

# 磁铅石结构新钙系铁氧体的制备与磁性能

刘先松, 王超, 冯双久, 阮征

(安徽大学, 磁性材料安徽省工程技术研究中心, 安徽 合肥 230039)

**摘要:** 采用陶瓷法成功地制备了磁铅石结构新钙系铁氧体, 利用 X 射线衍射分析仪 (XRD), 扫描电镜 (SEM), 振动样品磁强计 (VSM) 和  $B-H$  分析仪, 对产物的晶型、结构、微观形貌和磁性能进行研究。结果表明,  $\text{Ca}^{2+}-\text{La}^{3+}-\text{Co}^{2+}$  联合取代可以显著提高磁铅石结构铁氧体的磁性能。与镧钴锶铁氧体相比, 剩磁、磁感应矫顽力、内禀矫顽力和最大磁能积均有明显的提高。这种烧结磁体变小、变薄后, 仍能保持高的剩余磁通密度。

**关键词:**  $M$  型; 钙系铁氧体; 磁性能

中图分类号: TM271

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2014)02-0364-05

六角结构的永磁铁氧体由于其耐氧化性能优异、有较高的矫顽力、剩磁、磁能积和单轴磁晶各向异性等一系列优点, 在永磁、微波、磁光、高密度磁记录介质等方面都得到了广泛的应用<sup>[1-4]</sup>。随着应用领域的扩大, 对  $M$  型铁氧体  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}(\text{AB}_{12}\text{O}_{19})$  [ $B_r=0.405\text{ T}$ ,  $H_{cb}=298\text{ kA/m}$ ,  $H_{cj}=323\text{ kA/m}$ ,  $(BH)_{\max}=31.1\text{ kJ/m}^3$ ] 的电磁特性提出了更高的要求。由于  $M$  型铁氧体饱和磁化强度 ( $\sigma_s \approx 72\text{ Am}^2\text{ kg}^{-1}$ ) 的限制, 近年来, 人们为了获得高性能六角铁氧体, 使其应用于更广泛的领域, 一方面通过显微结构的调整, 制备成单畴颗粒和增大烧结密度<sup>[5]</sup>, 以提高矫顽力和剩磁; 另一方面, 主要是通过掺杂或组合掺杂来实现离子取代, 进而提高饱和磁化强度和内禀矫顽力<sup>[6-10]</sup>。目前, 通过新型离子掺杂磁铅石结构铁氧体, 研究其交换作用、磁晶各向异性等本征特性, 以改善材料的磁性能, 是本领域研究的热点之一<sup>[11-14]</sup>。

T. T. Fang 等<sup>[15]</sup>曾研究了  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  体系, 但是这种六角结构铁氧体由于晶格畸变, 电荷失衡及晶体结构失稳等问题, 没有关于该铁氧体磁性能的进一步报道。本研究根据价态平衡和离子半径相近为取代原则, 提出  $\text{Ca}^{2+}-\text{La}^{3+}-\text{Co}^{2+}$  联合取代。采用陶瓷法制备  $M$  型  $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{La}_y\text{O}_n\text{Fe}_{(2n-z)/n}\text{Co}_{z/n}\text{O}_3$  系列样品, 系统地研究  $\text{Ca}^{2+}-\text{La}^{3+}-\text{Co}^{2+}$  联合取代对材料晶体结构、微观形貌、比饱和磁化强度  $\sigma_s$ 、剩磁  $B_r$ 、磁感应矫顽力  $H_{cb}$ 、内禀矫顽力  $H_{cj}$  和磁能积  $(BH)_{\max}$  的影响。

## 1 实验

收稿日期: 2013-01-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51072002, 51272003); 安徽省教育厅重点科研项目 (KJ2010A008, KJ2012A027); 安徽大学“211 工程”学术创新团队 (02303402)

作者简介: 刘先松, 男, 1962 年生, 博士, 教授, 安徽大学材料与材料科学学院, 安徽 合肥 230039, 电话: 0551-5107674, E-mail: xiansongliu@ahu.edu.cn

