础, 提高 M_s 以获得高的 $(BH)_{\text{max}}$. 1989 年 Coehoorn 等人^[5] 在实验中首次发现 Fe_3B 与 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 软、硬磁两相耦合. 1991 年德国的 Kneller 等人^[6] 从理论上阐述了软、硬磁性相晶粒之间的交换耦合作用, 可使材料同时具有硬磁相的高矫顽力和软磁相的高剩磁, 因此具有很高的磁能积, 正发展成为新一代的永磁材料. 这些研究成果为永磁铁氧体提高剩磁和磁能积开拓了新的研究方法. 近年来, 对金属纳米复合磁体 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 研究较多^[7,8], 但对永磁铁氧体与软磁相的耦合方面研究较少, 主要原因可能是难以找到一种软磁相材料, 既有高饱和磁化强度又能适应铁氧体工艺, 使矫顽力不至于下降得太多.

本文采用 sol-gel 方法制备 M 型锶铁氧体, 详细地研究了纳米晶 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($87.7\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$) 与 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($72\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$) 复合相的磁性交换耦合作用. 该研究

* 国家重点基础研究发展规划项目(批准号: G1999064508)资助的课题.

工作尚未见报道.

2. 实验与测量

按 $\text{Sr}/\text{Fe} = 1:12$, 将一定量的分析纯的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶解于蒸馏水中, 搅拌均匀后, 缓慢加入浓氨水使 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 完全沉淀. 沉淀经反复多次水洗直到母液 pH 呈中性, 以完全除去沉淀物中含有的 NO_3^- 离子. 所得沉淀物和 SrCO_3 溶于 60°C 柠檬酸和乙二醇溶液中, 得澄清透明棕色的溶液. 保持恒温 60°C 缓慢蒸发, 溶液黏度逐渐增大, 直至黏稠的胶状产物生成. 将胶状物于 180°C 干燥, 得到固化的凝胶产物. 将凝胶研成粉末, 于 500°C 保温 5h, 使有机物完全分解, 得到样品的前驱体. 将样品分成二份, 一部分保持粉样, 另一部分在 $2\text{t}/\text{cm}^2$ 压力下, 压成圆形薄片. 在一定的温度下同时进行焙烧并保温 3h, 所得样品进行结构分析和磁性测量.

用 X 射线衍射谱 (XRD) 确定样品的物相组成. 用透射电镜确定样品的形貌和晶粒大小. 用振动样品磁强计 (VSM) 在 1.8T 外场下测量比饱和磁化强度 σ_s 与内禀矫顽力 H_{ci} .

3. 结果与讨论

图 1 是所得样品的 X 射线衍射谱图, 可以看出, 当温度为 500°C 时, 所得样品为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 SrCO_3 . 当温度为 600°C 时, 可以看到有永磁相 M 型 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 和软磁相 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 出现. 从 600°C 到 800°C , 永磁相 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 衍射峰增强, 而软磁相 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 衍射峰减弱, 而到 850°C 时, 软磁相 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 衍射峰全部消失.

从图 2 中可清晰看出, 软磁相 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 (119) 衍射峰向永磁相 M 型 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的衍射峰 (200), (201) 和 (108) 变化过程. 因此, 可确信, 当温度小于或等于 800°C , 存在软、硬磁两相. 当温度大于 850°C , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 衍射峰消失, 得到纯的永磁相 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

由透射电镜 (TEM) 照片图 3(a) 可看出, 当焙烧温度为 500°C , 得到非常均匀的颗粒大小一致的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒径约为 40nm , 温度升至 600°C , 有明显的六角形 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 出现 (图 3(b)), 粒径约为 80nm . 在六角铁氧体周围, 尚有粒径为 40nm 左右小颗粒, 估计

