

$\text{La}_x\text{Zn}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{Fe}_{(12-x)}\text{O}_{19}$ 铁氧体高温相组成

陆怀先 都有为 王挺祥

(南京大学物理系)

1982年1月24日收到

提 要

$\text{La}_x\text{Zn}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{Fe}_{(12-x)}\text{O}_{19}$ 在高温相区将存在X相和W相, $x=0$ 时其居里温度分别为518°C和534°C, $x<0.6$ 范围内La, Zn可以在W相中固溶, 随 x 的增加, 产生W相的相变温度下降, 居里温度 θ_i 和各向异性场 H_A 降低, 而饱和比磁化强度 σ_s 增加, 各向异性常数基本不变。

一、引 言

近年来人们除继续对M型铁氧体($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$)进行离子置换研究之外, 也在六角晶系铁氧体的其它系列中开拓新的研究领域, 其中研究较多的为W型铁氧体($\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$)。与M型相比, W型有较高的比磁化强度 σ_s 和大约相等的各向异性场, 最大磁能积可望高于M型约20%左右^[1], 适当进行离子置换以后 σ_s 还可进一步提高^[2,3]。而其 σ_s - T 曲线比较平缓, 温度系数可以得到改善。但W型铁氧体低于生成温度时是不稳定的^[4], 因此生产这种材料存在一定困难, 目前仅见 Lotgering 等人^[1]报道过取得 $4.3 \times 10^6 \text{ Gs} \cdot \text{Oe}$ 的最大磁能积, 但工艺复杂尚难投入生产。另外, X型铁氧体($\text{BaFe}_{15}\text{O}_{22}$)也是比较有希望成为永磁铁氧体的新系列, 迄今开展的研究工作尚不多。

二、 $\text{La}_x\text{Zn}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{Fe}_{(12-x)}\text{O}_{19}$ 的高温相组成

我们曾报道采用化学共沉淀方法制备 $\text{La}_x\text{Zn}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{Fe}_{(12-x)}\text{O}_{19}$ 铁氧体^[5]。在1350°C以下烧结, 当置换量 $x < 0.8$ 时均可生成M型铁氧体。

将上述化学共沉淀方法制备的粉料分别在1400°C和1450°C下空气中恒温四小时, 然后空气淬冷到室温, 其X射线衍射分析结果列于表1。

表1 $\text{La}_x\text{Zn}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{Fe}_{(12-x)}\text{O}_{19}$ 高温相组成

烧结温度 (°C)	相 组 成					
	$x=0$	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
1300	M	M	M	M	M + F*	F
1400	M + X	M + W	M + W	W + 微量F	F + W	F
1450	W + 微量X	W + 微量F	W + 少量F	F + W	F + 微量W	F

* F 代表含 Zn 的尖晶石相。

$x = 0$ 样品随烧结温度提高, 1400°C 时 M 相已经分解为 M + X 相, 1450°C 时 M 相完全消失, 基本上转变为 W 相. 这个结果与 Goto^[6] 相图中的同成分熔化观点显然是矛盾的, Batti^[7] 没有详细报道高温相组成情况, 而与 Hook^[8] 相图中的情形有些类似. Hook 相图中 X 和 W 相的生成温度分别为 1450°C 和 1495°C , 我们的结果为 1400°C 时已经出现 X 相, 1450°C 时 W 相已基本形成. 如果直接按 M, X 和 W 相的成分进行配方, 则甚至在 1350°C 左右的同一温度下烧结, 得到的铁氧体分别为 M, X 和 W 相的均匀固溶体, 与 Hook 相图中该温度下生成 M + $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的结果不同. 这说明至今所报道的几个 $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3$ 相图还有待于进一步研究.

随 x 的增加, M 相分解和 W 相产生的温度逐渐移向较低温度, $x = 0.6$ 样品在 1400°C 时已基本上生成单一 W 相. 而 1450°C 时除 $x = 0$ 样品外, $x > 0.2$ 的几个样品 W 相均已程度不同地开始分解, 并出现含 Zn 的尖晶石相衍射线, $x = 0.8$ 样品甚至在 1400°C 时已大部分分解. 上述随 x 增加 W 相生成及分解温度变化的规律亦说明 La, Zn 已固溶于 W 相中.