选用碳酸锶 ( $\text{SrCO}_3$ , 99%)、氧化铁 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 99%)、氧化钴 ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ , 99%)、氧化镧 ( $\text{La}_2\text{O}_3$ , 99%) 和碳酸钙 ( $\text{CaCO}_3$ , 99%) 为原料, 采用陶瓷法制备  $M$  型钙系铁氧体  $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{La}_y\text{O}_n\text{Fe}_{(2n-z)/n}\text{Co}_{z/n}\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.9$ ,  $0 \leq y \leq 1.0$ ,  $0 \leq z \leq 1.0$ ,  $5.0 \leq n \leq 6.2$ ,  $0 \leq 1-x-y \leq 1.0$ )。本研究制备工艺主要分为 3 步: (1) 按  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 、 $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}^{3+}_{11.85}\text{Fe}^{2+}_{0.15}\text{O}_{19}$ 、 $\text{Sr}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{Fe}_{11.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_{19}$ 、 $\text{Sr}_{0.12}\text{Ca}_{0.33}\text{La}_{0.55}\text{Fe}_{11.30}\text{Co}_{0.30}\text{O}_{17.4}$  和  $\text{Ca}_{0.45}\text{La}_{0.55}\text{Fe}_{11.30}\text{Co}_{0.30}\text{O}_{17.4}$  的化学计量比进行配料, 混料干磨 1 h, 随后放入马弗炉中, 在  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  预烧并保温 2 h, 样品随炉冷却至室温。(2) 将预烧料粗磨 1 h, 过筛 ( $5\text{ }\mu\text{m}$ ), 加入球磨机研磨 (料:水:球 = 1:1:10), 至粒度约为  $0.8\text{ }\mu\text{m}$  (改为  $0.8\text{ }\mu\text{m}$  左右)。吊干后, 在  $800\text{ kA m}^{-1}$  磁场、成型压力  $10\text{ MPa}$  下, 压制成圆饼。(3) 将磁块置于马弗炉中, 设定升温速率为  $5\text{ }^\circ\text{C/min}$ , 于  $1280\text{ }^\circ\text{C}$  空气中烧结, 保温 3 h。样块随炉冷却至室温。

用 X 射线衍射仪 (XRD, 北京普析通用仪器有限责任公司, XD-3 型,  $\text{Cu-K}\alpha$  转靶,  $\lambda=0.15406\text{ nm}$ ) 分析粉末样品的物相与结构。用场发射扫描电子显微镜 (美国 FEI 公司, Sirion200 型) 观察预烧粉末以及二次烧结后磁块样品的形貌。在最大外加磁场强度  $800\text{ kA m}^{-1}$  下, 用振动样品磁强计 (VSM, 日本 Riken Denshi 公司, BH-55 型) 测量粉末样品的比饱和磁化强度。采用中国计量科学院的 MATS-2000 型永磁材料自动测量仪, 根据  $B-H$  退磁曲线测量块材样品的剩磁  $B_r$ 、磁感应矫顽力  $H_{cb}$ 、内禀矫顽力  $H_{cj}$  和磁能积  $(BH)_{\max}$ 。

## 2 结果与讨论

图 1 是在 1300 °C 下预烧结、保温 2 h，于 800 kA m<sup>-1</sup> 外加磁场下压制成型，在 1280 °C 下二次烧结、保温 3 h 制备得到的样品 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>、Sr<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>11.85</sub>Fe<sup>2+</sup><sub>0.15</sub>O<sub>19</sub>、Sr<sub>0.85</sub>La<sub>0.15</sub>Fe<sub>11.85</sub>Co<sub>0.15</sub>O<sub>19</sub>、Sr<sub>0.12</sub>Ca<sub>0.33</sub>La<sub>0.55</sub>Fe<sub>11.30</sub>Co<sub>0.30</sub>O<sub>17.4</sub> 和 Ca<sub>0.45</sub>La<sub>0.55</sub>Fe<sub>11.30</sub>Co<sub>0.30</sub>O<sub>17.4</sub> 的 XRD 谱图。从图中可以看出，在钙系铁氧体 Ca<sub>0.45</sub>La<sub>0.55</sub>Fe<sub>11.30</sub>Co<sub>0.30</sub>O<sub>17.4</sub> 中，样品呈现出单一的 M 相铁氧体结构，特征峰明显，没有杂峰的出现。衍射峰强且尖锐，表明产物结构很好。但当 Ca<sub>0.45-x</sub>Sr<sub>x</sub>La<sub>0.55</sub>Fe<sub>11.30</sub>Co<sub>0.30</sub>O<sub>17.4</sub> 中锶含量过高时，在钙系铁氧体 Sr<sub>0.12</sub>Ca<sub>0.33</sub>La<sub>0.55</sub>Fe<sub>11.30</sub>Co<sub>0.30</sub>O<sub>17.4</sub>（锶的含量大于 0.1）中，会出现 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 杂相。不仅没有形成单一的 M 相，而且其特征峰的程度发生了很大变化。XRD 图谱表明，Ca<sup>2+</sup> 离子已经占据了 Sr<sup>2+</sup> 的位置，组成了稳定的磁铅石结构。

