

综述

高性能 La-Co 共替代 M 型永磁铁氧体的
磁各向异性增强机理研究进展*刘若水¹⁾ 王利晨¹⁾ 俞翔²⁾³⁾ 孙洋³⁾⁴⁾ 何诗悦¹⁾³⁾⁴⁾
赵同云²⁾³⁾ 沈保根¹⁾²⁾³⁾⁴⁾†

1) (中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201)

2) (中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190)

3) (中国科学院赣江创新研究院, 赣州 341119)

4) (中国科学技术大学稀土学院, 合肥 230026)

(2024 年 1 月 29 日收到; 2024 年 4 月 17 日收到修改稿)

自 20 世纪末以来, La-Co 共替代的 M 型铁氧体备受关注, 已成为高性能永磁铁氧体的基础材料. Co^{2+} 的未淬灭轨道矩被认为是增强铁氧体单轴各向异性的原因, 但其微观作用机理尚未完全解释清楚. 为了满足铁氧体材料日益增长的性能需求, 理解其磁各向异性增强机理至关重要, 并寻求从根源上的提升、低成本和高效的方法, 以制定开发高性能产品的指导原则. 本文综述了一系列研究工作, 旨在确定 Co 离子在晶格中的取代位置, 这是增强磁各向异性的关键. 这些研究为进一步提高永磁铁氧体的磁性能提供了重要的材料设计参考.

关键词: 永磁铁氧体, La-Co 共替代, 磁晶各向异性, Co 占位**PACS:** 61.05.F-, 68.55.Ln, 75.30.Gw, 75.47.Lx**DOI:** 10.7498/aps.73.20240190

1 引言

在全球制造业日趋发达的时代, 永磁材料的消耗已成为一个衡量国家发展水平的标志. 近年来, 随着汽车的轻量化和电子产品的微型化、高功能化, 对永磁体的性能要求也越来越高, 开发竞争日趋激烈. 铁氧体永磁材料是所有磁性材料中市场容量最大、产量最高, 且应用最广泛的永磁材料之一. 图 1 显示了自 20 世纪 50 年代六角铁氧体被发现^[1,2]以来至 2023 年发表的有关铁氧体作为永磁材料的研究论文 (数据来源于 Scopus). 可以看出, 论文发表数量逐年增加, 尤其是 2011 年来, 由于稀土永磁市场价格出现大幅度波动, 永磁铁氧体相关论文

数量的增长变得更为明显, 呈指数型增长. 人们开始关注含有少量或不含稀土的新型永磁体, 更是致力于推动永磁铁氧体在科学与技术层面的发展. 通过寻找新的无稀土替代品或优化已知磁体的性能, 研究者们付出了巨大的努力来缩小含稀土和无稀土磁体之间的差距, 因此永磁铁氧体也一直被认为是占领中间应用市场的“过渡磁体”^[3].

M 型六角铁氧体, 特别是钡铁氧体 ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) 和锶铁氧体 ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) 近年来得到了科学界和工业界广泛的研究, 包括磁体制造商和汽车、可再生能源技术、家电和电子等部门. 虽然 M 型六角铁氧体的最大磁能积相比稀土基永磁体较小, 但一直以来能够占据永磁体主要市场份额, 是因为它们具有不可替代的优势^[4-7]:

* 国家自然科学基金基础科学中心项目 (批准号: 52088101)、浙江省“鲲鹏计划”和宁波市顶尖人才科技项目资助的课题.

† 通信作者. E-mail: shenbaogen@nimte.ac.cn

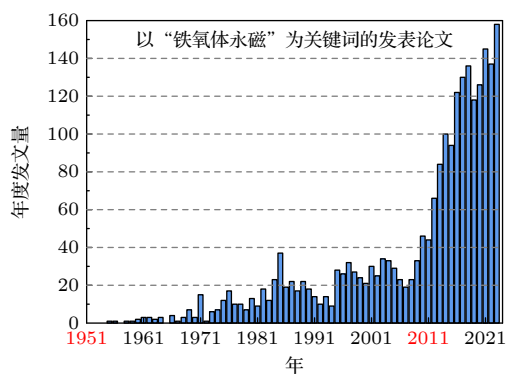


图1 从1950年代至2023年关于铁氧体作为永磁材料的科学论文发表量的历史演变(来源: Scopus-以关键词“Ferrite permanent magnet”搜索获得的结果)

Fig. 1. Historical evolution of the number of scientific papers published on ferrite as a permanent magnet material from the 1950s to 2023 (Source: Scopus- search results by keyword “Ferrite permanent magnet”).

- 1) 铁氧体是化学惰性材料, 能够抗腐蚀和抗氧化, 无需使用任何涂层, 从而降低了制造成本;
- 2) 铁氧体具有较高的居里温度 (通常在 700 K 以上), 同时它们具有正温度系数的矫顽力, 成为高温应用的一个强有力选择;
- 3) 铁氧体的组成元素来源丰富且成本低廉;
- 4) 从提取到后处理, 铁氧体对环境的影响较小^[8];
- 5) 铁氧体是电绝缘体, 从而避免了涡流影响 (与动态操作有关, 例如在电动机中)。

尽管 M 型铁氧体具有 70 余年的研究历史, 但对于高性能永磁铁氧体的研究仍然日久弥新, 也是当代节能型社会面临的重要技术挑战之一。即使将铁氧体磁体的性能提高 10%, 也将对节能和应用产生巨大贡献。作为高性能铁氧体的代表, La-Co 离子共替代 M 型锶铁氧体 (以下简称为 La-Co SrM), 在改善固有磁性结构方面取得了巨大进展。自 1999 年首次报道以来, 它能够将磁体的矫顽力提升 20%^[9], 主要原因归结于 Co^{2+} 的未淬灭角动量对磁晶各向异性的贡献, 使其成为迄今为止唯一商用化的高性能铁氧体永磁材料。但自发现以来, 关于 La-Co SrM 的磁各向异性增强机理争议不断, 至今尚未明确。我国作为永磁铁氧体的生产大国, 产量长期居世界第一, 但在高性能铁氧体的研究和生产方面与国际领先水平还存在差距。因此, 加强高性能铁氧体永磁材料的基础与应用研究势在必行。

本文针对高性能 La-Co SrM 铁氧体的磁各向异性机制进行回顾和探讨。首先, 将概述 M 型铁氧体在国内外的发展概况和离子替代对改善铁氧体

固有磁性结构的研究现状, 并解释 La-Co SrM 为何成为高性能永磁铁氧体的代表材料。接着, 追溯过去 20 余年来研究者们为阐明“为什么 Co^{2+} 在 La-Co SrM 中表现出增强的单轴磁各向异性”所做出的历史努力, 并展望未来研究的方向。最后, 基于 Co^{2+} 在 La-Co SrM 中占据晶位的当前研究结果, 探讨高性能铁氧体材料未来的发展建议。

2 M 型永磁铁氧体及离子替代技术的发展

提高 M 型铁氧体性能最普遍也最有效的方式之一就是离子替代。以高性能 La-Co 替代锶铁氧体 (La-Co SrM) 为代表, 本节首先介绍了 M 型锶铁氧体的历史起源和国内外发展现状。然后, 通过对其基本性质的了解, 重点介绍了离子替代技术的进展, 以阐明 La-Co SrM 的发现以及研究的重要性和必要性。

2.1 M 型铁氧体的历史与发展概述

在 20 世纪, 随着永磁材料制造方面科学和技术的进步, 磁体开始了大规模的发展和提升。日本研究者通过添加合金制造出了具有改进性能的钢材, 随后的 20 世纪 30 年代开始, 人们将铁磁性 Co-Fe 针状的纳米结构嵌入到非磁性 Ni-Al 基体中, 开发了被称为铝镍钴的全新永磁材料并将其商业化, 这种材料提供了更强的退磁能力和更好的性能, 促进了微波发生器的发展^[10]。1930 年, 东京工业大学的 Kato 和 Takei 等首次发现了由钴铁氧体和磁铁矿的固溶体合成的铁磁体^[11,12], 被命名为“OP 磁体”, 这种主要由氧化铁组成的烧结陶瓷表现出永磁特性的现象, 在当时磁体被普遍认为是金属时代背景下的一种突破性的发现, 促成了 1935 年东京电气工业公司 (即现在的日本 TDK 公司) 的成立, 由此拉开了将获得专利的铁氧体磁芯进行商业化的帷幕。

然而, 该领域真正的革新发生在 20 世纪 50 年代, 荷兰的飞利浦研究实验室报道了基于六角钡铁氧体的各向同性永磁体的制造, 将 M 型六角铁氧体 ($\text{AFe}_{12}\text{O}_{19}$, $A = \text{Ba}, \text{Sr}$) 用作扬声器的永磁材料, 后来又用于便携式设备的电机^[10,13], 其最大磁能积 ($(BH)_{\text{max}}$) 约为 6.8 kJ/m^3 (0.85 MGOe , $1 \text{ MGOe} = 7.96 \text{ kJ/m}^3$)^[1,14]。在之后的几年内, 飞

利浦又陆续以最初各向同性的铁氧体为起点进行开发,在施加外部磁场的情况下进行研磨和压制,制造出了适合特定应用范围的各向异性永磁体——Ferroxdure II 和 Ferroxdure III,其沿易轴方向的 $(BH)_{\max}$ 为 27.9 kJ/m^3 (3.5 MGOe),比各向同性材料高 3—4 倍,被用于需要高感应以及具有强退磁场或在运行期间工作点变化的应用中,如扬声器、发电机和磁轭磁体^[15]. 到 1957 年,具有这种最大磁能积和矫顽力为 159.2 kA/m (2 kOe , $1 \text{ kOe} = 79.6 \text{ kA/m}$) 的钡铁氧体已在市场上销售. 当时,所有的铁氧体磁体都是基于钡铁氧体,然而在 1962 年,它们开始被锶铁氧体磁体所替代.

M 型锶铁氧体比钡铁氧体有更大的磁各向异性,在施加外部磁场的情况下,压制技术的发展将剩余磁通密度提升为原来的 2 倍^[11],这些优势使锶铁氧体成为大规模生产中的主要磁体. 到 20 世纪 70 年代,永磁铁氧体产量高达 8 万吨,在世界市场中领先于其他类型的永磁材料. 在 20 世纪 80—90 年代,铁氧体研究的重点开始转变为改进制造方法和探索各种成分,制造了各向异性的锶铁氧体磁体,达到了比永磁钢材更高的永磁特性,并与铝镍钴永磁合金相近. 至此,铁氧体永磁体开始被广泛用于家用电器、工业设备和汽车应用的电机

中. 尽管与稀土永磁体如钕铁硼相比,铁氧体磁体的磁性能和退磁温度都比较低,这限制了其在操作温度低于 $-40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的汽车中的应用^[16]. 但 M 型铁氧体的居里温度 ($T_C \sim 740 \text{ K}$) 远高于钕铁硼磁体的居里温度 ($T_C \sim 580 \text{ K}$),并且内禀矫顽力 (H_{cJ}) 的温度系数为正,能够减小高温下的磁通损耗,使其在高温下表现出良好的性能. 随着温度从 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 升至 $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,铁氧体磁体的 H_{cJ} 从 199 kA/m (2.5 kOe) 增大到 302.48 kA/m (3.8 kOe)^[17].

在 20 世纪 90 年代和 21 世纪的第 1 个十年,进一步加强铁氧体磁体的磁性能和提高其在低温下的性能成为研究的重点. 这一领域的突破始于 1997 年 TDK 公司开发了一种牌号为 FB9 的新材料,是在铁氧体的基础粉末中加入镧 (La) 和钴 (Co),能够同时增强矫顽力和剩余磁感应强度 (B_r),相比传统铁氧体具有更好的性能^[9]. 此后在 2007 年,TDK 公司推出了 FB12 铁氧体材料,它是通过优化 FB9 的材料组成和微观结构来进一步提高磁性能,将 $(BH)_{\max}$ 提高了 20 %,有助于减少电机的尺寸和重量. 同时,它消除了铁氧体磁体特有的低温退磁问题,显示出较低的负温度系数,能在宽温度范围内保持稳定的功率,适用于在恶劣温度条件下 (-40 — $+120 \text{ }^{\circ}\text{C}$) 运行的车载小型电机^[18].

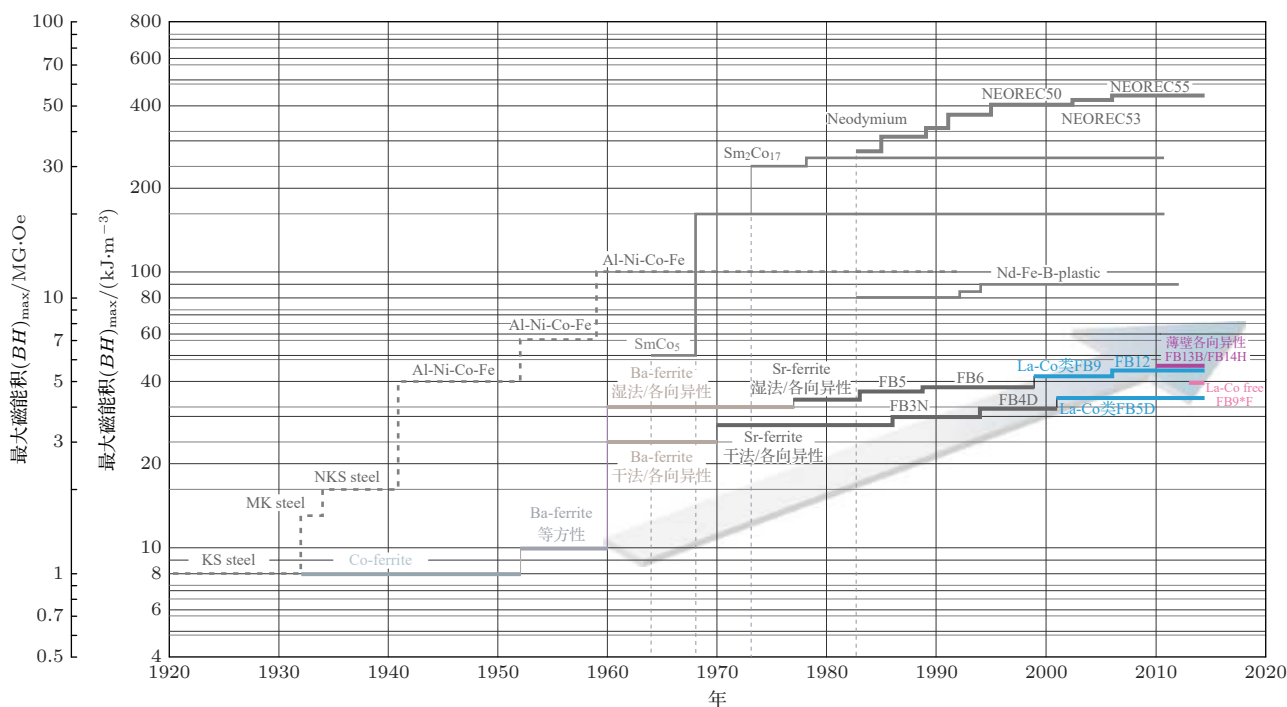


图 2 TDK 公司铁氧体磁体的磁特性变化^[23]

Fig. 2. Changes in magnetic properties of ferrite magnets in TDK corporation^[23].

如今,基于六角铁氧体的磁体年产量为 100 万吨^[19],其中最高等级的商业铁氧体磁体是由日本 TDK 公司和日立金属有限公司开发的. 2008 年,TDK 公司通过湿法成型工艺开发了 FB12B 磁体,其 B_r 为 470 mT, H_{cJ} 为 380 kA/m, 以及 $(BH)_{\max}$ 为 43.1 kJ/m³. 用这种工艺制作的各向异性的锶铁氧体磁体在性能上优于磁钢,如 KS 钢和 MK 钢,并达到了铝镍钴磁体的水平^[20]. 除此之外,传统的制造方法如烧结或粘结法,很难获得厚度低于 3 mm 的铁氧体磁体. 而在减小电机尺寸和重量的不断要求下,在 2010 年,TDK 公司开发了一种名为 NS1 方法的新技术(即高密度填充法),创造了厚度为 1—2 mm 的高性能薄型各向异性铁氧体磁体(FB13B 和 FB14H 材料),它们是结合先进的材料、成型和烧结技术而开发的世界顶级铁氧体磁体^[18],其中 FB13B 的 B_r 为 475 mT, H_{cJ} 为 380 kA/m, $(BH)_{\max}$ 为 44 kJ/m³^[21]. 图 2 显示了 TDK 公司在 20—21 世纪开发铁氧体磁体的历史演变过程. 与此同时,日立金属在 2014 年宣布了新的 NMFTM-15 系列烧结磁体,其最大的 B_r 为 480 mT, $(BH)_{\max}$ 为 44 kJ/m³(~5.53 MGOe)^[22],表现出与 TDK 公司先进产品相当的磁性能.

在国际市场中,高端永磁铁氧体产品的竞争之前主要在日本、美国的生产厂家之间展开,而我国的高端产品主要依赖进口. 但近年来,随着技术水平与国际先进水平之间差距的缩小,以及 21 世纪以来磁性材料产业阵地向发展中国家转移,中国已经加入到高端产品的竞争中.

2.2 国内铁氧体永磁材料的现状与发展趋势

我国的永磁铁氧体行业需求增长率普遍高于全球其他国家的平均水平,尤其在汽车、家用电器、智能计算设备等领域的需求占比较大. 另一方面,稀土永磁材料市场以及价格的大幅波动,也导致了铁氧体永磁材料需求量的增加. 国内的永磁铁氧体材料以电机、音响、传感器、微波炉等设备为主要应用市场,其中需求最大的是电机市场,占比高达 62% 左右^[24]. 图 3 为近几年国内市场对永磁铁氧体的需求预测(数据来源:中国电子材料协会磁性材料分会华经产业研究院^[25]),随着汽车动力与环保技术、安全性和稳定性的发展以及智能化、自动化水平的提高,永磁铁氧体直流电动机也大量

运用到了汽车发电机中,预计 2025 年仅汽车领域永磁铁氧体的需求将达到 61.4 万吨^[25].

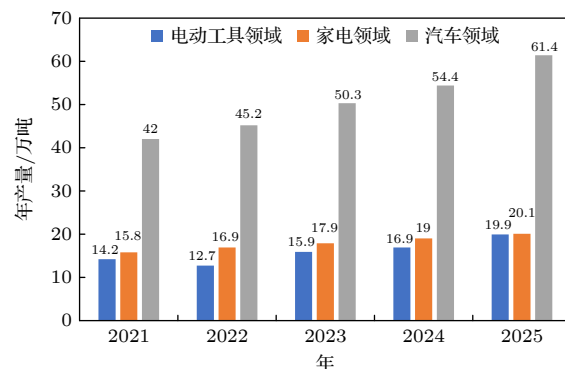


图 3 2021—2025 年三大领域永磁铁氧体需求预测(数据来源:中国电子材料协会磁性材料分会华经产业研究院^[25])
Fig. 3. Forecast of ferrite magnets demand in three major fields, 2021—2025 (Data source: Huajing Industrial Research Institute of Magnetic Materials Branch, China Electronic Materials Association^[25]).

