

# Cu-Ti 掺杂对钡铁氧体显微结构和电磁性能的影响

汪春满<sup>1,2</sup>, 彭志坚<sup>1</sup>, 王成彪<sup>1</sup>, 符秀丽<sup>2</sup>

(1. 中国地质大学, 北京 100083)

(2. 北京邮电大学, 北京 100876)

**摘要:** 以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{CuO}$  和  $\text{TiO}_2$  为原料, 采用固相烧结法, 在经过优化的烧结温度  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  下进行固相烧结, 制备了 Cu-Ti 共掺杂的钡铁氧体  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Cu}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$  ( $x=0.00, 0.05, 0.10, 0.15$  和  $0.20$ ), 并研究了 Cu-Ti 添加量对钡铁氧体组成, 结构和电磁性能的影响。结果表明, 掺杂的  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Ti}^{4+}$  可以进入钡铁氧体晶格中, 且在样品中没有观察到第二相; 随着 Cu-Ti 掺杂量的增加所得钡铁氧体的矫顽力逐渐下降, 从  $204.46\text{ kA/m}$  逐渐降低到  $86.82\text{ kA/m}$ ; 饱和磁化强度变化很小, 在  $54.61\sim 58.42\text{ A m}^2/\text{kg}$  之间微弱波动; 介电常数先增大后减小, 但介电损耗正切值几乎不变。

**关键词:** 钡铁氧体; Cu-Ti 共掺杂; 显微结构; 电磁性能

中图分类号: TM277

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-179-06

磁性材料是信息时代不可或缺的基础功能材料, 在当今生活的世界中随处可见。钡铁氧体  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  是一种典型的具有磁铅石型结构的铁氧体。Adelskold 于 1938 年成功地合成了磁铅石型钡铁氧体, 并确认其晶体结构为六角晶系, 开启了六角晶系铁氧体研究的先河; 1952 年, Philips 公司的 Went 等人首次报道了钡铁氧体的磁性能<sup>[1]</sup>。钡铁氧体具有典型的硬磁材料特性, 其饱和磁化强度高, 矫顽力大, 且化学稳定性非常好<sup>[2]</sup>, 能够适应复杂的腐蚀环境。因此钡铁氧体作为一种重要的磁性材料一直受到各国学者们的高度重视, 得到了广泛研究。目前, 在永磁材料、高密度磁记录材料、微波器件材料等<sup>[3]</sup>领域中钡铁氧体都得到广泛的应用, 近年来工业生产钡铁氧体年产量都达到  $3\times 10^5\text{ t}^{[4]}$ 。

M 型钡铁氧体是钡铁氧体的一种典型结构, 属于六角晶系, 空间群为  $\text{P}63/\text{mmc}^{[2]}$ 。尽管钡铁氧体的性能优异, 但是在不同的应用场景下还需要其具有相应的性能适配性以满足特定环境下的服役条件。比如, 当用作永磁材料时, 要求钡铁氧体具有高的剩磁和大的矫顽力<sup>[5]</sup>; 当用作微波吸收材料时, 要求钡铁氧体具有一定的软磁特性, 有高的电阻率和低的涡流<sup>[2]</sup>; 而当用作高密度磁记录材料时, 又要求钡铁氧体具有高的饱和磁化强度和大的矫顽力<sup>[6]</sup>; 因此在实际应用中要对钡铁氧体的性能进行调控<sup>[2]</sup>。影响钡铁氧体性能的因素较多, 它们的性能与材料的制备方法、组成、