晶格常数 *a* 和 *c* 是以衍射峰 (008) 和 (107) 的值由六角晶系晶面间距公式 (1) 及布拉格方程 (2) 计算得到。

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

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (2)$$

如表 1 所示，SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>、Sr<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>11.85</sub>Fe<sup>2+</sup><sub>0.15</sub>O<sub>19</sub>、Sr<sub>0.85</sub>La<sub>0.15</sub>Fe<sub>11.85</sub>Co<sub>0.15</sub>O<sub>19</sub> 和 Sr<sub>0.12</sub>Ca<sub>0.33</sub>La<sub>0.55</sub>Fe<sub>11.30</sub>Co<sub>0.30</sub>O<sub>17.4</sub> 样品的晶格常数 *a* 呈现非常微小的变化而晶格常数 *c* 呈现依次单调减小的趋势。这一结果，与文献报道 M 型铁氧体被其它离子取代，呈现出晶格常数 *a* 基本不变，晶格常数 *c* 下降的结果相吻合 [16]。其原因主要是，A 位的 Sr<sup>2+</sup> 离子和 B 位的 Fe<sup>3+</sup> 铁离子的离子半径分别为 0.132 和 0.067 nm，而 La<sup>3+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 和 Co<sup>2+</sup> 的离子半径分别为 0.122、0.099 和 0.082 nm。La<sup>3+</sup> 离子的半径更接近 Sr<sup>2+</sup> 离子，Ca<sup>2+</sup> 与 Sr<sup>2+</sup> 离子是同族元素；Co<sup>2+</sup> 离子与 Fe<sup>3+</sup> 离子同是第八族，且半径接近。根据占位取代的原则，取代离子与被取代离子有着相似的离子半径和价电子结构，因此，Sr<sup>2+</sup> 离子被 La<sup>3+</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 离子取代，同时部分 Fe<sup>3+</sup> 离子被 Co<sup>2+</sup> 离子取代。由于离子半径发生了变化，导致了晶格收缩，从而造

成晶格常数 *c* 减小。随着取代量的增加，晶格常数 *c* 明显地减小。

图 2 是样品 Ca<sub>0.45</sub>La<sub>0.55</sub>Fe<sub>11.30</sub>Co<sub>0.30</sub>O<sub>17.4</sub> 的 SEM 照片。图 2a 是该样品在 1300 °C 预烧结 2 h 后各向同性样品的 SEM 照片，从图中可以看出一些无序择优生长的大小不同晶粒。将预烧后的样品研碎，粒度控制在 0.8 μm，并在 800 kA m<sup>-1</sup> 磁场下取向压制成型。图 2b 是将该磁块在 1280 °C 烧结 3 h 后得到样品，可以明显看到大量的六角形的颗粒互相重叠，晶粒分布比较均匀，绝大多数粒径在 5 μm 左右。由于外加磁场成型时，单畴颗粒内磁矩都沿着六角易磁化方向，即 *c* 轴方向排列，因此可以观察到，晶粒是沿着易磁化方向六角晶系的 *c* 轴方向，叠加生长，如图 2b 中的标注指示的方向。这种取向排列的磁体，由于一致性好，密度高，烧结后可获得优异的磁性能。

表 2 为样品 Sr<sub>0.85</sub>La<sub>0.15</sub>Fe<sub>11.85</sub>Co<sub>0.15</sub>O<sub>19</sub>、Sr<sub>0.12</sub>Ca<sub>0.33</sub>La<sub>0.55</sub>Fe<sub>11.30</sub>Co<sub>0.30</sub>O<sub>17.4</sub> 和 Ca<sub>0.45</sub>La<sub>0.55</sub>Fe<sub>11.30</sub>Co<sub>0.30</sub>O<sub>17.4</sub> 的 VSM 测试结果，可以看出样品的内禀矫顽力 *H*<sub>cj</sub>、剩余磁化强度 *σ*<sub>r</sub> 以及比饱和磁化强度 *σ*<sub>s</sub> 随烧结温度的变化趋势。对同一样品，随着烧结温度的升高，总的变