截至 2021 年底,我国永磁铁氧体生产企业约有 350 家,行业呈现出小型企业居多、竞争激烈的特点,主要分布在我国江浙、广东、安徽、四川地区,代表性的公司为:横店东磁、北矿磁材、江粉磁材、中钢天源、安徽龙磁等,产品以各式永磁电机中的磁瓦部件为主,其中新能源汽车、节能电机、直流变频空调和电动工具等为主要市场. 表 1 列出了目前国内外永磁铁氧体产品的最高性能,包括 B_r 、磁感矫顽力 (H_{cb})、 H_{cJ} 和 $(BH)_{\max}$,目前国内永磁铁氧体的生产仅能达到与日本 FB9 产品相当的水平^[26],而日本 TDK 公司 FB13B 系列产品的最大磁能积已达 44 kJ/m³ (5.5 MGOe). 根据国内各大企业公布的产品目录^[27-30]来看,我国大部分企业的最高性能产品还达不到这一级别.

自 2013 年开始,我国在直流变频空调中采用高性能铁氧体磁瓦代替钕铁硼材料^[32],极大地增加了高性能铁氧体材料的市场需求,进而推动了我国高性能铁氧体材料的发展. 如今,高性能永磁铁氧体材料的基础研究得到重视,厘清永磁铁氧体内禀磁性能增强的基本规律对我国高性能永磁铁氧体产品的规模化生产和应用具有重要意义.

2.3 M 型铁氧体的基本特性介绍

尽管自 1930 年代起 M 型六角钡铁氧体 BaFe₁₂O₁₉(BaM) 就被知晓,但其晶体结构直到 1950 年代初飞利浦实验室研究和分析其磁行为时

才被确定^[1,14], 之后在由 Smit 和 Wijn 合著的 *Ferrites* (1959)^[33] 一书中, 它被确认为与六角磁铅石同构. 磁铅石的晶体结构由 Aminoff^[34] 首次确定为六角形, 成分为 $\text{PbFe}_{7.5}\text{Mn}_{3.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{19}$, 该样品通过使用硝酸盐作为前驱体进行共沉淀热处理获得^[35], 于是磁铅石的分子式被确定为 $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$, 属于六方空间群 $P6_3/mmc$. 而 M 型铁氧体化合物的六角形结构由两个晶胞参数定义: 六边形的平面宽度 a 和晶体高度 c . 由于易磁化方向平行于 c 轴, 即垂直于六角形晶体的基面, M 型铁氧体表现出显著的单轴磁晶各向异性^[5]. 六角锶铁氧体 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (SrM) 显示出与 BaM 相同的晶体结构, 但钡原子被锶原子所替代, 由于后者的原子尺寸较小, 原子质量较轻, SrM 显示出较低的密度 (5.101 g/cm^3) 和相对分子质量 (1062). 相比之下, BaM 的密度和相对分子质量分别为 5.295 g/cm^3 和 1112^[5].

具体来说, M 型六角铁氧体的骨架是由氧离子 O^{2-} 的密包围结构组成, 金属阳离子填充在密

闭的氧晶格间隙中^[36], 显示出复杂的晶体结构. 如图 4 所示, 以 BaM 为例, 单元格有两个单位化学式 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, O^{2-} 离子形成一个六角形的紧密晶格, 其层序垂直于 $[0\ 0\ 1]$ 方向, 每隔 5 个氧层, 1 个 O^{2-} 离子被 Ba^{2+} 离子替代 (或者在 SrM 和 PbM 中分别被 Sr^{2+} 和 Pb^{2+} 替代)^[37]. 而 Fe^{3+} 离子占据了氧晶格的间隙位置, 并分布在 5 种不同的晶位上: 3 个八面体 ($12k$, $4f_2$ 和 $2a$), 1 个四面体 ($4f_1$) 和 1 个三角双锥体晶位 ($2b$)^[38]. 通过使用 X 射线细化结构, 确定了双锥体部位的一个 Fe^{3+} 离子在离镜面 ($4e$) $0.156\text{ \AA}$ 的地方被分成了半个原子, 而八面体部位的一些 Fe^{3+} 成对出现, 共用一个面, 形成 Fe_2O_9 配位团^[37,39]. M 型六角铁氧体的分子单元还被分为两个结构单元 (或称为“块”) 的序列: 尖晶石 S 块 (Fe_6O_8)²⁺ 被包含 Ba^{2+} 的 R 块 ($\text{BaFe}_6\text{O}_{11}$)²⁻ 分割, 其中六边形和立方体层重叠在一起^[40,41]. 包含 Ba 原子的基底面是一个镜像平面, R 块的上下两个 S 块相互围绕 c 轴旋转 180° . 为了延续这个结构, 还需要一个镜像 R 块, 所以有两个 BaM 分

表 1 国内外永磁铁氧体产品的最高性能
Table 1. Top performance of domestic and international ferrite magnets.

公司	国家	牌号	B_r/mT	$H_{cb}/(\text{kA}\cdot\text{m}^{-1})$	$H_{cJ}/(\text{kA}\cdot\text{m}^{-1})$	$(BH)_{\max}/(\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3})$
TDK ^[23]	日本	FB13B	475	340	380	44.0
		FB14H	470	355	430	43.1
日立金属 ^[31]		NMF-15	480	342	382	44.0
横店东磁 ^[27]	中国	DM4748	460	328	368	41.5
北矿磁材 ^[28]		BMS-9.3	420	318	398	33.5
江益磁材 ^[29]		JPM-12B	450	310	350	38.2
龙磁科技 ^[30]		SM13N	450	278	298	38.1

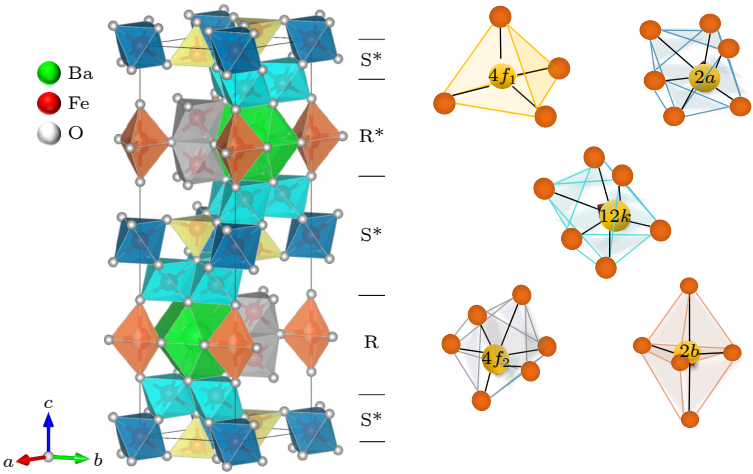


图 4 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 单位晶胞的晶体结构和各 Fe 晶位示意图

Fig. 4. Crystal structure of the unit cell of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ and the schematic diagrams of each Fe crystal site.

子单元, 则单元格沿 c 轴的叠加序列可以象征性地描述为 SRS^*R^* (*号代表围绕 c 轴旋转 180° 的区块). BaM 的晶胞参数为 $c = 23.17 \text{ \AA}$, $a = 5.86 \text{ \AA}$ [40], c/a 比为 3.93, 导致其较大的磁晶各向异性. 尽管 SrM 显示出与 BaM 相同的结构和单元格序列 [42], 但由于 Sr^{2+} 离子的尺寸较小, SrM 的晶胞参数略微缩减, $c = 23.03 \text{ \AA}$, $a = 5.86 \text{ \AA}$, 显示出与 BaM 相似的 c/a 比 [5].

M 型六角铁氧体显示出亚铁磁结构, 其中 Fe^{3+} 离子的磁矩方向沿 c 轴相互反平行排列. 磁离子的排列是通过氧离子的超交换作用实现的. 晶体结构中的 S 块包含 4 个八面体晶位的 Fe^{3+} 离子, 指向自旋向上的方向, 而四面体晶位的 2 个 Fe^{3+} 离子指向自旋向下的方向. R 块包含 3 个八面体晶位的 Fe^{3+} 离子自旋向上, 其中 2 个自旋向下, 另外 1 个在双锥体晶位的 Fe^{3+} 离子自旋向上, 如表 2 所示. 其中 Fe 磁矩自旋向上晶位也称多数自旋晶位, 而自旋向下晶位称为少数自旋晶位. 考虑到每个亚晶格的晶位占有率, 以及一个 Fe^{3+} 离子在 0 K 时的磁矩为 $5 \mu_B$, 可以得到 BaM 和 SrM 每个分子在 0 K 时的理论总磁矩分别为 $20 \mu_B$ 和 $20.6 \mu_B$ [5,37]. M 型六角铁氧体的饱和磁化强度 (M_s) 比其他铁磁性氧化物如磁铁矿略低, BaM 和 SrM 室温下的饱和磁化强度分别为 $72.0 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 和 $74.5 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$, 而块状磁体则是 $92 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ [43], 然而与稀土永磁 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($165 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$) 相比是相当低的.

表 2 磁铅石型铁氧体 $\text{AFe}_{12}\text{O}_{19}$ 中 A 和 Fe 晶位的相对磁矩方向

Table 2. Relative magnetic moment orientations of A and Fe sites in $\text{AFe}_{12}\text{O}_{19}$.

元素	Wyckoff晶位	氧配位数	晶位形状	磁矩方向
A	$2d$	12	—	—
	$2a$	6	八面体	$\uparrow$
	$2b$	5	双锥体	$\uparrow$
	$4f_1$	4	四面体	$\downarrow$
	$4f_2$	6	八面体	$\downarrow$
	$12k$	6	八面体	$\uparrow$

但另一方面, BaM 和 SrM 表现出相当高的居里温度 (分别为 740 K 和 746 K), 显著高于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的居里温度 (588 K). 与此同时, 六角铁氧体显示出较大的单轴磁晶各向异性, 这会导致高矫顽力 [44,45], 弥补其较低的磁化强度, 产生具有尽可能大的磁能积和抗退磁能力强的产品. M 型六角铁氧体沿着

c 轴的单轴磁晶各向异性源于位于双锥体 $2b$ 晶位的 Fe^{3+} 离子的强大贡献, 以及四面体和八面体的扭曲晶位 [37]. 在室温下, BaM 的各向异性常数 (K_1) 的数值为 $0.32\text{--}0.33 \text{ MJ}/\text{m}^3$, SrM 为 $0.35\text{--}0.36 \text{ MJ}/\text{m}^3$. 考虑到各向异性是单轴的, 各向异性场 (H_A) 可以通过表达式 $2K_1/\mu_B M_s$ 来确定, 对于 BaM 和 SrM, H_A 分别达到 $1.34\text{--}1.35 \text{ MA}/\text{m}$ 和 $1.47\text{--}1.59 \text{ MA}/\text{m}$ [3,37]. 另外, BaM 和 SrM 内禀矫顽力的温度系数为正, 导致高温下矫顽力的数值增大 [46,47]. 矫顽力的温度依赖性关系到铁氧体磁体温度操作范围的关键点, 受到各向异性常数和饱和磁化的相对温度依赖性的影响 [37].

诚然, 目前的研究清楚地表明, 矫顽力受外部和内部因素的同时影响且更多地取决于外部因素 [48], 如晶粒尺寸、形状、取向度和分布等 [49]. 近年来也有不少关于制备方法革新的研究 [3], 但 La 和 Co 离子替代更多地是在晶体结构和磁结构等微观层面改善铁氧体的磁性能. 因此, 弄清离子替代所占晶位及增强磁各向异性的原理, 在 La 和 Co 替代量有限的情况下提高磁性能是非常必要的. 这不仅有助于稀土资源的高效利用, 还能降低材料成本, 因此, 接下来介绍内禀磁性改善的离子替代技术.

2.4 离子替代技术的最新研究进展

M 型六角铁氧体的离子替代已被证明是进一步提升其永磁特性的有效途径, 因为离子替代可以改变晶体的固有磁性结构 [5,7,37,50–52]. 如前文所提到的, M 型六角铁氧体的磁性是由 5 个晶位的占有率和它们通过氧离子超交换相互作用的磁耦合决定的. 考虑到阳离子的自旋和轨道矩取决于占位和电荷分布, 通过自旋构型 (高自旋、低自旋或中自旋) 来决定离子的净磁矩和局部各向异性, 因此, 在晶体结构中的特定晶位替换阳离子会导致铁氧体磁性能的改变. 从材料设计角度来说, M 型铁氧体 $\text{AFe}_{12}\text{O}_{19}$ 中阳离子替代的基本原理可以大致分为以下几类:

1) 在 Fe 位替代非磁性离子. 如果非磁性离子如 Al^{3+} [53], Ga^{3+} [54], In^{3+} [55], Ti^{4+} [56], Zn^{2+} [57] 等在自旋向下晶位替代 Fe, 获得增大的净磁矩, 则可使磁化强度增加. 然而, 这往往会导致铁氧体内的磁相互作用减弱, 使居里温度、室温磁化强度降低, 甚至有可能减弱各向异性对称性 [37,54,55,58].

2) 在 Fe 位替代磁性离子. Fe^{3+} 和 Mn^{3+} 是具有最大磁矩的 3d 过渡金属离子, 重稀土离子的磁矩甚至更大 [45,59], 如果这些离子占据自旋向上的晶位, 与其他离子共替代可以增大总磁化强度. 而关于磁晶各向异性的增加, 具有自旋轨道贡献的离子替代可能是主要策略. 此外, 根据单离子模型分析, 最终导致任何晶位占据的各向异性, 取决于阳离子的自旋-轨道耦合和电子配置以及晶位电荷分布的联系. 例如, Co^{2+} 在 Co-Ti SrM 中的替代将各向异性从单轴变为平面, 从而产生了具有软磁特性的铁氧体 [38]. 一般来说, 高对称性晶位对各向异性的贡献也不能被忽视.

3) A 位离子的替代. 非磁性的 La^{3+} , Ca^{2+} , Na^{+} 离子或稀土离子 RE^{3+} 等能够改变晶体结构, 从而改变交换相互作用和磁各向异性. 例如, 与 BaM 相比, SrM 的磁各向异性稍大, 这与 Sr^{2+} 的离子半径小于 Ba^{2+} 有关, 较小的晶胞尺寸意味着 2b 晶位的 Fe-O 距离减小, 增大了 Fe^{3+} 的晶体场和零场分裂以及磁各向异性. $4f_2$ 和 2b 晶位附近有 3 个 Sr^{2+} 离子, 因此 Ba^{2+} 或 Sr^{2+} 离子被其他离子替代后, 这些晶位周围的对称性和电荷密度都发生了变化. A 晶位一般由二价离子直接替代, 三价的镧系稀土离子 RE^{3+} 替代时会引起 Fe^{3+} 的还原. 除此之外, 还可以同时用三价和一价离子同时替代, 如 Na-La 离子组合 [60,61].

而离子替代技术的突破正是前文提到的基于稀土元素 La 以 La^{3+} 的形式部分替代 Ba^{2+} 或 Sr^{2+} 离子, 同时用过渡金属 Co 以 Co^{2+} 的形式替代 Fe^{3+} 形成的 La-Co 替代铁氧体 [9], 即 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ (La-Co SrM), 在 20 世纪末首次提出, 可以显著改善铁氧体的硬磁性能并增加其热稳定性 [62], 如图 5 所示. 磁性能的改善与磁晶各向异性场的根本改变有关, 在 $0 \leq x < 0.4$ 的范围内, 饱和磁化强度和剩磁都随着 x 的增大而略微增大 [63], 然而当 $x > 0.4$ 时, 磁化强度会大大降低. 随着合成和加工方法的不同, x 在 0.2—0.4 之间时, 矫顽力达到最大. 居里温度在 $x = 0$ 和导致最大矫顽力的 x 值之间下降约 20 K [64,65]. 通过对 La-Co SrM 进行热处理优化, 可以获得最佳的永磁性能 [65], 达到 Kikuchi 等 [66] 报道的高达 640 kA/m (8.0 kOe) 的矫顽力, 但同时也伴随着饱和磁化强度下降至 $\sim 63 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$. 此外, La-Co SrM 增强的矫顽力热稳定性被认为与各向异性场和晶粒大小直接相关 [67].

目前 La-Co SrM 是唯一由日本 TDK 和日立金属有限公司商业化的高性能离子替代的永磁铁氧体, 其最高的磁性能 $(BH)_{\text{max}}$ 为 $44 \text{ kJ}/\text{m}^3$ [23,31]. 在此基础上, 又通过继续添加其他元素, 如 Ca [68] 和 Al [69], 来进一步提高 La-Co SrM 的磁性能. Du 等 [69] 提出用溶胶-凝胶法合成的 La-Co SrM 颗粒中掺入 Al, 随着 Al 替代量的增加, 由于净磁矩的减小

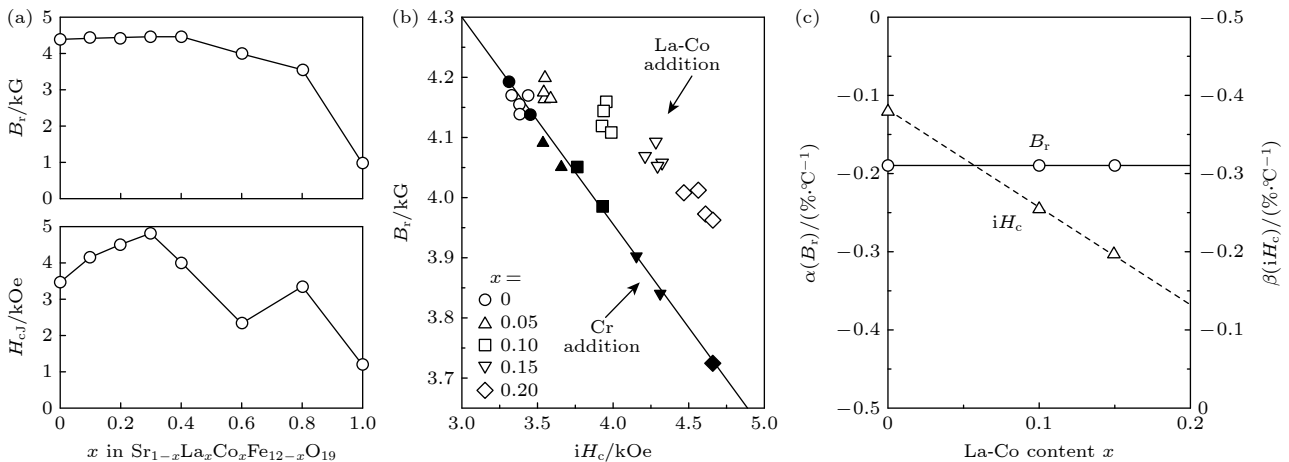


图 5 (a) $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ 在 1200 °C 烧结温度下的磁性能 [9]; (b) 各向同性 Sr 铁氧体经 La-Co 添加后的磁性能变化 (空心符号表示 La-Co 添加样品, 实心符号表示 Cr_2O_3 添加样品) [62]; (c) 在 -100—+140 °C 温度范围内, $x = 0.0-0.2$ 的 La-Co 替代 Sr 铁氧体的 $B_r[\alpha(B_r)]$ 和 $H_{cJ}[\beta(H_{cJ})]$ 的温度系数 [62]

Fig. 5. (a) Magnetic properties of $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ at a sintering temperature of 1200 °C [9]; (b) variation of magnetic properties of isotropic Sr ferrite with La-Co addition (hollow symbols denote the La-Co added samples and solid symbols denote the Cr_2O_3 added samples) [62]; (c) in the temperature range of -100 °C to +140 °C, the temperature coefficients of $B_r[\alpha(B_r)]$ and $H_{cJ}[\beta(H_{cJ})]$ for La-Co substituted Sr ferrites with $x = 0.0-0.2$ [62].