结构等都有密切关系。据文献报道<sup>[7]</sup>, 可以通过掺杂三价金属离子来替换  $\text{Fe}^{3+}$ , 从而改变钡铁氧体的磁性能, 比如  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{In}^{3+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  都曾被用于钡铁氧体掺杂改性; 也可以通过同时掺入等量的二价与四价金属离子, 比如可用  $\text{Zn}^{2+}$ - $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ - $\text{Mo}^{4+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{Zr}^{4+}$  等对钡铁氧体进行改性<sup>[2]</sup>, 但是掺入的金属离子的半径不能与  $\text{Fe}^{3+}$  相差太大。到目前为止, 已经有很多学者成功合成了不同金属离子掺杂的高性能钡铁氧体磁性材料。最近, Awadallah<sup>[8]</sup>等人研究了  $\text{Cu}^{2+}$  掺杂对钡铁氧体性能的影响, 指出  $\text{CuO}$  能够促进烧结, 从而降低钡铁氧体的烧结温度; Huang<sup>[9]</sup>等人研究了  $\text{Ti}^{4+}$  掺杂对钡铁氧体磁性的影响, 发现适量的  $\text{Ti}^{4+}$  的掺入能够提高钡铁氧体的矫顽力。但是, Cu-Ti 共掺杂对钡铁氧体进行改性还未见报道。

另一方面, 人们已经研究了很多钡铁氧体的制备方法, 如传统陶瓷固相反应法、化学共沉淀法、水热法、溶胶凝胶法、反向微乳法、自蔓延高温合成法、微波辅助法等<sup>[10]</sup>。其中, 传统的固相反应法因操作简单、产量大仍然被工业生产所采用。因此, 本实验以常见的  $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$  和  $\text{TiO}_2$  粉末为原料, 采用传统陶瓷固相反应法, 制备得到了一系列 Cu-Ti 共掺杂的钡铁氧体, 并研究了 Cu-Ti 添加量对钡铁氧体的组成、结构, 电磁性能的影响<sup>[2]</sup>。

## 1 实验

收稿日期: 2017-07-19

基金项目: 国家自然科学基金 (11674035, 11274052, 61274015)

作者简介: 汪春满, 男, 1992 年生, 硕士, 中国地质大学工程技术学院, 北京 100083, 电话: 010-82320255, E-mail: chunman225@163.com

本实验设计的 Cu-Ti 共掺杂钡铁氧体材料样品的组成为  $BaFe_{12-2x}Cu_xTi_xO_{19}$  ( $x=0.00, 0.05, 0.10, 0.15$  和  $0.20$ )。实验所用原料  $BaCO_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $CuO$  和  $TiO_2$  均为市售分析纯粉末试剂<sup>[2]</sup>。

样品采用常见的机械球磨法和常压烧结法制备。实验步骤如下：首先，按设计的化学计量配比将各原料粉末混合投入聚氨酯球磨罐中，并按混合粉末总质量，在其中加入 20% (质量分数，下同) 的 Davon C 作分散剂。然后，在球磨罐中按 1:4 料/球质量比加入直径分别为 2, 6 和 8 mm 的氧化锆磨球，其中 3 种不同直径磨球的质量比为 1:1:1，并进行球磨混合 36 h。球磨完成后，所得浆料在 120 °C 下烘干 24 h。然后，将所得陶瓷粉块磨细、过筛后，加入 8% 的聚乙烯醇水溶液作粘结剂进行造粒。所得粉料在 4 MPa 压力下干压成  $\phi 6\text{ mm} \times 1.5\text{ mm}$  的陶瓷素片，然后放入马弗炉中进行烧制；烧结在优化温度 1200 °C 下进行，升温速率控制为 5 °C/min，保温时间设定为 3 h，烧结完成后自然降温至室温，待测。

样品密度采用阿基米德排水法，按照国际标准 ISO18754 进行测定，并计算材料的相对密度 (RD%)<sup>[2]</sup>。采用 Bruker D8 Advance X 射线仪对样品相组成进行鉴定 (XRD, Cu 靶,  $K\alpha$  辐射,  $\lambda=0.15418\text{ nm}$ , 连续扫描, 扫描速度为 6 °/min)。用 SU-8020 扫描电子显微镜 (SEM) 对样品的新鲜断面进行形貌观察，并用 Nanomeasure 软件在样品 SEM 像上采用线性截距法分析样品中钡铁氧体晶粒的大小 ( $d$ )。采用 Lakeshore 7303 振动样品磁强计 (VSM) 在室温下测试样品的磁化强度-磁场强度 ( $M-H$ ) 曲线，并计算出相关的磁学参数。用 Agilent N5230A 矢量网络分析仪来测试样品的介电谱 ( $\epsilon=\epsilon'-j\epsilon''$ )，测试的频率范围为 2~18 GHz<sup>[2]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 烧结温度优化