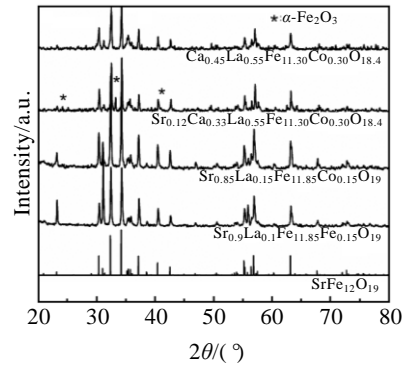


图 1 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>、Sr<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>11.85</sub>Fe<sup>2+</sup><sub>0.15</sub>O<sub>19</sub>、Sr<sub>0.85</sub>La<sub>0.15</sub>Fe<sub>11.85</sub>Co<sub>0.15</sub>O<sub>19</sub>、Sr<sub>0.12</sub>Ca<sub>0.33</sub>La<sub>0.55</sub>Fe<sub>11.30</sub>Co<sub>0.30</sub>O<sub>17.4</sub> 和 Ca<sub>0.45</sub>La<sub>0.55</sub>Fe<sub>11.30</sub>Co<sub>0.30</sub>O<sub>17.4</sub> 样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of samples SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, Sr<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>11.85</sub>Fe<sup>2+</sup><sub>0.15</sub>O<sub>19</sub>, Sr<sub>0.85</sub>La<sub>0.15</sub>Fe<sub>11.85</sub>Co<sub>0.15</sub>O<sub>19</sub>, Sr<sub>0.12</sub>Ca<sub>0.33</sub>La<sub>0.55</sub>Fe<sub>11.30</sub>Co<sub>0.30</sub>O<sub>17.4</sub> and Ca<sub>0.45</sub>La<sub>0.55</sub>Fe<sub>11.30</sub>Co<sub>0.30</sub>O<sub>17.4</sub>

表 1 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>、Sr<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>11.85</sub>Fe<sup>2+</sup><sub>0.15</sub>O<sub>19</sub>、Sr<sub>0.85</sub>La<sub>0.15</sub>Fe<sub>11.85</sub>Co<sub>0.15</sub>O<sub>19</sub> 和 Sr<sub>0.12</sub>Ca<sub>0.33</sub>La<sub>0.55</sub>Fe<sub>11.30</sub>Co<sub>0.30</sub>O<sub>17.4</sub> 样品的晶格常数，*a/c* 和分子量（烧结温度为 1280 °C）

Sample	<i>a</i> / × 0.1 nm	<i>c</i> / × 0.1 nm	<i>a/c</i>	Molecular mass/g mol <sup>-1</sup>
SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	5.879 ± 0.0002	22.887 ± 0.0001	0.2569	1061.70
Sr <sub>0.9</sub> La <sub>0.1</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>11.85</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>0.15</sub> O <sub>19</sub>	5.877 ± 0.0001	22.875 ± 0.0003	0.2569	1066.83
Sr <sub>0.85</sub> La <sub>0.15</sub> Fe <sub>11.85</sub> Co <sub>0.15</sub> O <sub>19</sub>	5.877 ± 0.0004	22.864 ± 0.0002	0.2570	1069.86
Sr <sub>0.12</sub> Ca <sub>0.33</sub> La <sub>0.55</sub> Fe <sub>11.30</sub> Co <sub>0.30</sub> O <sub>17.4</sub>	5.878 ± 0.0002	22.856 ± 0.0003	0.2572	1027.21

Table 1 Lattice constants, *a/c*, and formula weight (g/mol) of the samples SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, Sr<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>11.85</sub>Fe<sup>2+</sup><sub>0.15</sub>O<sub>19</sub>, Sr<sub>0.85</sub>La<sub>0.15</sub>Fe<sub>11.85</sub>Co<sub>0.15</sub>O<sub>19</sub>, and Sr<sub>0.12</sub>Ca<sub>0.33</sub>La<sub>0.55</sub>Fe<sub>11.30</sub>Co<sub>0.30</sub>O<sub>17.4</sub>

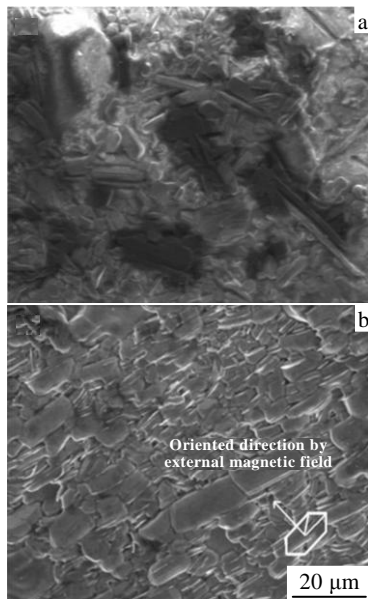


图 2 样品  $\text{Ca}_{0.45}\text{La}_{0.55}\text{Fe}_{11.30}\text{Co}_{0.30}\text{O}_{17.4}$  (1300 °C, 1280 °C, 800 kA m<sup>-1</sup>) 的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of  $\text{Ca}_{0.45}\text{La}_{0.55}\text{Fe}_{11.30}\text{Co}_{0.30}\text{O}_{17.4}$  (1300 °C, 1280 °C, 800 kA m<sup>-1</sup>): (a) presintered powder; (b) sintered and compressed powder

