

基于电子顺磁共振的锶铁氧体磁特性研究

李少波 殷春浩 徐振坤 李佩欣 吴彩平 冯铭扬

Study on magnetic properties of strontium ferrite based on the technology of electron paramagnetic resonance

Li Shao-Bo Yin Chun-Hao Xu Zhen-Kun Li Pei-Xin Wu Cai-Ping Feng Ming-Yang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 107502 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.107502

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.107502>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I10>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

强磁场对不同厚度 Fe-Ni 纳米多晶薄膜的生长过程及磁性能的影响

Effects of high magnetic field on the growth and magnetic properties of Fe-Ni nano-polycrystalline thin films with different thickness values

物理学报.2015, 64(6): 067502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.067502>

稀土掺杂对钴铁氧体电子结构和磁性能影响的理论研究

Theoretical study on the influence of rare earth doping on the electronic structure and magnetic properties of cobalt ferrite

物理学报.2015, 64(3): 037501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.037501>

超导磁体剩余磁场对软磁材料测试的影响

Effect of superconducting magnet remanence on the soft magnetic material measurements

物理学报.2014, 63(4): 047502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.047502>

强磁场对不同厚度 Fe<sub>80</sub>Ni<sub>20</sub> 薄膜的微观结构及磁性能的影响

Effects of high magnetic field on the microstructure and magnetic properties of Fe<sub>80</sub>Ni<sub>20</sub> thin films with different thickness values

物理学报.2013, 62(22): 227501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.227501>

应变对钴铁氧体电子结构和磁性能影响的第一性原理研究

Influences of strain on electronic structure and magnetic properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> from first-principles study

物理学报.2013, 62(16): 167502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.167502>

## 基于电子顺磁共振的锶铁氧体磁特性研究\*

李少波 殷春浩† 徐振坤 李佩欣 吴彩平 冯铭扬

(中国矿业大学理学院物理系, 徐州 221116)

(2014年10月20日收到; 2015年1月4日收到修改稿)

为了研究配料、温度、氧环境和掺杂等条件对锶铁氧体的磁性能的影响问题, 利用溶胶-凝胶法制备了锶铁氧体粉末, 建立了一种基于电子顺磁共振技术研究锶铁氧体粉末的磁特性的方法. 用电子顺磁共振波谱仪对烧结后的产物进行测试发现: 400 °C 预烧下, 锶铁摩尔比为 1 : 9 时, 中间产物顺磁相  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量最多, 高于 400 °C 时其含量减少, 亚铁磁相增加, 并确定最佳煅烧温度介于 800—900 °C. 这是由于外磁场和其他磁场综合作用产生亚铁磁相, 进而产生较强的磁矩相互作用所致. 结合工业实际应用, 发现缺氧退火环境下, 顺磁相  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量较大, 不利于亚铁磁相生成; X-射线衍射 (XRD) 表征结果表明: 除了少量杂相, 其余均为顺磁相和亚铁磁相; 电子顺磁共振谱和 XRD 谱检测结果综合表明, 锶铁摩尔比为 1 : 9 时, 最终产物的顺磁相含量最少, 亚铁磁相含量最多, 磁性最强; 毫特斯拉计的剩磁检测结果也证实了上述结果. 掺杂实验发现镧离子占锶镧总摩尔数的 20% 至 30% 时, 能够有效降低顺磁相的产生, 增强最终产物的亚铁磁性.

关键词: 电子顺磁共振, 磁特性, 顺磁相

PACS: 75.50.-y, 75.75.-c, 32.30.Dx, 32.30.Rj

DOI: 10.7498/aps.64.107502

## 1 引言

早在 1938 年, 北欧的晶体学家<sup>[1]</sup>在对天然磁铅石  $\text{Pb}(\text{Fe}_{7.5}\text{Mn}_{3.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_{19}$  的研究中得到启发, 制备了  $(\text{Pb}/\text{Ba}/\text{Sr})\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  三种磁铅石型铁氧体, 从此对磁铅石相铁氧体的研究逐步展开. 磁铅石型锶铁氧体 ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) 具有高矫顽力、高比饱和磁化强度、高磁能积、单轴磁晶各向异性、良好的机械硬度和化学稳定性, 广泛地用于制备高密度垂直磁记录材料<sup>[2]</sup>、永磁材料、磁光器件、微波器件以及电磁屏蔽材料, 在科学研究和工业生产中起着举足轻重的作用. 匡雪冬等<sup>[3]</sup>研究了永磁锶铁氧体预烧料新工艺及其磁特性, 预烧时严格控制温度, 可以制备晶粒细密、均匀的预烧料, 干法新工艺下热轧铁鳞经可以生产 FB5 系列中高档预烧料; 孙延杰等<sup>[4]</sup>以工业锶铁氧体磁瓦生坯为对象, 研究了 M 形锶铁氧体永磁材料, 发现对湿法成型锶铁氧体

