

镨离子掺杂对 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 结构和磁性的影响*

金志强 靳 君 章建荣 都有为

(南京大学物理系, 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

(1999 年 6 月 10 日收到; 1999 年 8 月 2 日收到修改稿)

通过机械球磨和后续热处理工艺, 制备了镨离子掺杂的各向同性 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ 磁性粉末. 研究了离子掺杂浓度和退火条件对样品结构和磁性的影响. 结果表明, 镨离子掺杂导致单相硬磁化合物的形成温度升高. 成分的改变不会影响样品的居里温度, 而退火温度的升高导致居里温度略有下降. 一定含量的镨掺杂可适当增加样品的矫顽力, 但导致磁化强度降低. 不同成分样品的磁性受退火温度影响规律不同.

PACC: 7530; 7550D

1 引 言

作为铁磁性氧化物中一大家族, $M\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($M = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb}$) 结构铁氧体不仅被用作传统的永磁材料, 而且在微波、磁光器件、高密度磁记录介质和高频设备中也得到广泛应用. 六角铁氧体的矫顽力主要受颗粒尺寸的影响, 当尺寸小于 $1 \mu\text{m}$ 时, 可得到高矫顽力值. 制备铁氧体超细粉末有许多方法, 如化学共沉淀、玻璃晶化以及水热法等^[1-3]. 目前, 由于球磨技术能使多畴颗粒减小到单畴尺寸, 已被成功地用于研制高矫顽力磁晶各向同性六角铁氧体磁性材料^[4,5]. 另外, 由于稀土离子在永磁材料中可提供较高的磁晶各向异性, 从而可获得具有优异内禀磁性的永磁材料. 本文通过机械球磨和后续热处理过程, 制备镨离子掺杂的各向同性 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ 磁性粉末, 系统地研究掺杂浓度及热处理条件对磁性的影响.

2 实验方法

将 Fe_2O_3 , Pr_6O_{11} 和 SrCO_3 粉末按一定原子配比混合后置于球磨罐中, 在行星式球磨机中球磨 100 h. 使用 $\phi 10 \text{ mm}$ 硬质钢球, 转速和球料比分别为 200 r/min 和 7.5:1. 球磨后粉末样品在 600—1300 °C 温度下作不同时间的退火处理. 用 D/Max- γC 型 X 射线衍射 (XRD) 仪分析样品的相结构和合金化程度. 利用 $3.2 \times 10^5 \text{ A/m}$ 磁场下的热磁分析仪测量样品的居里温度, 利用振动样品磁强计 (VSM) 测量粉末样品的磁化曲线, 其最大外加

* 国家攀登计划(纳米材料科学)(批准号: NMS-07), 国家自然科学基金(批准号: 59671021)及江苏省自然科学基金(批准号: BJ97043)资助的课题.

磁场为 1.2×10^6 A/m.

3 结果及讨论

XRD 研究结果表明,在球磨条件下,由于晶粒尺寸减小,晶格无序度增加,导致样品衍射峰宽化和强度降低.球磨 24 h 后样品具有超细晶粒结构, Scherrer 公式计算表明平均晶粒尺寸为 30 nm 左右.经 50 h 球磨后,只可观察到 Fe_2O_3 衍射峰,而 Pr_6O_{11} 和 SrCO_3 的衍射峰消失.球磨 100 h 的样品处于热力学亚稳态,低温退火处理将有助于晶粒有序程度的增加,内应力释放,这时峰强更高,半高宽较小.图 1 给出不同处理阶段 $\text{Pr}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ 样品的 XRD 分析结果.在 750°C 以上退火时,将反应生成具有 $P63/mmc$ 空间群的 $(\text{Pr}, \text{Sr})\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ 硬磁化合物.然而太低的反应驱动力使形成的硬磁相比比例不大,此时 Fe_2O_3 仍为主相,磁性测量表明样品在 1.2×10^6 A/m 外场下的磁化强度 (σ_s) 值非常低.随退火温度升高,硬磁相 $(\text{Pr}, \text{Sr})\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ 形成会更加充分.然而,有镨离子掺杂的样品,其形成接近单相化合物所需的退火温度和时间 (1300°C , 4 h) 明显高于无掺杂样品的热处理要求 (1000°C , 1 h)^[6].