化趋势是内禀矫顽力  $H_{cj}$  在不断下降, 而剩余磁化强度  $\sigma_r$  不断地增加。由于制备的其它条件相同, 畴壁位移的阻力相差不大, 因此, 内禀矫顽力  $H_{cj}$  变化主要决定于畴壁位移的阻力的贡献大小。可见, 随着温度的升高, 晶粒由于长大, 晶粒由单畴生长为多畴, 尽管晶体密度提高导致饱和磁化强度增加, 但因多生成

畴转磁化的阻力降低, 导致了内禀矫顽力  $H_{cj}$  的不断下降。

与  $\text{Sr}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{Fe}_{11.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_{19}$  相比, 样品  $\text{Sr}_{0.12}\text{Ca}_{0.33}\text{La}_{0.55}\text{Fe}_{11.30}\text{Co}_{0.30}\text{O}_{17.4}$  和  $\text{Ca}_{0.45}\text{La}_{0.55}\text{Fe}_{11.30}\text{Co}_{0.30}\text{O}_{17.4}$ , 内禀矫顽力  $H_{cj}$ 、比饱和磁化强度  $\sigma_s$  和剩余磁化强度  $\sigma_r$  均有明显的提高。可见, 在相同的畴壁位移的阻力下, 畴转过程中主要克服的是由磁晶各向异性、应力各向异性和形状各向异性所形成的阻力。由于钙的取代, 引起晶格收缩, 使得磁晶各向异性、应力各向异性及形状各向异性增加。正是它们的贡献, 提高畴转磁化的阻力, 结果引起内禀矫顽力  $H_{cj}$  的增加。

典型的粉末样品  $\text{Ca}_{0.45}\text{La}_{0.55}\text{Fe}_{11.30}\text{Co}_{0.30}\text{O}_{17.4}$  (1280 °C 下烧结) 室温下的磁滞回线, 见图 3 所示。样品呈现出典型的永磁特性, 样品的内禀矫顽力  $H_{cj}$  为 330.6 kA m<sup>-1</sup>、剩余磁化强度  $\sigma_r$  为 64.7 A m<sup>2</sup> kg<sup>-1</sup> 以及比饱和磁化强度  $\sigma_s$  为 72.6 A m<sup>2</sup> kg<sup>-1</sup>。

为了进一步研究钙系  $M$  型铁氧体器件的永磁特性, 在烧结过程中, 主要采取下列 3 个手段以提高器件的磁性能: (1) 永磁铁氧体器件的磁性能主要取决于产品的显微结构, 这就要求晶粒均匀、接近单畴颗粒。本实验通过研磨工艺的改进, 实现  $M$  型铁氧体颗粒均匀分布, 使粒径尺寸尽可能达到单畴的临界尺寸 (约 0.8 μm)。(2) 外加适当的磁场强度 (800 kA·m<sup>-1</sup>) 湿压成型, 促使单畴颗粒的易磁化方向沿外磁场取向排列, 增加样品的各向异性, 增大器件的剩磁。(3) 选择适当的烧结温度和成形压力, 使固相反应完全, 增大样品的密度。

表 2 样品  $\text{Sr}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{Fe}_{11.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_{19}$ 、 $\text{Sr}_{0.12}\text{Ca}_{0.33}\text{La}_{0.55}\text{Fe}_{11.30}\text{Co}_{0.30}\text{O}_{17.4}$  和  $\text{Ca}_{0.45}\text{La}_{0.55}\text{Fe}_{11.30}\text{Co}_{0.30}\text{O}_{17.4}$  在不同温度下的磁性能对比

Table 2 Magnetic properties of samples  $\text{Sr}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{Fe}_{11.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_{19}$ ,  $\text{Sr}_{0.12}\text{Ca}_{0.33}\text{La}_{0.55}\text{Fe}_{11.30}\text{Co}_{0.30}\text{O}_{17.4}$  and  $\text{Ca}_{0.45}\text{La}_{0.55}\text{Fe}_{11.30}\text{Co}_{0.30}\text{O}_{17.4}$

Sample	T/°C	$H_{cj}$ /kA m <sup>-1</sup>	$\sigma_r$ /A m <sup>2</sup> kg <sup>-1</sup>	$\sigma_s$ /A m <sup>2</sup> kg <sup>-1</sup>
$\text{Ca}_{0.45}\text{La}_{0.55}\text{Fe}_{11.30}\text{Co}_{0.30}\text{O}_{17.4}$	1280	330.6	64.7	72.6
	1290	312.8	65.5	72.8
	1300	305.9	66.0	72.9
	1310	286.2	66.6	73.0
	1320	267.6	66.7	73.0
	1280	262.9	64.9	72.8
$\text{Sr}_{0.12}\text{Ca}_{0.33}\text{La}_{0.55}\text{Fe}_{11.30}\text{Co}_{0.30}\text{O}_{17.4}$	1290	258.5	66.0	72.9
	1300	255.3	66.1	72.9
	1310	250.5	66.4	72.9
	1320	239.2	66.7	73.0
	1280	252.9	60.9	68.3
	1290	247.4	61.7	68.5
$\text{Sr}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{Fe}_{11.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_{19}$	1300	234.8	62.3	68.7
	1310	206.0	63.2	68.8
	1320	197.0	64.6	69.0