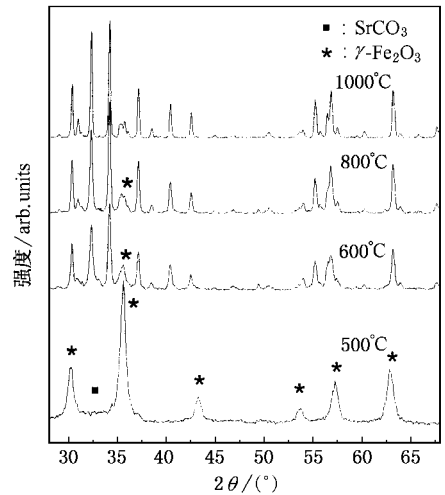


图 1 在不同温度下所得样品的 X 射线衍射图谱, 600°C 以上其他未标明的衍射峰为 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

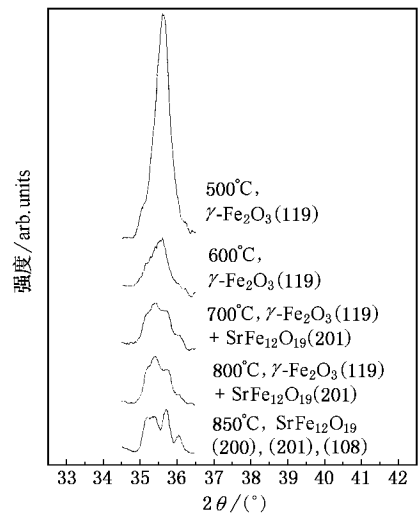


图 2 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 (119) 衍射峰随焙烧温度的变化局部谱图

是尚未完全反应的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. 温度为 800°C 细小颗粒数量明显减少, 而且紧贴在六角铁氧体晶粒上, 见图 3(c). 六角铁氧体粒径没有发生明显的变化, 约为 $80\text{—}100\text{nm}$. 当焙烧为 1000°C 时, 从透射电镜照片图 3(d) 来看, 形成非常均匀规则的分散性好的六角铁氧体, 晶粒尺寸约为 400nm .

VSM 测量结果列于表 1, 可以看出随着焙烧温度的增加, 比饱和磁化强度 σ_s 和内禀矫顽力 H_{ci} 的变化. 当焙烧温度为 500°C , σ_s 为 $50.1\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$, 主要来源于 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的贡献, 但比预想的要低 (理论值为 $87.7\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$). 这可能因为热处理温度偏低, 有

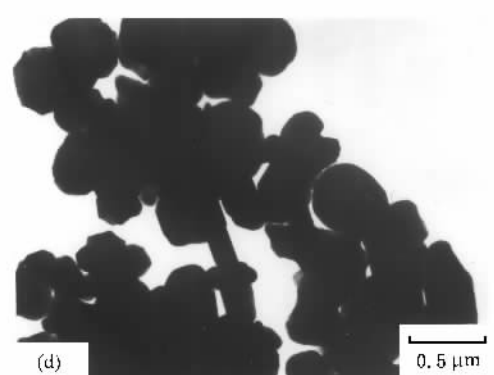
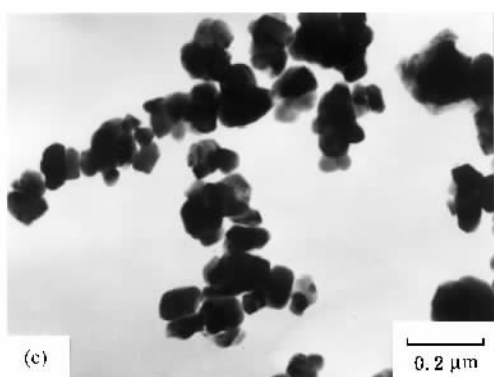
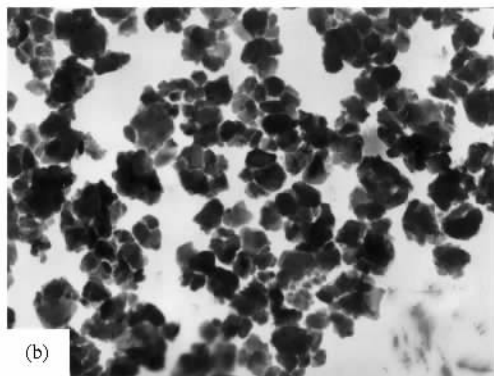
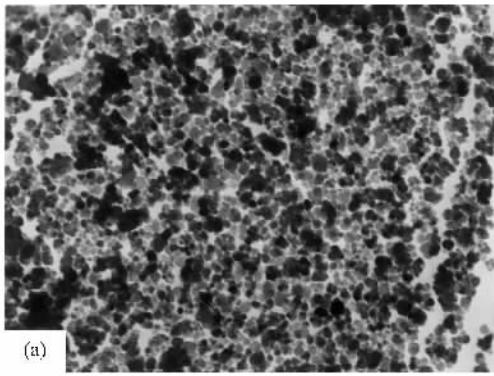