和结构中超交换作用的减弱, 饱和磁化和剩磁磁化值下降. 相反, 矫顽力随着 Al 的掺入从 509.44 kA/m (6.4 kOe) 增大到 748.24 kA/m (9.4 kOe). 成分为 $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{11.6}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{19}$ 的 La-Co-Al 替代铁氧体实现了矫顽力为 565.16 kA/m (7.1 kOe)、居里温度为 707 K、饱和磁化为 $61.8 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 的磁性能. 而 Ca-La-Co 是将 Sr-La-Co 体系 M 型铁氧体磁体中的 Sr^{2+} 全部替换为 Ca^{2+} , 并增加了 La^{3+} 和 Co^{2+} 的替代量, 开发了 Ca-La-Co 体系的 M 型铁氧体永磁体 ($\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{2n-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$, $n = 10.0-10.8$), 有助于进一步提高铁氧体磁体的性能^[68]. 目前 Ca-La-Co 已经通过不同的方法合成, 如微波烧结^[70,71], 在预烧结铁氧体上采用湿压和干压相结合后取向的方法^[72], 以及由研磨、干燥、煅烧、掺杂和烧结等不同步骤组成的陶瓷工艺^[73-75]. Li 等^[73] 研究了成分为 $\text{Sr}_{0.55-x}\text{Ca}_x\text{La}_{0.45}\text{Fe}_{11.65}\text{Co}_{0.35}\text{O}_{19}$ 的铁氧体的磁性能, 当 $x < 0.25$, 饱和磁化强度没有明显的变化, 而矫顽力随着 Ca 的替代而增大, 原因是 Sr^{2+} 被较小的 Ca^{2+} 所替代, 晶胞常数 a 基本不变, c 下降, 这种晶胞的紧缩使得铁氧体的交换作用增强, 导致磁晶各向异性场的增加. 此外, 当 $x = 0.25$ 时取得的最大矫顽力和饱和磁化值分别为 246.76 kA/m (3.1 kOe) 和 $73.3 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$. Chen 等^[71] 研究了在样品加工过程中产生的杂质 ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, CoFe_2O_4 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 与 Sr^{2+} 之间的关系, 这些杂质可以通过调整热处理参数被消除. 在此工作中获得的最高磁性能是由成分为 $\text{Sr}_{0.41}\text{La}_{0.39}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{11.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$ 的铁氧体获得的, 显示出 $68 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 的比饱和磁化强度、423.4 kA/m (5.32 kOe) 的矫顽力, 以及 $39.8 \text{ kJ}/\text{m}^3$ (5 MGOe) 的最大磁能积. 最近, 研究者们还试图使用来源更丰富和成本更低廉的稀土金属, 如铈 (Ce) 来替代 La-Co 组合. 2015 年, 韩国三星电子开发了通过固相反应法合成的 Ce-Mn 替代的 SrM, 得到了高于 398 kA/m (5 kOe) 的高矫顽力, 与纯 SrM 相比, 对饱和磁化强度没有不利影响, 而且矫顽力的热稳定性增强^[76].

出于进一步优化微观形貌和降低材料成本的考虑, 优化 La-Co 替代离子组合的研究一直在延续. 1974 年 Lotgering^[77] 报道了 La 完全替代的铁氧体 $\text{LaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (LaM) 在低温下的磁各向异性场 H_A 高达 4 T, 是 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的 2 倍. 从此 LaM 引起了巨大的研究兴趣, 研究者们不遗余力地探索过比 La 磁矩更大的镧系稀土离子 RE^{3+} 替代策略,

期望获得更高的磁晶各向异性. 早在 1957 年 BaM 的稀土离子替代研究就被报道过, Dechamps 和 Bertaut^[78] 提出轻稀土的溶解度随原子序数的增加而降低. 尽管如今在稀土离子替代的制备方法上取得了一些进展, 如水热法粉末制备以优化材料合成^[79-81], 但单相稀土替代铁氧体 $\text{Sr}_{1-x}\text{RE}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ 的合成仍是一个不小的挑战. 与此同时, 不同稀土离子在 SrM 中的溶解度得以系统研究^[82-90], 分别是 Ce(0.24), Pr(0.46), Nd(0.45), Sm(0.17), Eu(0.15), Gd(0.11). 可以看出, 对 SrM (Sr^{2+} 离子半径 0.144 nm) 来说, 完全被相对大的离子替代是有可能的, 例如 La^{3+} (离子半径 0.136 nm), 但被离子半径较小的离子替代是完全不可能的, 如 Ca^{2+} (离子半径 0.134 nm) 替代的 $\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 化合物就不存在且 Ca 的溶解度极其有限^[91,92]. 这些稀土离子的溶解度显然与离子半径有关, 随着原子序数的增大, 半径减小, 导致 O-A 结构的不匹配, 使得带有较小阳离子的 M 型结构不稳定^[89]. 另外 Lechevallier 等^[88] 提出了稀土离子 4f 电荷分布对溶解度的附加效应. 尽管这些稀土离子的替代使磁各向异性都得到了一定程度的提升, 但稀土离子的引入会导致二次相的形成. Lechevallier 等^[93] 还研究了在 RE-Co 同时替代的样品中稀土离子的溶解度, 发现二次相出现的比例整体都比不含 Co^{2+} 的样品低, 说明在同样的制备条件下, Co^{2+} 能提高稀土离子在 M 相中的固溶度.

尽管在 M 型铁氧体中, 电荷补偿可以在没有 Co^{2+} 存在的情况下发生, 比如在 $\text{LaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 中, $2a$ 晶位的 Fe^{3+} 完全转变为 Fe^{2+} , 但引入 Co^{2+} 替代 Fe^{3+} 离子可以补偿由于 RE^{3+} 替代 Sr^{2+} 而产生的多余正电荷. 其次, 有研究认为 Co^{2+} 离子的引入改变了稀土离子的周围环境, 因为一些 Co^{2+} 离子占据了靠近 Sr^{2+} 的 Fe^{3+} 晶位如 $12k$, $4f_2$ 和 $2b$, 其中 $2b$ 晶位与 Sr^{2+} 离子位于同一平面上 (距离 0.340 nm), $4f_2$ 和 $12k$ 晶位位于相邻平面上, 与 Sr^{2+} 离子的距离大致相同 (分别为 0.366 和 0.365 nm), 因此 Co^{2+} 离子进入 $4f_2$ 晶位可能与稀土在 M 型相中的溶解度增大有关^[93]. 然而这是基于当时主流观点认为 Co^{2+} 在 La-Co SrM 中主要占据 $4f_2$ 晶位, 如今关于 Co^{2+} 主要占据晶位的研究结论发生了变化, 因此这一观点的支撑性可能会被重新考虑.

更进一步地, 稀土离子替代 M 型铁氧体的电荷补偿机和磁性能也被系统研究. 对于电荷补偿机

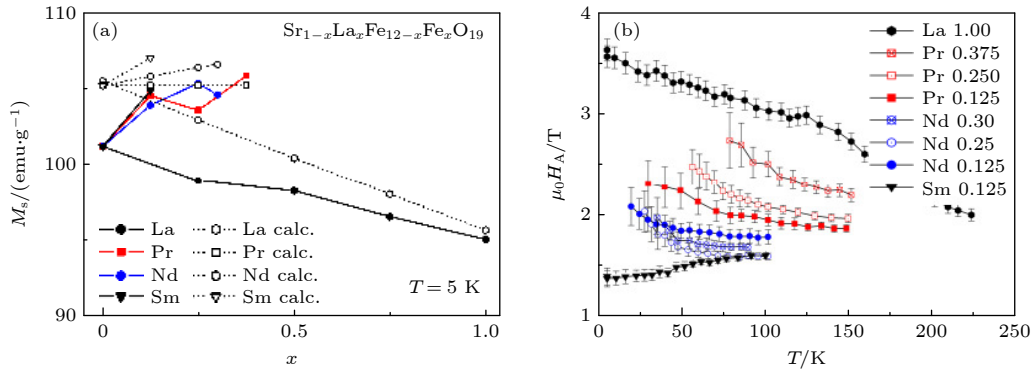

 图 6 离子 RE 替代 SrM 铁氧体的 (a) 饱和磁化强度和 (b) 磁各向异性^[89]

 Fig. 6. (a) Saturation magnetization and (b) magnetic anisotropy of RE-substituted SrM^[89].

制, 已经通过穆斯堡尔谱、 ^{57}Fe 核磁共振和理论计算手段^[94] 同时确认, 不管是哪种稀土离子, RE^{3+} 离子的引入都使得八面体 $2a$ 晶位的 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} . 另外, 不论是 La-SrM^[95,96], RE-SrM^[89] 还是 La-Co SrM^[97], 它们的穆斯堡尔谱超精细参数的变化规律都一致, 其中 $4f_2$ 和 $2b$ 晶位变化显著, 因为这两个晶位附近有 3 个 Sr 的近邻晶位, 而 $12k$ 晶位的变化较为细微, 因为只有一个 Sr 的近邻晶位, 说明稀土的不同性质对 SrM 的 Fe 亚晶格没有明显影响, 而在 La-Co SrM 中, La 对 Fe 亚晶胞的作用很大, 甚至起主要作用^[96]. 对于磁性能, 如图 6 所示, 由于引起了自旋向上 $2a$ 晶位上 Fe^{2+} 的出现, 净磁矩略微减少, 稀土离子本身的磁矩或许会弥补这种缺失, 但在低温下磁各向异性会增强^[95]. 然而, 除了 La 以外的 RE-SrM 的磁晶各向异性都不如 LaM 高, 且会随着温度升高而降低.

从上述研究结果中不难看出, 尽管很多稀土离子的磁矩贡献比 La 大, 但它们的固溶度极其有限, 且稀土离子对 SrM 中 Fe 亚晶格的影响并不随稀土的性质发生变化, 发挥不出比 La 更大的优势. 时至今日 La-Co 共替代的 M 型铁氧体仍被称为高性能铁氧体磁体, 并作为电机应用的高附加值材料而备受关注. 另一方面, Co^{2+} 能显著地改变铁氧体的磁各向异性, 例如钴铁氧体 CoFe_2O_4 , 即“OP 磁体”的基础材料, 其各向异性的改善是由于 Co^{2+} 的轨道自由度造成的^[49]. 在 La-Co 共替代的 M 型铁氧体磁体中, Co^{2+} 也改善了基体材料的单轴磁各向异性, 使得矫顽力增大. 然而, 考虑到同为六角铁氧体的 Co_2W ^[98] 和 Co_2Y ^[99] 表现出软磁性, Co^{2+} 在 M 型铁氧体中是否表现出单轴磁各向异性并不明晰, 仍然需要进行微观研究.

3 La-Co SrM 的磁各向异性机制研究

由于实验中难以直接获得 SrM 中单个 Fe 亚晶格的磁晶各向异性贡献, 因此 Fe 亚晶格对总体磁晶各向异性的影响尚不明确, 只能通过其他方式进行间接估计. 例如, 通过离子替代铁氧体进行的磁各向异性变化测量, 可以进一步地澄清 La-Co SrM 铁氧体中 Co^{2+} 离子对主要磁晶各向异性变化的作用. 因此, 本小节主要综述了一系列旨在阐明 La-Co SrM 磁各向异性机制的研究, 包括对 Co^{2+} 在 La-Co SrM 晶格中占位的研究结果的演变和争议、单相材料磁各向异性的变化规律, 以及基于不同检测手段对铁氧体微观结构进行识别的研究.

3.1 Co^{2+} 占位的研究进展与争议

众所周知, 3d 过渡金属离子的轨道角动量在晶体场中消失, 但如果由于晶场分裂而存在剩余轨道退缩的情况, 部分轨道自由度可能会恢复, 显示出磁各向异性. Co^{2+} 的电子构型是 $3d^7$, 如图 7 所

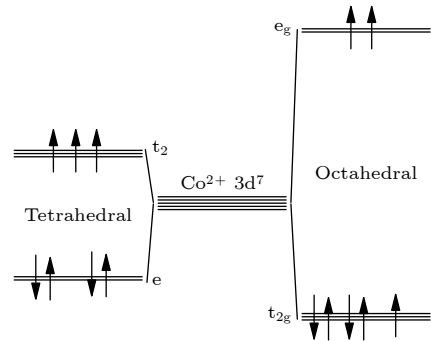

 图 7 在四面体和八面体配位环境中晶体场分裂和 Co^{2+} ($3d^7$) 的占据^[49]

 Fig. 7. Crystal field splitting and Co^{2+} ($3d^7$) occupation in tetrahedral and octahedral coordination environments^[49].

示,四面体和八面体构型之间的晶场分裂不同,高自旋态的电子构型显示,在四面体构型中,二重简并的 e 轨道被电子对填充,三重简并的 t_2 轨道被电子逐一平行填充,从而形成一个半封闭的壳,没有剩余的轨道自由度.而在八面体构型中, t_{2g} 轨道保留了电子构型的自由度,即使进一步低对称化,也有可能是简并的.根据其分裂方式,表现出单轴或面内各向异性,无论是哪一种,都可以很自然地认为八面体配位的 Co^{2+} 表现出磁各向异性.

Iida 等^[9]第1次报道了 La-Co SrM 的磁性能之后,陆续有一些关于 Co 替代晶位的研究展开,作为探究 Co 离子磁各向异性机制的依据.然而,如表 3 所列,不同的测量方式得到了不同的实验结论^[97,100–107],关于 Co 在 La-Co SrM 占据晶位的统一观点还没有得到,同时可以看出我国在这方面的研究相对较少.关于这些分歧的主要原因是除了未经证实的假设外,还有大量的未知参数需要在实验分析中确定.例如, La^{3+} 替代所产生的额外电荷通常被认为由 Co^{2+} 完全补偿,然而, Sr-La-Co-Fe-O

体系的相图研究结果表明^[108],即使从等量的 La 和 Co 原料开始制备,也会产生第 2 相 Fe_2O_3 和 LaFeO_3 . 而一般情况下,第 2 相往往因为结晶性差、含量太少而无法被 X 射线衍射技术 (XRD) 检测到,因此在之前的研究中,所用到的样品极可能含有杂质而对研究结果造成影响.同时, La-Co SrM 的实际化学式应为 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$ ($x \neq y$), 在这种情况下,与 La^{3+} 替代相关的电荷变化不仅由 Co^{2+} 替代补偿,还由部分 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 来补偿,因此,将原料的标称值作为 La-Co SrM 的实际组成是不合适的.

此外,早期 (2002—2004 年) 使用穆斯堡尔谱、核磁共振等手段识别 Co 占位的研究中^[97,100–103,105],八面体配位的少数晶位 $4f_2$ 被推测为 Co 的主要占位,以解释“磁化增大和磁各向异性增强”的宏观实验结果,而不是基于微观结构的识别.因此, Co^{2+} 的局部环境并不清楚,但这是 Co 的磁各向异性的一个关键问题,如果不能从微观上了解 Co^{2+} 的磁性,就无法进行合理的材料设计来进一步提高 La-Co 共替代 M 型铁氧体的性能.

表 3 各国研究者用不同测量方法关于 La-Co SrM 中 Co 占据晶位的研究结论 (●: 肯定或很可能; ▲: 可能,但值得怀疑)

Table 3. Conclusions of researchers from various countries on the occupation of crystalline sites by Co in La-Co SrM using different measurements (●: certain or very likely; ▲: possible, but doubtful).

样品	作者和年份	国家	检测方法	Co^{2+} 占位				
				2a	2b	$4f_1$	$4f_2$	12k
多晶	Pieper等, 2002 ^[100]	澳大利亚	^{57}Fe -NMR			●	●	
	Pieper等, 2002 ^[101]		^{57}Fe , ^{139}La 和 ^{59}Co -NMR			▲	●	
	Moral等, 2002 ^[102]	法国	^{57}Fe -Mössbauer, Raman	●			●	
	Le Breton等, 2002 ^[103]		^{57}Fe -Mössbauer	●	▲		●	
	Wiesinger等, 2002 ^[104]	澳大利亚	^{57}Fe -Mössbauer, ^{57}Fe 和 ^{59}Co -NMR	●		▲	●	
	Lechevallier等, 2003 ^[97]	法国	^{57}Fe -Mössbauer	●			●	
	Lechevallier等, 2004 ^[105]		^{57}Fe -Mössbauer	●			●	
	Choi等, 2006 ^[106]	韩国	^{57}Fe -Mössbauer		●		●	●
	Kobayashi等, 2011 ^[107]	日本	Neutron Diffraction, EXAFS, XMCD	●		●		●
	Kouřil, 2013 ^[109]	捷克	^{57}Fe -NMR	●	▲	●	▲	▲
	Wu等, 2015 ^[110]	中国	Raman, XPS	●		●		●
	Ohtsuka等, 2016 ^[111]	日本	TEM-EDXS	●		●		●
	Mahadevan等, 2020 ^[112]	印度	^{57}Fe -Mössbauer, Raman	●	●		●	
单晶	Nagasawa等, 2016 ^[113]		^{57}Fe -Mössbauer			▲	▲	
	Oura等, 2018 ^[114]		^{57}Fe -Mössbauer, XES	●		●		
	Sakai等, 2018 ^[115]	日本	^{57}Fe 和 ^{59}Co -NMR	●		●		●
	Nakamura等, 2019 ^[116]		^{59}Co -NMR	●		●		●
	Nagasawa等, 2020 ^[117]		外场作用下的 ^{57}Fe -Mössbauer			●		

3.2 单晶的合成及其磁各向异性研究

对于二次相、晶界等干扰因素,生长质量优异的单晶样品是解决此问题的有效方法,并且有助于确定基体相的真实化学成分,获得本征磁各向异性,以及研究 La-Co SrM 中 Co 的作用. SrM 相关单晶的合成方法多样,如高压浮区法^[118]、移动溶剂浮区法^[119]、助熔剂法^[120–125]等,其中最常见的方法是助熔剂法. 在此之前,已经有一些关于 SrM 中 Sr 或 Fe 晶位被另一种离子替代的单晶样品合成的报道^[61,126–139],而 La-Co SrM 单晶 ($\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$) 首次由 Shimoda 等^[140]通过 Na_2O 助熔剂法在常压下成功获得,作为对比,此研究中用同样的方法制备了 La 替代 SrM 铁氧化物 (以下简称 La-SrM) 单晶样品以确定 La^{3+} 对 SrM 的磁各向异性作用. 图 8 显示了利用波长色散 X 射线荧光法 (WDX) 测定的 M 相中 Co 的成分与 La 成分之间的关系 ($x > y$). 在传统的 La-Co SrM 制备中,材料设计时引入了等量的 La 和 Co,其中 Fe^{3+} 部分被 Co^{2+} 替代, La^{3+} 部分替代 Sr^{2+} 作为电荷补偿. 然而,成分分析结果表明,在常压制备条件下,La 和 Co 的含量并不相等,Co 的含量一直低于 La 的含量,且 Co 和 La 的成分比 Co/La 保持在 0.55 左右. 此前在关于 La-Co SrM 的多晶样品研究中,已经有了一些关于 La 和 Co 非等量替代的建议^[63,97],例如与 La 成分相比,当 Co 的含量略微降低时,磁体的性能更好. Liu 等^[141]对 145 组 La-Co SrM 多晶样品的实验数据进行机器学习,研究了 La 和 Co 的成分与磁体性能之间的

关系,结果也表明当 La 的含量大于 Co 含量时矫顽力更大. 此外, ^{57}Fe 穆斯堡尔谱和化学滴定法^[104]表明 La-Co SrM 中存在 Fe^{2+} ,很显然电荷补偿不仅发生在 La^{3+} 和 Co^{2+} 之间,还发生在 Co^{2+} 和 Fe^{2+} 之间,这是由 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 产生的.