由于 CuO 在钡铁氧体中有促进烧结的作用，本工作首先对所设计的钡铁氧体烧结温度进行了优化<sup>[2]</sup>。实验以掺杂量  $x=0.10$  的  $BaFe_{11.8}Cu_{0.1}Ti_{0.1}O_{19}$  为对象，研究了钡铁氧体的可烧性。

图 1 是 4 个不同烧结温度下所制备样品的 XRD 图谱。从图中可知，在 1100、1150、1200 和 1250 °C 下，都能得到纯的钡铁氧体相，没有观察到第二相。从物相形成的角度来说，所设计的 4 个温度均能得到纯的钡铁氧体<sup>[2]</sup>。图 2 为在不同烧结温度下所制备样品的 SEM 照片。从图中可见，随着烧结温度的提高，样品晶粒明显长大，且致密度显著提高。其中，当烧

结温度为 1100 和 1150 °C 时，所得样品中气孔较多尚不致密；当烧结温度提高到 1250 °C 时，不但样品中晶粒异常长大，而且出现了明显的大气孔；当烧结温度为 1200 °C 时，样品晶粒相对均匀、致密度最高。由于钡铁氧体的致密度和晶粒大小对材料的性能影响很大，因此为了保证样品烧结致密，又不致于导致样品晶粒生长过大，选择 1200 °C 作为所设计钡铁氧体  $BaFe_{12-2x}Cu_xTi_xO_{19}$  的烧结温度<sup>[2]</sup>。

### 2.2 相组成与微观结构

图 3 为所制备  $BaFe_{12-2x}Cu_xTi_xO_{19}$  样品的 XRD 图谱。从图中可知，当未掺杂 CuO 和  $TiO_2$  时，在样品中能够辨认出  $BaFe_{12}O_{19}$  和  $Fe_2O_3$  两种相；而当掺杂后，所得样品中只观察到钡铁氧体一种相。这是因为传统固相反应烧结法制备钡铁氧体的烧结温度通常较高，在 1200 °C 下仍有未充分反应的原料  $Fe_2O_3$ 。而 CuO 在钡铁氧体中具有促进烧结的作用，当 CuO 和  $TiO_2$  共掺杂入钡铁氧体中后， $Fe_2O_3$  衍射峰消失，表明当掺入适量 CuO 后，实验各原料在 1200 °C 下已经完全形成了钡铁氧体<sup>[2]</sup>。利用 XRD 图谱计算得到了各样品的晶格常数，结果见表 1。由表中数据可知，随着 Cu-Ti 掺杂量增加，晶格常数  $a$  和  $c$  都增大。 $Fe^{3+}$  离子半径为 0.064 nm， $Cu^{2+}$  离子半径为 0.073 nm， $Ti^{4+}$  离子半径为 0.068 nm，可见掺杂的  $Cu^{2+}$  和  $Ti^{4+}$  离子半径都比  $Fe^{3+}$  大，所以随着  $Cu^{2+}$ - $Ti^{4+}$  的不断掺入，所得钡铁氧体晶格常数会相应地增大<sup>[2]</sup>。

图 4 为所制备  $BaFe_{12-2x}Cu_xTi_xO_{19}$  样品的典型 SEM 照片。从图中可见，所有样品均较为致密，晶粒生长也很充分、分布较均匀，而且能够观察到典型的钡铁氧体六角平板状结构<sup>[2]</sup>。且随着 Cu-Ti 掺杂量的增大，材料中气孔越来越少，晶粒逐渐长大 (见表 1)，这也再次证明了 Cu-Ti 共掺杂在铁氧体烧结过程中能够促

