



揚州大學

毕 业 论 文

论 文 题 目： 超细六角钡铁氧体共掺杂改性及其磁性研究

学 生 姓 名： 金润君

所 在 学 院： 化学化工学院

专 业 及 班 级： 材化 1801

指 导 教 师： 刘俊亮

完 成 日 期： 2022 年 2 月 18 日

指导教师签字：

摘要 .....	2
第一章 综述 .....	3
1.1 六角钡铁氧体的结构与性能特点 .....	3
1.2 六角钡铁氧体改性方法及研究进展 .....	6
1.3 本课题研究思路与研究内容 .....	8
第二章 共掺杂超细六角钡铁氧体粉体合成工艺 .....	8
2.1 合成工艺流程 .....	8
2.2 实验药品与设备 .....	9
第三章 共掺杂超细六角钡铁氧体结构与性能分析 .....	10
3.1 共掺杂超细六角钡铁氧体晶体结构分析 .....	10
3.2 共掺杂超细六角钡铁氧体形貌结构分析 .....	12
3.3 共掺杂超细六角钡铁氧体磁性能分析 .....	20
3.4 共掺杂超细六角钡铁氧体结构与性能关系 .....	26

## 超细六角钡铁氧体共掺杂改性及其磁性研究

### 摘要

本文以九水合硝酸铁 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )、六水合硝酸镍 ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、三水合硝酸铜 ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )、六水合硝酸锌 ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸钡 ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ )、四氯化钛 ( $\text{TiCl}_4$ ) 为起始原料, 采用化学共沉淀熔盐法合成具有宽频, 软磁的超细纳米 M 型 Ti-Ni、Ti-Zn、Ti-Cu 共掺杂六角钡铁氧体  $\text{Ba}(\text{TiM})_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$  ( $\text{M}=\text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ ), 其实质是利用少量非磁或软磁的离子取代三价铁离子, 从而改善六角钡铁氧体 (BAM) 的磁性能, 使它的磁性能在一定范围内连续可调。采用多晶 X 射线衍射仪 (D8 Advance) 分析样品的物相组成及晶粒尺寸, 振动样品磁强计 (VSM EV7) 分析样品的磁性能。结果表明: 不同的掺杂量  $x$  会影响其晶胞参数; 特别是掺杂量的变化会对磁性能产生重大影响。

**关键词:** M 型六角钡铁氧体; 共沉淀熔盐法; 掺杂; 磁性能

## Study on Ti-Ni Co-doping modification and Magnetic Properties of Ultrafine Hexagonal Barium Ferrite

Runjun Jin

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University)

**Abstract:** The article based on nine hydrated ferric nitrate, nickel nitrate hexahydrate, copper

nitrate trihydrate, zinc nitrate hexahydrate, barium nitrate, titanium tetrachloride as the starting material, using chemical coprecipitation method of molten salt synthesis have broadband, soft magnetic ultrafine nano M type of Ti-Ni, Ti-Zn and Ti-Cu doping hexagonal barium ferrite. Its essence is to use a small amount of non-magnetic or replaced by the ion of soft magnetic ferric iron ions, thus improving hexagonal barium ferrite magnetic (BAM), So that its magnetic properties in a certain range of continuous adjustable. Polycrystalline X-ray diffractometer (D8Advance) and vibrating sample magnetometer (VSMEV7) were used to analyze the phase composition and grain size of the samples. The results show that the crystal cell parameters are affected by different doping amount x. In particular, the change of doping amount will have a great influence on magnetic properties.

Key words: M-type hexagonal barium ferrite; Coprecipitation molten salt method; Doping; magnetic.

## 第一章 综述

### 1.1 六角钡铁氧体的结构与性能特点

六角钡铁氧体  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  (BAM) 是重要的铁磁性铁氧体材料, 具有高饱和磁化强度大磁晶各向异性、高介电常数、磁导率和高矫顽场的特点, 是硬磁材料<sup>[1-4]</sup>。 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  是一类重要的永磁体材料<sup>[5]</sup>。

$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  的结构单元由一个 S 块和一个 R 块组成, 六角和立方堆积层重叠。含有钡原子的基面是一个镜像面, 因此 R 区上方和下方的两个 S 区为围绕彼此的 c 轴旋转  $180^\circ$ 。然后需要镜像 R 块( $\text{R}^*$ )来维持该结构, 并且正是出于此原因, 该单元需要两个结构单元, 给出了单元式  $\text{SRS}^*\text{R}^*$ , 其中  $\text{S}^*$  和  $\text{R}^*$  分别是 S 和 R 围绕 c 轴旋转  $180^\circ$  (图 1a),  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  的晶格参数对于 c 轴长度为  $2.317\text{nm}$ , 对于 a (基面宽度) 为  $0.589\text{nm}$ , 并且该 a 参数对于所有钡六角铁氧体是恒定的。高度与宽度之比为 3.94, 因此  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  具有较大的晶体各向异性, 对于其他六角铁氧体, 这一各向异性甚至更高。结构的透视图也如图 1 的 b 和 c 所示, 而 M 结构的多面体, 包括 R 块的双锥部位, 如图 1d 所示。图 1e 描绘了 M 结构中 R 和 S 块的堆叠<sup>[1,6]</sup>。其中 R 块为  $(\text{BaFe}_6\text{O}_{11})^{2-}$ , S 块是 c 轴方向上的立方  $(\text{Fe}_6\text{O}_8)^{2+}$  结构, 当 R 和 S 各自旋转  $180^\circ$  时, 它们将分别用  $\text{R}^*$  和  $\text{S}^*$  表示, 用于区别。 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  的晶胞属于  $\text{P6}_3/\text{mmc}$  空间群, c 轴为择优取向轴, 所有松散的晶体都可以很容