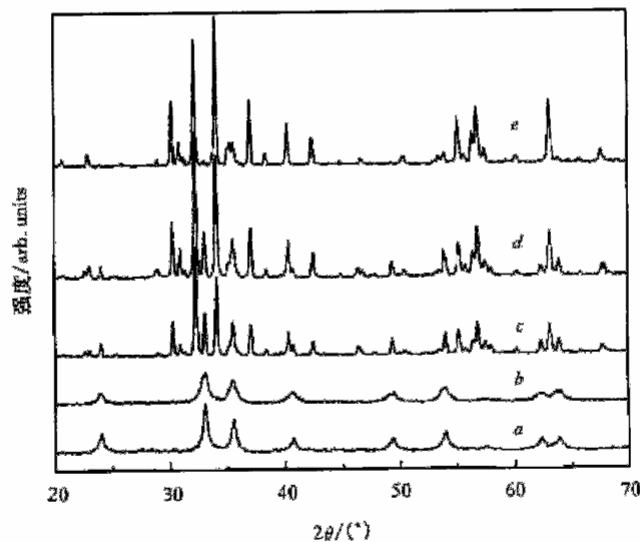


图 1 不同处理阶段 $\text{Pr}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ 的 XRD 谱. 曲线 a 为球磨 50 h; 曲线 b 为球磨 120 h; 曲线 c 为 1200°C 退火 1 h; 曲线 d 为 1300°C 退火 1 h; 曲线 e 为 1300°C 退火 4 h

热磁分析测量结果表明,样品的居里温度并不随离子掺杂浓度的增加而改变, 1000°C 退火的 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ 样品的居里温度均约为 450°C . 然而,退火温度的升高将使居里温度轻微下降.图 2 给出不同退火条件下 $\text{Pr}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ 的样品热磁分析曲线.可以看出,随退火温度的升高,磁性转变温度由 460°C 下降到 425°C . 这或许是由于球磨样品中存在大量的缺陷和内应力的缘故,它们对磁矩的转动有一定的钉扎作用.高温退火消除了缺陷和应力,使分子磁矩受热运动的影响而更易趋向无序,从而呈现磁性转变点下降的

现象. 另外, 从图 2 可观察到 800—1200 °C 退火的样品的热磁曲线上有一高峰出现, 这是分子磁矩受热运动和外场能共同影响的结果. 文献[6]表明, 样品的矫顽力 H_c 受钉扎机制控制, 而钉扎场与矫顽力相近. 热磁分析测量时的外场为 3.2×10^5 kA/m, 小于样品磁畴的钉扎场, 所以此时仍有部分磁畴的磁矩沿外场的反方向排列. 在接近居里温度时, 磁畴的钉扎场减小, 使原来反向排列的磁畴在外场作用下转向外场方向, 从而导致磁化强度增大的现象. 随温度的继续升高, 热运动加剧, 分子磁矩排列混乱, 在居里温度处呈现顺磁状态. 1300 °C 退火的样品由于其矫顽力小于 3.2×10^5 A/m 而不可能在热磁曲线中观察到磁化强度的增大.

我们知道, 材料的磁性受内禀磁性和技术磁性的影响, 而内禀磁性如饱和磁化强度由相的组成决定, 技术磁性如矫顽力由微结构控制, 亦即受制备条件的影响. 图 3 为 1000 °C 退火 1 h 的样品