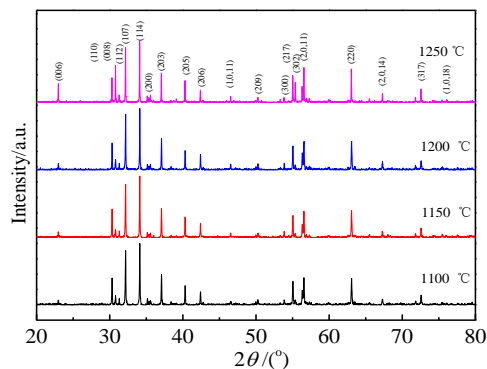


图 1 不同温度下所得  $BaFe_{11.8}Cu_{0.1}Ti_{0.1}O_{19}$  样品的 XRD 图谱  
Fig.1 XRD patterns of the  $BaFe_{11.8}Cu_{0.1}Ti_{0.1}O_{19}$  samples sintered at different temperatures

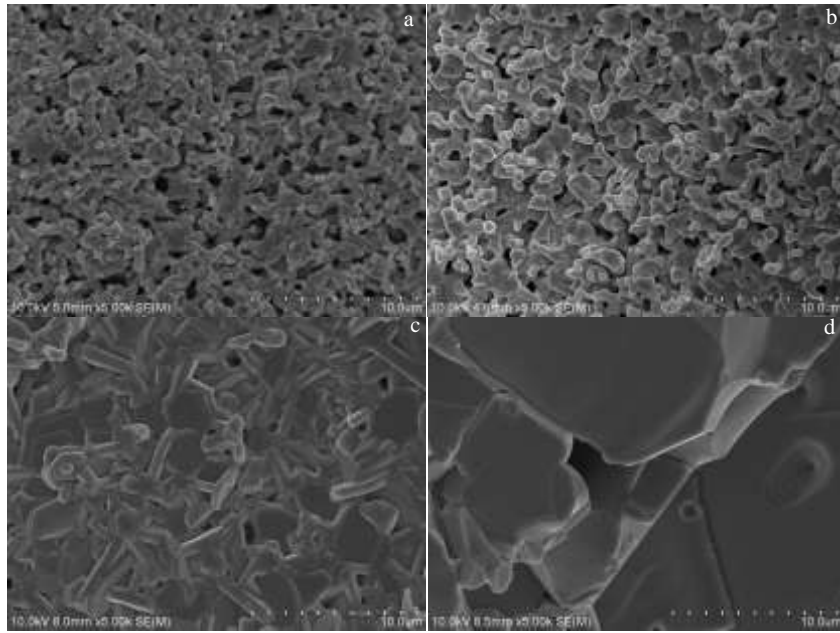


图 2 不同温度下所得  $\text{BaFe}_{11.8}\text{Cu}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{19}$  样品的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of the  $\text{BaFe}_{11.8}\text{Cu}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{19}$  samples sintered at different temperatures: (a) 1100 °C, (b) 1150 °C, (c) 1200 °C and (d) 1250 °C

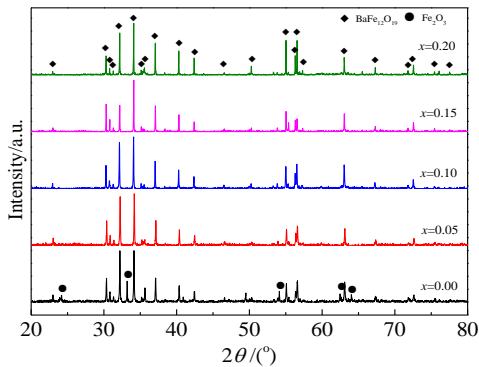


图 3 所制备的  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Cu}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$  样品的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of the as-prepared  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Cu}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$  ferrites

进晶粒的长大<sup>[2]</sup>, 这与 XRD 图谱结果相一致。这是因为掺杂试剂中  $\text{CuO}$  具有促进钡铁氧体样品烧结的作用<sup>[8]</sup>。从表 1 可见, 样品的相对密度和晶粒尺寸都随着掺杂量  $x$  的增大相应增大。这是因为  $\text{CuO}$  具有降低烧结温度、促进烧结的作用, 且  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Ti}^{4+}$  还能够促进晶界移动, 因此  $\text{Cu-Ti}$  共掺杂能促进晶粒长大且有助于气孔的排出, 从而提高钡铁氧体样品的致密度<sup>[2]</sup>。

### 2.3 磁学性能

图 5 为所制备  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Cu}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$  样品的磁滞回线。