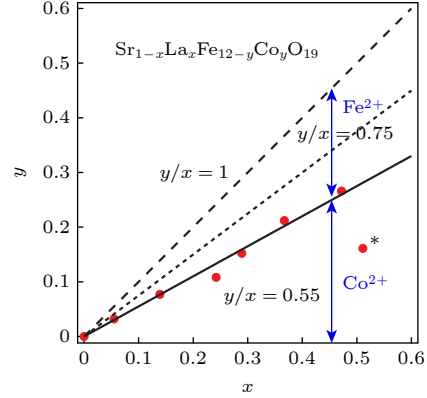


图 8 对于 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$, WDX 测定的 Co 浓度 y 与 La 浓度 x 的比值 (虚线分别代表 $x = y$ 和 $y/x = 0.75$)^[140], $x > y$ 样品中的 La^{3+} 电荷补偿由 Co^{2+} 和 Fe^{2+} 完成

Fig. 8. Ratio of Co concentration y to La concentration x determined by WDX for $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$ (dashed lines represent $x = y$ and $y/x = 0.75$, respectively)^[140]. Charge compensation for La^{3+} in the sample $x > y$ is accomplished by Co^{2+} and Fe^{2+} .

不难发现, La-Co SrM 在常压制备条件下一般为非等量替代,也就是说, Fe^{2+} 和 Co^{2+} 同时对其磁各向异性起作用. 为了得到全面而系统的结论,应当分别从 Fe^{2+} , Co^{2+} 的单离子作用,以及 Fe^{2+} 和 Co^{2+} 在 SrM 中的共同作用来探讨 La-Co SrM 中的磁各向异性增强机制. 图 9(a), (b) 分别显示了 La-SrM 和 La-Co SrM 单晶测量的易轴和难轴

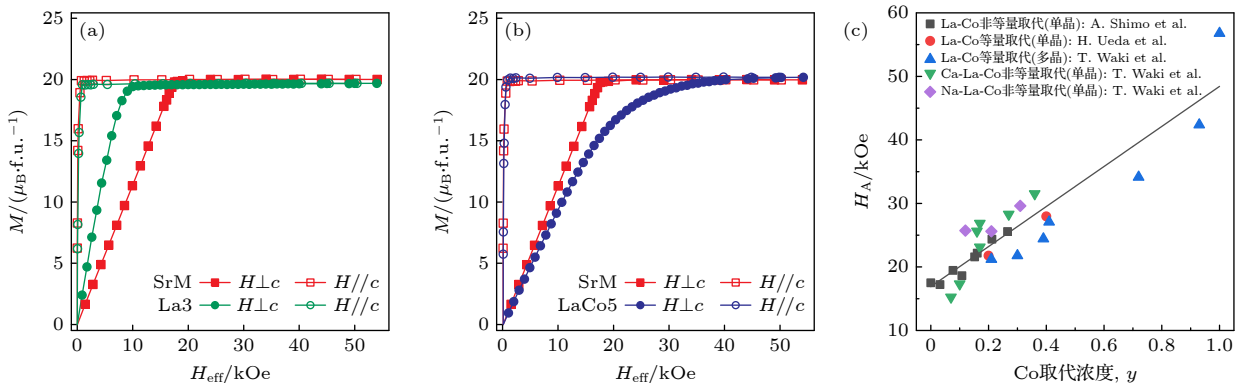


图 9 Na_2O 助熔剂法制备的 (a) La-SrM 和 (b) La-Co SrM 单晶的难、易轴磁化曲线^[140]; (c) (Na/Ca)-La-Co 替代 SrM 系列样品在 5 K 下的磁各向异性场 H_A 随 Co 替代浓度的变化^[140,142–145] (图中直线帮助判断 H_A 增长趋势)

Fig. 9. Hard- and easy-axis magnetization curves of (a) La-SrM and (b) La-Co SrM single crystals prepared by the Na_2O flux method^[140]; (c) variation of the magnetic anisotropy field H_A with the concentration of Co substitution y for a series of samples of (Na/Ca)-La-Co substituted SrM at 5 K^[140,142–145] (the straight line helps to determine the trend of the H_A growth).

方向的磁化曲线^[140]. 在纯 SrM 中, 两个方向都在分子磁矩为 $20 \mu_B$ 时饱和, 与易轴方向很快饱和不同的是, 难轴方向的磁化曲线线性增加, 且达到饱和时需要一定的外磁场 ($H = 17.5 \text{ kOe}$), 显示出明显的单轴磁晶各向异性. 而在离子替代的单晶样品中, 达到饱和所需要的磁场大小各不相同. 从易轴和难轴磁化曲线所包围的区域 S , 各向异性场 H_A 可以由 $H_A = 2S/M_S$ 估算大小, 所有样品的 H_A 值都总结在表 4 中. 从图 9(a) 可以明显看出, 在 La 替代浓度 $x \leq 0.4$ 范围内, La-SrM 的磁各向异性场 H_A 随 La 浓度增大而减小, 说明此范围内 La^{3+} 对 SrM 的磁各向异性具有抑制作用. 然而, 图 9(b), (c) 中 (Na/Ca-)La-Co SrM 系列样品的磁各向异性随

Co 替代浓度的依赖性显示, 各向异性场 H_A 和 Co^{2+} 的浓度 y 之间存在正相关关系, 可以确定 La-Co SrM 磁各向异性的增强与 Co^{2+} 直接相关.

另一方面, 长期以来 Co 在 SrM 中的固溶度非常有限, 这也为 Co 的占位研究增加了不少困难. 在商业产品中, Co 仅占据约 2.5% 的 Fe 晶位^[9], 而在固相反应制备的 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$ 多晶样品中, 当 $x = 0.65$ 时, Co 替代量的上限为 $y = 0.47$ ^[108]; 而前文提到的 Na_2O 助熔剂制备的单晶中, 当 $x = 0.47$ 时, Co 替代量达到上限 $y = 0.27$ ^[140]. 换句话说, La 和 Co 在常压制备条件下不平衡替代导致还原的 Fe^{2+} 限制了 Co^{2+} 的固溶度范围. Ueda 等^[142] 报道了在氧气压力为 10 atm 的条件下, 采用移动

表 4 (Na/Ca-)La-Co 替代 SrM 系列样品在 5 K 下的磁各向异性场 H_A
Table 4. Magnetic anisotropy field H_A at 5 K for (Na/Ca-)La-Co substituted SrM series samples.

样品	制备方法	替代浓度		5 K 时的磁各向异性场 H_A/kOe
		x	y	
$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$ ^[140]	Na_2O 助熔剂法生长的单晶	0	0	17.50
		0.055	0.032	17.22
		0.139	0.077	19.46
		0.242	0.108	18.62
		0.289	0.152	21.57
		0.367	0.212	24.36
		0.511	0.161	22.17
		0.472	0.266	25.57
$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$ ^[142]	高氧压移动溶剂浮区法生长的单晶	0.2	0.2	21.77
		0.4	0.4	27.96
$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$ ^[143]	高氧压固相反应法合成的多晶	0.21	0.21	21.18
		0.30	0.30	21.76
		0.39	0.39	24.41
		0.41	0.41	27.06
		0.72	0.72	34.12
		0.93	0.93	42.35
		1.00	1.00	56.76
$\text{Ca}_{13-n-x}\text{La}_x\text{Fe}_{n-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$ ($n = 11.87-11.93$, 根据不同 Co 替代量 而改变) ^[144]	CaO 助熔剂法生长的单晶	0.52	0.07	15.26
		0.52	0.10	17.35
		0.56	0.17	23.15
		0.48	0.16	25.65
		0.59	0.27	28.31
		0.37	0.17	26.89
		0.56	0.36	31.54
$\text{Na}_a\text{La}_x\text{Fe}_{n-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$ ($a = 0.25-0.41$, $n = 11.84-11.97$, 根据不同 Co 替代量而改变) ^[145]	Na_2O 助熔剂法生长的单晶	0.82	0.12	25.72
		0.79	0.21	25.61
		0.83	0.31	29.61

溶剂浮区法 (TSFZ) 生长出 $x = 0.65$, $y = 0.45$ 即 $y/x = 0.69$ 的单晶样品 (如图 9(c) 红色圆点所示), 表明高氧压的应用有望抑制 Fe^{2+} 的形成, 提高 Co^{2+} 的固溶度范围. 基于此发现, 研究者们开始致力于在超高氧压下合成 La-Co 替代样品. 图 9(c) 蓝色三角形显示了 Waki 等^[143,146] 进行的氧分压对 La-Co SrM 中 Co 固溶度影响的研究结果, 采用固相反应在不同氧分压 ($p_{\text{O}_2} = 0.2, 1$ 和 387 atm) 条件下制备 $x = y$ 的多晶样品. 结果显示 La 的含量与标称量几乎相同, 但随着浓度的增大, $x = y$ 的关系向低端移动, 即 Co 含量减小, 此时在样品中出现了第 2 相 (Co 铁氧体). 当氧分压增大时, Co 替代的上限增加, 当 $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$ 时, 发现 $x = 0.92$ 时 $y = 0.75$; 当 $p_{\text{O}_2} = 387 \text{ atm}$ 时, x 与 y 的关系保持在 $x = y = 1$, 得到 $\text{LaFe}_{11}\text{CoO}_{19}$. 特别是在 $p_{\text{O}_2} = 387 \text{ atm}$ 时, 即使从 $x > y$ 的低 Co 含量开始合成, 最终在样品中 La 和 Co 的含量是相等的, 并且确认由于抑制了 Fe^{2+} 的生成, Co^{2+} 的替代量增大. 该研究还通过使用磁场取向的样品测量难轴方向的磁化曲线, 用奇点探测法 (SPD), 即以磁化曲线上使 d^2M/dH^2 最小的场作为各向异性场 H_A , 评估了高 Co 浓度多晶样品的磁各向异性, 发现磁各向异性随着 Co 浓度的增大而单调增大, 表明 Co 在很宽的浓度范围内对改善单轴磁各向异性有正向贡献, $\text{LaFe}_{11}\text{CoO}_{19}$ 的 H_A 甚至增大到 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的 3 倍.

然而, 尽管在图 9 中所有 (Na/Ca-)La-Co SrM 体系的 H_A 都随 Co 浓度的增大单调递增, Co^{2+} 浓度却不是影响 La-Co SrM 磁各向异性的唯一因素, 一个例子是在 La-Co 替代的 CaM 中, 磁各向异性不仅取决于 Co^{2+} 浓度, 还取决于 Ca/La 的比例^[144]; 另一个例子是在 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{11.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{19}$ 中, 其磁各向异性对 La^{3+} 浓度 x 的依赖性^[142]. 在这两个例子中, 除了磁性离子 Co^{2+} 的存在, 还存在着由于电荷补偿机制引起的磁性离子 Fe^{2+} , 这两种磁性离子共同对铁氧体的磁各向异性起作用. 在 $\text{AFe}_{12}\text{O}_{19}$ 中, 由于 A 晶位阳离子是无磁性的, 不直接影响磁各向异性, 但有可能产生 Fe^{2+} 来间接影响磁各向异性. 正如 2.3 节 A 位阳离子替代的研究进展所述, Küpferling 等^[147,148] 利用 La 对 SrM 进行了 $0 \leq x \leq 1$ 范围内的替代, 研究表明, La-SrM 的磁各向异性随 La 浓度和温度的改变表现出非线性变化, 换句话说, 在 La-SrM 中磁性离子 Fe^{2+} 对

SrM 的磁各向异性作用具有复杂的浓度和温度依赖性. 随后, Waki 等^[144,145] 又通过制备各种 A 离子和 Co 联合替代的 M 型铁氧体如 Ca-La-Co 和 Na-La-Co 体系, 通过比较它们的磁各向异性为揭示 A 离子对磁各向异性的影响机理提供了参考价值. 如图 9(c) 中绿色三角和紫色菱形所示, Co^{2+} 对 Ca-La-Co 体系磁各向异性的贡献甚至比对 Sr-La-Co 体系的贡献更大, 初步发现 Ca-La-Co 体系的 c/a 比 Sr-La-Co 体系小, 也就是说, M 型铁氧体的局部应变也可能导致了 Co^{2+} 在特殊晶位的占据.

通过上述讨论, 我们不难发现, 不管 Fe^{2+} 单离子的作用如何, Co^{2+} 的未淬灭轨道角动量都是 La-Co SrM 的单轴磁各向异性增强的原因. 然而, 在六角铁氧体中, Co^{2+} 的替代不一定增强单轴各向异性, 例如 Co-Ti 共替代的 M 型铁氧体^[38] 和 Co 替代的 Y 型铁氧体 $\text{SrFe}_{12}\text{Co}_2\text{O}_{22}$ ^[99]、W 型铁氧体 $\text{SrFe}_{16}\text{Co}_2\text{O}_{27}$ ^[98]、X 型铁氧体 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{28}\text{Co}_2\text{O}_{46}$ ^[149,150] 中主要表现为平面各向异性. 而 Co^{2+} 单离子对 M 型铁氧体的磁各向异性影响一直是研究空白, 因此, Liu 等^[151] 通过 Na_2CO_3 助熔剂法在常温下制备了 Co 单离子替代 SrM 单晶 (以下简记为 Co-SrM), 从浓度和温度角度分别讨论了 Co^{2+} 对 Co-SrM 的磁各向异性作用, 如图 10 所示. 结果发现 Co 单离子在 Co 替代浓度 $y \leq 0.31$ 范围内对 SrM 的磁各向异性短暂增强之后, 也表现出抑制作用, 且随着替代浓度的增大出现了平面各向异性的趋势. 在温度依赖性方面, 与 Fe^{2+} 的局域性不同, Co^{2+} 在全温度范围内影响 Co-SrM 的磁各向异性. 这种磁各向异性的差异显然也与 Co 晶位的选择有关, 可以肯定的是, Co-SrM 中 Co 的替代晶位与 La-Co SrM 中 Co 替代晶位不一致.

综合以上研究, 我们可以得出结论, 在 La-Co SrM 中 La^{3+} 的小离子尺寸在将 Co^{2+} 聚集到负责单轴磁各向异性增强的晶位上发挥了关键作用, 只有 La^{3+} 和 Co^{2+} 共同替代才使得 M 型永磁铁氧体的磁性能增强, 成就了 La-Co SrM 高性能铁氧体的发展. 也因此, 从 La-Co SrM 中 Co 的占位入手, 了解铁氧体的结构变化和进行微观检测对于未来进一步提高铁氧体磁体性能的材料开发非常重要.

3.3 微观结构分析方法

制备单晶样品为明确 Co 在 La-Co SrM 中的占据晶位, 和进行微观检测提供了有效途径. 而面

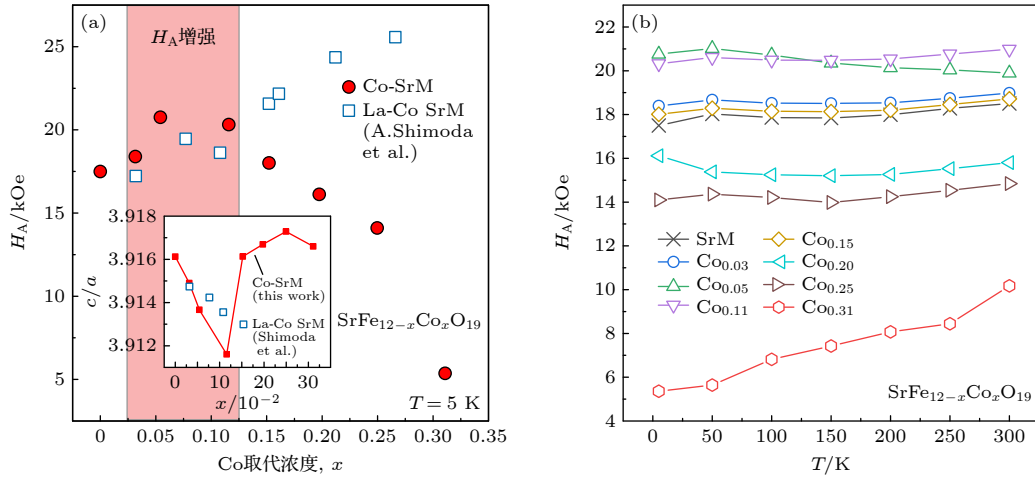


图 10 (a) $\text{SrFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ 在 5 K 下的磁各向异性场 H_A 随 Co 浓度 x 的变化, 与文献 [140] 中 La-Co SrM 单晶 (蓝色方块) 的数据进行对比, 高亮区域表明, 在该 Co 浓度范围内, Co-SrM 的 H_A 高于 La-Co SrM, 插图是 Co-SrM 和 La-Co SrM 晶格参数 c/a 比值; (b) 所有样品 H_A 的温度依赖性 [151]

Fig. 10. (a) Variation of the magnetic anisotropy field H_A of $\text{SrFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ as a function of Co concentration x at 5 K, compared with data for La-Co SrM single crystals (blue squares) from the literature [140]. The highlighted regions indicate that the H_A of Co-SrM is higher than that of La-Co SrM in this Co concentration range. And the inset is the ratio of the lattice parameters c/a for Co-SrM and La-Co SrM. (b) Temperature dependence of H_A for all samples [151].