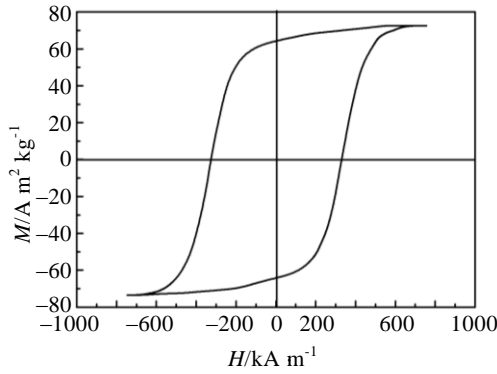


图 3 样品  $\text{Ca}_{0.45}\text{La}_{0.55}\text{Fe}_{11.30}\text{Co}_{0.30}\text{O}_{17.4}$  (1280 °C 下烧结) 室温下的磁滞回线

Fig.3 Hysteresis loops of samples  $\text{Ca}_{0.45}\text{La}_{0.55}\text{Fe}_{11.30}\text{Co}_{0.30}\text{O}_{17.4}$  (1280 °C) measured at room temperature

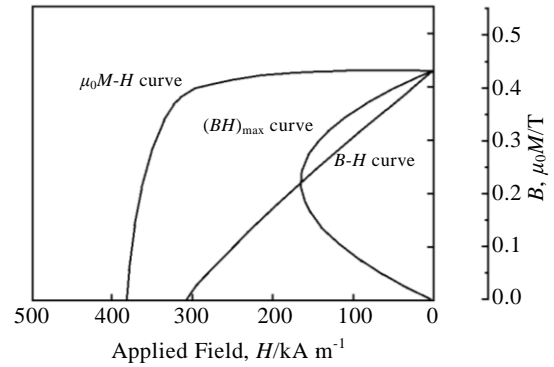


图 5 样品  $\text{Sr}_{0.12}\text{Ca}_{0.33}\text{La}_{0.55}\text{Fe}_{11.30}\text{Co}_{0.30}\text{O}_{17.4}$  (1280 °C) 室温下的退磁曲线

Fig.5 The  $B$ - $H$  demagnetization curve of sample  $\text{Sr}_{0.12}\text{Ca}_{0.33}\text{La}_{0.55}\text{Fe}_{11.30}\text{Co}_{0.30}\text{O}_{17.4}$  (1280 °C)

图 4、5、6 所示的分别是样品  $\text{Sr}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{Fe}_{11.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_{19}$ 、 $\text{Sr}_{0.12}\text{Ca}_{0.33}\text{La}_{0.55}\text{Fe}_{11.30}\text{Co}_{0.30}\text{O}_{17.4}$  和  $\text{Ca}_{0.45}\text{La}_{0.55}\text{Fe}_{11.30}\text{Co}_{0.30}\text{O}_{17.4}$  在室温下测得的退磁曲线。图 4 中,剩磁  $B_r=0.42$  T,磁感应矫顽力  $H_{cb}=266$   $\text{kA m}^{-1}$ ,内禀矫顽力  $H_{cj}=356$   $\text{kA m}^{-1}$ ,最大磁能积  $(BH)_{\max}=35.1$   $\text{kJ m}^{-3}$ 。图 5 中,剩磁  $B_r=0.43$  T,磁感应矫顽力  $H_{cb}=309$   $\text{kA m}^{-1}$ ,内禀矫顽力  $H_{cj}=382$   $\text{kA m}^{-1}$ ,最大磁能积  $(BH)_{\max}=36.3$   $\text{kJ m}^{-3}$ 。特别指出的是,  $\text{Ca}_{0.45}\text{La}_{0.55}\text{Fe}_{11.30}\text{Co}_{0.30}\text{O}_{17.4}$  样块,如图 6 所示,其剩磁  $B_r=0.445$  T,磁感应矫顽力  $H_{cb}=351$   $\text{kA m}^{-1}$ ,内禀矫顽力  $H_{cj}=436$   $\text{kA m}^{-1}$ ,最大磁能积  $(BH)_{\max}=45.2$   $\text{kJ m}^{-3}$ ,磁性能提高明显。

