

单轴 M 型 $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ 超细粒子 结构与磁性研究*

方庆清 焦永芳 李 锐 汪金芝 陈 辉

(安徽大学磁性材料研究中心, 物理与材料科学学院, 合肥 230039)

(2004 年 8 月 10 日收到 2004 年 11 月 2 日收到修改稿)

采用溶胶-凝胶法制备了单轴 M 型锶铁氧体 $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ ($x=0-1$) 超细晶粒. 实验结果表明, 随掺杂量 x 的增大, 质量饱和磁化强度 σ_s 在 $x \leq 0.4$ 范围内增大, 在 $x=0.2$ 附近达到极大值. 矫顽力 H_c 在 $x < 0.5$ 的范围内单调降低, 这对于用作高密度磁记录材料非常有利. 当 $x \leq 0.4$ 时, 样品是单相结构, 在 $x=0.6$ 以后出现非磁性相 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和其他杂相. 实验还发现, Hopkinson 效应除了与晶体结构和外加磁场强度有关外, 掺杂含量 x 也将影响 Hopkinson 效应. 随着 x 的增加, Hopkinson 峰值降低, 峰宽展宽.

关键词: 锶铁氧体, Cr^{3+} , 结构, 磁性

PACC: 7550G, 7560J

1. 引 言

近年来, 在非金属氧化物体系中发现了庞磁电阻效应、电子隧穿效应以及紫蓝光效应等重要实验现象^[1-3], 它所蕴含的丰富物理内容和潜在的应用前景, 使得这类材料越来越受到人们的关注. 自从 1982 年第一盘具有垂直磁记录形式的钡铁氧体磁带问世以来, 单轴 M 型铁氧体由于其优异的磁性各向异性、高饱和磁化强度、稳定的化学性能和温度特性以及耐磨抗氧化特点而在磁记录领域倍受重视, 成为当前重要的磁存储材料之一, 目前主要应用于计算机硬盘、软盘及视频、音频等存储领域. 单轴 M 型铁氧体较迟进入磁记录领域, 一个最重要的原因是其过高的磁晶各向异性且缺乏适当的掺杂技术和改性方法将其降低到适合磁记录的水平. 为了提高读写信噪比, 在降低矫顽力的同时要求保持尽可能高的饱和磁化强度. 多年来, 人们尝试通过不同金属离子掺杂, 希望把矫顽力降到适合用作磁记录介质的水平, 如 ZnTi , CoTi , ZnIr , LnZn 和 ZnNb 替代等已有报道^[4-8]. 但是, 除了 LnZn , ZnNb 之外, 在降低矫顽力的同时饱和磁化强度也都随之降低. 最近, 我们利用溶胶-凝胶法制备出掺 Cr^{3+} 的 $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$

($x=0-1$) 超细晶粒. 实验发现, 适量的 Cr^{3+} 替代可使样品矫顽力下降, 而饱和磁化强度不降低, 这对于用作高密度磁记录材料是非常有利的. 由于溶胶-凝胶技术制备的样品反应温度低, 生成物及离子代换容易控制等优点, 制成的颗粒组分精确、成分均匀、粒径小、粒度分布窄, 目前已成为制备超细磁性粒子的重要方法之一.

2. 实 验

以分析纯硝酸铁、硝酸锶和硝酸铬为原料, 按化学计量比配制溶液, 按金属离子与柠檬酸摩尔配比为 1:3 加入柠檬酸溶液, 溶解后依次加入 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$. 为增加溶液的稳定性和分散性, 在混合溶液中加入一定量的聚乙二醇, 不断搅拌, 形成均匀溶胶. 置水浴缓慢蒸发, 粘稠后放于烘箱内干燥形成干凝胶, 即可发生自蔓延燃烧形成疏松粉末. 碾磨均匀后于 400°C 预烧 5 h, 预烧后的样品分别在 900 和 950°C 下退火, 保温 5 h.

利用日本 Riken Denshi 公司生产的 BH-55 型振动样品磁强计 (VSM) 测量样品磁性. 采用日本 Mac Science 公司 MXP18AHF 型转靶 x 射线衍射 (XRD) 仪分析样品晶体结构和相变过程. 利用 Scherrer 公式

* 安徽省学术和技术带头人基金 (批准号 01080210) 资助的课题.