易地沿平行于磁场的 c 轴对齐，不同取向方向的磁性是不同的，因此，磁晶各向异性在畴壁的转变中起着主要作用<sup>[7]</sup>。

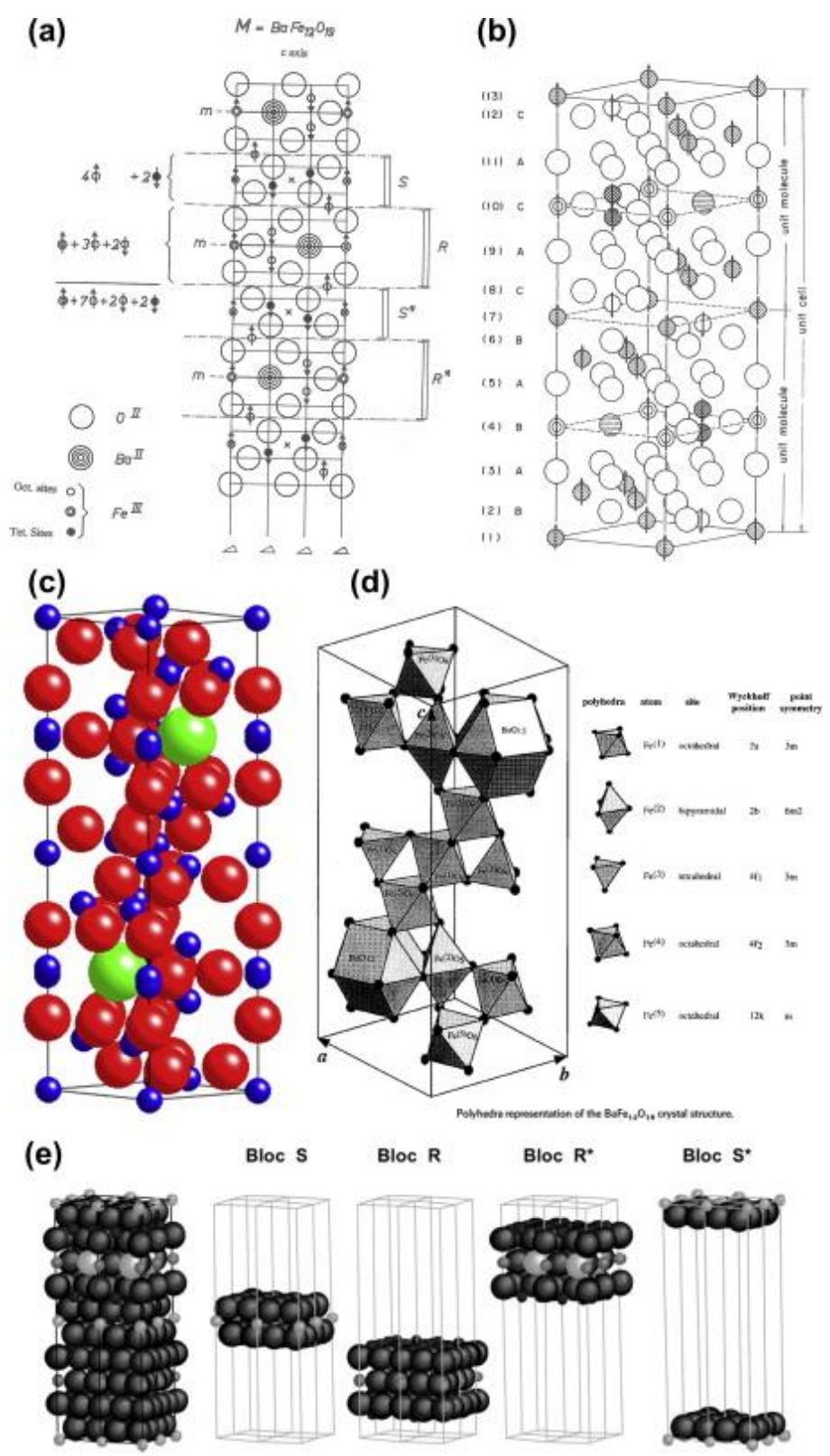


图 1<sup>[1]</sup>: (a) M 型铁氧体 ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) 结构的横截面图，其中垂直线为三重对称

轴。(b)和(c)是 M 单元的透视图。(d) M 单元的多面体。(e) RSR<sup>\*</sup>S<sup>\*</sup>堆叠序列。箭头表示阳离子相对于 c 轴的磁矩方向，记号 “\*” 意义是块绕 c 轴旋转 180°，m 表示镜像平面。

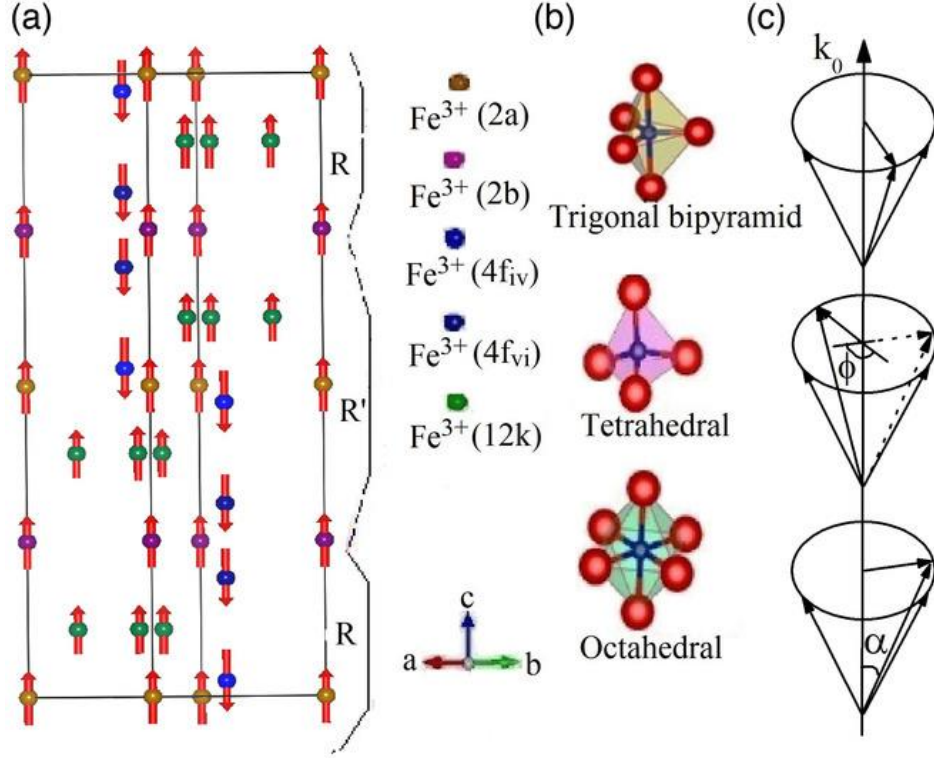


图 2<sup>[8]</sup>: (a–c)示意图表示: a)BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 的共线磁性结构, b)BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 中 Fe<sup>3+</sup>离子的配位多面体, 以及 c)由于 R 和 R'块中关于倾斜自旋的 c 轴的净力矩进动而产生的纵向锥形磁性结构。

如图 2 所示, M 型六角钡铁氧体结构中的 Fe<sup>3+</sup>离子分布在五个不同的位点上, 为三个八面体位置 2a, 12k, 4f<sub>2</sub>(图中为 4f<sub>iv</sub>), 一个四面体位置 4f<sub>1</sub>(图中为 4f<sub>vi</sub>), 一个三角双锥位置(2b)。12k、2a 和 2b 位点的自旋在晶体 c 轴上相互平行排列, 但 4f<sub>2</sub> 和 4f<sub>1</sub> 位点指向相反的方向<sup>[9]</sup>, 取代六铁氧体的磁性在很大程度上取决于取代阳离子的电子构型<sup>[8,10]</sup>。

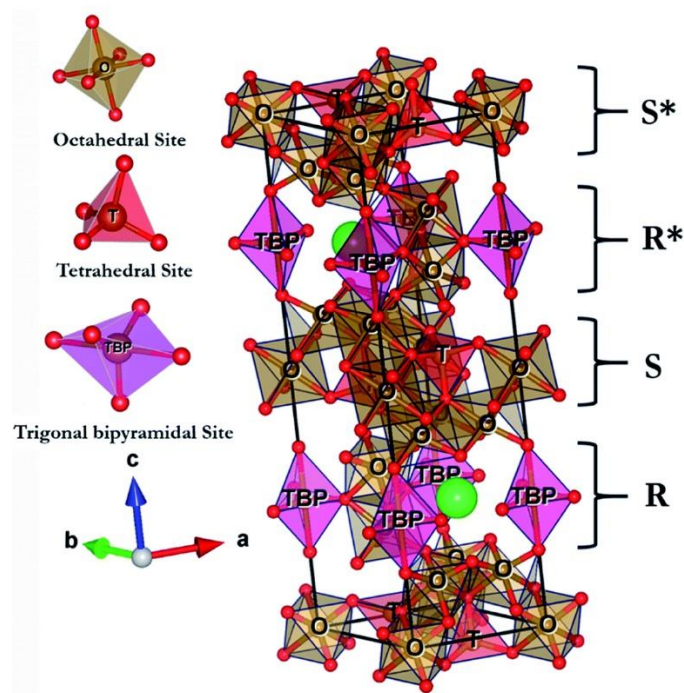


图 3：六角钡铁氧体  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  的晶胞<sup>[11]</sup>。

图 3 中的三种不同铁环境分别对应于八面体位置(2a, 12k, 4f<sub>2</sub>)、四面体位置(4f<sub>1</sub>)、三角双锥位置(2b)。此图更为直观地解释了  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  的阳离子位置特点，并且直观展示了 RSR\*S\*的堆叠方式。

## 1.2 六角钡铁氧体改性方法及研究进展

基于铁氧体的磁性材料由于其化学成分、结构特征、磁性性质之间的强相关性而引起了人们的广泛关注，因为它具有控制功能性质的可能性，例如基于 M 型钡铁氧体的固溶体  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Di}_x\text{O}_{19}$ ，可由不同的抗磁离子 ( $\text{Di}=\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$ 、 $\text{Sc}^{3+}$ 和  $\text{In}^{3+}$ ) 取代  $\text{Fe}^{3+}$ 实现，打开了广阔应用前景<sup>[12]</sup>。

近年来，许多研究人员致力于通过掺杂二价、三价或四价金属离子来改善  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  的磁性和电学性能，而其他许多研究人员则使用二价-四价组合作为掺杂剂。这些研究发现，三价金属离子( $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 和  $\text{Ga}^{3+}$ )在  $\text{Fe}^{3+}$ 位点的掺杂增加了矫顽力场<sup>[13-15]</sup>， $\text{Co}^{3+}$ 在  $\text{Fe}^{3+}$ 位点的掺杂降低了 M 型铁氧体  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  的矫顽力场<sup>[16]</sup>，而二价金属离子( $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 或  $\text{Ni}^{2+}$ )在  $\text{Fe}^{3+}$ 位点的掺杂则使矫顽力场值显著降低<sup>[17,18]</sup>。