三、钡铁氧体的高温 X 相和 W 相

用法拉第磁天平测量了 $x = 0$ 样品在 1400°C 和 1450°C 时烧结产物的 σ_s - T 曲线(见图 1). 参照 X 射线衍射分析结果, 可以确定 X 相居里温度为 518°C , W 相居里温度为 534°C . 同一图中还用虚线画出了 Smit^[9] 的 W 相 σ_s - T 曲线, 其居里温度为 455°C , 接近于 M 型铁氧体的居里温度. 迄今关于 W 相居里温度一直沿用 Smit 的结果, 而我们实验结果比他的数值高近 80°C 左右. X 相居里温度未见报道.

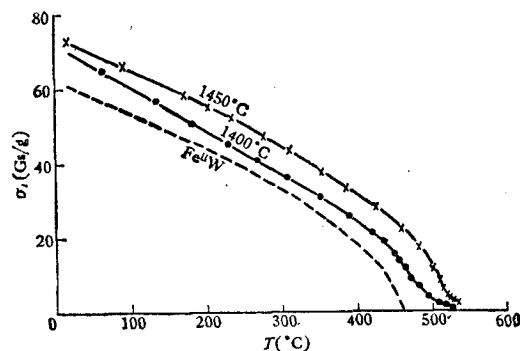


图 1

四、 $\text{La}_x\text{Zn}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{Fe}_{(12-x)}\text{O}_{19}$ 的高温 W 相

由表 1 可知, 1450°C 时 $x = 0, 0.2, 0.4$ 三个样品以及 1400°C 时 $x = 0.6$ 一个样品基本上为 W 相组成, 其磁性及穆斯堡尔谱实验结果如下.

1. 磁性

W 相磁性数据示于图 2. 随置换量 x 增加, 室温饱和比磁化强度增加, 而居里温度降低.

测量了粉末取向样品的 $\sigma_{\parallel}$ - H 和 $\sigma_{\perp}$ - H 曲线, 并由此确定各向异性场 H_a , $x = 0, 0.6$ 样品的结果见图 3. H_a - x 曲线也示于图 2 中. $x = 0$ 样品的 $H_a = 16.9\text{kOe}$, 与 Lotgering^[1] 的报道相吻合. 置换量 x 的增加导致 H_a 降低.

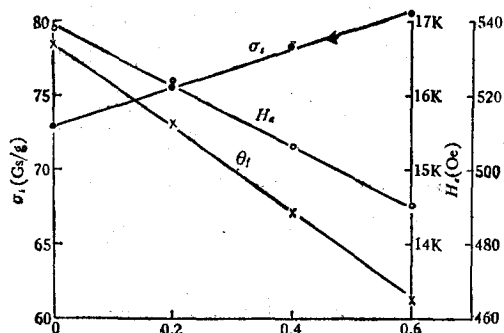


图 2

各向异性常数 k 值由

$$k = \frac{1}{2} H_s M_s = \frac{1}{2} H_s \sigma_s d$$

计算。式中样品的密度 d 随 x 变化不会有很大变化, 而 $H_s \sigma_s$ 乘积几乎与 x 无关, 可以认为各向异性常数 k 值随 x 变化不大, 这与通常认为 Zn 离子在六角铁氧体中取代 Fe 离子造成 k 值显著下降的结果不同。