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

计算样品的晶粒尺寸。(1)式中 λ 为 x 射线波长, $k = 0.89$, β 为衍射峰半高宽, θ 为对应衍射峰的 Bragg 衍射角. 晶格常数由公式

$$D_{hkl} = \left[\frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right]^{-1/2} \quad (2)$$

计算.

3. 结果及讨论

图 1 是不同掺杂含量的 $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0-1$) 样品的 XRD 谱. 由图 1 可见, 当 $x \leq 0.4$ 时, 样品为单一的磁铅石相结构, 没有发现游离的 Cr^{3+} 和其他杂峰. 这说明在低含量掺杂 ($x \leq 0.4$) 时, Cr^{3+} 替代 Fe^{3+} , 已经进入锆铁氧体的次晶位中. 同时, 也表明采用溶胶-凝胶方法制备单轴 M 型铁氧体, 在 900°C 退火温度附近可以获得单一的磁铅石相结构. 这个方法比起其他制备方法(如化学共沉淀法), 可使晶粒的结晶温度降低 100°C 左右, 有利于生成物的形成和离子代换. 从 XRD 谱中还可以发现, 当 $x \geq 0.6$ 时, 除了磁铅石相之外, 还出现了非磁性相 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

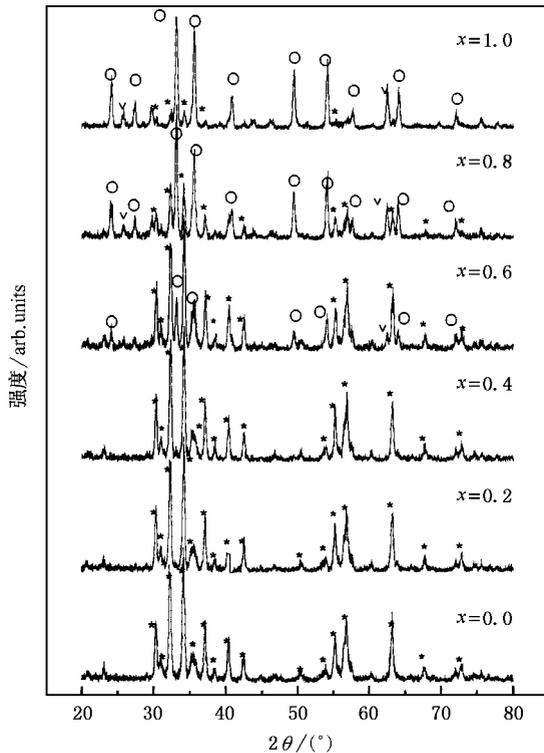


图 1 在 950°C 退火温度下不同掺杂含量 ($x = 0-1$) 样品粉末的 XRD 谱. 图中 * 为 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, \circ 为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ∇ 为未知相

和一些未知杂相峰, 且随着掺杂含量的增大, 峰强度逐渐增强.

表 1 列出了不同样品的晶格常数 a , c 以及晶粒尺寸 D 的计算值. 结合图 2 可以看出, 随着掺杂含量 x 的增大, 晶格常数 a 基本不变, 而晶格常数 c 开始迅速减小, 然后保持在一个小范围内起伏. 这说明 Cr^{3+} 替代 Fe^{3+} 之后, 对六角形的锆铁氧体主轴 (c 轴) 影响较大. 由于 Cr^{3+} 半径 (0.063 nm) 与 Fe^{3+} 半径 (0.064 nm) 差异很小, 造成这种变化的原因不是离子尺寸的影响, 可能是来自于 Cr^{3+} 替代 Fe^{3+} 之后形成晶体结合能的改变. 确切的原因须作进一步的研究. 晶格常数 c 随 Cr 含量减小, 同时也证明了 Cr^{3+} 确实以替代方式进入铁氧体的次晶格之中. 从表 1 中还可以看到, 样品晶粒尺寸都很小(约在 26 nm 左右), 远远小于锆铁氧体单畴临界尺寸 ($270 \text{ nm}^{[9]}$), 且基本不随掺杂含量变化, 这说明采用溶胶-凝胶方法可以获得尺度均匀的单畴纳米颗粒.