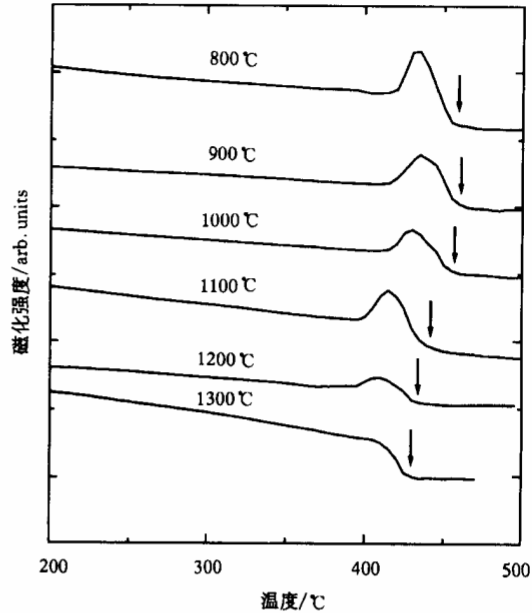


图 2 不同退火温度下 $\text{Pr}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ 的热磁分析曲线

离子掺杂浓度与磁性的关系. 可以看出, 随离子替代含量的增加, 样品的矫顽力上升, 到 $x = 0.5$ 时达到最大值, 说明稀土离子较大的磁晶各向异性常数对获得大的硬磁性具有一定的积极作用, 然而过高的镨含量将导致矫顽力的下降. 样品在 1.2×10^6 A/m 外场下的磁化强度 (σ_s) 和剩余磁化强度 (σ_r) 随稀土含量的增大而降低, $x = 0.6$ 样品的剩余磁化强度低于未掺杂样品值的一半. 这与掺杂样品中仍存在未完全反应的 Fe_2O_3 相有关. 图 4 为不同成分样品的退火温度 T_a 与矫顽力 H_c 的关系. 图 4 表明, 不同成分样品的磁性受退火温度影响规律不同. $x = 0.2$ 的样品, 矫顽力随退火温度的升高而单调降低. $x = 0.6$ 的样品, 矫顽力则先增大再减小. $x = 0.4$ 的样品, 矫顽力变化趋势则介于 $x = 0.2$ 和 $x = 0.6$ 的样品之间. 这或许可从硬磁相的形成比例和晶粒的大小两方面考虑. 随退火温度的升高, $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ 化合物形相更趋完全, 样品结构更完整, 矫顽力将增大; 然而晶粒尺寸长大又将导致矫顽力下降, 两个因素共同起作用则产生图 4 中的变化趋势. 另外, 如前所述, 镨含量的增加, 将使反应充分所需的退火温度升高, 即低镨掺杂的样品在相同退火条件下, 硬磁相形核容易, 其 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ 所占比例比高镨样品的大, 矫顽力受晶粒长大的影响更明显, 所以呈单调下降的趋势. 而对于 $x = 0.6$ 的样品, 在低于 1000 °C 温度退火时, 其晶粒尺寸对矫顽力的影响不大, 此时硬磁性的增强主要来源于硬磁相 (Pr , Sr) $\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ 所占比例的增加; 过高的退火温度则导致矫顽力的降低. 另外, 磁滞回线的结果也表明, 样品的磁化强度 σ_s 和 σ_r 随退火温度升高而单调增大, 这主要与高温退火下样品中

Fe_2O_3 相的比例减小, 硬磁化合物 $(\text{Pr}, \text{Sr})\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ 的含量增加有关.