从图中可知, 样品表现出了典型的硬磁材料特性<sup>[3]</sup>。根据图 5, 计算出样品的两个重要磁学参数, 饱和磁化强度 ( $M_s$ ) 和矫顽力 ( $H_c$ ), 其结果如表 1 所示。从表中可见, 所得钡铁氧体的饱和磁化强度随着  $\text{Cu-Ti}$  掺杂量  $x$  从 0.00 增大到 0.05 时出现微弱的降低,  $x$  从 0.05 增大到 0.20 时饱和磁化强度逐渐增大, 并稳定在  $58.4 \text{ A m}^2/\text{kg}$  左右。总体来看, 随着  $x$  的变化  $M_s$  变化很小, 可以认为,  $\text{Cu}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$  的掺杂对钡铁氧体的饱和磁化强度影响很小; 但是, 所得钡铁氧体样品的矫顽力随着  $\text{Cu-Ti}$  掺杂量  $x$  的增大从  $204.46 \text{ kA/m}$  逐渐降低到  $86.82 \text{ kA/m}$ , 显著降低<sup>[2]</sup>。

在 M 型钡铁氧体中,  $\text{Fe}^{3+}$  会分布在 3 种不同的晶格结构中, 具有 5 种磁相结构<sup>[2]</sup>。第 1 种是八面体位置的  $\text{Fe}^{3+}$ , 其包含 3 种磁相结构, 分别为  $12k$ 、 $2a$  和  $4f_2$ 。第 2 种是双三角锥型结构, 只有 1 种磁相结构  $2b$ 。第 3 种是四面体结构, 也只有 1 种磁相结构  $4f_1$ <sup>[2]</sup>。其中,  $12k$ 、 $2a$  和  $2b$  磁相位置的  $\text{Fe}^{3+}$  的自旋方向是向上的, 而  $4f_1$  和  $4f_2$  磁相位置上的  $\text{Fe}^{3+}$  的自旋方向是向下的<sup>[11]</sup>。当自旋向上位置的  $\text{Fe}^{3+}$  被非磁性离子替代时, 将会降低铁氧体的磁性; 相反, 当自旋向下位置的  $\text{Fe}^{3+}$  被非磁性的离子替代时, 将会提高铁氧体的磁性<sup>[2]</sup>。由于  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Ti}^{4+}$  会优先占据钡铁氧体八面体结构中  $12k$ 、 $2a$  和  $4f_2$  3 种磁相结构中的  $\text{Fe}^{3+}$  位置<sup>[12]</sup>, 因此其饱和磁化强度随  $\text{Cu-Ti}$  掺杂量  $x$  增大而变化不大, 可