表 1 不同掺杂含量样品的晶格常数 a , c 值以及晶粒尺寸 D 值(退火温度 950°C)

x	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
a/nm	0.5885	0.5885	0.5885	0.5883	0.5885	0.5885
c/nm	2.3360	2.3196	2.3156	2.3114	2.3116	2.3116
D/nm	26	26	25	26	25	25

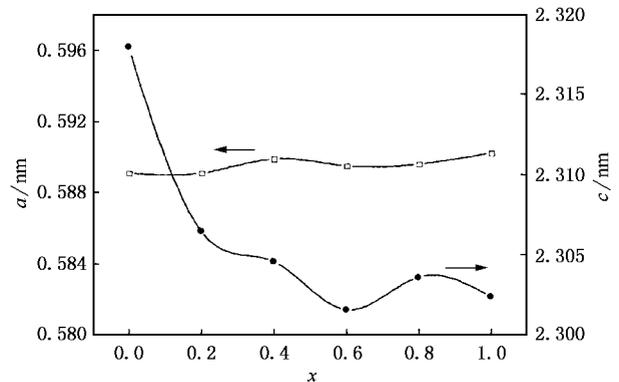


图 2 晶格常数 a , c 随 x 变化的关系曲线

图 3 给出 900 和 950°C 退火温度下样品的质量饱和磁化强度 σ_s 和质量剩余磁化强度 σ_r 随替代量 x 变化的关系. 由图 3 可见, 在 $x = 0.0-0.4$, σ_s 和 σ_r 基本不减小, 且在 $x = 0.2$ 出现峰值, 这表明低含量 Cr 掺杂可以提高锆铁氧体的饱和(或剩余)磁化强度. 我们知道, 亚铁磁性材料的磁性来自于次晶格中自旋向上与自旋向下的磁矩之差. 表 2 给出 Fe^{3+}

在 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 不同次晶格的自旋取向和晶位分布. 实验表明, 当 Cr^{3+} 取代 Fe^{3+} 进入锶铁氧体次晶格时, 占据八面体位 $12k$ 、 $2a$ 和 $4f_2$ 的概率远大于四面体位的 $4f_1$ 和六面体位的 $2b$ ^[10]. 穆斯堡尔谱研究表明^[8], Cr^{3+} 在 $12k$ 、 $2a$ 、 $4f_2$ 次晶位上的分布是随机的. 由于 Cr^{3+} 磁矩 $3\mu_B$ 比 Fe^{3+} 离子磁矩 $5\mu_B$ 要小, 因此, 我们认为在低 Cr 含量情况下造成磁性增大的原因主要是由于 Cr^{3+} 进入 $4f_2$ 晶位(自旋向下)的离子数多于进入 $12k$ 和 $2a$ (自旋向上)的离子数, 从而导致自旋向上的磁矩与自旋向下的磁矩之差增大.

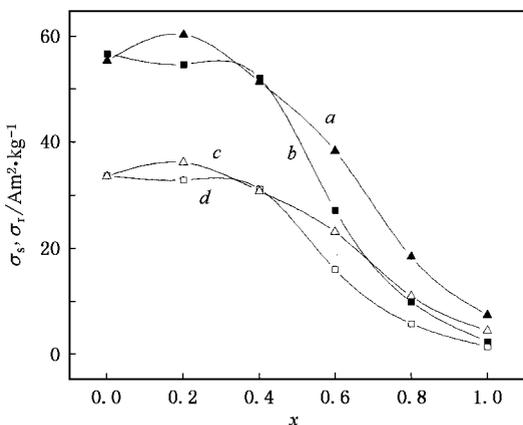


图3 样品质量饱和磁化强度 σ_s 和质量剩余磁化强度 σ_r 随 x 变化的关系曲线. 曲线 a 为 σ_s , 950 °C; 曲线 b 为 σ_s , 900 °C; 曲线 c 为 σ_r , 950 °C; 曲线 d 为 σ_r , 900 °C