永磁材料, 采用微波烧结工艺不仅能够获得所期望的结构与性能, 而且能够显著降低温度和缩短烧结周期; 惠亚娟<sup>[5]</sup>通过 LaCo 双重掺杂, 小料添加优化工艺条件, 得到了高剩磁、高矫顽力的永磁锶铁氧体材料; 刘先松等<sup>[6,7]</sup>采用陶瓷法制备了钴掺杂的六角锶铁氧体  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  研究其磁光克尔效应; 张泽洋等<sup>[8]</sup>、何晓勇等<sup>[9]</sup>、杨锴等<sup>[10]</sup>和 Wei 等<sup>[11]</sup>通过各自的研究方法来研究锶铁氧体的高频磁性能和吸波性能, 都取得了一定的进展; 咎芬莲等<sup>[12]</sup>用共沉淀法合成锶铁氧体的纳米晶体, 单相  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  矫顽力大小主要由  $\text{Fe}^{3+}$  空位和反磁化核决定, 单相  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  纳米粒子间交换相互作用和硬磁的  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  与软磁的  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之间的交换弹簧作用, 可导致剩磁增强. 锶铁氧体作为重要的永磁材料应用极其广泛, 但是由于其亚铁磁性, 磁性能还不够优越, 已经逐渐不能适应研究和应用发展的要求. 故如何更大程度地提高材料的磁性能, 是本研究的关键问题.

\* 中央高校基本科研业务费专项基金 (批准号: 2013xk04) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: chunhaoyin@sohu.com

磁铅石型锆铁氧体的化学式为 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , 其中 $\text{Sr}^{2+}$ 为二价金属阳离子,  $\text{Fe}^{3+}$ 为三价金属阳离子. 磁铅石型锆铁氧体的一个单胞中含有两个分子, 氧离子呈六角密堆积,  $\text{Sr}^{2+}$ 的半径和氧离子相近, 可取代其中的一个氧离子, 参与到氧离子的六角密堆积中, 而 $\text{Fe}^{3+}$ 仍填充到氧离子的间隙位中. 本文借鉴前人<sup>[13]</sup>的方法, 采用溶胶-凝胶法制备了锆铁氧体粉末, 经X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)分析其为磁铅石相锆铁氧体, 与煅烧温度相关.

忽略样品中极少量的无磁性杂相(或归结于顺磁相), 假定样品只含有磁铅石相和顺磁相, 又因为磁铅石相具有亚铁磁特性, 因此可以根据顺磁相含量间接确定亚铁磁相的含量, 从而研究材料的磁特性. 基于电子顺磁共振(electron paramagnetic resonance, EPR)技术, 用EPR波谱分析得出样品的顺磁相含量, 间接研究锆铁氧体的磁性能, 为锆铁氧体材料的磁性研究提供了全新的方法. 研究了不同煅烧温度、有氧和缺氧退火的条件下对顺磁相含量的影响, 发现: 有氧退火的最佳煅烧温度介于 $800\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ 之间, 而有氧退火比缺氧退火得到的样品亚铁磁性更强, 这与文献<sup>[14]</sup>的研究结果相近. 模拟工业实际生产应用, 研究了严重缺氧退火下不同成分和镧离子掺杂对顺磁相含量的影响. 结果表明: 最佳磁性能所对应的锆铁摩尔比为 $1:9$ , 镧离子掺杂占镧总摩尔数的 $20\%\text{--}30\%$ 时, 顺磁相含量更少, 最终产物磁性最强.

## 2 实验

### 2.1 电子顺磁共振原理

电子顺磁共振又被称为电子自旋共振, 描述未成对电子(自旋为奇数)在外磁场下产生塞曼能级分裂, 低能级的电子将吸收对应波长的微波跃迁到高能级上的行为. 电子自旋的自旋磁矩满足

$$\boldsymbol{\mu} = -g\beta\boldsymbol{S}, \quad (1)$$

其中 $g$ 为朗德因子,  $\beta$ (下文中还表示为 $\mu_{\text{B}}$ )为玻尔磁子, 满足 $\beta = eh/2mc$ ,  $S$ 是电子的自旋角动量. 在外磁场 $H$ 的作用下电子自旋磁矩将产生能级

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{H} = g\beta\boldsymbol{S} \cdot \boldsymbol{H}. \quad (2)$$

若选择 $H$ 方向为 $Z$ 方向, 能量 $E$ 可表示为

$$E = g\beta H M_S, \quad (3)$$

其中 $M_S$ 为自旋量子数, 对于自由电子而言 $M_S = \pm 1/2$ . 因此, 自由电子在外磁场 $H$ 的作用下, 能级发生分裂而变成两个能级

$$\begin{cases} E_\alpha = \frac{1}{2}g\beta H, \\ E_\beta = -\frac{1}{2}g\beta H, \end{cases} \quad (4)$$

这种自旋磁矩产生的能级分裂称为塞曼能级分裂. 分裂会产生能级差:  $\Delta E = g\beta H$ . 当外界提供一定波长的能量恰好等于该能级差时, 电子就会发生能级跃迁, 称为塞曼能级跃迁; 而满足 $h\nu = g\beta H$ 的现象称为电子自旋共振. 电子自旋共振的局限因素在于它只能测量含有未成对电子的物质, 从磁性角度考虑, 其即为顺磁性物质.