通过  $\text{Sc}^{3+}$ 在  $\text{Fe}^{3+}$ 位点的掺杂，改变 M 型铁氧体的磁性性能。通过过量的二价或三价阳离子（例如  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$ 和其他阳离子）部分取代  $\text{Ba}^{2+}$ 或  $\text{Fe}^{3+}$ 离子，或同时取代这两种离子，可以显著改善 M 型铁氧体的固有磁性或改变



颗粒形态，这将是未来研究的主题<sup>[19]</sup>。

也有研究人员对  $\text{BaTi}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  ( $\text{Ti}^{4+}$ 在  $\text{Fe}^{3+}$ 位点的掺杂)的电,介电和磁性性能研究。他们发现,随着钛离子的掺杂量增加,BAM 的饱和磁化强度下降,化合物在磁滞回线下的面积减小<sup>[20]</sup>。

以上均是单种离子进行掺杂,近几年,对两种不同离子共掺杂改性的研究也正在兴起,两种离子掺杂对 BAM 作用更为复杂,并且性能也更加多变。通式有  $\text{Ba}(\text{TiCo})_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$ <sup>[21,22]</sup>,  $\text{Ba}(\text{ZrCo})_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$ <sup>[23]</sup>他们发现此种取代方式形成的 BAM 是一种理想的高频多层电感材料,并且此种取代使得 BAM 引起了磁晶各向异性从单轴向平面的转变,能够显著改变 BAM 的磁性能。

也有研究人员采用固相反应法制备  $\text{Ba}(\text{TiNi})_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$ ,并对其结构、静态和高频磁性能进行了研究,并得出了结论: Ni-Ti 共取代能够降低饱和磁化强度和矫顽力<sup>[24]</sup>。

通过  $\text{Tm}^{3+}$ - $\text{Tb}^{3+}$ 在  $\text{Fe}^{3+}$ 位点共掺杂( $\text{BaTm}_x\text{Tb}_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$ ,  $x \leq 0.05$ ),显著降低了 M 型钡铁氧体的矫顽力场<sup>[25]</sup>。

也有研究人员进行  $\text{Fe}^{3+}$ 和  $\text{Ba}^{2+}$ 位点共掺杂的研究,例如基于  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  的磁各向异性增强的 NMR 表征<sup>[26]</sup>。

$\text{SrFe}_{12-2x}\text{Cr}_x\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ , 即  $\text{Cr}^{3+}$ - $\text{Zn}^{2+}$ 共取代  $\text{Fe}^{3+}$ 位点,也会引起对应介电性能的变化<sup>[27]</sup>。对于  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{Zr}^{4+}$ 共掺杂 M 型钡铁氧体,即  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Ni}_x\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{Zr}^{4+}$ 共掺杂使得 M 型钡铁氧体的矫顽力场显著降低,饱和磁化强度随 x 值变化出现极大值<sup>[28]</sup>。也有研究分析了  $\text{Ce}^{4+}$ - $\text{Zn}^{2+}$ 共掺杂的 M 型钡铁氧体,即  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Ce}_x\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  中,阳离子取代的优势占位,掺杂  $\text{Ce}^{4+}$ 和  $\text{Zn}^{2+}$ 抑制了 c 轴择优晶粒的生长,提高了平均晶粒尺寸,这些非磁性离子的存在有助于降低剩余磁化强度,从而改变它们从硬到软的磁性行为,磁行为解释了布洛赫壁的形成和超交换相互作用<sup>[11]</sup>。

有人研究了  $\text{BaZnZrFe}_{10}\text{O}_{19}$  (即  $\text{Zr}^{4+}$ - $\text{Zn}^{2+}$ 共掺杂 M 型钡铁氧体)的合成时相演变过程和晶粒生长形貌<sup>[29]</sup>,但缺乏对磁性调控的研究。

综合上述例子并结合推理,用抗磁阳离子取代  $\text{Fe}^{3+}$ 离子可导致 a)磁性增强(取决于它们被取代的晶体位置)和 b)自发电极化的出现,因此,使用非磁性掺杂剂(单个或双抗磁离子\离子或与磁性离子组合)来改变 M 型铁氧体的磁性有增加的趋势。M 型六角铁氧体的磁性是由于六角晶胞中存在 24 个  $\text{Fe}^{3+}$ 离子而产生

生的。值得注意的是，M 型铁氧体中的 24 个  $\text{Fe}^{3+}$  离子分布在自旋上升（12k、2a 和 2b）和自旋下降（4f<sub>1</sub> 和 4f<sub>2</sub>）位置之间。 $\text{Fe}^{3+}$  离子的这种分布导致它们的自旋磁矩相互对立，从而导致它们的磁性净降低。因此，可以通过改变自旋上升和自旋下降位置的  $\text{Fe}^{3+}$  离子浓度来改变它们的磁性<sup>[29]</sup>。

### 1.3 本课题研究思路与研究内容

基于元素共掺杂，改变六角铁氧体中磁晶结构与铁-氧超交换作用，调控六角铁氧体的磁性能。本课题选择六角钡铁氧体为研究对象，采用元素共掺杂，建立共掺杂六角钡铁氧体合成工艺，研究共掺杂元素对于超细六角钡铁氧体颗粒相形成与颗粒形貌的影响关系，阐明共掺杂对最终六角钡铁氧体的磁性能的影响。

## 第二章 共掺杂超细六角钡铁氧体粉体合成工艺

### 2.1 合成工艺流程

1、3M  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{HCl}$  溶液的制备的流程如下：

- 1)量取 30mL 稀盐酸于 100mL 单口烧瓶中，冰浴 0-5℃，磁力搅拌。
- 2)移取 16.5mL 四氯化钛于 1)中烧瓶，保持冰浴，磁力搅拌，形成橙黄色溶液。
- 3)用稀盐酸将 2)中溶液用 50mL 容量瓶定容。
- 4)将 3)置入冰柜保存。

2、Ti-Ni 共掺杂超细六角钡铁氧体的制备实验流程（如图 4）：

1)将  $\text{NaOH}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  固体准确称量后放入 500mL 烧杯中，并使用适量去离子水机械搅拌溶解，并恒温 30℃，控制  $\text{OH}^-$  浓度为 5M。该溶液记为 S2。

2)将  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、M 盐、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、3M  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{HCl}$  准确称量或量取后，用适当去离子水磁力搅拌溶解，并恒温 30℃，控制  $\text{Fe}^{3+}$  浓度为 0.5M。该溶液记为 S1。

3)在 S2 溶液 400r/min 机械搅拌下，向 S2 中倒入 S1，同时控制一定的流速。反应恒温 30℃。反应两小时。

4)抽滤，并使用 100mL 1：1（体积比）的乙醇水洗涤三次，并抽干，放入烘箱中干燥 24 小时，得到前驱体粉末。

5)称量 5g 前驱体粉末同  $\text{NaCl}$ （5g）、 $\text{KCl}$ （5g）球磨 4 小时。得熔盐—前驱



体粉末。

6)热处理：称量 3g 熔盐—前驱体粉末于坩埚中，温度程序为在 600℃下退火 1h，在 800℃下退火 2h。取出后使用热去离子水洗涤，直至上层清液中检验不出  $\text{Cl}^-$ 。干燥至恒重得粉末状产物。

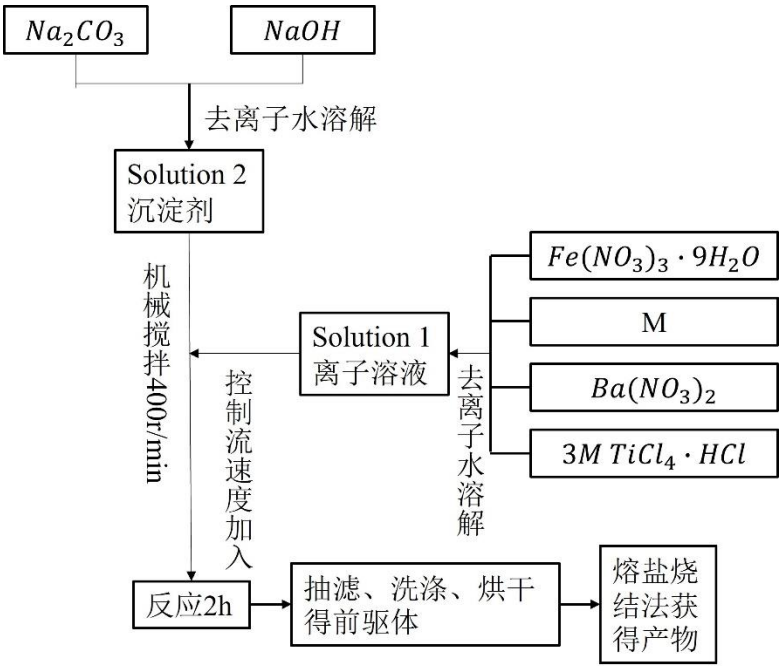


图 4：制备实验流程示意图

其中 M 指代 Ni、Zn、Cu 的硝酸盐，具体见表 1

2.2 实验药品与设备

实验所用药品及仪器设备如表 1、2 所示。

表 1 实验原料和生产厂家

试剂	纯度	厂家
九水合硝酸铁 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )	ACS	Alfa Aesar
六水合硝酸镍 ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	AR	国药集团化学试剂有限公司
三水合硝酸铜 ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )	AR	国药集团化学试剂有限公司
六水合硝酸锌 ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	AR	国药集团化学试剂有限公司