表2 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的晶体种类及 Fe^{3+} 的自旋取向

晶体种类	12k	2a	4f ₁	4f ₂	2b
间隙位置	八面体	八面体	四面体	八面体	六面体
晶体位置	RS 块界面处	S 块内	S 块内	R 块内	R 块内
自旋取向	↑	↑	↓	↓	↑
Fe^{3+} 离子数	6	1	2	2	1

从图3还可以看到, 在 $x = 0.4$ 以后样品磁性迅速下降. 结合图1的 XRD 谱可以看出, 造成这种现象的主要原因是由于在 $x \geq 0.4$ 时出现非磁性相 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 且其强度随掺杂量增大, 从而导致高含量情况下的磁性减弱. 另外, 实验还表明, 最佳退火温度约在 950 °C, 这时样品的 σ_s 和 σ_r 均高于 900 °C 的磁性, 这是由于经过较高温度的退火晶粒获得充分晶化的结果.

图4是样品矫顽力 H_c 随 x 变化的关系曲线. 从图4可以看出, 在 $x = 0.0-0.4$ 范围内, 随 x 的增大, H_c 先缓慢增加然后快速下降, 在 $x = 0.5$ 附近出现极小值, 之后又急剧增大. 掺 Cr 样品矫顽力随 x

变化总趋势是: 在低含量 ($x \leq 0.4$) 下, H_c 减小, 在高含量 ($x > 0.5$) 下, H_c 增大. 根据铁磁学理论^[9], 对于单轴单畴颗粒磁晶各向异性场

$$H_a = \alpha K_1 / \mu_0 M_s,$$

其中 K_1 为第一级磁晶各向异性常数, M_s 为饱和磁化强度, α 为比例系数. 我们已经知道, 当 $x \leq 0.4$ 时, M_s 基本保持不变, 而图4中的 H_c 却是下降的, 表明 H_a 的减小是由 K_1 减小造成的. 这一点与掺 ZnTi 或 ZnIr 的锶铁氧体 $\text{Sr}(\text{ZnMe})_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ ($\text{Me} = \text{Ti, Ir}$) 的实验结果是一致的^[5]. 另外, 从掺杂引起的晶格常数变化来看, 由于 Cr 进入次晶格之后, 主轴方向的晶格常数 c 减小而垂直于主轴方向的晶格常数 a 几乎不变(见表1), 使得形状各向异性比 $c:a$ 减小, 也将造成在畴转过程中矫顽力减小. 我们认为这两种因素是在低 x 含量条件下矫顽力下降的主要原因. 在 $x > 0.4$ 以后, 由于非磁性相的大量出现, 增大了颗粒畴转的阻力. 同时, 随着 x 的增大 M_s 快速下降. 这些因素都会导致高含量掺杂颗粒的矫顽力急速增大.

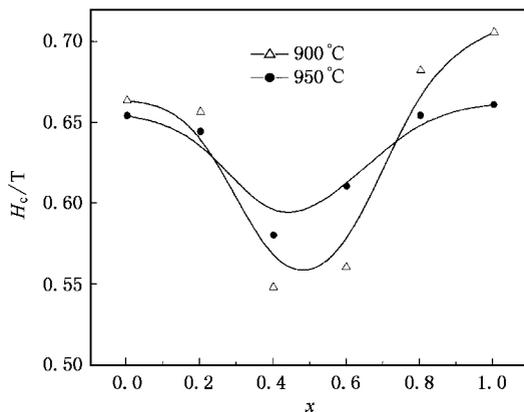


图4 样品 H_c 随掺杂量 x 变化的关系曲线

图5给出 $x = 0.2$ 样品在零磁场下冷却(ZFC)和 $H = 0.1 \text{ T}$ 磁场下冷却(FC)的饱和磁化强度 M_s 随温度 T 变化的关系曲线. 从图5可以看到, 在 T 小于 T_c 很宽的温度区域, M_s-T 曲线近似直线, 这与 Pfeiffer 等^[10] 和我们以前的实验结果^[5,7] 是一致的. 研究表明, 这主要是因为 M 型铁氧体的 $12k$ 次晶格中的磁矩随温度发生剧烈变化的缘故^[11]. 当样品加磁场冷却后, 在升温过程中 FC 曲线在接近居里温度处出现峰值(见图5虚线), 称之为 Hopkinson 峰. 单畴颗粒体系的 Hopkinson 效应可以利用 Stoner-Wohlfarth 理论加以解释^[11],