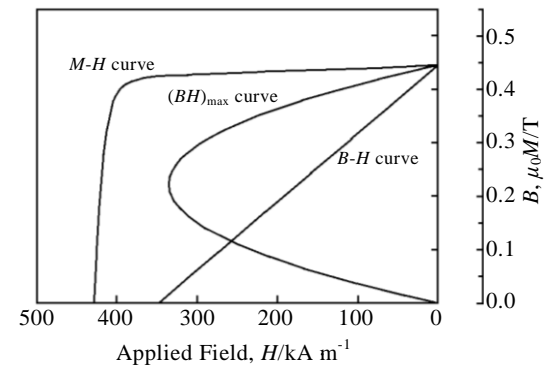


图 6 样品  $\text{Ca}_{0.45}\text{La}_{0.55}\text{Fe}_{11.30}\text{Co}_{0.30}\text{O}_{17.4}$  (1280 °C) 室温下的退磁曲线

Fig.6 The  $B$ - $H$  demagnetization curve of sample  $\text{Ca}_{0.45}\text{La}_{0.55}\text{Fe}_{11.30}\text{Co}_{0.30}\text{O}_{17.4}$  (1280 °C)

研究表明,  $\text{Ca}^{2+}\text{-La}^{3+}\text{-Co}^{2+}$  元素取代,明显改善了  $M$  型铁氧体材料的磁性能。可能的原因是:(1) 采用  $\text{Ca}^{2+}\text{-La}^{3+}\text{-Co}^{2+}$  联合取代,保证了电价平衡,铁氧体的晶体结构比较稳定。(2) 由半径较小的  $\text{La}^{3+}$  (离

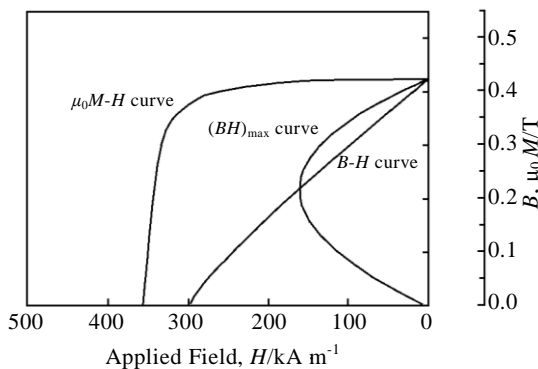


图 4 样品  $\text{Sr}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{Fe}_{11.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_{19}$  (1280 °C) 室温下的退磁曲线

Fig.4 The  $B$ - $H$  demagnetization curve of sample  $\text{Sr}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{Fe}_{11.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_{19}$  (1280 °C)

子半径 0.122 nm) 和  $\text{Ca}^{2+}$  (离子半径 0.099 nm) 联合取代  $\text{Sr}^{2+}$  (离子半径 0.132 nm),引起  $c$  轴减小,使平行于  $c$  轴的  $\text{Fe-O}$  间距离减小,这将轻微地增大  $(2b\text{-O}^{2-}\text{-}4f_2)$  之间的键角,结果导致由于  $(2b\text{-O}^{2-}\text{-}4f_2)$  超交换作用的加强,即自旋向上的  $2b$  次晶位上精细场强度增加<sup>[17,18]</sup>,使得易磁化轴  $c$  轴方向的磁晶各向异性性能的增加。(3)  $\text{Ca}_{0.45}\text{La}_{0.55}$  综合半径约为 0.112 nm 替代一个锶离子半径 0.132 nm,因原子半径的减少引起的晶格的收缩(exchange striction)效应<sup>[19,20]</sup>,会加强  $\text{La}^{3+}$  的  $4f$  电子轨道和  $\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  的  $3d$  电子轨道发生交换耦合作用。(4) 此外,单个晶胞的体积减小,必然引起单位质量磁矩数  $\sigma_s$  增加。当然,进一步的研究,需要通过 Mössbauer 谱对次晶位深入地分析。

### 3 结 论

1) 采用陶瓷法制备了  $\text{Ca}^{2+}\text{-La}^{3+}\text{-Co}^{2+}$  联合取代  $M$

型  $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{La}_y\text{O} \cdot n\text{Fe}_{(2n-z)/n}\text{Co}_{z/n}\text{O}_3$  系列样品。研究表明, 在一定的摩尔比下,  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{La}^{3+}$ - $\text{Co}^{2+}$  联合取代的锶铁氧体为单一的磁铅石相晶体结构, 其永磁特性得到明显的改善。

