

# 稀土元素 La 掺杂 BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 微结构和磁性能的研究\*

李颀† 张怀武 李元勋 李强 秦军锋

(电子科技大学电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054)

(2012年5月22日收到; 2012年6月12日收到修改稿)

用固相法制备了镧掺杂 M 型钡铁氧体 (Ba<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>,  $x = 0.0-0.6$ ), 针对不同取代量与不同温度的烧结, 研究取代量和温度对钡铁氧体微结构和磁性能的影响. 在烧结温度为 1100—1175 °C, 当  $x = 0.0-0.6$  时, 样品主要有单一的六角 M 型钡铁氧体相构成. SEM 表明, La 离子的加入不会影响钡铁氧体微观形貌. 在磁性能方面, 随着 La 离子的增加, 钡铁氧体的饱和磁化强度先增加后减小, 矫顽力逐渐增加. 在同一取代量下, 钡铁氧体的饱和磁化强度随烧结温度升高呈现上升趋势, 矫顽力随着烧结温度的升高而降低. 饱和磁化强度在  $x = 0.2$ , 烧结温度 1175 °C 时达到最大值 62.8 emu/g, 矫顽力在  $x = 0.6$ , 烧结温度 1125 °C 时达到最大值 3911.5 Oe.

**关键词:** 磁性能, 钡铁氧体, 镧掺杂

**PACS:** 75.60.Ch, 75.75.Lk, 75.75.Cd

## 1 引言

钡铁氧体 (BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) 具有优异的磁性各向异性、高饱和磁化强度、稳定的化学性能, 较高的矫顽力和磁能积等优点, 被广泛的应用在微波器件、磁光器件和高密度磁记录介质等方面, 铁氧体的开发利用是磁性材料工业中的一个重要方向. 为了获得高性能的钡铁氧体超微粉末, 大多数的研究都是从合成方法和掺杂取代上加以考虑<sup>[1-3]</sup>. 目前, 已经报道的制备超微铁氧体粉末的方法主要有传统固相烧结法、化学共沉淀法、水热法, 溶胶凝胶法和自蔓延燃烧法等, 这些方法各有优势<sup>[4-6]</sup>; 在掺杂取代方面, 很多研究致力于微量元素掺杂, 通过掺杂和组合掺杂实现各种离子代换, 是研究磁性材料的交换作用、磁晶各向异性等本征特性及改善材料性能的重要方法之一<sup>[7,8]</sup>. 稀土元素改善钡铁氧体性能是在 20 世纪七八十年代就被发现, 但是近年来国内对镧取代 M 型钡铁氧体方面的研究一直集中在 BaLa<sub>x</sub>Fe<sub>12-x</sub>O<sub>19</sub> 取代方式上, 并且大部

分是针对  $x$  值小于 0.5 的超细钡铁氧体镧取代的研究<sup>[9,10]</sup>. 本文采用固相烧结法制备了掺杂一定量稀土元素 La 的 M 型钡铁氧体 Ba<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 样品, 进行不同温度的烧结, 通过控制取代量和烧结工艺, 制备出了单一相的 Ba<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 样品, 避免 LaFeO<sub>3</sub> 晶相的出现, 提高了材料的矫顽力. 通过 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 和振动样品磁强计 (VSM) 研究了烧结温度和稀土元素取代量对钡铁氧体微结构、形貌和磁性能的影响, 并对结果做出了讨论.

## 2 实验部分

采用分析纯的碳酸钡 (BaCO<sub>3</sub>), 氧化镧 (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 和三氧化二铁 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 等原料, 根据 Ba<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> ( $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6$ ) 化学计量比称量各种原料, 采用行星式球磨机进行混合球磨 24 h, 然后烘干研磨, 在 450 °C, 2 h 至 950 °C, 4 h 的烧结曲线下预烧结, 进行二次球磨 18 h, 烘干、研磨、造粒, 在 40 MPa 压力下压制成型, 在 1100—

\* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2012CB933100)、自然科学基金 (批准号: 61001025)、重点实验室开放基金 (批准号: KFJJ201102) 和中央高校基本科研业务费 (批准号: ZYGX2011X006) 资助的课题.