### 2.2 样品制备

本文采用溶胶-凝胶(sol-gel)法制备锆铁氧体粉末, 以分析纯的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$ 为原料, 制备出5种不同锆铁摩尔比( $\text{Sr} : \text{Fe} = 1 : x$ ,  $x = 8, 9, 10, 11, 12$ )的样品. 称取 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 颗粒(总金属离子与柠檬酸的摩尔比为 $1:2$ ), 加入去离子水使 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 颗粒完全溶解. 同样称取 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 粉末加入烧杯中, 搅拌至完全溶解, 溶液均呈红褐色. 根据确定的离子摩尔比分别称取 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 粉末和 $\text{La}_2\text{O}_3$ 粉末, 将 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 粉末直接溶于烧杯中, 搅拌使完全溶解, 同时用等量相同的稀 $\text{HNO}_3$ 将称取的 $\text{La}_2\text{O}_3$ 粉末溶解. 在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温下快速搅拌 $0.5\text{ h}$ , 之后边搅拌边缓慢滴加等量的 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ 溶液.  $60\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温搅拌 $0.5\text{ h}$ , 然后向混合溶液中滴加 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 颜色由棕红色依次经历了棕色、墨绿色、棕黄色, 直至混合溶液酸碱度呈中性. 将溶液置于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温箱中静置 $2\text{ h}$ , 使其充分反应后, 置于鼓风干燥箱中,  $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行干燥处理, 直至形成棕黄色干凝胶. 将干凝胶转入陶瓷坩埚内, 置于马弗炉中 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 下预烧 $2\text{ h}$ . 将凝胶的预烧产物充分研磨后, 再次置于马弗炉中 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 $2\text{ h}$ , 最终得到黑褐色锆铁氧体粉末.

### 2.3 材料磁特性测试实验

本实验采用日本理学公司生产的D/Max-III B型X射线衍射仪和日本岛津电子公司生产的

JES-FA200 电子顺磁共振谱仪对实验所制备的样品进行测试, 实验条件为 Cu 靶,  $K\alpha$  辐射, 石墨弯晶单色器 X 射线管电压 40 kV, X 射线管电流为 30 mA, 样品材料的扫描宽度为  $20^\circ$ — $80^\circ$ , 扫描方式采用连续扫描, 扫描速度为 0.1 s/step, 采样间隔为  $0.01945^\circ$  (step). 用电子顺磁共振谱仪分别对制备的不同煅烧温度及不同掺杂比例的样品进行测试, 测试实验分别是在室温和变温条件下进行, 测试条件为: X 波段微波频率约 9039.826 MHz, 微波功率 20 mW, 中心场 336 mT, 扫场宽度 500 mT, 扫场时间 2 min, 调制频率为 100 kHz, 磁场调制宽度 0.4 mT. 在 EPR 测试时, 各种样品均称量 20 mg 进行测试. 剩磁实验采用上海大学核力电子设备厂的 SXG-1B 型毫特斯拉仪进行测量.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 不同煅烧温度产物的 EPR 谱

在制备过程中, 锶铁氧体要经过预烧和煅烧两种烧制过程, 高温煅烧后会得到磁铅石相. 然而在预烧过程中, 锶铁氧体会出现大量中间产物, 以顺磁性  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [14,15] 为主, 因其内部含有未成对电子, 所以可以通过电子顺磁共振波谱仪检测出未成对电子的浓度. 图 1 是对  $400^\circ\text{C}$  预烧产物的电子顺磁共振谱测试图, 图谱表示微波共振吸收强度 ( $I/\text{arb. units}$ ) 随扫描磁场强度 ( $B/\text{mT}$ ) 的变化规律.

从图 1(a) EPR 微分谱可见, 在 327 mT 附近出现了一个吸收峰, 说明此处存在一些未成对电子. 从图 1(b) EPR 积分谱可见, 在  $400^\circ\text{C}$  预烧下, 不同锶铁摩尔比积分谱上呈现奇偶差异现象, 积分谱面积代表了样品的未成对电子浓度, 观察到锶铁摩尔比在 1 : 9 时, 未成对电子浓度最高, 说明在  $400^\circ\text{C}$  预烧下 1 : 9 的锶铁摩尔比对应的中间产物  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  最多.

锶铁氧体在预烧后还需要进行高温煅烧. 高温煅烧之后,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  相会逐渐减少, 磁性相含量将逐渐增多, 因此煅烧温度是控制最终产物  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  含量的关键因素. 从磁性能的角度而言, 其也直接影响最终产物的磁特性.

为了找到最适合的煅烧温度, 实验中对锶铁摩尔比为 1 : 9 的锶铁氧体, 分别在  $600^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$ ,

$800^\circ\text{C}$  和  $900^\circ\text{C}$  温度下煅烧, 用电子顺磁共振仪对煅烧产物进行检测, 经处理得到 EPR 图谱如图 2 和图 3 所示.

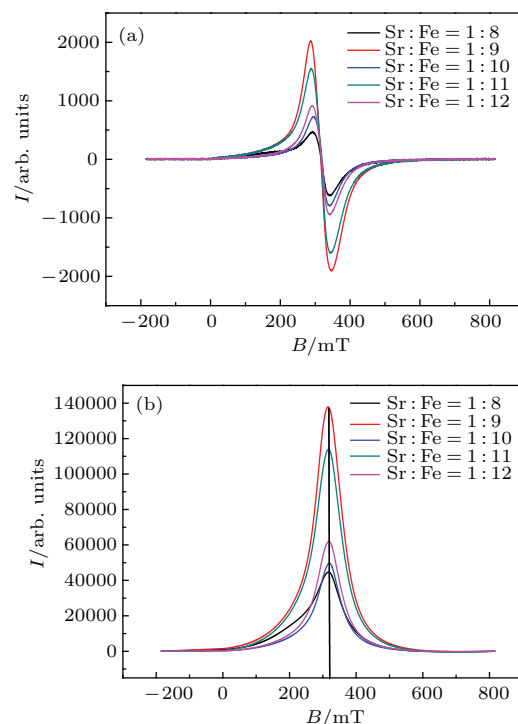


图 1 (网刊彩色)  $400^\circ\text{C}$  预烧产物的 EPR 谱 (a) 5 种不同锶铁摩尔比 ( $\text{Sr} : \text{Fe} = 1 : x$ ,  $x = 8, 9, 10, 11, 12$ ) 的预烧产物的 EPR 微分谱; (b) 对应的预烧产物的 EPR 积分谱