图3 粉末样品焙烧后的 TEM 照片 (a)500℃ (b) 600℃ (c)800℃ (d)1000℃((a)(b)标尺同(c))

为 800℃时,无论是粉末样还是薄片样, σ_s 和 H_{cj} 都达到最大值, σ_s 超过 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的理论值 $72 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$. 850℃的 σ_s 和 H_{cj} 比 800℃的要小. 这是由于随着温度的增加,晶粒长大,由单畴变为多畴, H_{cj} 必然降低,但 σ_s 并没有增加.

表 1 焙烧温度与样品的比饱和磁化强度 σ_s , 内禀矫顽力 H_{cj} 和最大磁能积 $(BH)_{\max}$

温度/℃	$\sigma_s/(\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg})$	$H_{cj}/(\text{kA/m})$	$(BH)_{\max}/(\text{kJ/m}^3)$
500	50.1	28.7	
600	a*	53.1	346.4
	b	54.1	316.7
700	a	69.0	346.4
	b	68.5	319.0
800	a	75.9	509.6
	b	75.6	478.9
850	a	72.9	467.1
	b	73.1	463.9

* a 为粉末样品, b 为压成薄片样品.

图 4 和图 5 分别为 600℃和 800℃焙烧的样品的磁滞回线,可看出粉末样的磁滞回线为蜂腰形. 结合图 2, 可以认定软磁相 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和永磁相 M 型 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 是简单的混合和叠加. 而在同样条件下,压成薄片的样品,是一个光滑的磁滞回线,可以认为软磁相 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和永磁相 M 型 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 发生磁性交换耦合.

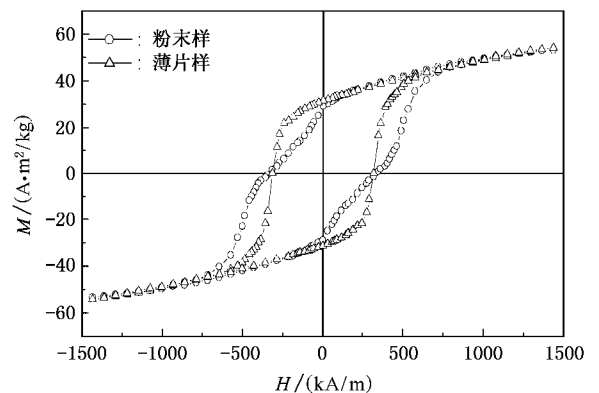


图 4 600℃焙烧样品的磁滞回线

晶粒交换耦合相互作用是两个相邻晶粒直接接触时,界面不同取向的磁矩产生的交换耦合作用,阻止其磁矩沿着各自的易磁化方向,使界面处的磁矩取向从一个晶粒的易磁化方向连续地改变为另一个晶粒的易磁化方向,使混乱取向的晶粒磁矩处于平行排列,从而导致磁矩沿外磁场方向的分量增加,产