对 La-Co SrM 复杂的局部环境, 在着手解决 Co 占据晶位的问题之前, 以下问题也应该同时考虑。

1) Co 的价态和自旋态. 在之前的研究中, 通常假设替代的 Co 处于二价高自旋状态 ($S = 3/2$; $3 \mu_B$). 既然 La-Co 的不等量替代中, 部分 Fe^{3+} 会还原为 Fe^{2+} , 即 Fe 的价态就是不稳定的, 那么 Co 的价态也有可能是不稳定的, 而且 Co 的价态取决于占据晶位. 此外, 决定轨道分裂和自旋状态的晶体场的对称性和大小也取决于所占晶位. 事实上, ^{59}Co NMR 的研究已经揭示了异常低频信号的存在 [100], 表明存在 Co 磁矩很小或无磁矩的情况, 同时还有来自高自旋 Co^{2+} 的高频信号 [109]. 因而, 低频 ^{59}Co 信号的来源应该首先被阐明, 如果存在 Co^{3+} , 则之前的电荷平衡机制中 Fe^{2+} 的存在也应该被重新考虑。

2) Fe^{2+} 的占据晶位. 如果 Fe^{2+} 的存在是毋庸置疑的, Fe^{2+} 的晶位也应该被确定. Fe^{2+} 的单离子各向异性取决于局部对称性, 与 Co^{2+} 同样重要. 在之前的 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱研究中声称 Fe^{2+} 占据 La-Co SrM 中的 $2a$ 晶位 [104]. 但在对单晶 La-Co SrM 样品进行的 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱测量中, 却没有观察到 Fe^{2+} 的存在 [113]. 但显然, Fe^{2+} 的数量和占据晶位与总磁化强度也显著相关。

3) 磁性结构. 很多实验的讨论是建立在假设 La-Co SrM 为共线铁磁结构的基础上, 而在很多

情况下, 离子替代会使 SrM 的磁结构出现非共线倾斜. 若 La-Co SrM 中存在这种情况, 则实验分析得出的结论将受到严重影响. 此外, 在大多数情况下, 替代 Co 的磁矩被假设与基体 Fe^{3+} 磁矩平行. Williams 等 [152] 指出, 在 La-Co SrM 中, 占据 $4f_2$ 和 $2b$ 的 Co 磁矩与基体反平行的可能性被忽略了. 因此 La-Co SrM 中 Co 磁矩相对于基体 Fe 磁矩的方向也有待确定。

在以上问题中, 部分问题已在近些年的研究中被解决, 下面就对使用不同检测手段对 La-Co SrM 的局部微观结构进行观测的文献进行综述。

3.3.1 中子衍射

中子衍射 (neutron diffraction, ND) 是一种中子被原子核散射的现象, 与 X 射线衍射不同的是, 中子衍射可以区分原子序数相邻的元素, 因此对含有 Fe 和 Co 的材料的结构分析很有用. 但中子衍射的磁散射叠加使结构因子复杂化, 在细化衍射谱分析时增加了任意性。

Kobayashi 等 [107] 首次利用中子衍射和 Rietveld 分析法研究了 La-Co SrM 中的 Co 占位, 并得到了 7 种可能的情况, 如表 5 所列. 由于这 7 种模型的拟合精度相近, 显然单独使用中子衍射手段很难得出确切的结论. 于是又结合其他两种手段对结果进行综合分析. 首先是宽范围 X 射线吸收精细结构 (EXAFS), 这是一种基于原子吸收 X 射线

产生的光电子波和相邻原子散射的光电子波之间的干涉的元素选择光谱,能够确定目标元素周围的原子距离和配位数等局部结构参数.其次是同步辐射 X 射线磁性圆二色分析法 (XMCD),利用同步辐射光子能量连续可调的特点, XMCD 方法具有优异的元素分辨能力,能够辨别材料中各种元素对其宏观磁性能的影响.最终通过这 3 种方法的综合分析选出了最可能的第 7 种模型,即 Co^{2+} 以 1:2:2 的比例占据 $2a$, $4f_1$ 和 $12k$ 晶位,当 Co 替代浓度达到 0.35,在 $4f_1$ 晶位的占据比其他晶位都多.该结论颠覆了当时延续了十年之久以 $4f_2$ 为 Co 主要占据晶位的主流观点,首次肯定地提出 $4f_1$ 为 La-Co SrM 中 Co 的主要占据晶位,并得到了后续部分研究的支持.

表 5 通过中子衍射和 Rietveld 分析得到 7 个候选模型,显示了 Co 的占据晶位^[107]

Table 5. Seven candidate models obtained by neutron diffraction and Ritveld analysis showing Co occupied sites^[107].

模型	$2a$	$2b$	$4f_1$	$4f_2$	$12k$
1	—	—	1.00	—	—
2	—	—	—	—	1.00
3	0.35	—	0.65	—	—
4	0.31	—	—	—	0.69
5	—	—	0.88	0.12	—
6	—	—	0.47	—	0.53
7	0.22	—	0.38	—	0.40

随后,中子衍射手段也被用于对 Ca-La-Co 替代的铁氧体 ($\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{10.40-y}\text{Co}_y\text{O}_a$, $x = 0.50$) 中的离子占位分布研究^[153].结果表明 La^{3+} 仅占据 Sr 位,也就是 $2d$ 晶位; Ca^{2+} 除了占据 $2d$ 晶位外,还占据 $4f_1$ 晶位,且在 $4f_1$ 的分配率大约在 10%—20%,与 Co 的替代量 y 无关; Co^{2+} 则始终以 60%—80% 的分配率占据 $4f_1$ 晶位,其余的占据 $2a$ 晶位 ($y = 0.2$) 或 $12k$ 晶位 ($y = 0.25, 0.35$),或者同时占据 $2a$ 和 $12k$ 晶位 ($y = 0.3$).经过分析, Ca-La-Co 体系中 Co^{2+} 在 $4f_1$ 晶位的分布率更大,这是 Ca-La-Co 比 Sr-La-Co 的饱和磁化强度更高的原因;同时,在相同的 Co 替代量下, Ca-La-Co 的各向异性场比 Sr-La-Co 更高,可见, Co 对 $4f_1$ 晶位的优先占据是改善饱和磁化强度和磁晶各向异性的原因^[154].

3.3.2 核磁共振

通过核磁共振 (nuclear magnetic resonance,

NMR) 现象可以研究核能级的超精细结构,这种结构是通过电磁相互作用提升 $2I+1$ (I 为核自旋) 核基态简并而产生的.核磁共振利用射频 (radiofrequency, rf) 磁场 B_1 使核自旋系统脱离平衡,并以时间相关的核磁化形式观察响应,对记录的响应进行处理后得到核磁共振谱.光谱包含了导致超精细结构的底层相互作用的信息,这种相互作用又由所研究的系统决定.核磁共振是局域性的,即任何单个核的贡献在很大程度上取决于其邻近环境 (在 10^{-1} nm 范围内).对于前文提到的研究问题, ^{59}Co 核磁共振手段主要用于明确 La-Co SrM 中 Co 离子的价态和自旋态,Co 的可能价态和对应的高、低自旋值都在表 6 中列出.

表 6 Co^{2+} 和 Co^{3+} 的高、低自旋值,其中给出了八面体、四面体和双锥体对称的低自旋值,而其中具有 $e_g^4 t_{2g}^3$ 构型的四面体 Co^{2+} 只有 $S = 3/2$ 的单自旋态

Table 6. High and low spin values of Co^{2+} and Co^{3+} . The low spin values of octahedral, tetrahedral and bipyramidal symmetries are given, where the tetrahedron Co^{2+} with $e_g^4 t_{2g}^3$ configuration has only $S = 3/2$ single spin states.

类别	高自旋	低自旋		
		八面体	四面体	双锥体
$\text{Co}^{2+}(\text{d}^7)$	3/2	1/2	—	1/2
$\text{Co}^{3+}(\text{d}^6)$	2	0	1	1

Nakamura 等^[155] 和 Sakai 等^[115] 都使用 ^{59}Co 核的 NMR 对化学性质良好的 La-Co SrM 单晶体在宽频率范围内进行了检测,涵盖了早期分别被独立报道的约 80 MHz 的低频共振^[101] 和 250 MHz 的高频共振^[109].在强磁性体系中,由于存在内部磁场,不需要外部磁场就可以观察到 NMR 信号,信号的频率与被观察的核位置的内部磁场大小相对应.在 La-Co SrM 中,普遍观察到 3 个不同信号 ($\sim 80, 310, 380$ MHz),如图 11 所示,这几种信号分别用记号 S1, S2 和 S3 表示,它们的中心频率和相对丰度在表 7 中列出.内部磁场的差异可以被认为是占位的差异,表明存在 3 个磁性不同的 Co 种类.信号强度与所占晶位的数量相对应, S1 的信号强度最大,表明这是主要的 Co 替代晶位.从信号在磁场中的移动方式,甚至可以确定该信号属于少数自旋 ($\downarrow$) 晶位.由于高自旋的 Co^{2+} 和 Co^{3+} 的磁矩分别为 $3 \mu_B$ 和 $4 \mu_B$,则相应的局域场大小为 36 T 和 56 T,另外, S2 和 S3 信号在 ($\text{La}_{0.24-0.3}, \text{Co}_{0.11-0.15}$)

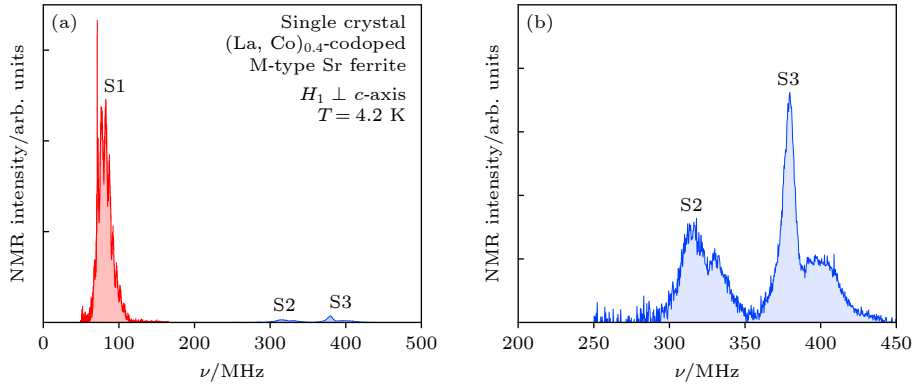


图 11 (a) $(\text{La}, \text{Co})_{0.4}$ 共替代 M 型锶铁氧体单晶的零场 ^{59}Co NMR 谱; (b) 高频区放大的单晶 ^{59}Co NMR 谐振 S2 和 S3^[115]

Fig. 11. (a) Zero-field ^{59}Co NMR spectrum of $(\text{La}, \text{Co})_{0.4}$ substituted M-type ferrite single crystal; (b) amplified ^{59}Co resonances S2 and S3 in the high-frequency region^[115].

和 $(\text{La}, \text{Co})_{0.1-0.4}$ 的几个不同替代浓度的样品上被观察到几乎相同^[115], 则 S2 和 S3 被分配为 Co^{2+} . 而 S4 是在 $(\text{La}_{0.289}, \text{Co}_{0.152})$ 替代的样品中强度极弱 ($< 0.2\%$) 的高频信号, 被分配为 Co^{3+} ^[155], 并且 S4 的存在取决于样品制备条件, 有时可能不被观察到^[116]. 因而关于 S2, S3 和 S4 上 Co 的价态和自旋态已基本达成共识.

表 7 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$ ($x = 0.289, y = 0.152$) 的 ^{59}Co 共振^[155]

Table 7. ^{59}Co resonances of $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$ ($x = 0.289, y = 0.152$)^[155].

记号	中心频率/MHz	局域场大小/T	相对丰度
S1	86	8.6	0.73
S2	307	30.6	0.16
S3	386	38.5	0.11
S4	529	52.7	< 0.002

在 ^{59}Co NMR 检测中最关键的问题是低频 S1 组分的分配, 它对应的 Co 离子数量最多, 如果 S1 固定了, 则可以半自动地去认定 S2 和 S3 的分配. 而 S1 的分配主要考虑以下 3 种情况: 1) 低自旋态 $S = 1/2$ 的八面体 Co^{2+} ; 2) 低自旋态 $S = 0$ (非磁性) 的八面体 Co^{3+} ; 3) 高自旋态 $S = 3/2$ 的八面体/四面体的 Co^{2+} . 其中情况 1) 被早期的 Piper 等^[101] 采用, S1 中的低自旋 $\text{Co}^{2+}(S=1/2)$ 被假设在八面体 $4f_2$ 晶位上. 然而, 具有 $t_{2g}^6 e_g^1$ 构型的八面体低自旋 Co^{2+} 是非常罕见的, 已报道的一个例子是尖晶石铁氧体 CoFe_2O_4 中的 Co 离子可能作为 Co^{2+} 部分处于低自旋八面体 B 晶位上^[156,157]. 但值得注意的是, 在低自旋 Co^{2+} 中, e_g 单轨道的单一占据会导致 Jahn-Teller 不稳定性, 因此通常来

说, 八面体氧配位容易变形. 但在 Sakai 等^[115] 的观测中, 对应的 S1 态在不同 La-Co 替代水平下都非常稳定, 因而可以排除情况 1).

对于情况 2), 有一些非磁性 Co^{3+} 离子在八面体配位中的例子, 如 $\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ^[158], Co_3O_4 ^[159], $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ ^[160], $\text{Nd}_{1-x}\text{SrCoO}_3$ ^[161], $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ ^[162] 等. 然而情况 2) 并不适用于 La-Co SrM. 在 Co 单独替代的 M 型 $\text{SrFe}_{11.93}\text{Co}_{0.07}\text{O}_{19}$ 铁氧体中, 顺磁性 Co^{3+} 出现在 ^{59}Co NMR 的 50 MHz 左右的频率范围内, 而 La-Co SrM 的 S1 态出现在 86 MHz. 另外, 假设有 73% 的 Co 离子为三价, 相应地应该有相当大数量的 Fe^{2+} 出现, 但实际上 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$ 化学式中用 Ce^{4+} 滴定法确定了 Fe^{2+} 数量为 $x - y$ ^[108], 即在 $x \approx y$ 的情况下, Fe^{2+} 离子一定非常少, 然而在 ^{59}Co NMR 的观测中, S1 并不随替代水平的变化显著减少, 因此也可以排除情况 2).

所以可以得出结论, 情况 3) 是最合理的, 如果假设大多数 Co 离子在 La-Co 共替代的铁氧体中是二价的, 那么 $S = 3/2$ 的高自旋态在八面体配位和四面体配位中都是常见的, Pieper 等^[100] 之前就将 S1 分配给八面体配位 $4f_2$ 的高自旋 Co^{2+} . 根据之前 La-Co SrM 单晶样品中饱和磁矩的观测, 超过一半的 Co 替代发生在少数自旋晶位, 故 S1 的分配应有两种可能性: 八面体 $4f_2(\downarrow)$ 或四面体 $4f_1$ 晶位 ($\downarrow$). 根据这两种可能性, S2 和 S3 的晶位分配可能性如图 12 所示. 若 S1 被分配到 $4f_2$ 晶位, 在图 12(a) 中, 八面体 $12k$ 和 $2a$ 上的高自旋 Co^{2+} 离子导致了信号 S2 和 S3 的产生, 其频率集中在 ~ 350 MHz, 与类似的八面体 $4f_2$ 的 S1 ~ 80 MHz 的频率范围相差极大. 因此 Sakai 等^[115] 认为将 S1

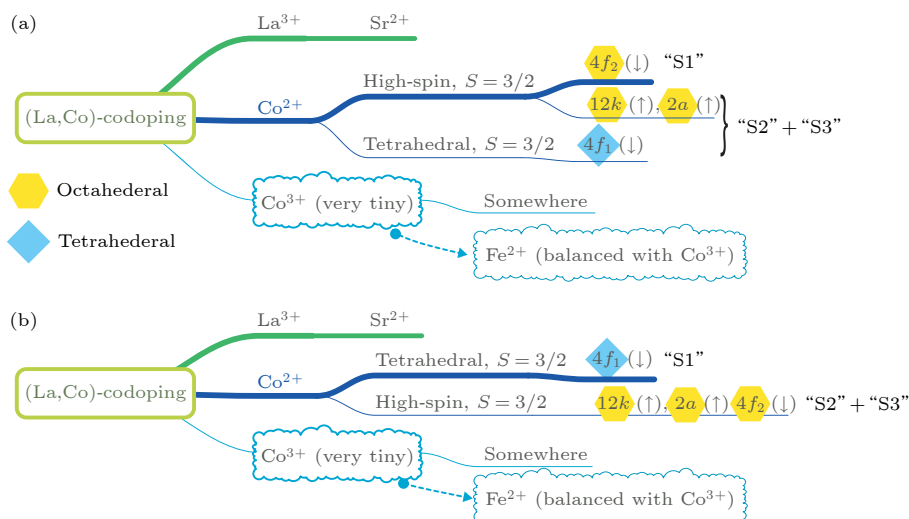


图 12 La-Co SrM 中 Co 的电荷和自旋态以及替代晶位的总结^[115], 说明了 S1 的两种情况, Co^{2+} 的主要替代晶位发生在 (a) 八面体 $4f_2$ 晶位, (b) 四面体 $4f_1$ 晶位

Fig. 12. Charge and spin states of Co in La-Co SrM and summary of alternative crystal sites^[115]. Two cases of S1 are illustrated: The main alternative sites for Co^{2+} occur in (a) the octahedral $4f_2$, (b) the tetrahedral $4f_1$.

分配给四面体 $4f_1$ 更为合理, 即为图 12(b) 中的情况, 此情况与 ^{57}Fe NMR 谱中观测的结果具有一致性.

根据上述情况可以得出结论, La-Co SrM 中, Co^{2+} 在多个晶位替代 Fe^{3+} , 其中 $4f_1$ 是主要的替代晶位, 其次是 $2a$ 和 $12k$. ^{59}Co NMR 观测到的 80 MHz 左右的信号对应四面体晶位 $4f_1$, 在 300—400 MHz 左右的两个信号峰可以分别归属于八面体晶位 $2a$ 或 $12k$. 其次, 所有的 Co 都处于二价高自旋状态. 总体来说, 自旋-轨道相互作用引起的部分上升的轨道矩是四面体 Co^{2+} 态的一个重要特征, 同时, 小部分的八面体 Co^{2+} 有未淬灭轨道矩, 这是 La-Co 共替代提高 M 型铁氧体饱和磁化强度、矫顽力和各向异性场等磁性能参数的原因.

3.3.3 穆斯堡尔谱

利用穆斯堡尔谱效应 (Mössbauer effect) 中原子核辐射的无反冲共振吸收, 可以研究材料中原子核与周围环境的超精细相互作用. 在实验中, 无反冲分数 (f) 代表原子核在吸收或发射光子时的无反冲概率. 通常在金属和金属间化合物中, 由于在整个样品中存在一种各向同性的均相键, f 是恒定的, 与晶格内的位置无关, 因而从某一特定位置产生的亚光谱强度与晶格中的占位数成正比. 然而, 当面对 M 型铁氧体这类离子化合物时, 会使得情况更加复杂, 即使是在液氮温度下的纯三元化合物 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, 其光谱强度也与 Fe 位的占位 ($4f_2$, $2a$, $4f_1$, $12k$, $2b$ 位分别为 4:2:4.4:12:1.5) 有一定

的偏差, 这与各向异性因子或层错有关. 尽管如此, ^{57}Fe 穆斯堡尔谱仍是一种通过超精细相互作用研究化合物中 Fe 电子态的有效实验技术, 其中 ^{57}Fe 核的超精细场是磁有序化合物中重要的超精细相互作用参数之一.