† E-mail: lijie8594@gmail.com

1175 °C 进行不同温度曲线的烧结.

采用 XRD 分析烧结样品的晶相; 通过扫描电镜 (JEOL JSM-6490 LV 型) 观察样品的断面微观形貌; 采用振动样品磁强计 (SY-8232 型) 测试样品的磁滞回线, 饱和磁化强度  $M_s$  和矫顽力  $H_c$ .

### 3 结果与讨论

图 1 和图 2 为稀土元素 La 不同取代量的粉末样品不同烧结温度下的 XRD 图, 从图中可以看出, 在 1100—1175 °C 烧结温度下, M 型钡铁氧体的晶相已经形成. 随着 La 元素取代量的增加, M

型钡铁氧体主晶相基本没有发生变化, 其相组成并未随着 La 元素的掺入发生明显变化.  $\text{La}^{3+}$  离子的半径 0.106 nm, 比  $\text{Ba}^{2+}$  离子的半径 0.135 nm 小得多, 可以取代部分  $\text{Ba}^{2+}$  离子, 进入铁氧体的晶格内部, 使其晶格常数变化较大, 从而使铁氧体晶格产生较大的畸变. 图 2 为不同温度下取代量  $x = 0.2$  时的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 1100 °C 温度下烧结的  $\text{Ba}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  晶相与 1175 °C 温度下烧结的基本一致, 说明在 1100 °C 烧结下, 主晶相已经形成, 没有出现杂质, 从 1100 °C 上升至 1175 °C, 晶相没有发生变化, 只是晶粒发生一定的生长, 这从图示中的 SEM 分析中可以看出.

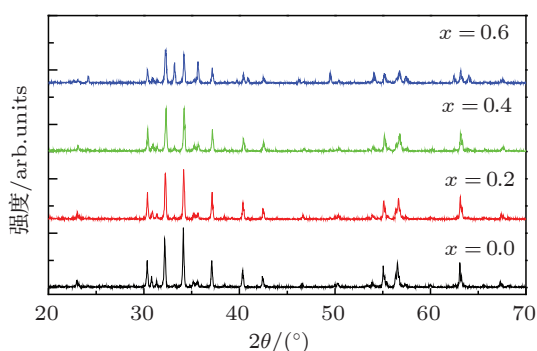


图 1 不同掺杂量 1125 °C 烧结温度  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  的 XRD 图

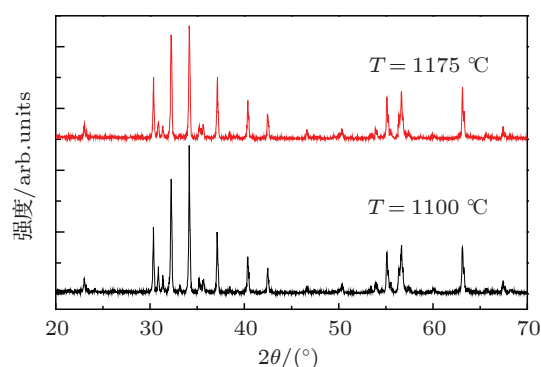


图 2 不同烧结温度下的  $\text{Ba}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  的 XRD 图