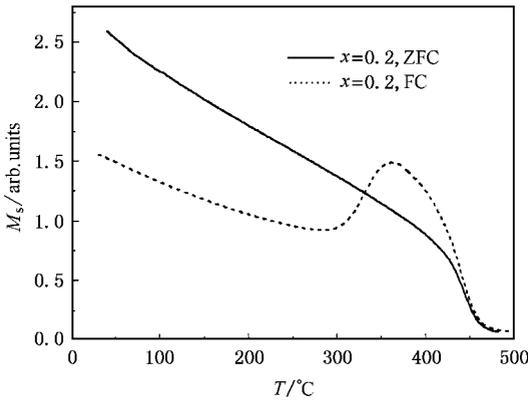


图5 $x=0.2$ 样品在 ZFC 和 FC 下的 Hopkinson 曲线 ($H=0.1\text{ T}$)

$$M(T) = 2\rho M_s(T)H/3H_a(T), \quad (3)$$

式中 $M_s(T)$ 和 $H_a(T)$ 分别为饱和磁化强度和磁晶各向异性场, H 为外加磁场, ρ 为充实因子。随着温度增加, $M_s(T)$ 和 $H_a(T)$ 都会降低, 但是两者降低的速率不同, 正是这种差异造成磁性在接近居里点处出现峰值。研究表明, Hopkinson 峰高和峰宽与晶体结构和外加磁场强度有关^[12], 除此以外, 在我们的实验中还发现, 掺杂含量也将影响 Hopkinson 效应。图 6 是在 $H=0.1\text{ T}$ 磁场条件下测出的 $\text{SrCr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ 三种 Cr 含量的 Hopkinson 曲线。从图 6 可以看出, 随着 x 的增加, Hopkinson 峰值降低、峰宽

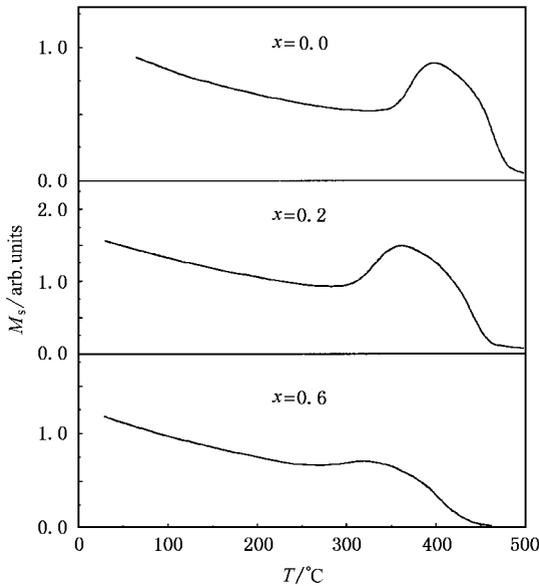


图6 不同掺杂含量样品的 Hopkinson 效应(冷却过程的外加磁场 $H=0.1\text{ T}$)

变宽。这从另一个侧面也说明, 高含量掺 Cr 会直接导致磁性降低。

居里温度 T_C 随掺杂含量 x 的关系如图 7 所示。掺 Cr 之后, T_C 单调下降, 这与 $\text{Ba}(\text{Sr})\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ 掺其他过渡金属离子的情况类似^[5-9]。当 Fe^{3+} 被非磁性离子替代, 一方面造成次晶格中磁性离子耦合数目减少, 超交换作用减弱; 另一方面, 高含量掺杂引起磁矩出现局域性倾斜, 也会造成磁性减弱^[10], 这两种因素都将导致 T_C 下降。