早期研究中 Le Breton 等^[103] 就用 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱研究了 La-Co SrM, 通过 5 个提取的 Fe 亚光谱中 La-Co 浓度依赖性的吸收强度确定 Co 离子占据 $4f_2$, $2a$ 和可能的 $2b$ 晶位. 然而, 在他们的讨论中隐含地假设了 5 个 Fe 晶位之间无反冲分数的比例与 La-Co 浓度无关. 同时, Lechevallier 等^[97,105] 也利用 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱得到了 Co 离子占据八面体 $4f_2$ 和 $2a$ 晶位的结论, 他们假设 Co^{2+} 附近的 Fe^{3+} 受到 $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Fe}^{3+}$ 超交换相互作用的干扰. 然而, 这些研究观察到的穆斯堡尔谱中, 包括一个顺磁亚光谱和一个杂质相的磁光谱, 比从单相样品中获得的光谱更复杂, 极有可能对实验分析造成了误差.

因此 Nagasawa 等^[113] 用 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 和 $\text{Sr}_{0.544}\text{La}_{0.456}\text{Fe}_{11.775}\text{Co}_{0.225}\text{O}_{19}$ 的高纯单晶样品测量了 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱, 通过单晶块样品和单晶研磨粉末样品的对比, 研究了 5 个 Fe 晶位无反冲分数各向异性的化学组成依赖性. 一般情况下, ^{57}Fe 核上的超精细相互作用与温度有关, 从较低温度谱得到的超精细相互作用参数与化合物中 Fe 的电子态更直接相关. 由于 M 型六角铁氧体中, 除了 $2b$ 晶位外, 其他 Fe 位的超精细磁场在 4.2 K 处非常接近, 从观察到的

^{57}Fe 穆斯堡尔谱中提取与 5 个 Fe 晶位相关的亚晶格光谱并不容易. 而在 150 K (远低于 T_C) 以上, 可以清晰地提取出 5 个亚晶格光谱. 在该研究中, Co 占位不是由 5 个亚晶格光谱之间强度的化学成分依赖性决定的, 而是由 La-Co SrM 的超精细作用参数随化学成分的变化决定的, 其中四极位移 (ΔE_Q) 几乎与 La 和 Co 的浓度无关, 而超精细场 (H_{hf}) 与中心偏移 (δ_{cs}) 之间存在较强的相关性, 因为 Co 替代 Fe^{3+} 后, Fe-O-Co 杂化的扰动改变了附近 Fe^{3+} 的 H_{hf} 和 δ_{cs} . 随着 Co 浓度增大, $2a$ 和 $2b$ 晶位的 H_{hf} 和 δ_{cs} 值降低, 根据临近 Fe 晶位的统计, 表明 Co^{2+} 可能替代 $12k$, $4f_1$ 和 $4f_2$ 晶位, 但 Co 浓度对 $12k$ 晶位的 H_{hf} 和 δ_{cs} 值影响较小, 这些结果表明, Co^{2+} 离子没有占据 $12k$ 晶位, 而是占据 $4f_1$ 和 $4f_2$ 晶位. 同时, 由于单晶块样品和细磨粉末样品的 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱的强度不一致, 表明无反冲分数的化学成分依赖于各向异性. 此外, 在该研究中没有观察到 La-Co 替代样品中 Fe^{3+} 到 Fe^{2+} 的价态变化.

为明晰 M 型铁氧体实验分析中存在的一些隐含的和未证实的假设, Oura 等 [114] 结合 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱和 Co K_β X 射线发射光谱研究了 La-Co SrM ($x = 0.192$, $y = 0.152$; $x = 0.456$, $y = 0.225$) 单晶样品中 Fe 和 Co 离子的电子态和自旋态, 进一步阐明 Co 离子占位. 首先该研究进一步证明了多晶和单晶 La-Co SrM 样品的差异性, 单晶样品的 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱结果表明, Co^{2+} 降低了 Fe 晶位附近 Fe 核的电子密度, 而 La^{3+} 增大了 Fe 核的电子密度, 在等量 La-Co 替代的 M 型铁氧体中, Fe 位的超精细相互作用对 La-Co 的依赖关系并不简单. 对于这种 5 个晶位周围局部结构不同的化合物, 利用 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱吸收强度的浓度依赖关系提取替代离子的占据晶位是非常困难的, 因此该研究中还加入了 La 单离子替代 SrM 样品 ($x = 0.240$, $y = 0$; $x = 0.310$, $y = 0$) 的 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱作为对比. 其次, $4f_2$ 和 $12k$ 晶位提取的 H_{hf} 和 δ_{cs} 值不受 La 和 La-Co 替代的影响, 而 $4f_1$, $2a$ 和 $2b$ 晶位的 H_{hf} 和 δ_{cs} 值显示出明显的 La-Co 和 La 替代依赖性, 其中 $2b$ 晶位仅与 La 替代有关, 因此可以认为 Co 替代对 $4f_1$ 和 $2a$ 晶位的 H_{hf} 和 δ_{cs} 值有影响. 此外还发现在单晶样品的穆斯堡尔谱分辨率范围内, La-Co SrM 中 Fe 亚晶格为共线铁磁结构, Co K_β X 射线发射光谱表明 Co^{2+} 处于高自旋状态 ($3 \mu_B$),

Co 离子在 $4f_1$ 晶位的数量多于 $2a$ 晶位, 未淬灭的 Co^{2+} 单离子各向异性平行于六角磁铅石的 c 轴, 以上结果与 La-Co SrM 的饱和磁化强度和磁各向异性的增强一致.

至此关于 Co^{2+} 在 La-Co SrM 中的占位经过多手段的结合研究基本有了一致的结论, 但是关于 Fe 离子的价态变化仍然存在争议. 之前在多晶 La-Co SrM 粉末的 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱的研究中 [104], 观察到了 Fe 电子态的异常状态, 被认为是 $2a$ 晶位部分 Fe^{3+} 转变为 Fe^{2+} 所产生的现象, 但与典型的含有 Fe^{2+} 的化合物中观察到的光谱有很大不同, 且在之后 La-Co SrM 单晶样品的 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱中却没有观察到 Fe 离子的价态变化 [113,114]. 因此 Nagasawa 等 [117] 对 La-Co SrM 单晶样品在高达 35 kOe 的外加磁场 (H_{ex}) 作用下的 5 个晶位上 Fe 电子的详细状态进行了进一步研究. 在铁磁性材料中, $H_{\text{hf}} = H_{\text{in}} + H_{\text{dip}}$, 其中 H_{in} 是与 Fe 电子状态直接相关的超精细场, 而 H_{dip} 是来自磁偶极相互作用, 由于其对磁矩的方向很敏感, 估计了每个 Fe 晶位的 H_{dip} 是磁化方向的函数, 所以该工作中用提取的 H_{hf} 对计算的 H_{dip} 进行修正, 评估了 H_{in} 的值. 在 La-Co SrM 的 $12k$, $4f_1$, $4f_2$ 和 $2b$ 这 4 个 Fe 晶位中, H_{in} 的 La 和 La-Co 替代依赖性表明这些 Fe 晶位上 Fe^{3+} 离子中的 $4s$ 电子密度发生了轻微变化. 而在 $2a$ 晶位, La-Co SrM ($x = 0.456$, $y = 0.225$) 中 δ_{cs} 的 Co 替代依赖性和 H_{in} 的 H_{ex} 依赖性解释了 Fe 离子中 $3d$ 电子的增加. 这是由四面体 $4f_1$ 晶位上的 Co^{2+} 替代 Fe^{3+} 引起的, 也就是说 $2a$ 晶位的 Fe 离子与 $4f_1$ 晶位上 Co 离子的杂化导致了 $2a$ 晶位上 Fe 离子产生不可忽略的未淬灭轨道角动量, 这与 La-Co SrM 中 H_{in} 和 ΔE_Q 的 Co 替代依赖性是一致的. 此外, Co 和 Fe 离子之间的这种杂交轻微减少了 Co 离子在 $4f_1$ 晶位的 $3d$ 电子数量, 在这些 Co 离子中诱导了未淬灭轨道角动量, 因此, 该研究认为 Fe 和 Co 离子的杂化对讨论 La-Co 替代 M 型铁氧体的磁各向异性增强具有重要意义.

可以看出, 单晶样品的 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱成为观察 Fe 电子状态的强有力手段, 以上 3 个工作一脉相承, 共同指出了早起研究中用多晶粉末样品进行 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱研究时存在的不足, 因为 M 型铁氧体中 5 个 Fe 晶位周围的局部结构不同, 无反冲分数 f 是各向异性的, 并依赖于 La-Co 和 La 替

代浓度. 在 150 K 利用 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱成功建立起关于 La-Co SrM 的 5 个亚晶格光谱之后, 通过对 5 个 Fe 晶位超精细相互作用的讨论, 最后得到了 Co 主要占据晶位为 $4f_1$ 和 $2a$ 晶位的结论, 并通过与外部磁场的依赖关系揭示了 $4f_1$ 晶位的 Co 离子与 $2a$ 晶位的 Fe 离子之间的可感知杂交, 在 $2a$ 晶位的所有 Fe 离子上诱导了 3d 电子态的未淬灭轨道角动量, 这可能是 La-Co SrM 磁各向异性增强的原因.

3.3.4 其他

除了上述提到的检测手段之外, 拉曼光谱 (Raman spectra) 也是研究该问题的常见手段, 这是一种可以识别晶体位置上任何动态替代行为的独特技术. 通过分析入射光频率不同的散射光谱中谱带位置和线宽的变化, 就可以获得离子替代前后晶位的信息, 在文献 [102, 110, 112] 中通常作为辅助手段综合分析来获得 La-Co 替代 M 型铁氧体中 Co 占位的结论.

除此之外, 不同于前面的研究方案中需要中子衍射和同步辐射等大科学装置, Ohtsuka 等 [111] 利用常见的 TEM-EDXS 手段就完成了对 Co 占据晶位的定量分析. 这是一种通过监测特征 X 射线发射强度随晶体取向和透射电子显微镜 (TEM) 中快速入射电子束的变化来确定 Co 占位的方法, 入射到晶体上的电子通过激发具有不同对称性的驻波 (即布洛赫波) 优先沿着特定的原子列或平面传播, 取决于入射束相对于晶体的方向. 因此, 在能量色散 X 射线能谱 (EDXS) 中, 可以通过改变单个晶体位的权重与入射光束摇摆角同步观察晶位或元素选择性特征 X 射线发射, 这种技术也叫做高角度分辨率电子通道 X 射线光谱学 (HARECXS). 通过通道增强显微分析 (ALCHEMI) 方法对原子定位进行了复杂的扩展. 特征 X 射线峰的二维强度分布称为 X 射线非相干电离通道 (ICP), 包含了有关相关组成元素的占据晶位和浓度信息. 经过对 $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ 样品的表征, 发现 La-L ICP 和 Sr-L ICP 十分相似, 说明 La 仅占据 Sr 位, 而 Co 倾向于占据 $2a$, $4f_1$ 和 $12k$ 晶位, 比例为 2:6:1. 同时该工作中还通过第一性原理对 Co 的可能占位进行了计算, 结果表明 Co 替代的理论能量最低值在 $12k$ 和 $4f_1$ 晶位, 表明这两个晶位是最有可能被替代的晶位. 但是实验中 Co 的占据晶位倾

向性为 $4f_1 > 2a > 12k$, 而能量的理论计算中倾向性为 $12k > 4f_1 > 2a$, 这种差异可能是计算时单位晶胞中的 Co 浓度与实际情况不一致造成的.

同时, 还有不少研究者利用第一性原理计算对 La-Co 共替代 SrM 情况下 Co 的可能占位进行研究, 然而不同的计算方法得到的结果不尽相同, 例如 Park 等 [163] 利用密度泛函理论计算 La-Co SrM 得到的结论为 $2a$ 晶位; Dixit 等 [164] 利用第一性原理计算方法认为 Co 单离子替代 SrM 时占据 $2a$ 和 $12k$ 晶位; 而 Hui 等 [165] 和 Hou 等 [166] 的第一性原理计算结果是 $2a$ 和 $4f_2$ 晶位.

另外, 对于各个 Fe 亚晶格的磁晶各向异性贡献作用不明晰的情况, 利用第一性原理直接计算离子替代对 SrM 的磁各向异性影响也是较多的一种研究方向 [167-170]. 使用适当的第一性原理和考虑晶体场的对称性来计算单离子贡献, 是一种间接估计各晶位作用的方法 [171]. 尽管不同的计算方法得出的数值上有差异, 但整体趋势是一致的, 目前普遍认为 $2b$ 晶位的 Fe^{3+} 主要负责 M 型六角铁氧体中单轴各向异性贡献, 其他晶位的贡献比 $2b$ 晶位少一个数量级, 但加起来的贡献也不容小觑, 特别是 $12k$ 晶位. 另外 La^{3+} 替代使部分 Fe^{3+} 转变为 Fe^{2+} , 使 $2a$ 晶位轨道磁矩增加, 进而导致 $2a$, $4f_1$ 和 $4f_2$ 晶位的磁各向异性增加, $2a$ 和 $2b$ 晶位共同形成了磁晶各向异性的主要来源, 使得 La 替代 SrM 的磁各向异性增大. 而 Co^{2+} 替代对 SrM 的磁晶各向异性变化不大, 仅略有增大, 其 $2b$ 晶位贡献了主要的磁晶各向异性 [172].

正如前面所讨论的, 在 La-Co SrM 的微观结构尚未达成共识的情况下, 由于研究者对晶体结构和最新研究进展的认知存在差异, 理论计算结果难免存在偏差. 理论计算方法虽然是辅助实验研究的工具, 但也需要结合最新成果与时俱进. 这再次表明, La-Co SrM 的磁各向异性增强机制研究仍在不断发展之中.

3.4 磁各向异性增强晶位的鉴定

接下来, 针对 Co 倾向于占据多个而不是单一晶位这一事实, 产生了新的研究问题. 考虑到 Co 在某些晶位可能不能有效增强各向异性, 甚至可能是对各向异性不利的, 需要弄清楚分布在几个晶位的 Co 分别发挥了什么作用, 以及是否有助于提高性能.

Nakamura 等^[116]利用高氧压下合成的高浓度 Co 样品, 观察到磁各向异性和 Co 替代晶位在很大范围内的对应关系, 如图 13 所示. 如 3.3.2 节所述, ^{59}Co NMR 不能直接确定 Co 替代晶位, 但一旦光谱和晶位被绘制出来, 它就是一个很好的探针, 可以以良好的分辨率评估晶位占用情况. 通过观察几个不同 Co 浓度的样品的光谱, 发现每个晶位的占有率并不总是恒定的, 对于 $y(\sim x) = 0.9$ 的样品, Co^{2+} 几乎占据了所有的 $4f_1$ 晶位, 并且宏观磁化测量中磁各向异性大幅增强, 则 $4f_1$ 晶位的 Co^{2+} 表现出单轴磁各向异性. 这似乎是第一次证明 Co^{2+} 和 $4f_1$ 晶位的磁各向异性之间有直接的关联. Co^{2+} ($S = 3/2$, $3 \mu_B$) 对少数自旋向下晶位 $4f_1$ 的高占有率与磁体的饱和磁化强度的增大有关, 这与剩磁的增大是一致的.

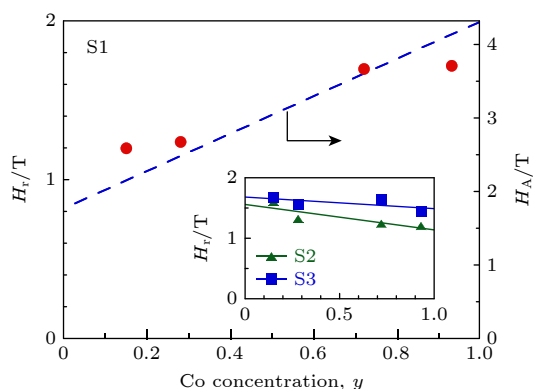


图 13 Co 浓度 (y) 对 S1 信号恢复场 (H_r) 的依赖性. 作为参考, 5 K 时各向异性场 H_A 的 Co 浓度依赖性如红点所示. 插图显示 S2 和 S3 的 H_r ^[116].

Fig. 13. Dependence of Co concentration (y) on the recovery field (H_r) of S1 signal. As a reference, the Co concentration dependence of the anisotropic field H_A at 5 K is shown in red dots. The insets show the H_r of S2 and S3^[116].

然而, 从磁各向异性的角度来看, 问题仍然存在. 如 3.1 所述, 从晶体场考虑, 很难接受 $4f_1$ 晶位的 Co^{2+} 是磁各向异性的起源, 因为四面体配位的 Co^{2+} 没有轨道自由度存在, 而在八面体配位的 $2a$ 和 $12k$ 晶位上替代的 Co^{2+} 的磁各向异性却不可忽视, 这种理解需要高水平的理论支持. Inoue 等^[173]对包括 Co^{2+} 周围的 O^{2-} 在内的电子轨道集群进行了计算, 表明单轴磁各向异性是由 $4f_1$ 晶位的局部四面体畸变引起的, 而在八面体配晶位, 任何畸变只能诱发易面 (或稳定在中间角度) 的磁各向异性. 此研究结果再次确认了 Co^{2+} 在 $4f_1$ 晶位对磁晶各向异性具有贡献作用, 同时也可以看出, $3d$ 过渡族

离子周围局部晶格结构的变化对磁性氧化物的单轴磁晶各向异性起着至关重要的作用.

综合以上分析, 我们可以暂时认为, 在 La-Co 共替代的 M 型铁氧体中, Co^{2+} 主要占据的四面体配位的 $4f_1$ 晶位, 是造成单轴磁各向异性的原因. 但是未来还需要结合详细的具有局部晶格弛豫的磁各向异性第一性原理计算, 建立起精确测量局部晶格形变和单轴磁各向异性的实验方法.

4 结论及展望

本文综述了为探究 La-Co 共替代的 M 型铁氧体中单轴磁各向异性增强的来源而进行的一系列研究, 并最终得出结论. 无论是在 Sr-La-Co 还是 Ca-La-Co 体系中, 少量的 Co^{2+} 替代就能同时改善饱和磁化强度和单轴磁晶各向异性场, 应该是由 Co^{2+} 占据了少数自旋晶位. 但在各向异性增强机制方面存在一些困惑, 主要分歧表现为 Co 究竟优先占据少数自旋晶位中四面体配位的 $4f_1$ 还是八面体配位的 $4f_2$, 但实际上还伴随着一系列细节问题如 Co 的自旋态与价态、 Fe^{2+} 是否存在以及 La-Co SrM 的磁结构变化等有待关注与解决, 这为下一代高性能铁氧体磁体的材料设计增添了阻碍. 为了找到这些问题的答案, 二十余年来人们结合中子衍射、核磁共振 (NMR) 和穆斯堡尔谱等多种手段对 La-Co 替代 M 型铁氧体进行了一系列基础研究, 其中 NMR 方法主要解决了 Co 的自旋态与价态问题, 指出 La-Co SrM 中的 Co 离子主要为高自旋态的二价 Co^{2+} , 但不排除存在极少数 Co^{3+} 的可能性; 而在外场作用下的 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱研究则主要证实了 La-Co SrM 中 $2a$ 晶位的 Fe 离子与 $4f_1$ 晶位上 Co 离子的杂化导致了 $2a$ 晶位上 Fe 离子产生不可忽略的未淬灭轨道角动量; 与此同时, 中子衍射是分辨材料中的 Fe 和 Co 原子以及研究磁结构的重要手段, 能够直观地对 La-Co SrM 中 Co 占位进行拟合. 总的来说, 有两项重要进展不可忽视.