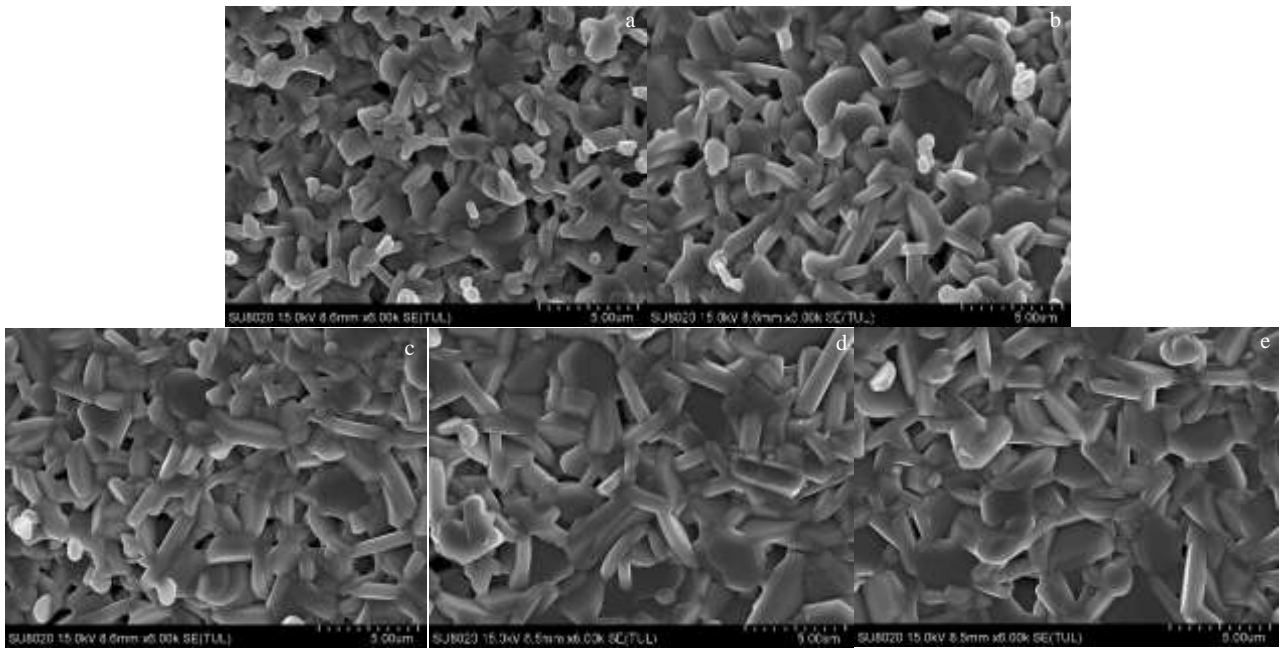


图 4 所制备的  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Cu}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$  样品的典型 SEM 照片

Fig.4 Typical SEM images of the as-prepared  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Cu}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$  ferrites with  $x=0.00$  (a), 0.05 (b), 0.10 (c), 0.15 (d), and 0.20 (e)

表 1 所制备的  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Cu}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$  样品的基本性能参数

Table 1 Microstructural and electrical parameters of the as-prepared  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Cu}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$

$x$	$a/\text{nm}$	$c/\text{nm}$	RD%	$d/\mu\text{m}$	$M_s/\text{A m}^2 \text{kg}^{-1}$	$H_c/\text{kA m}^{-1}$
0.00	0.58873	2.31126	89.6	1.13	56.54	204.46
0.05	0.58901	2.32115	92.6	1.57	54.61	200.40
0.10	0.58932	2.32182	94.3	1.73	55.52	139.64
0.15	0.58957	2.32504	96.3	1.89	58.42	84.68
0.20	0.59045	2.32967	97.7	2.02	58.35	86.82

解释为  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Ti}^{4+}$  掺入  $12k$ 、 $2a$  与  $4f_2$  位置上的  $\text{Fe}^{3+}$  在数量上相差不大<sup>[2]</sup>。而铁氧体的矫顽力与晶粒大小有很大的关系<sup>[13]</sup>，铁氧体的晶粒越小，则单位体积内的晶界便会越多，从而便有更多的钉扎位置来阻碍畴壁的移动，即需要更大的能量来使畴壁移动，因而铁氧体的矫顽力会越大。如表 1 所示，本研所得钡铁氧体晶粒随  $\text{Cu-Ti}$  掺杂量  $x$  增大逐渐增大，因此样品的矫顽力随着掺杂量  $x$  的增大而逐渐减小<sup>[2]</sup>。

### 2.4 介电性能

图 6 是不同  $\text{Cu-Ti}$  掺杂水平下样品的介电常数随频率的变化曲线。复介电常数反映了材料在电场环境下的电学性能。它的实部表示材料储存电能的能力，虚部则反映了对电能的损耗能力<sup>[2]</sup>。从图 6 可以看出，所有样品的介电常数在所测频率（2~18 GHz）范围内变化趋势是一致的，它们都在特定频率下出现了峰值，这些峰位与钡铁氧体的晶格有关，从而产生了频率共振。随着掺杂量的增多，介电常数的实部是先增

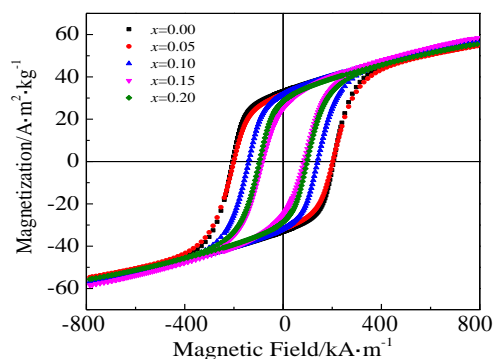


图 5 所制备的  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Cu}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$  样品的磁滞回线