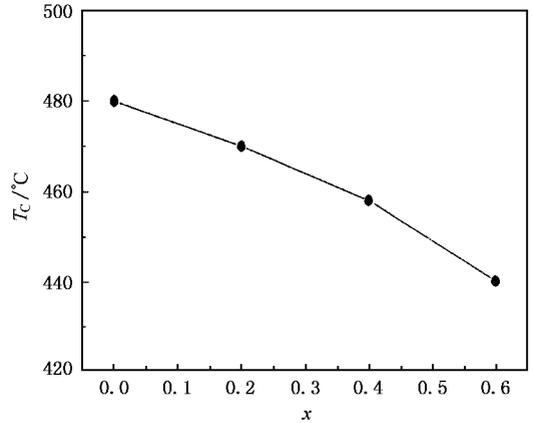


图7 $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ 居里温度 T_C 随 x 变化的关系曲线

4. 结 论

1) 利用溶胶-凝胶法制备单轴型 $\text{SrCr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ ($x=0.0-1.0$) 纳米颗粒, $950\text{ }^\circ\text{C}$ 退火的晶粒平均尺寸约为 26 nm 。少量 Cr 掺杂 ($x=0.0-0.4$) 的锶铁氧体仍然保持磁铅石相晶体结构。

2) 在适量的掺杂条件下 ($x \leq 0.4$), 质量饱和磁化强度 σ_s 不减小且略有增大, 而矫顽力下降。这对单轴型的锶铁氧体用作高密度磁记录材料是非常有利的。

3) 掺杂含量 $x > 0.4$, 出现非铁磁相 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和其他杂相。样品呈现复相结构, 磁性能明显降低, 作为磁存储介质这一点是应当避免的。

4) Hopkinson 效应除了与晶体结构和外加磁场强度有关, 实验还发现掺杂含量也将影响 Hopkinson 效应, 随着 x 的增加, Hopkinson 峰值降低、峰宽变宽。

- [1] Imuram T K , Satel P K 1996 *Science* **274** 1698
- [2] Hwang H Y , Cheong S W , Ong N P *et al* 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 2041
- [3] Tang Z K , Zu P 1997 *Nonlinear Opt.* **18** 355
- [4] Wang J Z , Fang Q Q 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3186 (in Chinese)
[汪金芝、方庆清 2004 *物理学报* **53** 3186]
- [5] Fang Q Q , Liu Y M , Yin P *et al* 2001 *J. Magn. Magn. Mater.* **234** 366
- [6] Bai J M , Liu X X , Xu H *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1595 (in Chinese) [白建民、刘小晰、徐海等 2000 *物理学报* **49** 1595]
- [7] Fang Q Q , Bao H W , Fang D M *et al* 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 6360
- [8] Fang H C , Ong C K , Zhang X Y *et al* 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **191** 277
- [9] Wartewig P , Krause M K , Esquinazi P *et al* 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **192** 83
- [10] Pfeiffer H , Schuppel W 1994 *J. Magn. Magn. Mater.* **130** 92
- [11] Parker R J 1980 *Ferrite* (Cambridge : Cambridge University Press)
- [12] Stoner E C , Wohlfarth E P 1948 *Philos. Trans. R. Soc. (London) A* **240** 599

Studies on structure and magnetic properties of uniaxial M-type $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ hexaferrite nano-crystalline^{*}

Fang Qing-Qing Jiao Yong-Fang Li Rui Wang Jin-Zhi Cheng Hui

(*Research Center of Magnetic Materials , School of Physics and Material Science , Anhui University , Hefei 230039 , China*)

(Received 10 August 2004 ; revised manuscript received 2 November 2004)

Abstract

$\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0—1.0$) hexaferrite nanoparticles have been fabricated using a sol-gel technique for perpendicular magnetic recording. Experimental results have shown that the values of specific saturation magnetization , σ_s , increase for $x \leq 0.4$ as the Cr doping content increases , and reach maximum at $x = 0.2$, while the coercivity , H_c , decreases for $x < 0.5$. This feature is favorable to magnetic recording. It is also found that the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ non-magnetic phase appears after $x = 0.6$ and remains to be a hexagonal magnetoplumbite phase for $x = 0—0.4$. Magnetic measurements have revealed that Cr substitution can decrease the magnetization and increase the peak-widening for Hopkinson peak when doped with Cr^{3+} .

Keywords : hexaferrite , Cr^{3+} , structure , magnetic property

PACC : 7550G , 7560J

^{*} Project supported by the Science and Technology Leader Foundation of Anhui Province , China (Grand No. 01080210).