去离子水 ( $\text{H}_2\text{O}$ )	——	实验室
硝酸钡 ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ )	AR	国药集团化学试剂有限公司
无水碳酸钠 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )	AR	国药集团化学试剂有限公司
氢氧化钠 ( $\text{NaOH}$ )	AR	国药集团化学试剂有限公司
盐酸 ( $\text{HCl}$ , 3mol/L)	AR	国药集团化学试剂有限公司
四氯化钛 ( $\text{TiCl}_4$ )	AR	实验室
氯化钠 ( $\text{NaCl}$ )	AR	国药集团化学试剂有限公司
氯化钾 ( $\text{KCl}$ )	AR	国药集团化学试剂有限公司

表 2 实验仪器及型号		
实验仪器	型号	厂家
电子天平	BT224S	北京赛多利斯科学仪器（北京有限公司）
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9079A	上海精宏实验设备有限公司
行星球磨机	QM-3SP04	南京南大仪器有限公司
多晶 X 射线衍射仪	D8 Advance	——
箱式电炉	SXL-1400C	上海矩晶精密仪器制造有限公司
集热式恒温磁力搅拌浴	HWCL-3	郑州长城科工贸有限公司
数显式搅拌器	IKA RW20	——
振动样品磁强计	VSM EV7	——
扫描电子显微镜	S-4800	——
集热式恒温加热磁力搅拌器	DF-101S	上海仪昕科学仪器有限公司

第三章 共掺杂超细六角钡铁氧体结构与性能分析

3.1 共掺杂超细六角钡铁氧体晶体结构分析

对合成好的共掺杂六角钡铁氧体进行多晶 X 射线衍射测试，以分析共掺杂六角钡铁氧体的物相组成，以及其晶粒尺寸。[图 5](#) 所示为共掺杂六角钡铁氧体在不同掺杂量 x 下的多晶 X 射线衍射图谱。

从[图 5](#)中可看出与未掺杂的纯 BAM 进行对比，Ti、Ni 共掺杂型 BAM 中均有 BAM 相，各个特征峰位置吻合。其中，根据标准 PDF 卡片 27-1029 可知，处于 $30.272^\circ$ 的衍射峰为(110)晶面对应的特征衍射峰，处于 $32.172^\circ$ 的衍射峰为(107)晶面对应的特征衍射峰，处于 $34.061^\circ$ 的衍射峰为(114)晶面对应的特征衍射峰，处于 $37.120^\circ$ 的衍射峰为(203)晶面对应的特征衍射峰，处于 $55.042^\circ$ 的衍射峰为(217)晶面对应的特征衍射峰，处于 $56.591^\circ$ 的衍射峰为(20 11)晶面对应的特征衍射峰，处于 $63.058^\circ$ 的衍射峰为(220)晶面对应的特征衍射峰<sup>[30]</sup>。这些峰位置均为 BAM 物相的特征衍射峰。可以说明，掺杂过后均可生成 BAM 相，主要物相均是 BAM 相，此现象说明掺杂的离子进入了 BAM 晶格，而非单独成为

一相。然而，此为掺杂量较低的情况（ $x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ）。

当掺杂量较高时，如  $x=1.0, 1.2$  时，存在  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  杂相，由此可以说，当掺杂量较高时，Ti, Ni 元素不能完全进入 BAM 的晶格中，部分以氧化物的形式自成一相。

随着掺杂含量  $x$  的升高（ $x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2$ ），BAM 相部分晶面的特征衍射峰存在向低角度方向偏移的现象（如(220)晶面对应的衍射峰），根据布拉格衍射定律（布拉格公式） $2d_{(hkl)}\sin\theta = n\lambda$ <sup>[31]</sup>，可能原因是  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$  的半径大于  $\text{Fe}^{3+}$  的半径（ $r\text{Ni}^{2+}=0.069\text{nm}$ ,  $r\text{Ti}^{4+}=0.069\text{nm}$ ,  $r\text{Fe}^{3+}=0.064\text{nm}$ ）<sup>[32-34]</sup>，导致晶格常数增大，衍射峰向低角度偏移。

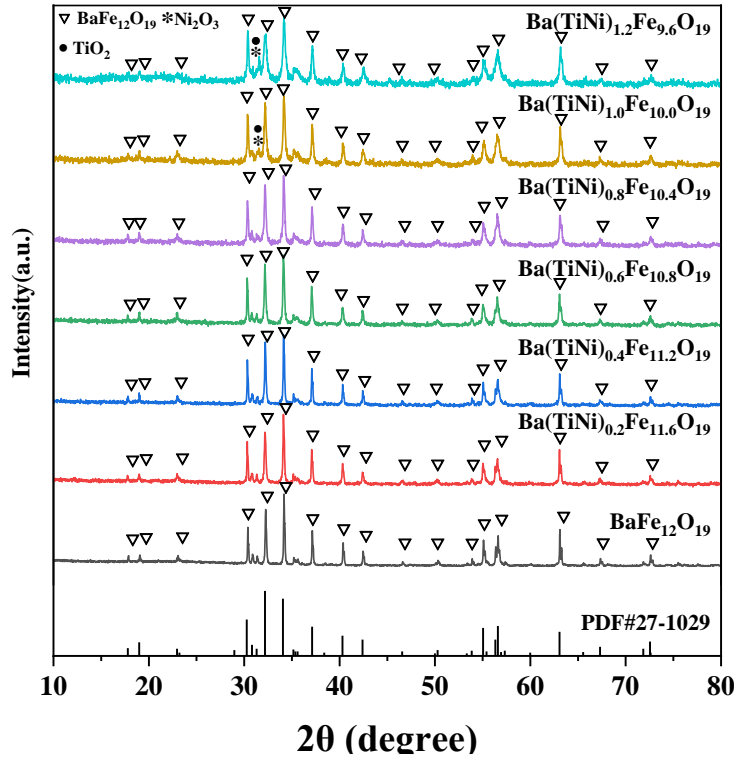
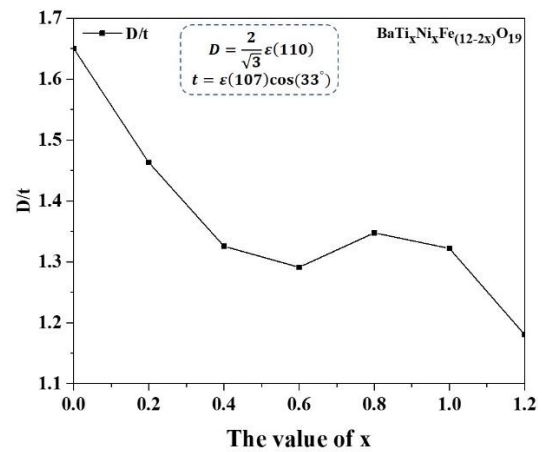


图 5：共掺杂 M 型六角钡铁氧体的多晶 X 射线衍射图谱

另外，对于 Ti-Ni 共掺杂的六角钡铁氧体，根据谢乐公式： $\varepsilon = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta}$ <sup>[35]</sup>,  $\lambda = 0.154\text{nm}$ 。由(110)、(107)、(114)晶面对应衍射峰位置 $30.272^\circ$ ， $32.172^\circ$ ， $34.061^\circ$ 计算晶粒尺寸，所得结果分别由 $\varepsilon(110)$ 、 $\varepsilon(107)$ 、 $\varepsilon(114)$ 表示。根据公式  $D = \frac{2}{\sqrt{3}}\varepsilon(110)$ ;  $t = \varepsilon(107)\cos(33^\circ)$  其中  $D$  为粒径， $t$  为厚度。得到图 6 中径厚比  $D/t$  随掺杂量  $x$  的变化曲线。当  $D/t$  越接近于 1 时，物相颗粒越接近于球形。