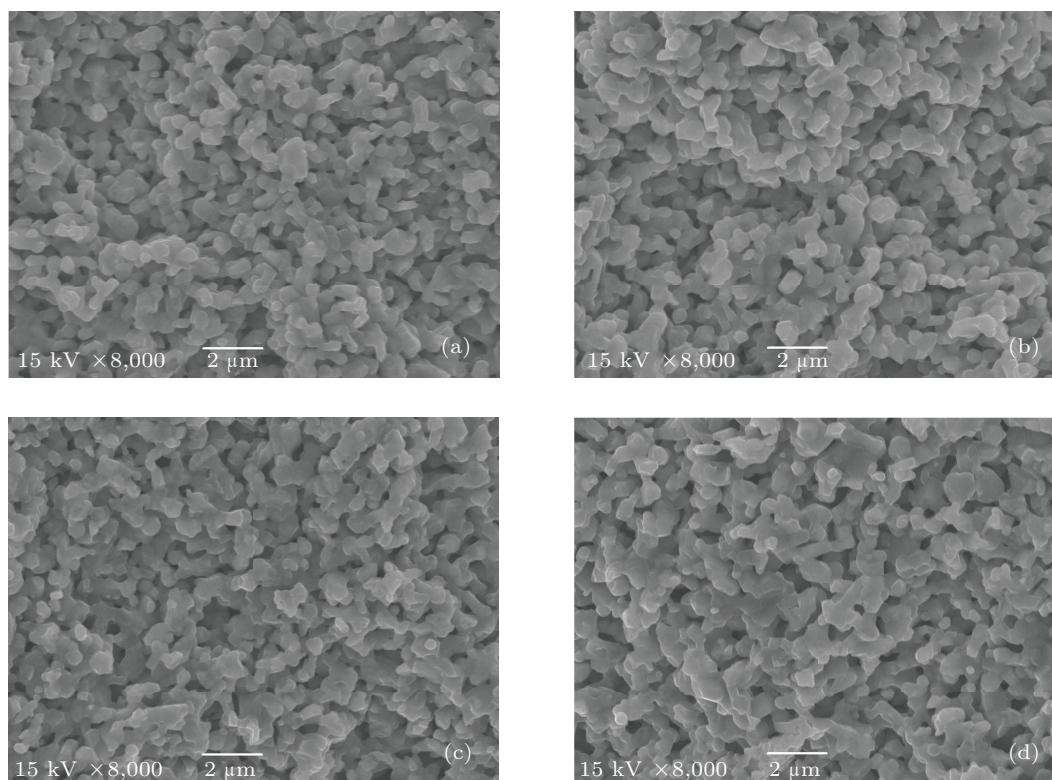


图 3 1125 °C 烧结温度下不同  $\text{La}^{3+}$  取代量样品的 SEM 图 (a) 1125 °C,  $x = 0.0$ ; (b) 1125 °C,  $x = 0.2$ ; (c) 1125 °C,  $x = 0.4$ ; (d) 1125 °C,  $x = 0.6$

图 3 是 1125 °C 烧结温度下不同 La<sup>3+</sup> 取代量样品的 SEM 图, 从图中可以看出, 钡铁氧体的成型较均匀, 没有发生团聚或黏结现象, 随着 La<sup>3+</sup> 离子的增加, 样品的形貌没有发生大的变化, 说明 La<sup>3+</sup> 离子的加入, 进入了晶格内部, 没有改变钡铁氧体的微观结构. 图 4 中的 Ba<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 样品在不同温度烧结下的 SEM 图示, 与图 2 中的 XRD 图相符合, 随着烧结温度的增加, 晶粒形貌进行生长, 外观形貌没有发生太大变化, 但是, 随着温度的升高, 在 1175 °C 烧结下的钡铁氧体出现轻微的黏结现象.