Fig.5 Hysteresis loops of the as-prepared  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Cu}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$  ferrites

大后减小的，这是因为铁氧体的介电极化作用与离子的电传导机制相类似<sup>[2]</sup>。晶格上的  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{Fe}^{2+}$  之间存在极化作用，由  $\text{Fe}^{3+}$  转变成  $\text{Fe}^{2+}$  时，产生的电子在运动电场

方向上迁移, 会改变材料内部的极化作用。当材料中  $\text{Fe}^{3+} + e \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$  这种反应越强时,  $\text{Fe}^{2+}$  离子越多, 产生的极化作用越明显, 因此介电常数也就越大<sup>[14]</sup>。在理想的状态下, 钡铁氧体中的铁离子是三价的, 但实际上也会存在极少量的  $\text{Fe}^{2+}$ 。当引进外加离子  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Ti}^{4+}$  离子时, 会有部分  $\text{Fe}^{3+}$  转变为  $\text{Fe}^{2+}$ , 从而使  $\text{Fe}^{3+} + e \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$  的作用增强, 这样介电常数会增大。但引入的  $\text{Cu}^{2+}$  会抑制  $\text{Fe}^{3+}$  向  $\text{Fe}^{2+}$  转变, 因此随着掺杂量增多, 介电常数并不会一直增大, 反而会出现减小的现象<sup>[2]</sup>。

图 7 是不同 Cu-Ti 掺杂水平下样品的介电损耗正切值随频率的变化曲线。从图中可以看出, 所有样品的介电损耗正切值随频率变化趋势是一致的。虽然不同样品掺杂量不同, 但是它们的介电损耗正切值差别也不明显, 大小几乎一样。说明 Cu-Ti 掺杂对钡铁氧体的介电损耗正切值影响非常小<sup>[2]</sup>。由

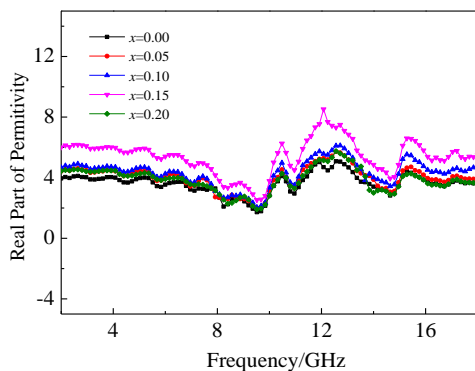


图 6 所制备的  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Cu}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$  样品的介电常数随频率的变化曲线

Fig.6 Frequency dependence of permittivity of the as-prepared  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Cu}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$  ferrites

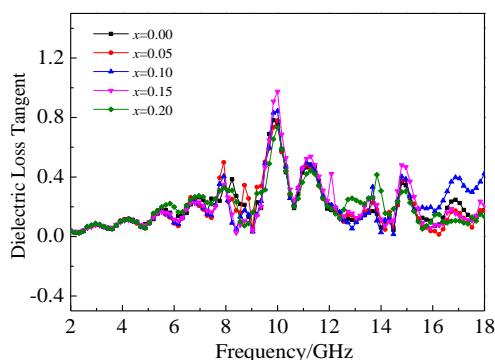


图 7 所制备的  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Cu}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$  样品的介电损耗角正切值随频率的变化曲线

Fig.7 Frequency dependence of dielectric loss tangent of the as-prepared  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Cu}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$  ferrites

于  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  之间会有电偶极矩的作用, 因此  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  之间所产生的电子随频率的跳跃会增加其介电损耗<sup>[11]</sup>。但是, 由于所制备钡铁氧体材料中同时存在  $\text{Cu}^{2+}$  离子, 进入到晶格中的  $\text{Cu}^{2+}$  离子会抑制  $\text{Fe}^{3+}$  向  $\text{Fe}^{2+}$  的转变, 这样便会减弱这种电子的跳跃, 因此在本实验中等比例 Cu-Ti 掺杂对介电损耗的增强是有限的, 故 Cu-Ti 掺杂总体上对介电损耗的影响比较小<sup>[2]</sup>。