由图 6 可知， $x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6$  时， $D/t$  值随  $x$  增加而逐渐减小，说明 BAM 晶粒从平面六角型逐渐向球形靠拢，掺杂的杂质离子削弱了晶粒生长的方向性， $x=0.6$  为极小值点。 $x=0.8$  时， $D/t$  又略有回升，此时晶粒生长的方向性略有恢复，但不明显。 $x=1.0, 1.2$  时， $D/t$  值随  $x$  增加又逐渐减小，由于有杂相生成，晶粒越来越接近于球形。



后期加入 Ti-Zn、Ti-Cu

图 6:  $D/t$  随掺杂量  $x$  的变化

3.2 共掺杂超细六角钡铁氧体形貌结构分析

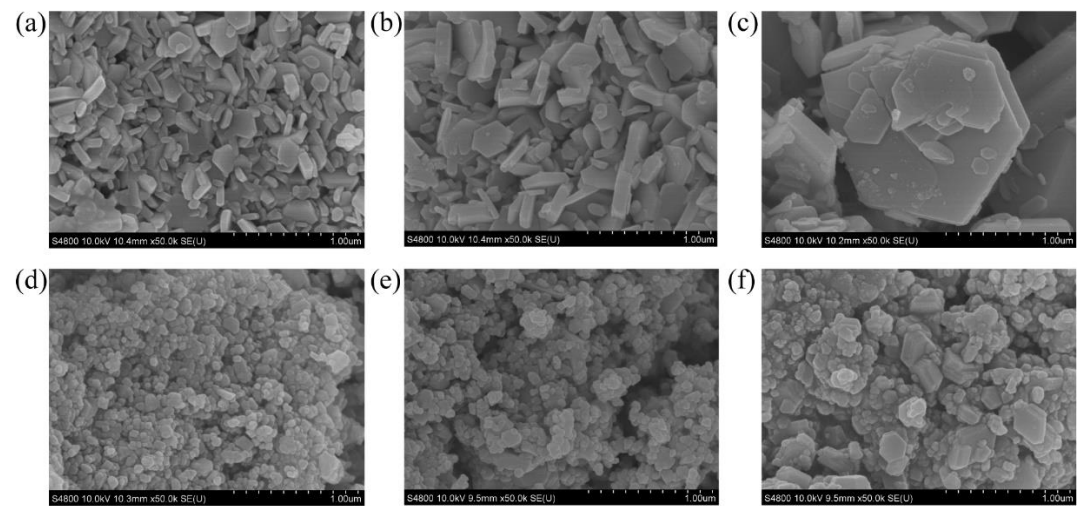


图 7:  $\text{BaTi}_x\text{Ni}_x\text{Fe}_{(12-2x)}\text{O}_{19}$  的扫描电子显微镜图像: (a)  $x=0.2$ , (b)  $x=0.4$ , (c)  $x=0.6$ , (d)  $x=0.8$ , (e)  $x=1.0$ , (f)  $x=1.2$

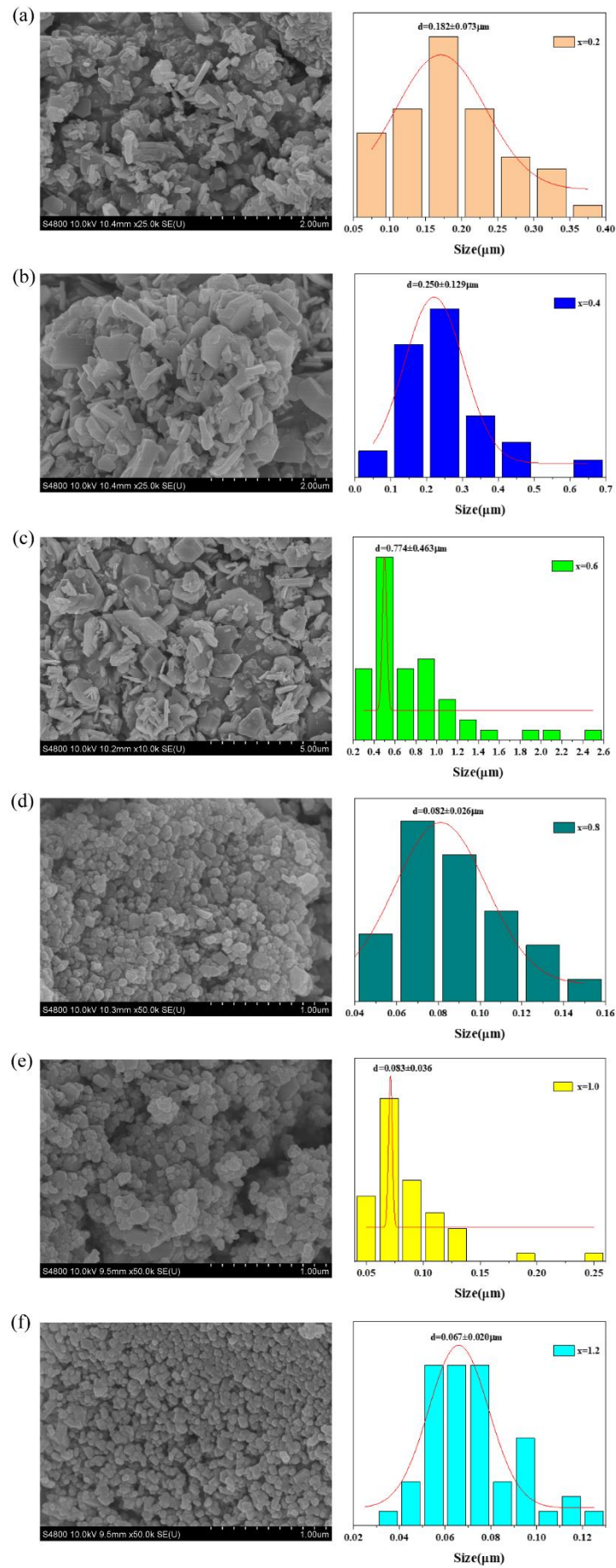


图 8.1:  $\text{BaTi}_x\text{Ni}_x\text{Fe}_{(12-2x)}\text{O}_{19}$  的粒径分布分析: (a)  $x=0.2$ , (b)  $x=0.4$ , (c)  $x=0.6$ , (d)  $x=0.8$ , (e)  $x=1.0$ , (f)  $x=1.2$

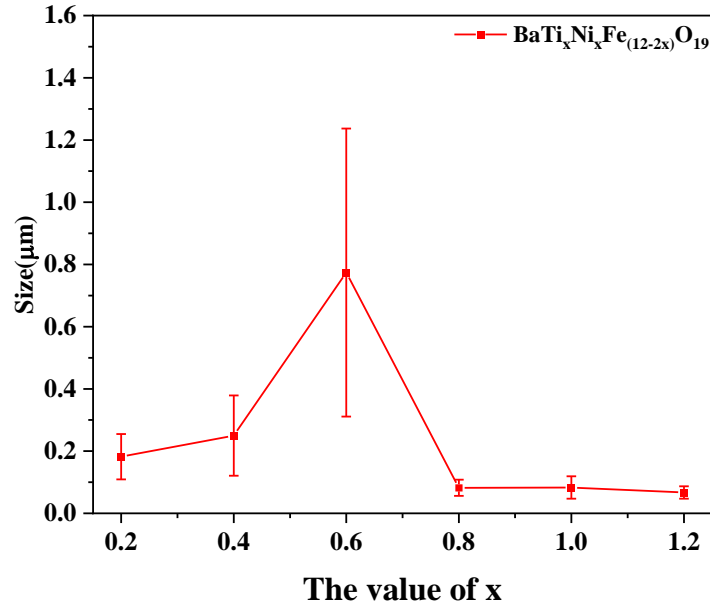


图 8.2:  $\text{BaTi}_x\text{Ni}_x\text{Fe}_{(12-2x)}\text{O}_{19}$  的平均粒径与  $x$  值的变化关系

由图 7(a-f)可知, 不同掺杂量  $x$  下,  $\text{BaTi}_x\text{Ni}_x\text{Fe}_{(12-2x)}\text{O}_{19}$  均存在清晰的六角晶粒, 并且随掺杂含量  $x$  的增加, 六角铁氧体的晶粒由规则六角逐渐变为不规则六角。运用 Nano Measure 软件对粒径进行统计的结果如图 8.1(a-f)所示, 根据平均粒径和  $x$  的关系作图, 得到图 8.2 平均粒径与  $x$  值的变化关系。