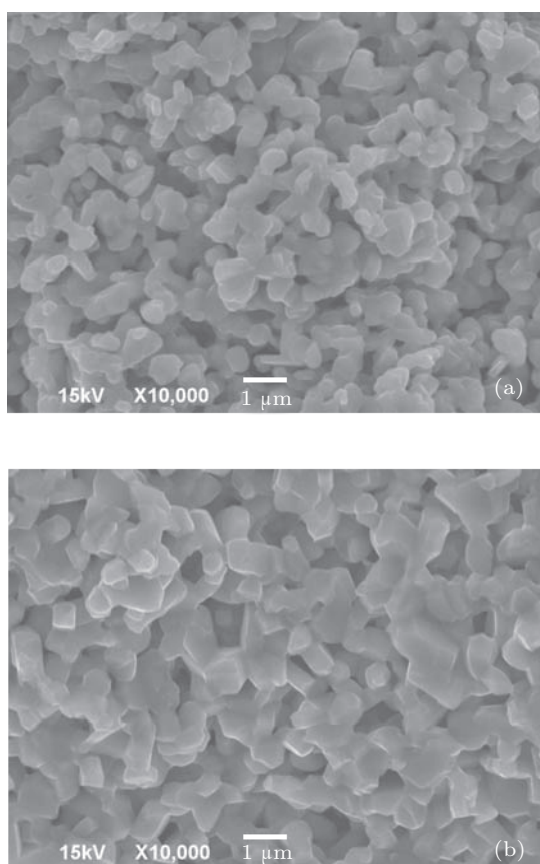


图 4 不同烧结温度下的 Ba<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 的 SEM 图 (a) 1100 °C; (b) 1175 °C

不同 La<sup>3+</sup> 掺杂量对钡铁氧体材料磁性能的影响如图 5 所示. 从图中可以看出, 饱和磁化强度  $M_s$  随着 La<sup>3+</sup> 的掺杂量的增加, 呈现出一定的趋势, 在  $x = 0.0$  至  $x = 0.2$  时,  $M_s$  呈现增加趋势; 然后  $M_s$  随着掺杂量进一步增加而降低, 在同一掺杂量时, 随着烧结温度升高,  $M_s$  也呈现增加趋势. 饱和磁化强度的变化, 一方面,  $x$  从 0.0 至 0.2

时, Ba<sup>2+</sup> 逐渐减少, 由于价态平衡导致 Fe<sup>2+</sup> 逐渐增加, 导致  $M_s$  在小掺杂量时呈现增加趋势; 另一方面, M 型永磁铁氧体为亚铁磁性, 铁离子处于 5 种不同的晶座, 分别用符号 2a(↑), 4f<sub>2</sub>(↓), 12K(↑) (八面体座), 4f<sub>1</sub>(↓) (四面体座) 以及 2b(↑) (由 5 个氧原子构成的六面体座) 来标志, 在 M 型铁氧体结构中存在 5 个磁次点阵, 超交换作用的结果使 2a(↑), 2b(↑), 12K(↑) 3 个点阵的离子磁矩相互平行排列, 而 4f<sub>1</sub>(↓), 4f<sub>2</sub>(↓) 两个次点阵的离子磁矩与以上 3 个点阵的磁矩反平行排列. 在少量掺杂时 ( $x < 0.2$ ), La 离子取代了部分 Ba 离子, 由于电价平衡原因, 处在 2b(↑) 位置上的部分 Fe<sup>3+</sup> 会转变成 Fe<sup>2+</sup>, 会导致离子磁矩增大, 使饱和磁化强度上升; 但是随着掺杂量的增加, 处在 4f<sub>1</sub>(↓) 上的 Fe<sup>3+</sup> 会转变成 Fe<sup>2+</sup>, 导致两个方向上的离子磁矩差别减小, 导致饱和磁化强度降低.