Fig. 1. (color online) EPR spectra of pre-sintered products at  $400^\circ\text{C}$ : (a) EPR differential spectra of five different molar ratios ( $\text{Sr} : \text{Fe} = 1 : x$ ,  $x = 8, 9, 10, 11, 12$ ); (b) their EPR integral spectra.

对比图 1 和图 2, 发现在  $600^\circ\text{C}$  和  $700^\circ\text{C}$  下煅烧, 图谱的峰宽明显变大, 说明产生了磁性相, 除了外部磁场的作用, 未成对电子所处环境中还存在其他磁场的作用, 磁性相的产生使原子磁矩之间产生了较大的相互作用, 导致了峰的宽度增加. 从  $600$ — $700^\circ\text{C}$ , 积分谱上峰的宽度和高度都有所增加, 说明铁磁相和顺磁相的含量都有所上升. 煅烧温度超过  $800^\circ\text{C}$  后, 顺磁相几乎消失, 在  $900^\circ\text{C}$  煅烧时, 顺磁相又有微量的产生. 分析可知顺磁相最低所对应的煅烧温度介于  $800$ — $900^\circ\text{C}$  之间, 此时煅烧产物的顺磁相含量最少.

实验过程中还发现, 在高温退火过程中, 空气中的氧会参与相关相的组成, 退火过程中不同的氧环境, 也会导致锶铁氧体的顺磁相含量明显不同.

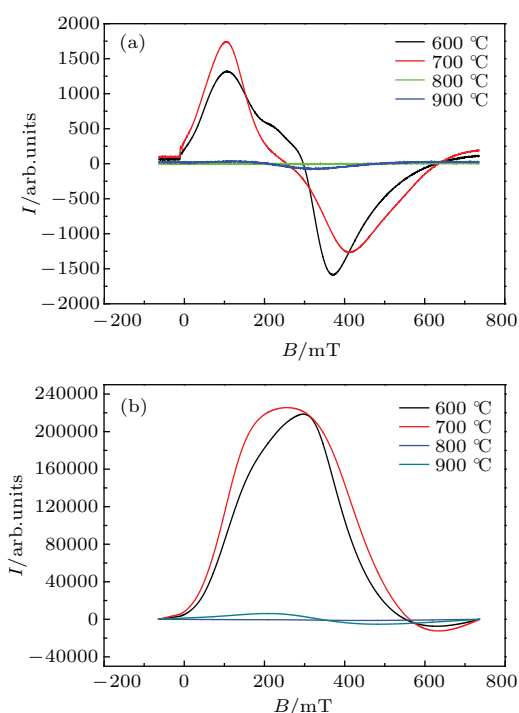


图2 (网刊彩色) 在不同煅烧温度正常氧环境下煅烧产物的EPR谱 (a) EPR微分谱; (b) 对应的EPR积分谱  
 Fig. 2. (color online) EPR spectra of the calcine at different calcine temperature under normal oxygen environment: (a) EPR differential spectra; (b) their EPR integral spectra.

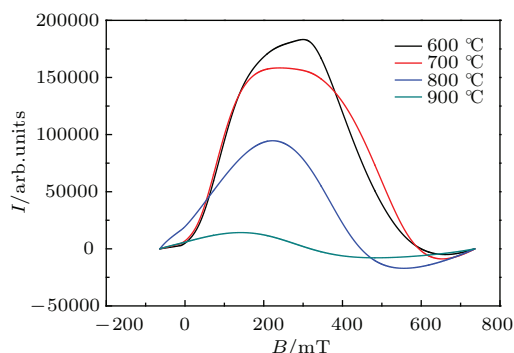


图3 (网刊彩色) 不同煅烧温度缺氧退火下产物的EPR积分谱  
 Fig. 3. (color online) EPR integral spectra of the annealing calcine at different calcine temperature under hypoxia environment.

对比图3和图2中的积分谱发现, 在600 °C和700 °C时, 缺氧退火下的积分谱面积比正常氧环境的小, 说明缺氧环境下退火顺磁相生成得更少, 从600 °C升至700 °C, 顺磁相含量有所下降, 但显著不同的是在800 °C煅烧后, 缺氧退火还存留了很多顺磁相, 直至900 °C, 还有少量的顺磁相, 说明缺氧退火下顺磁相更不易转变, 但这对提高锶铁氧体的磁性能是不利的。

在煅烧过程中, 锶铁氧体一般不会按照磁铅石相稳定地生长, 最终产物受煅烧温度和其他外界条件的影响, 还可能生成其他诸如 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrFe}_2\text{O}_4$ 等杂相。

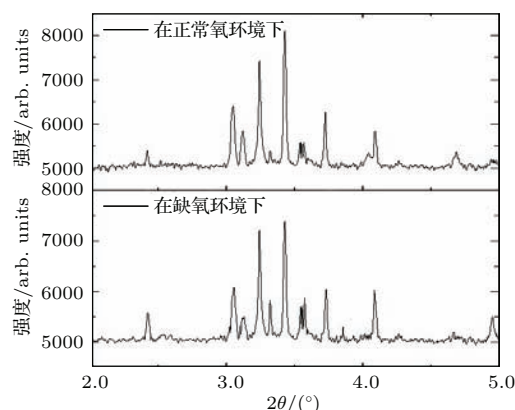


图4 不同氧环境下退火产物的XRD谱  
 Fig. 4. XRD spectra of the annealing calcine under different oxygen environment.