从图 8.2 可知, 随着  $x$  的增加, 平均粒径先增大( $x=0.2-0.6$ ), 后减小( $x=0.6-1.2$ ), 在  $x=0.6$  时取得极大值。然而, 晶粒尺寸较小且均在  $0.1-1.3\mu\text{m}$ 。此外, 除  $x=0.6$  的样品的晶粒尺寸分布较广以外, 其余样品的粒径分布均集中, 即分布均匀。



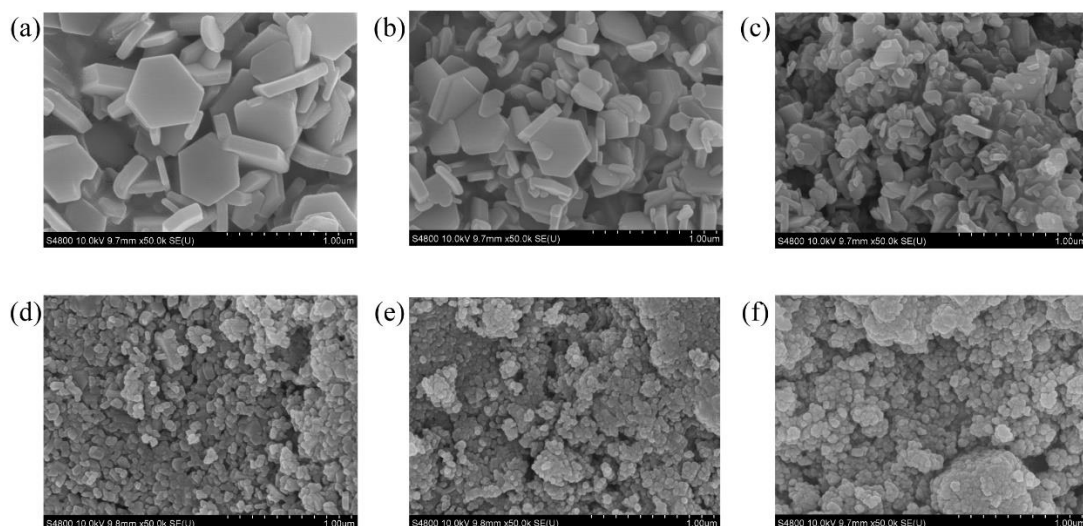


图 9:  $\text{BaTi}_x\text{Zn}_x\text{Fe}_{(12-2x)}\text{O}_{19}$  的扫描电子显微镜图像: (a)  $x=0.2$ , (b)  $x=0.4$ , (c)  $x=0.6$ , (d)  $x=0.8$ , (e)  $x=1.0$ , (f)  $x=1.2$

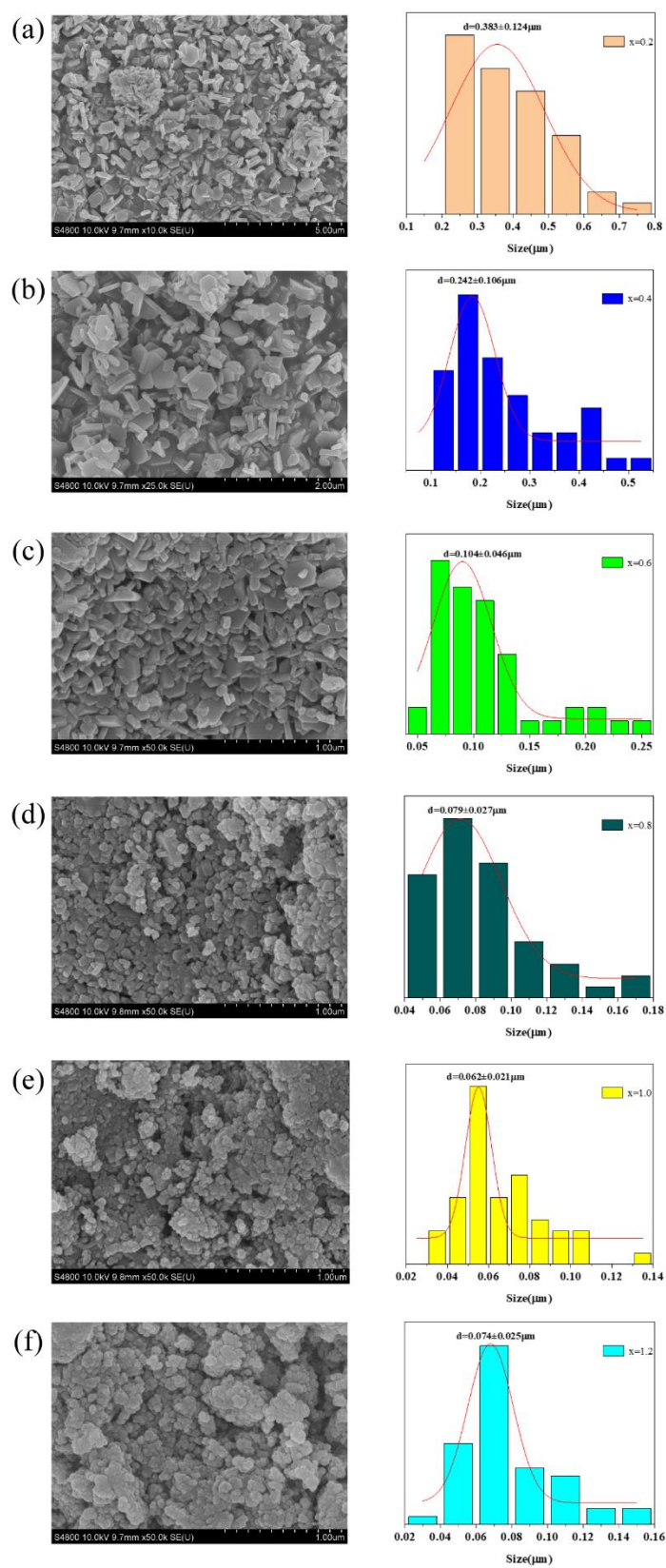


图 10.1:  $\text{BaTi}_x\text{Zn}_x\text{Fe}_{(12-2x)}\text{O}_{19}$  的粒径分布分析: (a)  $x=0.2$ , (b)  $x=0.4$ , (c)  $x=0.6$ ,  
(d)  $x=0.8$ , (e)  $x=1.0$ , (f)  $x=1.2$

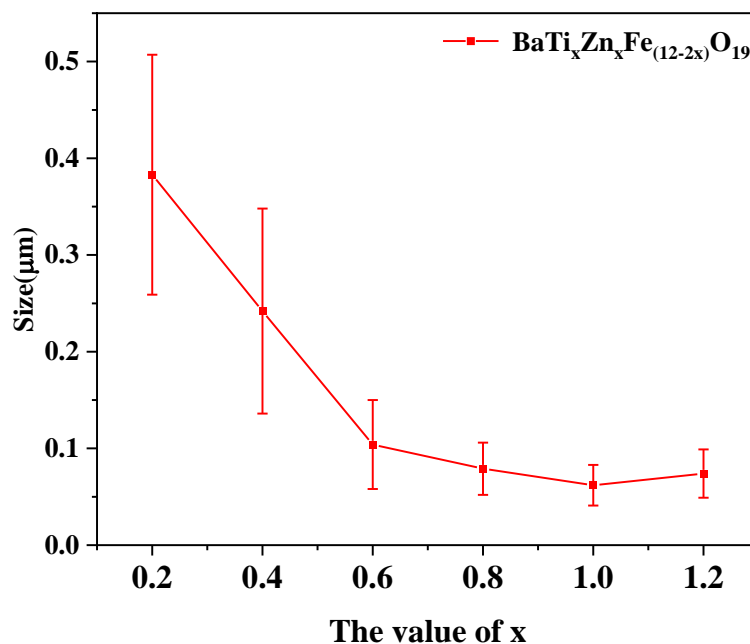


图 10.2:  $\text{BaTi}_x\text{Zn}_x\text{Fe}_{(12-2x)}\text{O}_{19}$  的平均粒径与  $x$  值的变化关系

由图 9(a-f)可知，不同掺杂量  $x$  下， $\text{BaTi}_x\text{Zn}_x\text{Fe}_{(12-2x)}\text{O}_{19}$  均存在清晰的六角晶粒，并且随掺杂含量  $x$  的增加，六角铁氧体的晶粒由规则六角逐渐变为不规则六角，并且有部分晶粒被拉长，即产生择优取向生长，同时，晶粒尺寸分布随  $x$  值的增加而变得逐渐均匀。运用 Nano Measure 软件对粒径进行统计的结果如图 10.1(a-f)所示，根据平均粒径和  $x$  的关系作图，得到图 10.2 平均粒径与  $x$  值的变化关系。