部分无定形非晶,此外,还有部分的 SrCO_3 . 当温度

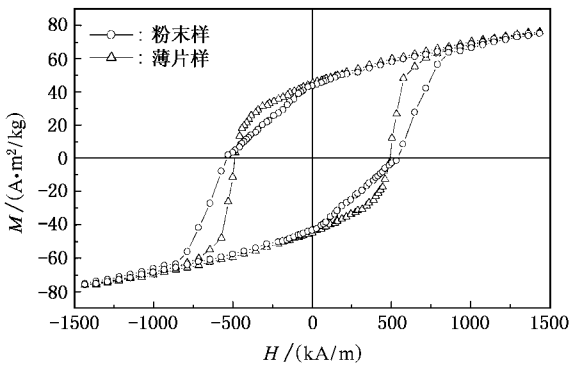


图5 800℃焙烧样品的磁滞回线

生剩磁增加效应^[9,10]。由于压成薄片样品的软、硬磁相晶粒靠得更近,磁矩取向从一个 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 晶粒的易磁化方向通过纳米颗粒 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 连续改变为另一个 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 晶粒的易磁化方向。在图4和图5的第二象限的退磁曲线可看出,压成薄片的样品,是一凸出光滑曲线。但交换耦合作用削弱了每个晶粒的各向异性,使晶粒界面处的有效各向异性减小,因此减小 H_{c1} 。从表1可看出,800℃焙烧的薄片样品的 H_{c1} 比粉末样品的降低近 31.8 kA/m,但最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 却比粉末样品高 2.8 kJ/m³。

晶粒交换耦合作用为短程作用,其影响范围与晶粒畴壁厚度相当,一般为纳米级。晶粒交换耦合作用的强弱与晶粒耦合程度和晶粒的尺寸及取向有关。在图3中,焙烧温度小于 800℃, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 在 80nm 以下,而在六角 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 四周却有 40nm 以下的细小颗粒,为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 就可以发生软硬磁二相的交换耦合作用。

此外,晶粒界面接触越多,直接耦合就越多,交换耦合作用就越强。因此,压成薄片的样品,发生交换耦合作用越强。我们知道, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 是立方尖晶石结构,它可以表示为 $\text{Fe}(\text{Fe}_{5/3}\square_{1/3})\text{O}_4$ (\square 代表阳离子空位),它的结构与 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 中具有尖晶石结构的 S

块相同。我们可以认为, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子并不是简单地吸附在 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 颗粒的 S 块表面,而是具有尖晶石结构的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的空位与 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 表面的 Fe^{3+} 紧紧地外延在一起,产生了很强的界面耦合。可以说,晶粒尺寸越小,单位体积的表面(比表面积)越大,界面处的交换耦合相互作用对磁体性能影响越显著。

4. 结 论

1. 采用 sol-gel 方法制备了纳米级 M 型锶铁氧体,用 X 光衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)和振动样品磁强计(VSM),对纳米级 M 型锶铁氧体生长机理和磁学性质进行了研究,发现 500℃脱碳后,主要成分为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 SrCO_3 , 粒径大约为 40nm,600—800℃为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, 850℃后为 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 。焙烧温度为 600—800℃有六角形 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 出现,粒径约为 80nm。在六角铁氧体周围,尚有粒径为 40nm 左右小颗粒,是尚未完全反应的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。当焙烧温度为 1000℃时,从透射电镜照片图 3(d)来看,形成非常均匀规则的分散性好的六角铁氧体,约为 400nm。当温度为 800℃时,无论是粉末样还是薄片样, σ_s 和 H_{c1} 都达到最大值, σ_s 超过 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的理论值 $72\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 。850℃的 σ_s 和 H_{c1} 比 800℃的要小。