从图4中可以看出, 在34.2°出现了最高峰, 在32.4°和30.4°处出现了次高衍射峰, 文献[16]指出它们分别是由磁铅石相锶铁氧体的(114), (107)和(110)晶面衍射产生的, 说明900 °C煅烧的产物主要是磁铅石相, 同时在33.1°和35.7°处也出现了明显的衍射峰, 它们对应了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相. 对比有氧和缺氧的XRD谱可以看出, 缺氧条件煅烧时的磁铅石相明显低于有氧情况, 而 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 顺磁相衍射峰在缺氧时较高, 这说明有氧退火的亚铁磁性的确比缺氧退火的更强, 同时也说明通过分析顺磁 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相含量, 也能比较出材料的磁性能。

### 3.2 严重缺氧退火下的锶铁氧体EPR谱

在实际工业应用中, 对锶铁氧体产品的制备, 产量往往较大, 而对于体积有限的煅烧容器, 在制备过程中会造成退火时环境严重缺氧的情况. 根据前面的实验结果知道: 退火过程中氧气对煅烧产物中的顺磁相有显著的影响. 为了模拟工程应用中铁氧体的制备, 实验中选择小号的坩埚, 同时将预烧产物盛满, 以排挤空气的体积, 来进一步降低氧气的含量, 之后对不同锶铁摩尔比的预烧产物进行煅烧并退火。

#### 3.2.1 严重缺氧退火下的未掺杂锶铁氧体样品的EPR谱

从图5中可以看出, 不同锶铁摩尔比对应的吸收峰的横坐标不同. 分析发现, 不同的峰值横坐标

对应了不同的朗德  $g$  因子, 这是制备的锶铁氧体的结构不同所致. 此外发现经过  $900\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧后, 图像走势稳定, 同时不同摩尔比的峰宽是相近的, 说明样品除了少量其他相, 只有顺磁相和磁铅石相.

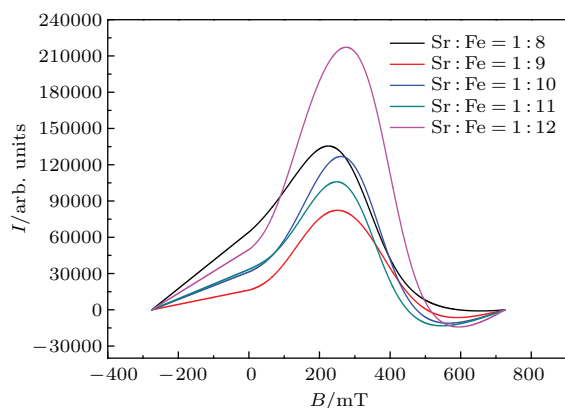


图5 (网刊彩色)  $900\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧严重缺氧退火下不同锶铁摩尔比的样品的EPR积分谱

Fig. 5. (color online) EPR integral spectra of five different molar ratios of Sr : Fe calcine samples at  $900\text{ }^\circ\text{C}$  under extreme hypoxia environment.

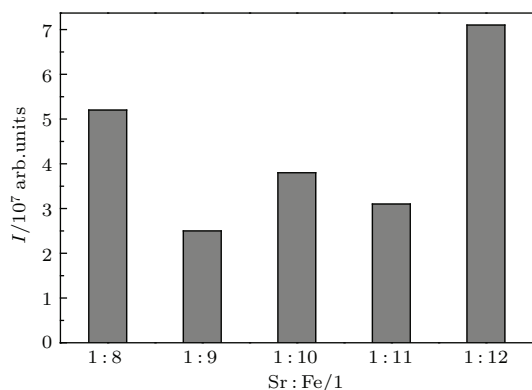


图6  $900\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧, 严重缺氧退火下不同锶铁摩尔比的锶铁氧体的EPR积分谱面积

Fig. 6. EPR integral spectra's area of five different molar ratios of Sr : Fe calcine samples at  $900\text{ }^\circ\text{C}$  under extreme hypoxia environment.

从图6可以看出, 在锶铁摩尔比为  $1:9$  时, 面积最小, 对应的未成对电子浓度最低, 说明严重缺氧退火下锶铁摩尔比为  $1:9$  时, 顺磁相含量最少, 对应的亚铁磁相最多, 即亚铁磁性最强. 另外从图6可以排列出不同锶铁摩尔比的锶铁氧体磁性强弱:  $1:9 > 1:11 > 1:10 > 1:8 > 1:12$ .