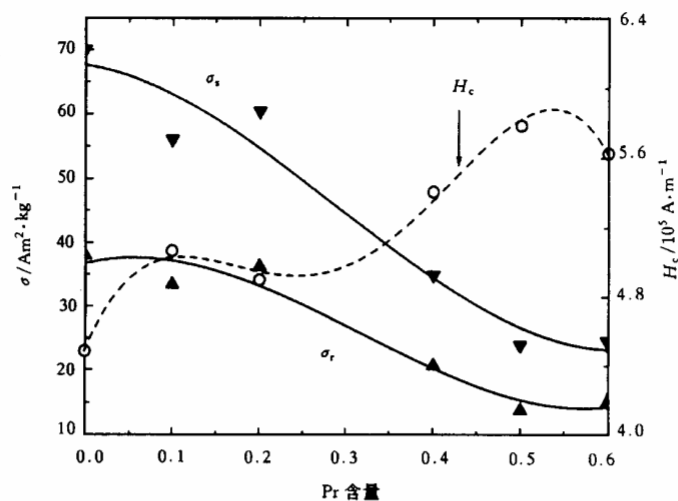


图 3 1000 °C 退火 1 h 的样品离子掺杂浓度与磁性的关系

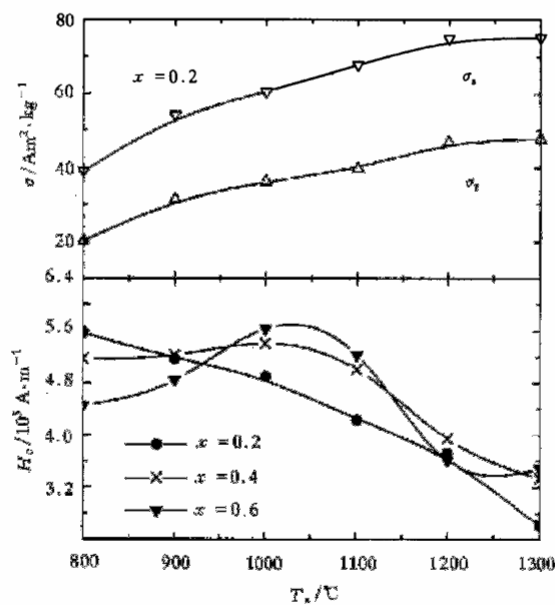


图 4 不同成分样品的退火温度 T_a 与磁性的关系

4 结 论

本文通过机械球磨方法制备了镨离子掺杂的各向同性 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ 粉末. 研究表明, 在结构转变上, 镨离子掺杂导致硬磁单相化合物的形相困难, 硬磁相 $(\text{Pr}, \text{Sr})\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ 在

750 °C 以上温度退火后得到. 退火温度的升高使居里温度下降, 不同掺杂含量样品的矫顽力表现出不同的变化趋势. 随镨离子浓度的增加, 矫顽力先升高然后下降, 样品的磁化强度随退火温度升高而增大, 随稀土掺杂含量增加而减小.

- [1] C. D. Mee, J. C. Jeschke, *J. Appl. Phys.*, **34**(1963), 127.
- [2] K. Oda, T. Yoshio *et al.*, *J. Mater. Sci. Lett.*, **3**(1984), 1007.
- [3] K. Haneda, C. Miyakawa, K. Goto, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-23**(1987), 3134.
- [4] J. Ding, D. Maurice, W. F. Miao *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.*, **150**(1995), 417.
- [5] J. Ding, H. Yang, W. F. Miao *et al.*, *J. Alloys Comp.*, **221**(1995), 70.
- [6] Z. Q. Jin, W. Tang, J. R. Zhang *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.*, **182**(1998), 231.

EFFECT OF Pr^{3+} DOPING CONCENTRATION ON THE STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ COMPOUNDS*

JIN ZHI-QIANG JIN JUN ZHANG JIAN-RONG DU YOU-WEI

(Department of Physics and State Key Laboratory of Solid State Microstructures,
Nanjing University, Nanjing 210093)

(Received 10 June 1999; revised manuscript received 2 August 1999)

ABSTRACT

The isotropic Pr-doped $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ powders have been synthesized by mechanical milling and subsequent heat treatment. The effects of Pr^{3+} doping concentration and annealing condition on the microstructure and magnetic properties have been systematically investigated. It is found that the Pr^{3+} doping results in the increase of the temperature for the formation of hard magnetic compounds. The Curie temperature of $\text{Pr}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ samples keeps constant with the variation of composition of the sample; however, it decreases slightly with the increase of annealing temperature. The addition of a small amount of Pr^{3+} in the samples is beneficial to the improvement of coercivity, but accompanying with the deterioration of magnetization. The effect of annealing temperature on magnetic properties is different for the samples with different compositions.

PACC: 7530; 7550D

* Project supported by the National "Climbing" Program for Nano-Material Science of China (Grant No. NMS-07), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59671021), and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (Grant No. BJ97043), China.