根据图 10.2 可知，随着掺杂量  $x$  的增加， $\text{BaTi}_x\text{Zn}_x\text{Fe}_{(12-2x)}\text{O}_{19}$  的平均晶粒尺寸递减，当  $x \geq 0.6$  时，晶粒尺寸变化并不明显。晶粒平均尺寸都在  $0.05\text{-}0.5\mu\text{m}$ ，尺寸均较小。

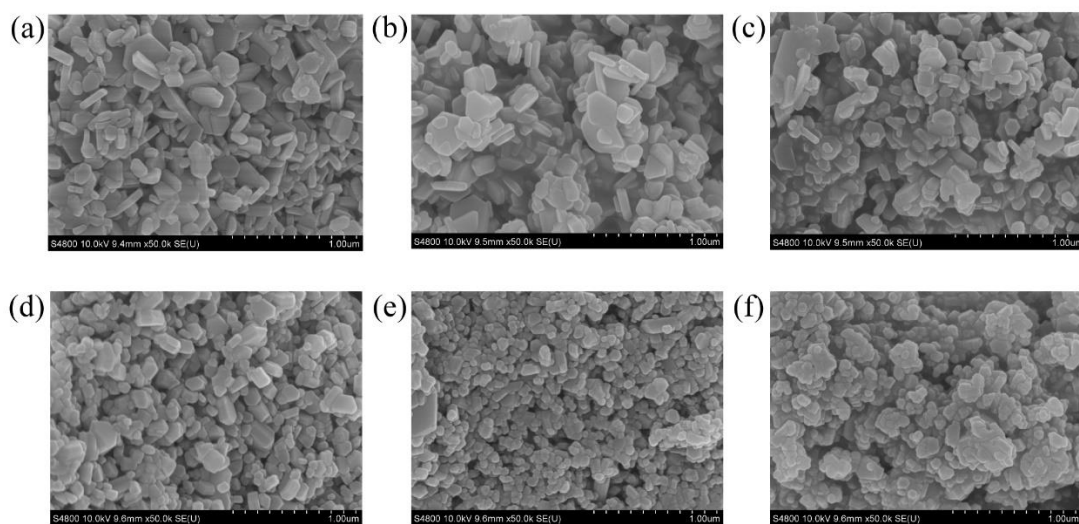


图 11:  $\text{BaTi}_x\text{Cu}_x\text{Fe}_{(12-2x)}\text{O}_{19}$  的扫描电子显微镜图像: (a)  $x=0.2$ , (b)  $x=0.4$ , (c)  $x=0.6$ , (d)  $x=0.8$ , (e)  $x=1.0$ , (f)  $x=1.2$

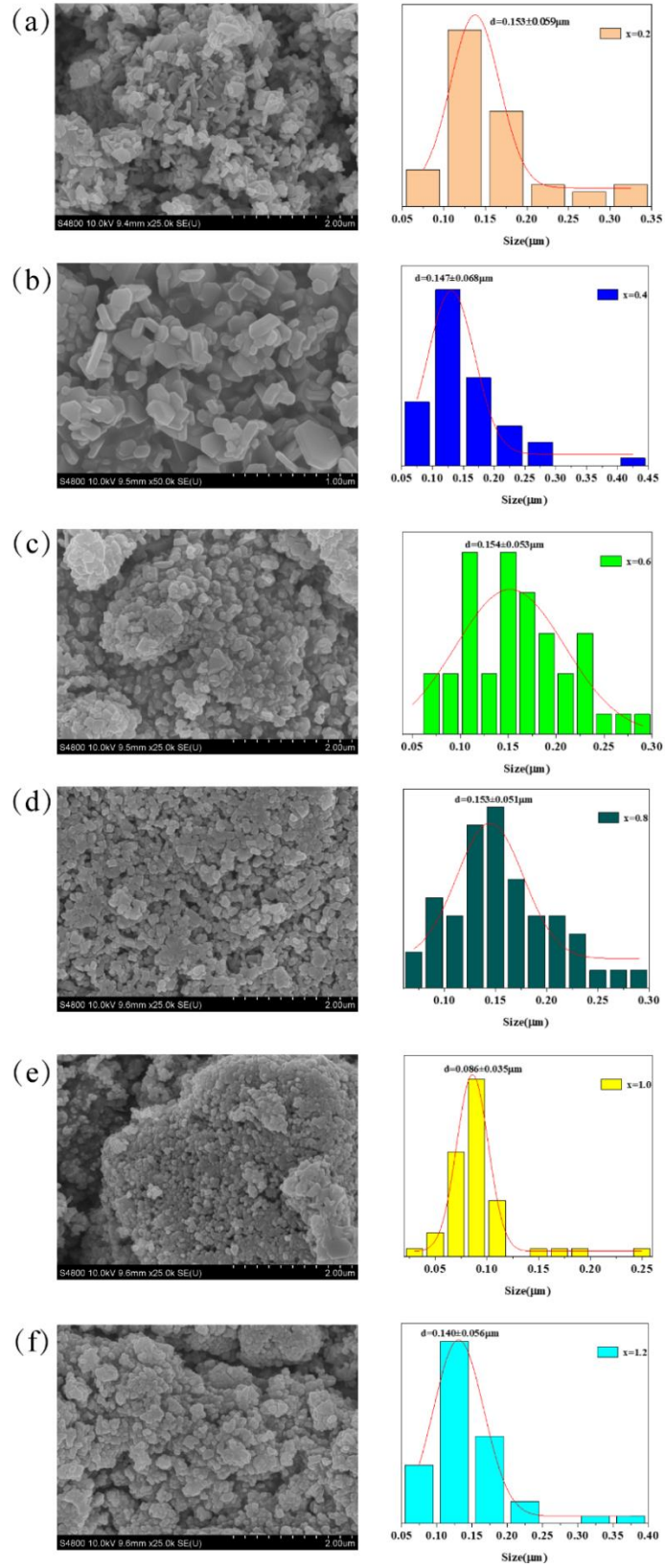


图 12.1:  $\text{BaTi}_x\text{Cu}_x\text{Fe}_{(12-2x)}\text{O}_{19}$  的粒径分布分析: (a)  $x=0.2$ , (b)  $x=0.4$ , (c)  $x=0.6$ ,  
(d)  $x=0.8$ , (e)  $x=1.0$ , (f)  $x=1.2$

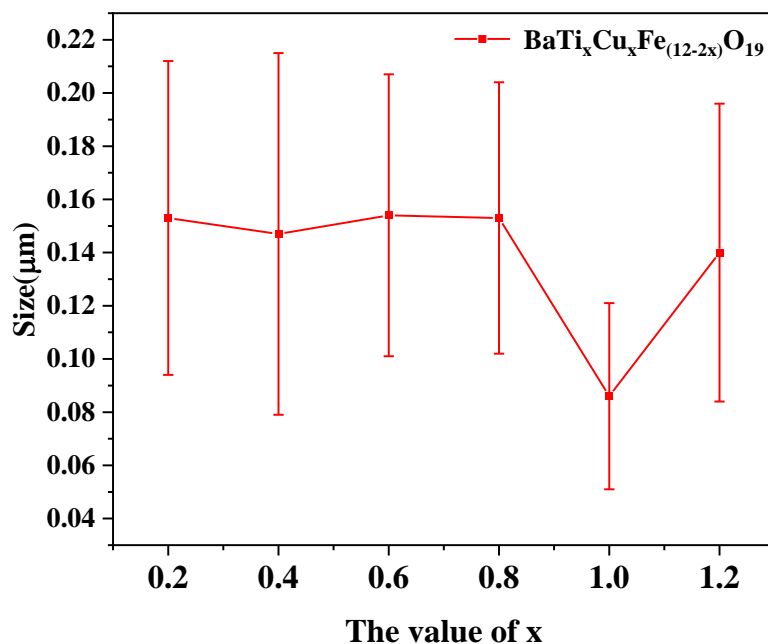


图 12.2:  $\text{BaTi}_x\text{Cu}_x\text{Fe}_{(12-2x)}\text{O}_{19}$  的平均粒径与  $x$  值的变化关系