图7中的最高峰和次高峰分别在  $33.1^\circ$  和  $35.7^\circ$ , 它们对应了  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , 这说明严重缺氧  $900\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧下的主要相为顺磁性. 另外在  $34.2^\circ$ ,  $32.4^\circ$  和  $30.4^\circ$  也都出现了明显的衍射峰, 它们对应了磁铅石相. 对比发现, 在锶铁摩尔比为  $1:9$  时,

磁铅石相的上述三个晶面衍射峰相对最强, 同时  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的衍射峰相对最弱, 说明  $900\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧下, 锶铁摩尔比在  $1:9$  时, 粉末材料的亚铁磁性最强, 顺磁性最弱, 这一点和EPR图谱给出的结果一致.

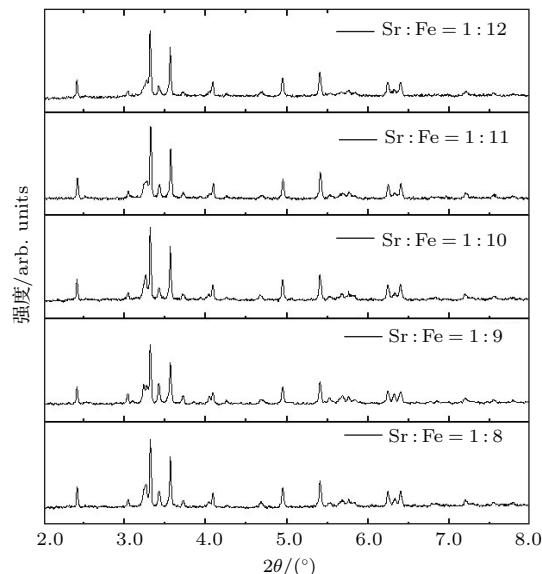


图7  $900\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧, 严重缺氧退火下不同锶铁摩尔比锶铁氧体的XRD谱

Fig. 7. XRD spectra of five different molar ratios of Sr:Fe calcine samples at  $900\text{ }^\circ\text{C}$  under extreme hypoxia environment.

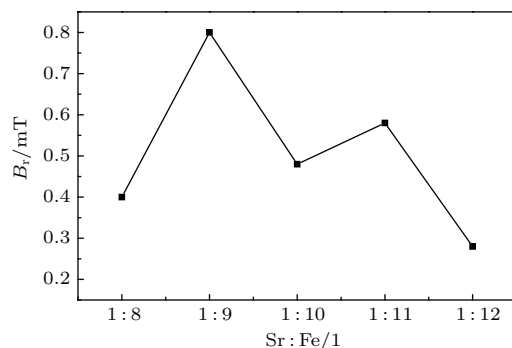


图8 不同锶铁摩尔比的锶铁氧体粉末的剩磁

Fig. 8. Remanence of five different molar ratios of Sr : Fe strontium ferrite powder.

从图8可以看出, 在锶铁摩尔比为  $1:9$  时, 粉末剩磁最大, 约为  $0.8\text{ mT}$ , 同时这5种配比锶铁氧体粉末剩磁的大小规律与图7的分析结果相符, 这验证了EPR谱图的分析结果.

### 3.2.2 不同铜掺杂的锶铁氧体的EPR谱

对于磁铅石相结构, 一般认为铜离子引入会使铁离子价态从三价减为二价, 而铜离子取代锶离子将导致二价铁离子占据  $2a$  次晶位, 引起次晶位自旋轨道相互作用的变化, 从而增强锶铁氧体的分

子磁矩<sup>[17]</sup>. 另一方面, 镧离子的引入也会造成顺磁相含量的规律变化, 从而造成铁氧体磁性能的不同.

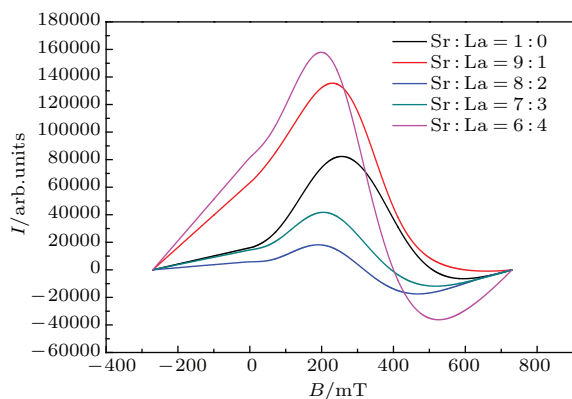


图9 (网刊彩色) 900 °C 煅烧, 严重缺氧退火下不同镧掺杂的锶铁氧体粉末的EPR积分谱

Fig. 9. (color online) EPR integral spectra of five different annealing strontium ferrite powder doped lanthanum at 900 °C under extreme hypoxia environment.

从图9可见, La离子的掺入导致了吸收峰向弱场方向移动, 使朗德 $g$ 因子减小, 即产生了新的磁矩相互作用, 这里我们更关心的顺磁相的含量.

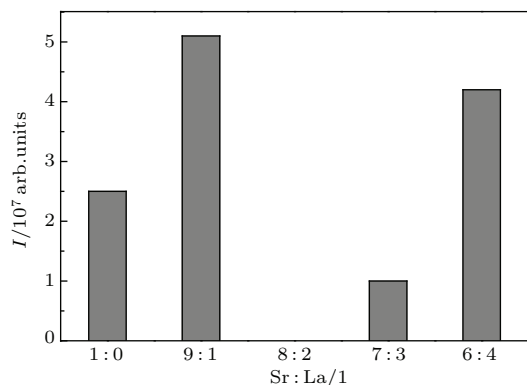


图10 不同镧掺杂的锶铁氧体粉末的EPR积分谱面积

Fig. 10. EPR integral spectra's area of five different kinds of strontium ferrite powder doped lanthanum.