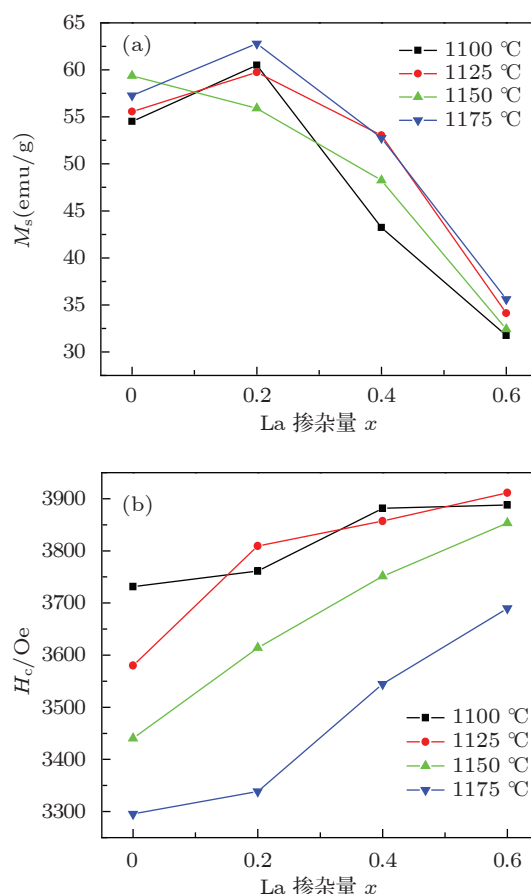


图 5 不同烧结温度不同 La<sup>3+</sup> 取代量的饱和磁化强度和矫顽力分析图 (1 Oe = 79.5775 A/m)

矫顽力  $H_c$  随着掺杂量的增加而升高, 随着烧结温度的升高而降低. 矫顽力主要是由磁性各向异

性场的大小来决定的. 对于半径较大的稀土离子来说, 由于体积效应的存在, 进入四面体位置的可能性很小, 必然优先进入六面体或八面体位置. 稀土离子在取代  $\text{Ba}^{2+}$  之后, 会导致  $\text{Fe}^{2+}$  离子数目增多,  $\text{La}^{3+}$  占据更多  $\text{Fe}^{3+}$  位置, 一部分  $\text{Fe}^{3+}$  转变成  $\text{Fe}^{2+}$ , 导致  $\text{Fe}^{3+}$  的磁矩方向有一定的改变, 过量的掺杂还会导致晶体结构发生晶格畸变, 磁性各向异性场随之增大, 必然导致矫顽力提高, 最高矫顽力达到 3911.5 Oe, 比其他 La 取代  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  的矫顽力要大得多 [11], 文献 [11] 中报道的 La 取代的 M 型钡铁氧体矫顽力接近软磁材料, 本研究提高了材料的矫顽力, 增强了钡铁氧体的永磁特性. 同时, 相同取代量的矫顽力  $H_c$  随着烧结温度的升高而单调下降, 完全来源于磁性晶粒的长大, 烧结温度的提高有利于晶体的进一步完善, 由于晶粒的增长, 导致矫顽力下降.

## 4 结论

通过传统的固相法制备了稀土元素 La 取代 M 型钡铁氧体中的  $\text{Ba}^{2+}$  的实验, 研究了取代量和烧结温度对材料微观结构和磁性能的影响.  $\text{La}^{3+}$  取代量在  $x = 0.0$  至  $0.6$  之间, La 进入到钡铁氧体晶格内部, 基本不改变 M 型钡铁氧体的结构和微观形貌. 在磁性能方面, 随着烧结温度的升高, 材料的饱和磁化强度随之增加; 饱和磁化强度随着掺杂量的增加呈现先增加再降低的趋势, 微量掺杂可以改变材料中  $\text{Fe}^{2+}$  的占位, 可以提高饱和磁化强度, 过量的掺杂, 非磁性离子  $\text{La}^{3+}$  的增加会降低饱和磁化强度; 矫顽力  $H_c$  随着掺杂量的增加而增加主要是因为  $\text{La}^{3+}$  的掺杂增加了磁性各向异性场, 导致矫顽力提高, 相同掺杂量下, 随着烧结温度的提高, 磁性晶粒的增大导致矫顽力的降低.