2. 通过物相分析和磁性能测试,发现当焙烧温度为 600—800℃,存在 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 两相。粉末样的磁滞回线为蜂腰形,可以认定软磁相 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和永磁相 M 型 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 是简单的混合和叠加。而在同样条件下,压成薄片的样品,是一个光滑的磁滞回线。此外,从磁性能可看出,发生耦合的样品,最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 增加了,而内禀矫顽力 H_{c1} 却降低得较多。因而可认为软磁相 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和永磁相 M 型 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 发生了磁性交换耦合。对 800℃样品,虽然薄片样品的内禀矫顽力 H_{c1} 比粉末样品的降低近 31.8 kA/m,但最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 却比粉末样品高 2.8 kJ/m³。

[1] Haneda K and Morrish A H 1989 *IEEE Trans. on Magn.* **25** 2597
 [2] Zhong W, Ding W P, Zhang N, Hong J M, Yan Q J and Du Y W 1997 *J. Magn. Mater.* **168** 196
 [3] Du Y W 1995 *Ferrites* (Naijing Sci. and Tech. Press of Jiansu) p 23X in Chinese [都有为 1995 铁氧体(南京:江苏科学技术出版社)第 232 页]

[4] Fang Q Q, Zhong W and Du Y W 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1170 (in Chinese) [方庆清、钟伟、都有为 1999 物理学报 **48** 1170]
 [5] Coehoorn R, De Mooij D B and De Warrd, 1989 *J. Magn. Mater.* **80** 101
 [6] Kneller E F and Hawig R 1991 *IEEE Trans. Magn.* **27** 3588

- [7] Ji Q G and Du Y W 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2281 (in Chinese)
[计其根、都有为 2000 物理学报 **49** 2281]
- [8] Zhu M G , Li W , Dong S Z and Li X M 2001 *Acta Phys. Sin.* **50**
1600 (in Chinese) [朱明刚、李 卫、董生智、李岫梅 2000 物理学报 **50** 1600]
- [9] Schrefl T , Fidler J and Kronmüller H 1994 *Phys. Rev. B* **49** 6100
- [10] Skomski R and Coey J M D 1993 *Phys. Rev. B* **48** 15812

Synthesis and exchange-coupling interaction in nanocomposite SrFe₁₂O₁₉/γ-Fe₂O₃ permanent ferrites^{*}

Liu Xian-Song¹⁾ Zhong Wei¹⁾ Yang Sen^{1 2)} Jiang Hong-Ying¹⁾ Gu Ben-Xi¹⁾ Du You-Wei¹⁾

¹⁾(*Department of Physics and National Laboratory of Solid State Microstructures , Nanjing University , Nanjing 210093 , China*)

²⁾(*Xi ' an Jiaotong University , Xi ' an 710049 , China*)

(Received 23 September 2001 ; revised manuscript received 11 October 2001)

Abstract

Strontium hexaferrite powders have been prepared using the sol-gel method. The samples have been analyzed by X-ray diffraction (XRD) , transmission electron microscope (TEM) , and vibrating sample magnetometer (VSM). When the thermal treatment temperature is below 800°C , there are two coexisting phases of γ-Fe₂O₃ and SrFe₁₂O₁₉ . Under the same conditions , the samples which are pressed into a flake show the exchange-coupling interaction on magnetic properties between the two nanostructured phases of γ-Fe₂O₃ and SrFe₁₂O₁₉ . In this case the thermal treatment at 800°C produces a nanocomposite with an intrinsic coercivity of 478.9 kA/m , a maximum magnetization at 1.8 T of 75.6 A·m²/kg and a maximum energy product of 1.87 kJ/m³ as compared with the powder sample of 509.6 kA/m , 75.9 A·m²/kg and 12.1 kJ/m³ respectively. Only a compound SrFe₁₂O₁₉ is detected at temperatures over 850°C .

Keywords : strontium hexaferrite , nanocomposite , exchange-coupling , magnetic properties

PACC : 7530 , 7550 , 7550G

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. G1999064508).