从图10可见, 在锶镧摩尔比为8:2时, 积分谱的面积最小(几乎为0), 说明锶镧摩尔比为8:2时, 锶铁氧体的顺磁相含量最少. 另外锶镧摩尔比在8:2和7:3时, 相比未掺杂样品, 顺磁相含量都最低, 说明掺杂La离子占锶镧总摩尔数的20%—30%时, 都能够有效降低顺磁相的产生, 增强产物的亚铁磁性.

从图11可以看出, 在锶镧比为8:2和7:3时, 粉末的剩磁明显大于其他三组, 这与EPR谱图的检测结果一致, 但发现Sr/La摩尔比为1:0(即未

掺杂)时剩磁为0.3 mT, 这与图8中的0.8 mT有出入, 这应是颗粒的粒径大小不同造成的. 不同的烧结环境颗粒大小不均, 当粒径过小时, 会出现明显的量子尺寸效应<sup>[18]</sup>, 此时局部的热振动会破坏分子场的作用, 材料宏观的亚铁磁性会显示顺磁性的特征.

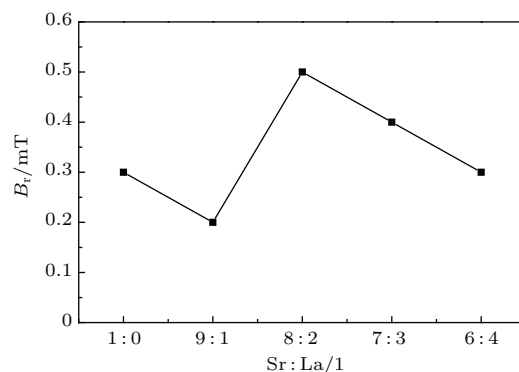


图11 不同镧掺杂的锶铁氧体粉末的剩磁

Fig. 11. Remanence of five different kinds of strontium ferrite powder doped lanthanum.

## 4 总结

1) 利用电子顺磁共振波谱仪研究了煅烧温度对 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 顺磁相的含量的影响, 发现: 在400 °C预烧下, 锶铁摩尔比为1:9时, 得到的中间产物顺磁相 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 最多, 煅烧后其含量减少, 亚铁磁相增加; 通过EPR积分谱确定了最佳煅烧温度介于800 °C—900 °C.

2) 实验发现, 缺氧退火环境下, 顺磁相 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 含量较大, 不利于亚铁磁相生成; XRD表征结果表明, 除了少量杂相, 其余均为顺磁相和磁铅石相; 通过EPR谱和XRD谱检测一致得出在锶铁摩尔比为1:9时, 最终产物的顺磁相含量最少, 亚铁磁相含量最多, 并通过测量样品的剩磁, 也得到了上述结果.

3) 镧掺杂实验发现: 掺镧使EPR谱吸收峰向弱场方向移动,  $g$ 因子减小, 即磁矩相互作用发生改变; 通过EPR谱的积分面积发现镧离子占锶镧总摩尔数的20%—30%时, 能够有效降低顺磁相的产生, 增强最终产物的亚铁磁性.

4) 建立了一种基于EPR技术研究锶铁氧体粉末的磁特性方法, 即在锶铁氧体粉末只考虑顺磁相和亚铁磁相时, 通过得到顺磁相的含量来确定亚铁磁相的含量, 从而比较材料的磁性能, 进而可以推广到其他铁氧体材料的磁特性研究中.