- [1] Bao H W, Fang Q Q. 2004 *J. Magn. Mater. Devices.* **35** 22 (in Chinese) [鲍恒伟, 方庆清 2004 磁性材料及器件 **35** 22]
- [2] Fang Q Q, Jiao Y F, Li R, Wang J Z, Cheng H. 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1826 (in Chinese) [方庆清, 焦永芳, 李锐, 汪金芝, 陈辉 2005 物理学报 **54** 1826]
- [3] Guo R Q, Li H G, Sun P M, Li Y J, Zhao Z W. 2001 *Chin. J. Rare. Metals.* **25** 87 (in Chinese) [郭睿倩, 李洪桂, 孙培梅, 李运姣, 赵中伟 2001 稀有金属 **25** 87]
- [4] Yang Y J, Gu W G. 2009 *J. Huaiyin Teachers college (Natural Science Edition)* **8** 27 (in Chinese) [杨玉军, 辜卫国 2009 淮阴师范学院学报 (自然科学版) **8** 27]
- [5] Zhong W, Ding W P, Zhang N. 1997 *J. Magn. Magn. Mater.* **168** 196
- [6] Qiao L, Jiang M Y, Zheng J W, You L S, Jiang L Q. 2007 *J. Mater. Engineering* **8** 20 (in Chinese) [乔梁, 将梅燕, 郑精武, 游李顺, 姜力强 2007 材料工程 **8** 20]
- [7] Guo H, Liu Y C, Liu D C, Wang J H. 2009 *Shanxi Chem. Ind.* **29** 1 (in Chinese) [郭豪, 刘玉存, 刘登程, 王建华 2009 山西化工 **29** 1]
- [8] Duan H Z, Li F S, Li Q L. 2007 *J. Mater. Science & Engineering* **25** 179 (in Chinese) [段红珍, 李凤生, 李巧玲 2007 材料科学与工程学报 **25** 179]
- [9] Lan Y H, Gao X X, Qiao Y, Gao J, Bao X Q. 2007 *Mater. Review.* **21** 333 (in Chinese) [兰银辉, 高学绪, 乔祎, 高静, 包小倩 2007 材料导报 **21** 333]
- [10] Yang Y F, Huang Y, Guo Y M, Li Y Q. 2007 *J. Chin. Ceramic Soc.* **26** 1153 (in Chinese) [杨永峰, 黄英, 郭银明, 李玉青 2007 硅酸盐通报 **26** 1153]
- [11] Yuan L Y, Gan S C. 2003 *J. Jinlin Univer.* **41** 231 (in Chinese) [袁兰英, 甘树才 2003 吉林大学学报 (理学版) **41** 231]

# Study on the structural and magnetic properties of La-doped barium ferrites\*

Li Jie<sup>†</sup> Zhang Huai-Wu Li Yuan-Xun Li Qiang Qin Jun-Feng

(State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

(Received 22 May 2012; revised manuscript received 12 June 2012)

## Abstract

Magnetic properties of La doped M-type barium ferrites are studied. The samples are prepared by the standard solid state reaction method. The influences of  $\text{La}^{3+}$  on structures and magnetic properties of barium ferrites ( $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ) are investigated. Single-phase M-type barium ferrites with chemical composition of  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  ( $x = 0.0\text{--}0.6$ ) are formed by sintering at  $1100\text{--}1175\text{ }^\circ\text{C}$  in air. Scanning electron microscopy (SEM) reveals that the La doping has no effect on the structure of barium ferrite. Vibrating sample magnetometer (VSM) shows that with the value of  $x$  increasing, the saturation magnetization ( $M_s$ ) increases, reaching a maximum at  $x = 0.2$  and then decreases and the coercivity of the sample increases continuously. The value of  $M_s$  reaches a maximum value of  $62.8\text{ emu/g}$  at  $x = 0.2$  and  $1175\text{ }^\circ\text{C}$ , and the  $H_c$  reaches a maximum value of  $3911.5\text{ Oe}$  at  $x = 0.6$  and  $1125\text{ }^\circ\text{C}$ .

**Keywords:** magnetic properties, barium ferrite, La-substituted

**PACS:** 75.60.Ch, 75.75.Lk, 75.75.Cd

---

\* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2012CB933100), the National Natural Youth Fund of China (Grant No. 61001025), the Key Lab Opening Fund (Grant No. KFJJ201102), and the Basic Scientific Fund for University (Grant No. ZYGX2011X006).

<sup>†</sup> E-mail: lijie8594@gmail.com