首先是证明了 M 型铁氧体磁体 $\text{AFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的性能有进一步改进的余地, 并指明了未来性能发展的前景. 最初在商业化的 La-Co 替代 M 型铁氧体中, Co 在常压合成条件下具有固溶极限, 与单位分子内的 12 个 Fe 相比, Co 的最大替代量为 0.3. 与此同时, Co 的固溶度取决于 A 元素的类型. 在 Sr-

La-Co 体系中, 当氧压较低时, Fe^{3+} 倾向于还原为 Fe^{2+} , 即使利用 La^{3+} 替换了部分 Sr^{2+} , Co^{2+} 的替代量也不会有效增加. 然而, 如果在样品制备过程中增加氧压, Co 替代的数量可以大大增加, 至少可以将 Co 的固溶极限提高到所有 Sr 可以被 La 替代的程度, 即 Co 替代量达到 1, 各向异性和饱和磁化强度也随着 Co 浓度的增加而几乎呈线性增长. 这表明 La-Co 替代铁氧体磁体的性能几乎完全由 Co 浓度决定, 如果忽略原材料和生产成本, 高性能是完全可能的, 并且高浓度替代的 La-Co SrM 样品有利于进行磁结构的进一步研究, M 型铁氧体作为磁体有进一步的应用潜力.

其次, Co^{2+} 在 La-Co SrM 中的占位基本已经确定. 2011 年以前的普遍理论是 Co 主要占据晶位为八面体 $4f_2$, 然而 Kobayashi 等^[107] 根据结合 XAFS 和中子衍射的实验观测, 发现 Co 占据的晶位为四面体 $4f_1$, 其次是多数自旋晶位 $2a$ 和 $12k$, 并得到占据比例为 $2a:4f_1:12k = 1:2:2$. 这一结果得到了最近单晶样品经 NMR^[115,116,155], 穆斯堡尔谱^[113,114,117] 和理论计算^[173,174] 等研究结果的支持, 如图 14 示意图所示, 这三种晶位都位于尖晶石 (S) 层中. 同时, 通过对不同 Co 浓度 La-Co SrM

样品的 ^{59}Co NMR 观测, 初步确认了在四面体晶位 $4f_1$ 替代的 Co^{2+} 对单轴磁各向异性增强有贡献, 而在八面体晶位 $2a$ 和 $12k$ 的少量 Co^{2+} 对单轴磁各向异性和饱和磁化强度的增强是不利的. 也就是说, 仅在 $4f_1$ 晶位上的 Co 对增强单轴各向异性是有效的, 然而这一观点仍然需要高水平的理论支持.

关于 La-Co SrM 中单轴磁各向异性的增强机制, 得出这两大结论并非仅凭单一的突破性结果, 而是基于许多新的发展和认知层面的革新. 然而, Co 并非仅占据 $4f_1$ 晶位, 而是倾向于占据多个晶位, 尽管在 $4f_1$ 晶位的 Co 离子数量最多, 但相比于标称 Co 替代浓度, 其对磁各向异性贡献仍然有限. 另一方面, 本课题组在多晶和单晶样品中观察到了 Co 次要占位的差异, 最近的其他研究也提出了不同的占位结果^[112,175], 这表明掌握调控 Co 占位分布的方法应该引起我们的关注. 为进一步提高 La-Co SrM 的性能, 未来的研究方向应该集中于“将替代的 Co^{2+} 集中在 $4f_1$ 晶位”. 通过对不同离子替代体系如 Sr-La-Co 和 Ca-La-Co 的进一步研究, 以及微观磁结构改变的精细观测, 完善目标晶位占据的控制因素, 有助于将高性能 M 型永磁铁氧体的发展推向新的高度.

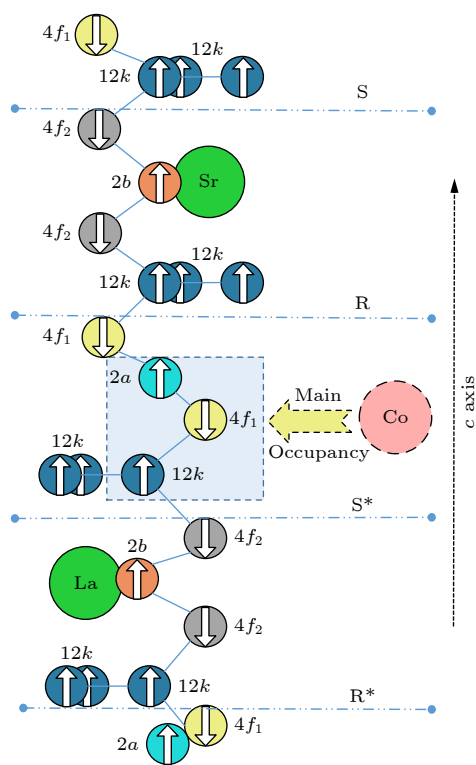


图 14 当前 La-Co SrM 中 Co 占位的主流观点
Fig. 14. Current view of Co occupancy in La-Co SrM.

参考文献

- [1] Went J, Rathenau G, Gorter E, Van Oosterhout G 1952 *Phys. Rev.* **86** 424
- [2] Went J J, Rathenau G W, Gorter E W, Oosterhout G W V 1952 *Philips Tech. Rev.* **13** 194
- [3] Granados-Miralles C, Jenuš P 2021 *J. Phys. D Appl. Phys.* **54** 303001
- [4] Coey J M D 2002 *J. Magn. Magn. Mater.* **248** 441
- [5] Pullar R C 2012 *Prog. Mater. Sci.* **57** 1191
- [6] Gutfleisch O, Willard M A, Bruck E, Chen C H, Sankar S G, Liu J P 2011 *Adv. Mater.* **23** 821
- [7] de Julian Fernandez C, Sangregorio C, de la Figuera J, Belec B, Makovec D, Quesada A 2020 *J. Phys. D Appl. Phys.* **54** 153001
- [8] Bollero A, Rial J, Villanueva M, Golasinski K M, Seoane A, Almunia J, Altimira R 2017 *ACS Sustain. Chem. Eng.* **5** 3243
- [9] Iida K, Minachi Y, Masuzawa K, Kawakami M, Nishio H, Taguchi H 1999 *J. Magn. Soc. Jpn.* **23** 1093
- [10] Coey J M 2014 *J. Phys. Condens. Matter* **26** 064211
- [11] Cochardt A 1966 *J. Appl. Phys.* **37** 1112
- [12] Taguchi H 1998 *KONA Powder Part. J.* **16** 116
- [13] Goldman A 2006 *Modern Ferrite Technology* (New York: Springer Science & Business Media)
- [14] Went J 1952 *Philips Tech. Rev.* **13** 361
- [15] Stuijts A, Rathenau G, Weber G 1954 *Philips Tech. Rev.* **16** 209
- [16] Deshpande U S 2003 *IEEE International Electric Machines and Drives Conference IEMDC'03* Madison, WI, USA, June

- 1-4, 2003 p509
- [17] Chen C H, Yi P 2014 *Proceedings of 2014 International Conference on NdFeB Magnets: Supply Chain, Critical Properties, & Applications* Ningbo, China, March 2-5, 2014 p126
- [18] Tech-Mag T <https://www.tdk.com/en/tech-mag/ferrite02/012#section3> [2021-12-3]
- [19] Coey J M D 2020 *Engineering* **6** 119
- [20] Bollero A, Palmero E M 2022 *Modern Permanent Magnets Chapter 3-Recent Advances in Hard-Ferrite Magnets* (Woodhead Publishing)
- [21] TDK https://product.tdk.com/en/system/files?file=dam/doc/product/magnet/magnet/ferrite/datasheets/magnet_fb_summary_en.pdf [2021-12-3]
- [22] Hitachi Metals L http://www.hitachi-metals.co.jp/e/products/auto/el/p03_01_g.html [2021-12-3]
- [23] TDK Ferrite Magnets Catalog <https://product.tdk.com/en/products/magnet/magnet/ferrite/index.html> [2021-12-3]
- [24] Weng X Y 2021 *Adv. Mater. Indus.* **4** 32 (in Chinese) [翁兴园 2021 新材料产业 **4** 32]
- [25] 华经产业研究 <https://baijiahao.baidu.com/s?id=1749074365467103880&wfr=spider&for=pc> [2023-2-13]
- [26] Chen Y F, Xu B 2022 *J. Mag. Mater. Dev.* **54** 108 (in Chinese) [陈羽峰, 徐斌 2022 磁性材料及器件 **54** 108]
- [27] 横店东磁磁性产品 <http://www.chinadmec.com/product/1.html> [2024-1-28]
- [28] 北矿磁材科技有限公司-烧结永磁铁氧体磁粉 (BGRIMM Magnetic Materials & Technology Co., Ltd) <http://www.magmat.com/cpyse/yctytc/index.htm> [2022-11-15]
- [29] 江益磁材湿式异方性铁氧体永磁产品结构 <http://www.jpmmf.com.cn/displayproduct.html?id=380647177899840> [2022-11-15]
- [30] 安徽龙磁科技股份有限公司永磁铁氧体磁性能牌号表 <https://www.sinomagtech.com/cpzx/yctyt/> [2024-1-28]
- [31] Hitachi catalogue http://www.hitachi-metals.co.jp/e/products/auto/el/p03_05.html [2022-11-15]
- [32] Weng X Y 2013 *Adv. Mater. Indus.* **4** 31 (in Chinese) [翁兴园 2013 新材料产业 **4** 31]
- [33] Smit B J, Wijn H P 1959 *Ferrites, Philips Technical Library* (The Netherlands: Eindhoven)
- [34] Aminoff G 1925 *Geologiska Fö reningen i Stockholm Fö rhandlingar* **47** 283
- [35] Adelsköld V 1938 *Arkiv. Kemi. Min. Geol.* **12a** 1
- [36] Harris V G, Geiler A, Chen Y, Yoon S D, Wu M, Yang A, Chen Z, He P, Parimi P V, Zuo X, Patton C E, Abe M, Acher O, Vittoria C 2009 *J. Magn. Magn. Mater.* **321** 2035
- [37] Kojima H 1982 *Handb. Ferromagn. Mater.* **3** 305
- [38] Kreisel J, Vincent H, Tasset F, Paté M, Ganne J P 2001 *J. Magn. Magn. Mater.* **224** 17
- [39] Townes W, Fang J, Perrotta A 1967 *Z. Krist. -Cryst. Mater.* **125** 437
- [40] Braun P B 1957 *Philips Res. Rep.* **12** 491
- [41] Bilovol V, Martínez-García R 2015 *J. Phy. Chem. Solids* **86** 131
- [42] Harris V G 2012 *IEEE T. Magn.* **48** 1075
- [43] Cullity B D, Graham C D 2011 *Introduction to Magnetic Materials* (Hoboken: John Wiley & Sons)
- [44] Jahn L, Müller H G 1969 *Phys. Status Solidi B* **35** 723
- [45] Coey J M 2010 *Magnetism and Magnetic Materials* (Cambridge: Cambridge University Press)
- [46] Stäblein H 1982 *Handb. Ferromagn. Mater.* **3** 441
- [47] Cui J, Kramer M, Zhou L, Liu F, Gabay A, Hadjipanayis G, Balasubramanian B, Sellmyer D 2018 *Acta Mater.* **158** 118
- [48] Selvaraj S, Gandhi U, Berchmans L J, Mangalanathan U 2021 *Mater. Tech.* **36** 36
- [49] Waki T 2022 *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.* **69** 149 (in Japanese)
- [50] Mahmood S H, Abu-Aljarayesh I 2016 *Hexaferrite Permanent Magnetic Materials* (Materials Research Forum LLC)
- [51] Lisjak D, Mertelj A 2018 *Prog. Mater. Sci.* **95** 286
- [52] Ren Y Y, Li Y N, Liu H S, Xu N, Guo K, Xu Z H, Chen X, Gao J F 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 066104 (in Chinese) [任延英, 李雅宁, 柳洪盛, 徐楠, 郭坤, 徐朝辉, 陈鑫, 高峻峰 2024 物理学报 **73** 066104]
- [53] Rhein F, Helbig T, Neu V, Krispin M, Gutfleisch O 2018 *Acta Mater.* **146** 85
- [54] Trukhanov A V, Kostishyn V G, Panina L V, Jabarov S H, Korovushkin V V, Trukhanov S V, Trukhanova E L 2017 *Ceram. Int.* **43** 12822
- [55] Trukhanov S V, Trukhanov A V, Turchenko V A, Kostishyn V G, Panina L V, Kazakevich I S, Balagurov A M 2016 *J. Alloy Compd.* **689** 383
- [56] Li J, Hong Y, He S, Li W K, Bai H, Xia Y H, Sun G A, Zhou Z X 2022 *J. Adv. Ceram.* **11** 263
- [57] Nguyen H H, Jeong W H, Phan T L, Lee B W, Yang D S, Tran N, Dang N T 2021 *J. Magn. Magn. Mater.* **537** 168195
- [58] Albanese G, Deriu A 1979 *Ceram. Int.* **5** 3
- [59] Dionne G F 2009 *Magnetic Oxides* (New York: Springer)
- [60] Summergrad R N, Banks E 1957 *J. Phys. Chem. Solids* **2** 312
- [61] Le Roux D, Vincent H, Joubert J C, Vallet-Regi M 1988 *Mater. Res. Bull.* **23** 299
- [62] Ogata Y, Kubota Y, Takami T, Tokunaga M, Shinokara T 1999 *IEEE T. Magn.* **35** 3334
- [63] Tenaud P, Morel A, Kools F, Le Breton J M, Lechevallier L 2004 *J. Alloy Compd.* **370** 331
- [64] Kools F, Morel A, Grössinger R, Le Breton J M, Tenaud P 2002 *J. Magn. Magn. Mater.* **242-245** 1270
- [65] Nishio H, Minachi Y, Yamamoto H 2009 *IEEE T. Magn.* **45** 5281
- [66] Kikuchi T, Nakamura T, Yamasaki T, Nakanishi M, Fujii T, Takada J, Ikeda Y 2010 *J. Magn. Magn. Mater.* **322** 2381
- [67] Nishio H, Yamamoto H 2011 *IEEE T. Magn.* **47** 3641
- [68] Kobayashi Y, Hosokawa S, Oda E, Toyota S 2008 *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.* **55** 541
- [69] Du Y B, Liu Y, Lian L X, Du J 2019 *J. Magn. Magn. Mater.* **469** 189
- [70] Chen Z, Wang F, Yan S, Nie Y, Feng Z, Chen Y, Harris V G, Zhang S 2014 *J. Am. Ceram. Soc.* **97** 1873
- [71] Chen Z, Wang F, Yan S, Feng Z 2014 *Mat. Sci. Eng. B* **182** 69
- [72] Zhu D, Geng Z, Liu R S, Zhou X, Jia L, Hu G, Wang Q, Li B 2020 *Rare Metals* **39** 89
- [73] Li X, Yang W G, Bao D X, Meng X D, Lou B Y 2013 *J. Magn. Magn. Mater.* **329** 1
- [74] Huang X, Liu X S, Yang Y J, Huang K, Niu X F, Jin D L, Gao S, Ma Y Q, Huang F, Lv F R, Feng S J 2015 *J. Magn. Magn. Mater.* **378** 424
- [75] Yang Y J, Wang F H, Shao J X, Huang D H, Liu X X, Feng S J, Wen C E 2015 *J. Magn. Magn. Mater.* **384** 64
- [76] Kang Y M, Moon K S 2015 *Ceram. Int.* **41** 12828
- [77] Lotgering F K 1974 *J. Phys. Chem. Solids* **35** 1633
- [78] Deschamps A, Bertaut F 1957 *Compt. Rend.* **244** 3069
- [79] Wang J F, Ponton C B, Harris I R 2001 *J. Magn. Magn. Mater.* **234** 233
- [80] Lechevallier L, Le Breton J M, Wang J F, Harris I R 2004 *J. Magn. Magn. Mater.* **269** 192
- [81] Wang J F, Ponton C B, Grössinger R, Harris I R 2004 *J. Alloys Compd.* **369** 170
- [82] Sharma P, Verma A, Sidhu R K, Pandey O P 2003 *J. Alloys Compd.* **361** 257