## 参考文献

- [1] Li Y Y, Li G D 1978 *Ferrite Physics* (1st Ed.) (Beijing: Science Press) pp34–36 (in Chinese) [李荫远, 李国栋 1978 铁氧体物理学(第一版)(北京: 科学出版社) 第34—36页]
- [2] Feng J 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1841 (in Chinese) [冯洁 2002 物理学报 **51** 1841]
- [3] Kuang X D, Qiu S X, Yuan X Z 2013 *Baosteel Meishan* **34** 27 (in Chinese) [匡雪冬, 邱士星, 袁小镇 2013 梅山科技 **34** 27]
- [4] Sun Y J, Jin M L, Wang Z Y, Jiang H H 2013 *J. Synth. Cryst.* **42** 751 (in Chinese) [孙延杰, 金鸣林, 王占勇, 蒋涵涵 2013 人工晶体学报 **42** 751]
- [5] Hui Y J 2012 *M. S. Dissertation* (Wuhan: Huazhong University of Science & Technology) (in Chinese) [惠亚娟 2012 硕士学位论文(武汉: 华中科技大学)]
- [6] Liu X S, Zhu D R, Menéndez J L, Ruan Z, Jiang K L, Hu F 2012 *2012 Chinese Function of New Materials Forum and the Third National Academic Conference of Electromagnetic Materials and Devices* Tunxi, China, October 18–24, 2012 p97 (in Chinese) [刘先松, 朱德如, Jose Luis Menéndez, 阮征, 蒋坤良, 胡峰 2012 2012 中国功能新材料学术论坛暨第三届全国电磁材料及器件学术会议, 中国安徽屯溪, 2012年10月18日—24日, 第97页]
- [7] Liu X S, Jia D N, Hu F, Zhu D R, Menéndez J L 2012 *Rare Metal Mater. Eng. (Suppl. 2)* **41** 63 (in Chinese) [刘先松, 贾道宁, 胡锋, 朱德如, Jose Luis Menéndez 2012 稀有金属材料与工程 **41** 63]
- [8] Zhang Z Y, Liu X X, Wu Y P, Wang X J 2012 *Surf. Technol.* **41** 109 (in Chinese) [张泽洋, 刘祥萱, 吴有朋, 王焯军 2012 表面技术 **41** 109]
- [9] He X Y, Li Q L, Liu X X 2014 *J. Mater. Prot.* **47** 54 (in Chinese) [何晓勇, 李巧玲, 刘晓霞 2014 材料保护 **47** 54]
- [10] Yang K, Liu Y L, Li Y X, Pan X Q, Qi W C, Zhang H W 2012 *J. Magn. Mater. Devices* **44** 12 (in Chinese) [杨锴, 刘颖力, 李元勋, 潘忻强, 漆伟成, 张怀武 2012 磁性材料及器件 **44** 12]
- [11] Wei C Y, Shen X Q, Song F Z 2012 *Chin. Phys. B* **21** 541
- [12] Zan F L, Ma Y Q, Zhang X, Ma Q, Zheng G H, Dai Z X 2014 *J. Anhui Univ. (Nat. Sci. Ed.)* **38** 45 (in Chinese) [咎芬莲, 马永青, 张贤, 马倩, 郑赣鸿, 戴振翔 2014 安徽大学学报(自然科学版) **38** 45]
- [13] García-Cerda L A, Rodríguez-Fernández O S, Reséndiz-Hernández P J 2004 *J. Alloys. Compd.* **369** 182
- [14] Huang Y, Du C F, Qin X L, He W D 2007 *Chin. J. Mater. Res.* **21** 324 (in Chinese) [黄英, 杜朝锋, 秦秀兰, 何文栋 2007 材料研究学报 **21** 324]
- [15] Huang K, Lü J G 2009 *J. Anqing Teach. Coll. (Nat. Sci. Ed.)* **15** 67 (in Chinese) [黄凯, 吕建国 2009 安庆师范学院学报(自然科学版) **15** 67]
- [16] Xu J, Dong J F, Xiang W D, Bao Q J 2008 *Rare Metal Mater. Eng.* **37** 463 (in Chinese) [徐键, 董建峰, 向卫东, 鲍前君 2008 稀有金属材料与工程 **37** 463]
- [17] Zhu D R, Liu X S, Hu F, Menéndez J L 2012 *Chin. J. Mater. Res.* **26** 91 (in Chinese) [朱德如, 刘先松, 胡锋, Jose Luis Menéndez 2012 材料研究学报 **26** 91]
- [18] Zhang L D, Mou J M 2001 *Nano Materials and Structures* (1st Ed.) (Beijing: Science Press) pp10–12 (in Chinese) [张立德, 牟季美 2001 纳米材料和纳米结构(第一版)(北京: 科学出版社) 第10—12页]



# Study on magnetic properties of strontium ferrite based on the technology of electron paramagnetic resonance\*

Li Shao-Bo Yin Chun-Hao<sup>†</sup> Xu Zhen-Kun Li Pei-Xin Wu Cai-Ping Feng Ming-Yang

(Surface and Magnetism Laboratory, School of Science, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

( Received 20 October 2014; revised manuscript received 4 January 2015 )

## Abstract

In order to study how the ingredient, sintering temperature, oxygen, doping and other conditions affect magnetic properties of strontium ferrite powder, a strontium ferrite powder is prepared by sol-gel method, and a new method of studying magnetic properties of strontium ferrite powder based on an electron paramagnetic resonance (EPR) is established in this paper. The sintered samples are tested by electron paramagnetic resonance spectrometer. Results show that  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a paramagnetic intermediate, is most compared with other ratios under calcined at 400 °C and the strontium iron mole ratio of 1 : 9; while at the other temperatures it decreases and the ferromagnetic phase increases; the optimum calcination temperature is between 800 °C and 900 °C. These facts are caused by both external magnetic field and other magnetic fields, thus resulting in some new stronger magnetic moment interactions. Results also show that a large quantity of paramagnetic  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is found under hypoxic annealing environment, which is not conducive to generating the ferrimagnetic phase; X-ray diffraction (XRD) analysis shows that the others are paramagnetic and ferrimagnetic phase except a bit of other phases; both EPR spectra and XRD spectra show that the paramagnetic phase is least, and ferrimagnetic phase is most in the sintering sample when strontium iron mole ratio is 1 : 9, so the sample owns the strongest magnetism. The sample remanence experiment by milli-tesla meter also confirms these results. It is also found that paramagnetic phase can effectively decrease and ferrimagnetism is enhanced when samples are doped by lanthanum ion accounting for 20%–30% of the total number of moles of strontium lanthanum.

**Keywords:** electron paramagnetic resonance, magnetic properties, ferrimagnetic phase

**PACS:** 75.50.-y, 75.75.-c, 32.30.Dx, 32.30.Rj

**DOI:** 10.7498/aps.64.107502

\* Project supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. 2013xk04).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [chunhaoyin@sohu.com](mailto:chunhaoyin@sohu.com)