2) 典型的  $\text{Ca}_{0.45}\text{La}_{0.55}\text{Fe}_{11.30}\text{Co}_{0.30}\text{O}_{17.4}$  磁体的磁性能为:  $B_r=0.445\text{ T}$ ,  $H_{cb}=351\text{ kA m}^{-1}$ ,  $H_{cj}=436\text{ kA m}^{-1}$ ,  $(BH)_{\max}=45.2\text{ kJ m}^{-3}$ , 与  $M$  型  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  磁体相比 [ $B_r=0.405\text{ T}$ ,  $H_{cb}=298\text{ kA/m}$ ,  $H_{cj}=323\text{ kA/m}$ ,  $(BH)_{\max}=31.1\text{ kJ/m}^3$ ], 分别提高了 9.9%、17.8%、35% 和 45.3%。很明显, 这种新钙系永磁铁氧体拥有高的剩磁和内禀矫顽力, 有望使永磁铁氧体在电机小型化方面得到应用。

#### 参考文献 References

- [1] Ketov S V, Yagodkin Y D, Menushenkov V P *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2011, 509(3): 1065
- [2] Chen N, Yang K, Gu M *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2010, 490(1-2): 609
- [3] Liu Xiansong(刘先松), Zhong Wei(钟伟), Gu Benxi(顾本喜) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2002, 31(5): 385
- [4] Dai Q, Berman D, Virwani K *et al.* *Nano Lett*[J], 2010, 10(8): 3216
- [5] Yang S, Ren X B, Song X P *et al.* *Phys Rev B*[J], 2008, 78(17): 174 427
- [6] Liu X S, Hernández-Gómez P, Huang K *et al.* *J Magn Magn Mater*[J], 2006, 305(2): 524
- [7] Pang Z, Zhang X, Ding B *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2010, 492(1-2): 691
- [8] Liu X S, Zhong W, Yang S *et al.* *J Magn Magn Mater*[J], 2002, 238(2-3): 207
- [9] Liu X S, Hernández-Gómez P, Deng X Y *et al.* *J Magn Magn Mater*[J], 2009, 321(16): 2421
- [10] Rezlescu N, Doroftei C, Rezlescu E *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2008, 451(1-2): 492
- [11] Mozaffari M, Arab A, Yousefi M H *et al.* *J Magn Magn Mater*[J], 2010, 322(18): 2670
- [12] Gama L, Diniz A P, Costa A C F M *et al.* *Physica B*[J], 2006, 384(1-2): 97
- [13] Zhang Y, Wen D. *Adv Mater Res* [J], 2011, 217-218: 311
- [14] Seifert D, Töpfer J, Langenhorst F *et al.* *J Magn Magn Mater* [J], 2009, 321(24): 4045
- [15] Fang T T, Shiau H K. *J Am Ceram Soc*[J], 2004, 87(11): 2072
- [16] Singh C, Narang S B, Hudiaara I S *et al.* *Mat Res Bull*[J], 2008, 43(1): 176
- [17] Papakonstantinou P, Atkinson R, O'Neill M *et al.* *IEEE Trans Magn* [J], 1995, 31(6): 3283
- [18] Zi Z F, Liu Q C, Dai J M *et al.* *Solid State Communications* [J], 2012, 152(10): 894
- [19] Tokunaga Y, Iguchi S, Arima T *et al.* *Phy Rev Lett* [J], 2008, 101(9): 097 205
- [20] Tokunaga Y, Furukawa N, Sakai H *et al.* *Nature Mater*[J], 2009, 8(7): 558

## Preparation and Magnetic Properties of Novel Calcium Ferrite with Magnetoplumbite Type

Liu Xiansong, Wang Chao, Feng Shuangjiu, Ruan Zheng

(Engineering Technology Research Center of Magnetic Materials, Anhui University, Hefei 230039, China)

**Abstract:** Novel calcium ferrites with magnetoplumbite structure were prepared by the ceramic technology. The structure, the morphology and the magnetic properties of the samples were investigated systematically by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), vibrating-sample magnetometer (VSM) and  $B$ - $H$  hysteresis curve measurements. The experimental results show that the magnetic properties of calcium ferrites with  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{La}^{3+}$ - $\text{Co}^{2+}$  substitution can be significantly improved. The remanence, the magnetic induction coercivity, the intrinsic coercivity and the maximum magnetic energy of calcium ferrites have a significant improvement compared with that of strontium ferrites substituted by  $\text{La}^{3+}$ - $\text{Co}^{2+}$ . In addition, the high residual flux density of the magnet can be still kept even the sintered magnet is thin and small.

**Key words:**  $M$ -type; calcium ferrites; magnetic properties

Corresponding author: Liu Xiansong, Ph. D., Professor, School of Physics & Materials Science, Anhui University, Hefei 230039, P. R. China, Tel: 0086-551-5107674, E-mail: xiansongliu@ahu.edu.cn