2. 穆斯堡尔谱

图 4 为 $x = 0, 0.6$ 两个 W 相样品的室温穆斯堡尔谱, 与 Diepen 等人^[10]的 W 型六角铁氧体谱形类似, 但峰的位置有一些不同。

$x = 0.6$ 的 W 相样品与 $x = 0$ 的 W 相样品相比较, 无论是液氮温度下还是室温下 σ_s 均

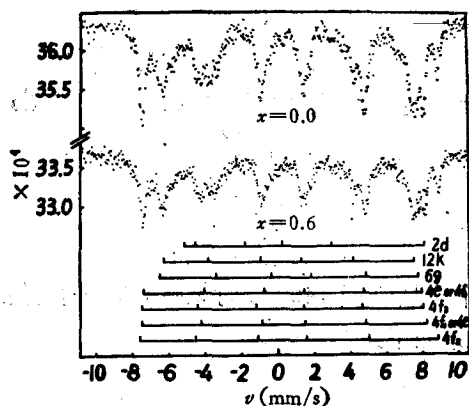


图 4

为增大, 按 Gorter 共线模型, Zn^{2+} 离子必然占据自旋向下的 $4f_1$, $4e$ 或 $4f_2$ 次晶格。从图 5 的穆斯堡尔谱对比中看出 $4f_2$ 谱线并没有明显降低, 说明 Zn^{2+} 离子占据八面体 $4f_2$ 次晶格的可能性不大, 它只能进入四面体的 $4f_1$ 或 $4e$ 次晶格。我们曾在 M 型 $\text{La}_x\text{Zn}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{Fe}_{(12-x)}\text{O}_{19}$ 的穆斯堡尔谱分析中判断 Zn^{2+} 离子占据 $4f_2$ 次晶格, 那是因为 $4f_2$ 邻近 La^{3+} 离子, 有利于静电能的降低^[11]。但在 W 型六角铁氧体中情况不同, 因为 W 相中存在 Fe^{2+} 离子, Fe^{2+} 离子除了从静电能考虑同样应择优于 $4f_2$ 以外, 其离子半径较 Zn^{2+} 离子为大, 占

据八面体 $4f_2$ 更为合理, 故 Zn^{2+} 离子应以占据四面体的 $4e$ 或 $4f_1$ 为宜。

文献 [11] 曾提出, 认为对六角铁氧体各向异性贡献主要来源于低对称性的 $2b$ 次晶格, 从图 4 中 $x = 0.6$ 的 W 相样品穆斯堡尔谱判断, La^{3+} , Zn^{2+} 离子的引入并不造成低对称性的 $2d$ 次晶格六线谱参数的明显变化, 这也与 La^{3+} , Zn^{2+} 离子在 W 相中的置换并

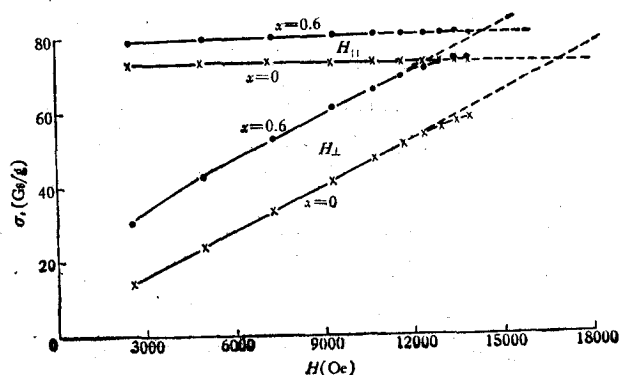


图 3

不造成 k 值明显降低的实验事实相符。

惠立人等同学参加制备样品工作, 南京大学物理系张毓昌同志协助测量了样品的穆斯堡尔谱, 谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] F. K. Lotgering, P. H. G. M. Vromans and M. A. H. Huyberts, *J. Appl. Phys.*, **51**(1980), 5913.
- [2] G. Albance, M. Carbuicchio, G. Asti, *Lettere al Nuovo Cimento*, **14**(1975), 207.
- [3] G. Albance, M. Carbuicchio, G. Asti, *Appl. Phys.*, **11**(1976), 81.
- [4] F. K. Lotgering, P. H. G. M. Vromans, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **60**(1977), 416.
- [5] 都有为、陆怀先, 南京大学学报(自然科学版), **3**(1980), 314.
- [6] Y. Gotō, T. Takada, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **43**(1960), 150.
- [7] P. Batti, *Ann. Chim. (Rome)*, **50**(1960), 1461; **58**(1968), 213.
- [8] H. J. Van Hook, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **47**(1964), 579.
- [9] J. Smit and H. P. J. Wijn, *Ferrites*, (1959), p. 195.
- [10] A. M. Van Diepen and F. K. Lotgering, *Solid State Comm.*, **27**(1978), 255.
- [11] 都有为、陆怀先、张毓昌、惠立人、王挺祥, 物理学报, 待发表。

A STUDY OF HIGH TEMPERATURE COMPOSITION IN THE SERIES $\text{La}_x\text{Zn}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{Fe}_{(12-x)}\text{O}_{19}$

LU HUAI-XIAN DU YOU-WEI WANG TING-XIANG

(Department of Physics, Nanjing University)

ABSTRACT

The X and W phases exist in the $\text{La}_x\text{Zn}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{Fe}_{(12-x)}\text{O}_{19}$ ferrites in the high temperature phase region. The Curie temperatures of the X and W phases were obtained at $x=0$ as 518°C and 534°C respectively. The substitution of Ba, Fe ions in the W phase by La, Zn ions is possible in the range of $x < 0.6$. It was found that the formation temperature, Curie temperature θ , and anisotropy field H_A decrease with increasing x for the W phase, whereas the saturation magnetization σ , increase and the crystal anisotropy constant is approximately a constant value.