- [83] Grossinger R, Kupferling M, Tellez Blanco J C, Wiesinger G, Muller M, Hilscher G, Pieper M W, Wang J F, Harris I R 2003 *IEEE T. Magn.* **39** 2911
- [84] Mocuta H, Lechevallier L, Le Breton J M, Wang J F, Harris I R 2004 *J. Alloys Compd.* **364** 48
- [85] Wang J F, Ponton C B, Harris I R 2005 *J. Alloys Compd.* **403** 104
- [86] Ounnunkad S 2006 *Solid State Commun.* **138** 472
- [87] Litsardakis G, Manolakis I, Efthimiadis K 2007 *J. Alloys Compd.* **427** 194
- [88] Lechevallier L, Le Breton J M, Morel A, Tenaud P 2008 *J. Phys. Condens. Mat.* **20** 175203
- [89] Seifert D, Töpfer J, Stadelbauer M, Grössinger R, Le Breton J M 2011 *J. Am. Ceram. Soc.* **94** 2109
- [90] Waki T, Inoue G, Tabata Y, Nakamura H 2020 *IEEE T. Magn.* **56** 6702304
- [91] Lucchini E, Slokar G 1980 *J. Magn. Magn. Mater.* **21** 93
- [92] Blanco A M, Gonzalez C 1991 *J. Phys. D Appl. Phys.* **24** 612
- [93] Lechevallier L, Le Breton J M, Morel A, Tenaud P 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **316** e109
- [94] Chlan V, Kouřil K, Uličná K, Štěpánková H, Töpfer J, Seifert D 2015 *Phys. Rev. B* **92** 125125
- [95] Sauer C, Köbler U, Zinn W, Stäblein H 1978 *J. Phys. Chem. Solids* **39** 1197
- [96] Le Breton J M, Seifert D, Töpfer J, Lechevallier L 2015 *Physica B* **470** 33
- [97] Lechevallier L, Le Breton J M, Teillet J, Morel A, Kools F, Tenaud P 2003 *Physica B* **327** 135
- [98] Graetsch H, Leckebusch R, Sahl K, Haberey F, Rosenberg M S 1984 *IEEE T. Magn.* **20** 495
- [99] Lee H B, Chun S H, Shin K W, Jeon B G, Chai Y S, Kim K H, Schefer J, Chang H, Yun S N, Joung T Y, Chung J H 2012 *Phys. Rev. B* **86** 094435
- [100] Pieper M W, Morel A, Kools F 2002 *J. Magn. Magn. Mater.* **242-245** 1408
- [101] Pieper M W, Kools F, Morel A 2002 *Phys. Rev. B* **65** 184402
- [102] Morel A, Le Breton J M, Kreisel J, Wiesinger G, Kools F, Tenaud P 2002 *J. Magn. Magn. Mater.* **242-245** 1405
- [103] Le Breton J M, Teillet J, Wiesinger G, Morel A, Kools F, Tenaud P 2002 *IEEE T. Magn.* **38** 2952
- [104] Wiesinger G, Miller M, Grössinger R, Pieper M, Morel A, Kools F, Tenaud P, Le Breton J M, Kreisel J 2002 *Phys. Status Solidi A* **189** 499
- [105] Lechevallier L, Le Breton J M, Wang J F, Harris I R 2004 *J. Phys. Condens. Mat.* **16** 5359
- [106] Choi D H, Lee S W, Shim I B, Kim C S 2006 *J. Magn. Magn. Mater.* **304** e243
- [107] Kobayashi Y, Oda E, Nishiuchi T, Nakagawa T 2011 *J. Ceram. Soc. Jpn.* **119** 285
- [108] Langhof N, Göbbels M 2009 *J. Solid State Chem.* **182** 2725
- [109] Kouřil K 2013 *Ph. D. Dissertation* (Prague: Charles University)
- [110] Wu C J, Yu Z, Yang Y, Sun K, Guo R D, Jiang X N, Lan Z W 2015 *J. Appl. Phys.* **118** 103907
- [111] Ohtsuka M, Muto S, Tatsumi K, Kobayashi Y, Kawata T 2016 *Microscopy* **65** 127
- [112] Mahadevan S, Sathe V, Raghavendra Reddy V, Sharma P 2020 *IEEE T. Magn.* **56** 1800106
- [113] Nagasawa N, Ikeda S, Shimoda A, Waki T, Tabata Y, Nakamura H, Kobayashi H 2016 *Hyperfine Interact.* **237** 39
- [114] Oura M, Nagasawa N, Ikeda S, Shimoda A, Waki T, Tabata Y, Nakamura H, Hiraoka N, Kobayashi H 2018 *J. Appl. Phys.* **123** 033907
- [115] Sakai H, Hattori T, Tokunaga Y, Kambe S, Ueda H, Tanioku Y, Michioka C, Yoshimura K, Takao K, Shimoda A, Waki T, Tabata Y, Nakamura H 2018 *Phys. Rev. B* **98** 064403
- [116] Nakamura H, Waki T, Tabata Y, Mény C 2019 *J. Phys. Mater.* **2** 015007
- [117] Nagasawa N, Oura M, Ikeda S, Waki T, Tabata Y, Nakamura H, Kobayashi H 2020 *J. Appl. Phys.* **128** 133901
- [118] Balbashov A M, Egorov S K 1981 *J. Cryst. Growth* **52** 498
- [119] Morishita H, Amano A, Ueda H, Michioka C, Yoshimura K 2014 *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.* **61** S64
- [120] Gambino R J, Leonhard F 1961 *J. Am. Ceram. Soc.* **44** 221
- [121] Shirk B T, Buessem W R 1969 *J. Appl. Phys.* **40** 1294
- [122] Goto Y, Takahashi K 1972 *J. Ceram. Soc. Jpn.* **80** 358
- [123] Obradors X, Solans X, Collomb A, Samaras D, Rodriguez J, Pernet M, Font-Altaba M 1988 *J. Solid State Chem.* **72** 218
- [124] Vinnik D A, Tarasova A Y, Zhrebtsov D A, Gudkova S A, Galimov D M, Zhivulin V E, Trofimov E A, Nemrava S, Perov N S, Isaenko L I, Niewa R 2017 *Materials* **10** 578
- [125] Vinnik D A, Gudkova S A, Zhrebtsov D A, Trofimov E A, Mashkovtseva L S, Trukhanov A V, Trukhanov S V, Nemrava S, Blaschkowski B, Niewa R 2019 *J. Magn. Magn. Mater.* **470** 97
- [126] Vincent H, Sugg B, Lefez V, Bochu B, Boursier D, Chaudouet P 1991 *J. Magn. Magn. Mater.* **101** 170
- [127] Takaoka H, Suito H 1994 *J. Cryst. Growth* **137** 493
- [128] Eraky M R, Beslepin A A, Kuntsevich S P 2003 *Mater. Lett.* **57** 3427
- [129] Jalli J, Yang-Ki H, Sung-Hoon G, Seok B, Jaejin L, Sur J C, Abo G S, Lyle A, Sung-Ik L, Hwachol L, Mewes T 2008 *IEEE T. Magn.* **44** 2978
- [130] Pavlova S G, Balbashov A M, Rybina L N 2012 *J. Cryst. Growth* **351** 161
- [131] Vinnik D A, Zhrebtsov D A, Mashkovtseva L S, Nemrava S, Semisalova A S, Galimov D M, Gudkova S A, Chumanov I V, Isaenko L I, Niewa R 2015 *J. Alloys Compd.* **628** 480
- [132] Shlyk L, Vinnik D A, Zhrebtsov D A, Hu Z, Kuo C Y, Chang C F, Lin H J, Yang L Y, Semisalova A S, Perov N S, Langer T, Pöttgen R, Nemrava S, Niewa R 2015 *Solid State Sci.* **50** 23
- [133] Vinnik D A, Tarasova A Y, Zhrebtsov D A, et al. 2015 *Ceram. Int.* **41** 9172
- [134] Vinnik D A, Zhrebtsov D A, Mashkovtseva L S, et al. 2015 *Mater. Chem. Phys.* **155** 99
- [135] Vinnik D A, Semisalova A S, Mashkovtseva L S, Yakushechkina A K, Nemrava S, Gudkova S A, Zhrebtsov D A, Perov N S, Isaenko L I, Niewa R 2015 *Mater. Chem. Phys.* **163** 416
- [136] Gudkova S A, Vinnik D A, Zhivulin V E, et al. 2019 *J. Magn. Magn. Mater.* **470** 101
- [137] Hassner M, Vinnik D A, Niewa R 2020 *Materials* **13** 858
- [138] Vinnik D A, Prosvirin I P, Zhivulin V E, et al. 2020 *J. Alloys Compd.* **844** 156036
- [139] Zhivulin V E, Trofimov E A, Zaitseva O V, Zhrebtsov D A, Uchaev D A, Vinnik D A 2020 *Crystals* **10** 264
- [140] Shimoda A, Takao K, Uji K, Waki T, Tabata Y, Nakamura H 2016 *J. Solid State Chem.* **239** 153
- [141] Liu R S, Wang L C, Xu Z, Qin C, Li Z, Yu X, Liu D, Gong H, Zhao T Y, Sun J, Hu F, Shen B G 2022 *Mater. Today Commun.* **32** 103996
- [142] Ueda H, Tanioku Y, Michioka C, Yoshimura K 2017 *Phys. Rev. B* **95** 224421
- [143] Waki T, Okazaki S, Tabata Y, Kato M, Hirota K, Nakamura H 2018 *Mater. Res. Bull.* **104** 87
- [144] Waki T, Uji K, Tabata Y, Nakamura H 2019 *J. Solid State Chem.* **270** 366
- [145] Waki T, Takao K, Tabata Y, Nakamura H 2020 *J. Solid State Chem.* **282** 121071
- [146] Waki T, Hani K, Tabata Y, Nakamura H 2023 *Mater.*

- Trans.* **64** 564
- [147] Ktupferling M, Novák P, Knížek K, Pieper M W, Grössinger R, Wiesinger G, Reissner M 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 10
- [148] Ktupferling M, Grössinger R, Pieper M W, et al. 2006 *Phys. Rev. B* **73** 144408
- [149] Komabuchi M, Urushihara D, Kimata Y, Okabe M, Asaka T, Fukuda K 2019 *Phys. Rev. B* **100** 094406
- [150] Komabuchi M, Urushihara D, Kimata Y, Okabe M, Asaka T, Fukuda K, Nakano K, Yamamoto K 2020 *J. Magn. Magn. Mater.* **498** 166115
- [151] Liu R S, Wang L C, Yu X, Xu Z, Gong H, Zhao T Y, Hu F, Shen B G 2023 *Ceram. Int.* **49** 1888
- [152] Williams J M, Adetunji J, Gregori M 2000 *J. Magn. Magn. Mater.* **220** 124
- [153] Kobayashi Y, Oda E, Nakagawa T, Nishiuchi T 2016 *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.* **63** 101
- [154] Kobayashi Y, Oda E, Kawata T, Nakagawa T 2017 *Hitachi Metal Tech. Rev.* **33** 34 (in Japanese)
- [155] Nakamura H, Shimoda A, Waki T, Tabata Y, Meny C 2016 *J. Phys. Condens Mat.* **28** 346002
- [156] Nishikubo T, Motizuki K 1962 *J. Phys. Soc. Jpn.* **17** 871
- [157] Tsuda T, Okada K, Yasuoka H 1974 *J. Phys. Soc. Jpn.* **37** 1713
- [158] Jung H, Lee S J, Song M, Lee S, Lee H J, Kim D H, Kang J S, Zhang C L, Cheong S W 2009 *New J. Phys.* **11** 043008
- [159] Miyatani K, Kohn K, Kamimura H, Iida S 1966 *J. Phys. Soc. Jpn.* **21** 464
- [160] Itoh M, Nawata Y, Kiyama T, Akahoshi D, Fujiwara N, Ueda Y 2003 *Physica B* **329** 751
- [161] Ghoshray A, Bandyopadhyay B, Ghoshray K, Morchshakov V, Bärner K, Troyanchuk I O, Nakamura H, Kohara T, Liu G Y, Rao G H 2004 *Phys. Rev. B* **69** 064424
- [162] Julien M H, de Vaulx C, Mayaffre H, et al. 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 096405
- [163] Park J, Hong Y K, Lee W, Choi B C, Choi C J 2016 *IEEE Magn. Lett.* **7** 5500403
- [164] Dixit V, Kim S G, Park J, Hong Y K 2017 *AIP Adv.* **7** 115209
- [165] Hui Y J, Cheng W M, Lin G Q, Miao X S 2014 *IEEE T. Magn.* **50** 2800904
- [166] Hou Y H, Chen X, Guo X L, Li W, Huang Y L, Tao X M 2021 *J. Magn. Magn. Mater.* **538** 168257
- [167] Ravindran P, Delin A, James P, Johansson B, Wills J, Ahuja R, Eriksson O 1999 *Phys. Rev. B* **59** 15680
- [168] Feng M, Shao B, Wu J, Zuo X 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 17D909
- [169] Ahn K, Ryu B, Korolev D, Jae Kang Y 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 242417
- [170] Halilov S, Perlov A Y, Oppeneer P, Yaresko A, Antonov V 1998 *Phys. Rev. B* **57** 9557
- [171] Wang G Y, Yang K, Ma Y Z H, Liu L, Lu D, Zhou Y X, Wu H 2023 *Chin. Phys. Lett.* **40** 077301
- [172] Jiang Y W 2020 *M. S. Thesis* (Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China) (in Chinese) [蒋有为 2020 硕士学位论文 (成都: 电子科技大学)]
- [173] Inoue J, Onoda H, Yanagihara H 2020 *J. Phys. D Appl. Phys.* **53** 195003
- [174] Inoue J, Nakamura H, Yanagihara H 2019 *T. Magn. Soc. Jpn. (Special Issues)* **3** 12
- [175] Silva L M, da Silva R B, Silva R L, et al. 2022 *Ceram. Int.* **48** 23224

REVIEW

Research progress of magnetic anisotropy enhancement mechanism of high-performance La-Co co-substituted M-type permanent magnet ferrites*

Liu Ruo-Shui¹⁾ Wang Li-Chen¹⁾ Yu Xiang²⁾³⁾ Sun Yang³⁾⁴⁾

He Shi-Yue¹⁾³⁾⁴⁾ Zhao Tong-Yun²⁾³⁾ Shen Bao-Gen^{1)2)3)4)†}

1) (Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

2) (Beijing State Key Laboratory of Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

3) (Ganjiang Innovation Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Ganzhou 341119, China)

4) (School of Rare Earths, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(Received 29 January 2024; revised manuscript received 17 April 2024)

Abstract

La-Co co-substituted M-type ferrite, which was first reported at the end of the 20th century, as the cornerstone of high-performance permanent magnet ferrites, has received increasing attention from researchers

* Project supported by the Basic Science Center Program of the National Science Foundation of China (Grant No. 52088101), the Kunpeng Plan of Zhejiang Province, China, and the Ningbo Top Talent Program, Zhejiang, China.

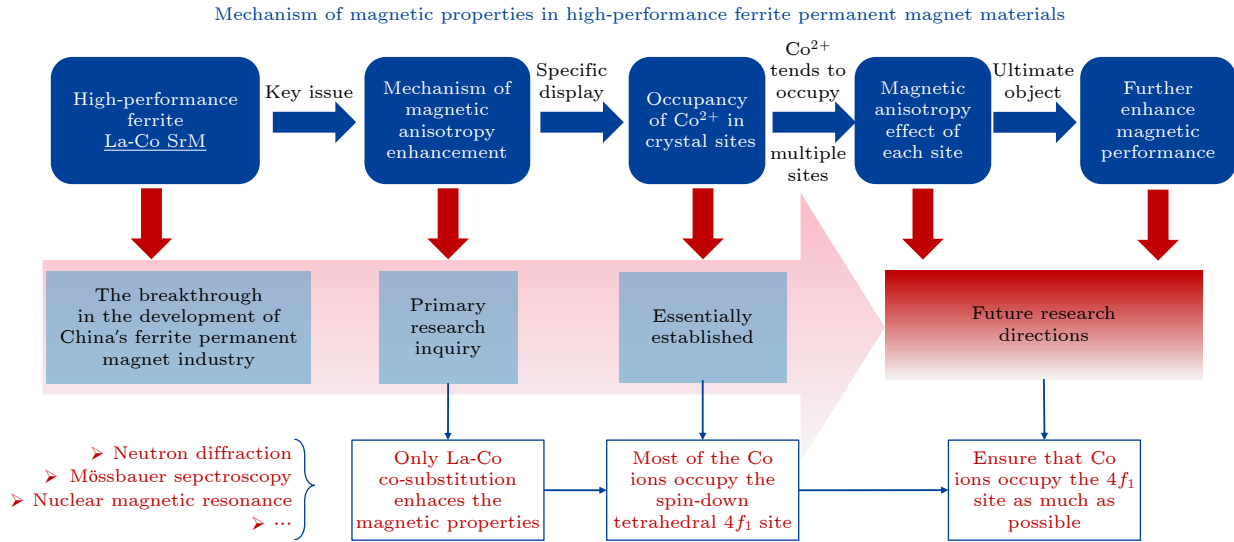
† Corresponding author. E-mail: shenbaogen@nimte.ac.cn

around the world. The unquenched orbital moments of Co^{2+} play a pivotal role in enhancing the uniaxial anisotropy of M-type ferrites. However, a comprehensive understanding of its microscopic mechanism remains elusive. In order to meet the increasing performance requirements of ferrite materials, it is imperative to clarify the mechanism behind the enhancement of magnetic anisotropy, and at the same time seek the guiding principles that are helpful to develop high-performance product quickly and economically. But its mechanism at a microscopic level has not been explained. This review comprehensively analyzes various studies aiming at pinpointing the crystal sites of Co substitution within the lattice. These investigations including neutron diffraction, nuclear magnetic resonance, and Mössbauer spectroscopy can reveal the fundamental origins behind the enhancement of magnetic anisotropy, thereby providing valuable insights for material design strategies aiming at further enhancing the magnetic properties of permanent magnet ferrites.

The exploration of co-substitution sites has yielded noteworthy findings. Through careful examination and analysis, researchers have discovered the complex interplay between Co ions and the lattice structure, revealing the mechanisms of enhanced magnetic anisotropy. The current mainstream view is that Co ions tend to occupy more than one site, namely the $4f_1$, $12k$, and $2a$ sites, all of which are located within the spinel lattice. However, there have also been differing viewpoints, implying that further exploration is needed to uncover the primary controlling factors influencing Co occupancy. It is worth noting that the identification of specific Co substitution sites, especially the spin-down tetrahedron $4f_1$, has achieved targeted modifications, ultimately fine-tuning the magnetic properties with remarkable precision.

Furthermore, the reviewed research emphasizes the pivotal role of crystallographic engineering in tailoring the magnetic characteristics of ferrite materials. By strategically manipulating Co substitution, researchers have utilized the intrinsic properties of the lattice to amplify magnetic anisotropy, thereby unlocking new avenues for the advancement of permanent magnet ferrites.

In conclusion, the collective findings outlined in this review herald a promising trajectory for the field of permanent magnet ferrites. With a detailed understanding of Co-substitution mechanisms, researchers are preparing to open up new avenues for developing next-generation ferrite materials with enhanced magnetic properties.



Keywords: permanent magnet ferrite, La-Co substitution, magnetocrystalline anisotropy, Co occupancy

PACS: 61.05.F–, 68.55.Ln, 75.30.Gw, 75.47.Lx

DOI: 10.7498/aps.73.20240190



高性能La-Co共替代M型永磁铁氧体的磁各向异性增强机理研究进展

刘若水 王利晨 俞翔 孙洋 何诗悦 赵同云 沈保根

Research progress of magnetic anisotropy enhancement mechanism of high-performance La-Co co-substituted M-type permanent magnet ferrites

Liu Ruo-Shui Wang Li-Chen Yu Xiang Sun Yang He Shi-Yue Zhao Tong-Yun Shen Bao-Gen

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 126101 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240190

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240190>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

过渡金属元素掺杂对磁铁矿磁矩及磁各向异性的调控

Regulation of magnetic moment and magnetic anisotropy of magnetite by doping transition metal elements

物理学报. 2024, 73(6): 066104 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231744>

具有大磁晶各向异性的单层BaPb的室温量子反常霍尔效应

Room-temperature quantum anomalous Hall effect in monolayer BaPb with large magnetocrystalline anisotropy energies

物理学报. 2021, 70(15): 157502 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210014>

Fe基合金应力感生不可逆磁各向异性机理

Mechanism of stress induced irreversible magnetic anisotropy in Fe-based alloy ribbons

物理学报. 2022, 71(24): 247501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221509>

晶界添加PrCu合金对 $(\text{Pr, Nd, Dy})_{32.2}\text{Co}_{13}\text{Cu}_{0.4}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{B}_{0.98}\text{M}_{1.05}$ 磁体磁性能与微观组织的影响

Effect of $\text{Pr}_{80}\text{Cu}_{20}$ grain boundary addition on microstructure and magnetic properties of $(\text{Pr, Nd, Dy})_{32.2}\text{Co}_{13}\text{Cu}_{0.4}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{B}_{0.98}\text{M}_{1.05}$ magnet

物理学报. 2022, 71(16): 167502 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220406>

采用永磁铁的钠原子二维磁光阱的设计和实验

Design and research of two-dimensional magneto-optical trap of sodium atom using permanent magnets

物理学报. 2020, 69(12): 126701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200266>

HoCoSi快淬带的磁性和各向异性磁热效应

Magnetic and anisotropic magnetocaloric effects of HoCoSi fast quenching ribbons

物理学报. 2022, 71(16): 167501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220683>