### 3 结 论

1) 采用传统固相烧结法, 在  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  下可以制备系列 Cu-Ti 共掺杂  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Cu}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$  铁氧体。其中,  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Ti}^{4+}$  掺杂能够促进晶粒长大, 并且提高材料的致密度。

3) 随着  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Ti}^{4+}$  掺杂量  $x$  增大, 样品的饱和磁化强度变化不大, 矫顽力逐渐减小。介电常数随着掺杂量的增多先增大后减小, 介电常数正切值变化不大。

### 参考文献 References

- [1] Robert C P. *Progress in Materials Science*[J], 2012, 57: 1191
- [2] Wang C M (汪春满). *Study on the Modification of M-Type Barium Ferrite Materials by the Doping*(M 型钡铁氧体的掺杂改性研究)[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2017
- [3] Li Zhiguang(李志广), Wang Jianjiang(王建江), Mi Weijuan(米伟娟) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(7): 1643
- [4] Auwal I A, Baykal A, Güngüneş H *et al. Ceramics International*[J], 2016, 42: 3380
- [5] Teh G B, Wong Y, Richard D. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2011, 323: 2318
- [6] Li L C, Chen K Y, Liu H *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 557: 11
- [7] Kreisel J, Vincent H, Tasset F *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2001, 224(1): 17
- [8] Awadallah A, Mahmood S H, Maswadeh Y *et al. Materials Research Bulletin*[J], 2015, 74: 192
- [9] Huang L Z, Hashim M, Ismail I *et al. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*[J], 2015, 10(28): 1
- [10] Tang Quan(汤 铨), Lu Qin(卢 琴), Sun Lina(孙丽娜) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(4): 372
- [11] Jia J G, Liu C Y, Ma N *et al. Science and Technology of Advanced Materials*[J], 2013, 4(14): 45 002
- [12] Bsoul I, Mahmood S H, Lehlooh A F. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 498(2): 157

- [13] Chawla S K, Mudsainiyan R K, Meena S S *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2014, 350: 23
- [14] Han M G, Liang D F, Deng L J. *Applied Physics Letters*[J], 2007, 90: 492

## Microstructure and Electromagnetic Properties of Cu-Ti Co-doped M-type BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> Hexaferrites

Wang Chunman<sup>1,2</sup>, Peng Zhijian<sup>1</sup>, Wang Chengbiao<sup>1</sup>, Fu Xiuli<sup>2</sup>

(1. China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

(2. Beijing University of Posts and Telecommunications, Beijing 100876, China)

**Abstract:** Using BaCO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO and TiO<sub>2</sub> powders as raw materials, BaFe<sub>12-2x</sub>Cu<sub>x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>19</sub> (x=0.00, 0.05, 0.10, 0.15 and 0.20) ferrites were fabricated at the optimum temperature of 1200 °C by a conventional solid-state-reaction sintering method. The co-doping effect of Cu<sup>2+</sup>-Ti<sup>4+</sup> on the microstructure and magnetic properties of the as-prepared ferrites was investigated. The results show that the doped Cu<sup>2+</sup>-Ti<sup>4+</sup> can enter the lattice of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, and no second phase is observed in the doped samples. With the increase of doping amount of Cu<sup>2+</sup>-Ti<sup>4+</sup> ions, the coercivity of the prepared samples decreases from 204.46 kA/m to 86.82 kA/m and the saturation magnetization fluctuates somewhat between 54.61 and 58.42 A m<sup>2</sup>/kg. With increasing doping amount of Cu-Ti ions, the dielectric constant increases first and then decreases, but the change of dielectric loss is very slight.

**Key words:** BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>; Cu<sup>2+</sup>-Ti<sup>4+</sup> co-doping; microstructure; electromagnetic properties

---

Corresponding author: Peng Zhijian, Ph. D., Professor, School of Engineering and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-82320255, E-mail: pengzhijian@cugb.edu.cn