由图 11(a-f)可知，不同掺杂量  $x$  下， $\text{BaTi}_x\text{Cu}_x\text{Fe}_{(12-2x)}\text{O}_{19}$  均存在清晰的六角晶粒，并且随掺杂含量  $x$  的增加，六角铁氧体的晶粒由规则六角逐渐变为不规则六角，并且晶粒尺寸分布都不是非常均匀，粒径分布较为不规则。运用 Nano Measure 软件对粒径进行统计的结果如图 12.1(a-f)所示，根据平均粒径和  $x$  的关系作图，得到图 12.2 平均粒径与  $x$  值的变化关系。

由图 12.2 可知，除  $x=1.0$  的平均晶粒尺寸减小外，其余的  $x$  所对应的平均晶粒相差不大。晶粒平均尺寸均小于  $0.22\mu\text{m}$ ，尺寸较小。

### 3.3 共掺杂超细六角钡铁氧体磁性能分析



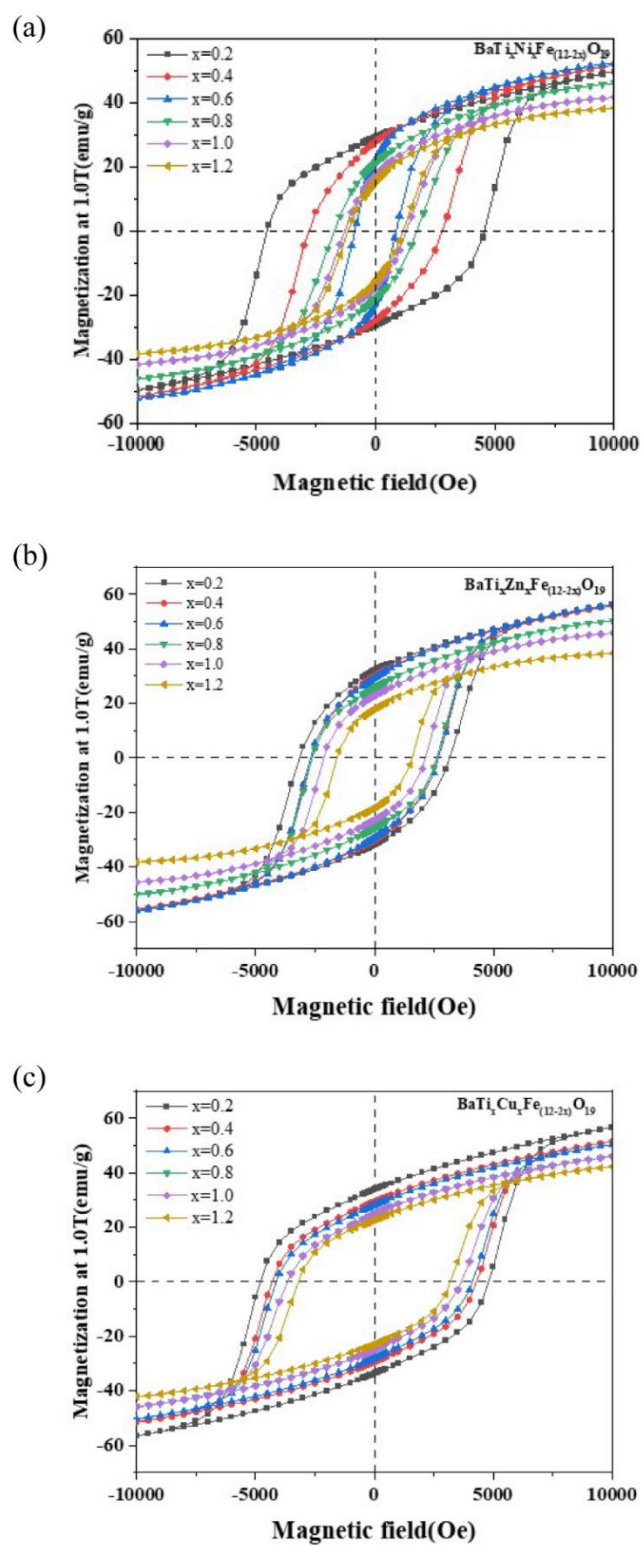


图 13：共掺杂六角钡铁氧体磁滞回线

(a)  $\text{BaTi}_x\text{Ni}_x\text{Fe}_{(12-2x)}\text{O}_{19}$  的磁滞回线，(b)  $\text{BaTi}_x\text{Zn}_x\text{Fe}_{(12-2x)}\text{O}_{19}$  的磁滞回线，(c)  $\text{BaTi}_x\text{Cu}_x\text{Fe}_{(12-2x)}\text{O}_{19}$  的磁滞回线。

如图 13 所示为对应于不同掺杂量  $x$  的 BAM 的磁滞回线。

从图 13(a)可以得到  $\text{Ba}(\text{TiNi})_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$  对应于不同掺杂量  $x$  的饱和磁化强度 ( $M_s$ )、剩磁化强度 ( $M_r$ ) 和矫顽力 ( $H_c$ ) 数值, 如表 3 所示。

表 3  $\text{Ba}(\text{TiNi})_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$  的  $M_s$ 、 $M_r$  和  $H_c$  的数值

$x$ 值	$M_s$ (emu/g)	$M_r$ (emu/g)	$H_c$ (Oe)
0.2	49.67	29.30	4563.53
0.4	51.72	27.91	2794.57
0.6	52.30	22.52	866.00
0.8	46.13	21.23	1732.48
1.0	41.64	17.53	1287.53
1.2	38.28	15.62	1147.02

从图 13(b)可以得到  $\text{Ba}(\text{TiZn})_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$  对应于不同掺杂量  $x$  的饱和磁化强度 ( $M_s$ )、剩磁化强度 ( $M_r$ ) 和矫顽力 ( $H_c$ ) 数值, 如表 4 所示。

表 4  $\text{Ba}(\text{TiZn})_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$  的  $M_s$ 、 $M_r$  和  $H_c$  的数值

$x$ 值	$M_s$ (emu/g)	$M_r$ (emu/g)	$H_c$ (Oe)
0.2	56.29	32.05	3147.26
0.4	55.68	30.16	2619.89
0.6	56.13	29.30	2687.00
0.8	50.33	25.75	2615.82
1.0	45.72	22.85	2130.47
1.2	38.27	18.06	1582.08

从图 13(c)可以得到  $\text{Ba}(\text{TiCu})_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$  对应于不同掺杂量  $x$  的饱和磁化强度 ( $M_s$ )、剩磁化强度 ( $M_r$ ) 和矫顽力 ( $H_c$ ) 数值, 如表 5 所示。

表 5  $\text{Ba}(\text{TiCu})_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$  的  $M_s$ 、 $M_r$  和  $H_c$  的数值

$x$ 值	$M_s$ (emu/g)	$M_r$ (emu/g)	$H_c$ (Oe)
0.2	56.57	33.82	4795.40
0.4	51.43	29.50	4294.24
0.6	50.38	28.10	4125.89
0.8	48.92	26.17	3832.98
1.0	45.98	24.89	3644.19
1.2	42.29	22.79	3194.61

根据表 3、4、5 的数据作图, 可得图 14。图 14(a)则是  $\text{BaTi}_x\text{Ni}_x\text{Fe}_{(12-2x)}\text{O}_{19}$  的  $M_s$ 、 $M_r$  和  $H_c$  分别关于  $x$  值的变化关系, 从图 14(a)中可以看出, 随着  $x$  值增加,  $M_s$ 、 $H_c$  均出现了极值。如  $M_s$  在  $x=0.6$  时出现了极大值;  $H_c$  在  $x=0.6$  时出现了极小值。而  $M_r$  则随着掺杂量  $x$  的增加不断降低。随着杂质离子的不断引入, 掺

杂量上升,  $x$  值增大,  $M_r$  减小, 可能是由于磁稀释或分子磁矩的减小, 这种情况可能是由于掺杂的  $Ti^{4+}$  的非磁性以及  $Ni^{2+}$  的弱磁性<sup>[24]</sup>。而且,  $Ni^{2+}$ 、 $Ti^{4+}$  的单离子的各向异性小于  $Fe^{3+}$  的单离子各向异性, 因此,  $Ti-Ni$  取代  $Fe$  后, 降低了铁氧体的总各向异性, 故降低了矫顽力  $H_c$ , 增加了饱和磁化强度  $M_s$ ,  $Ni^{2+}$ 、 $Ti^{4+}$  占据  $Fe^{3+}$  晶格, 从而降低了磁晶各向异性。

图 14(b)为  $BaTi_xZn_xFe_{(12-2x)}O_{19}$  的  $M_s$ 、 $M_r$  和  $H_c$  的数值随  $x$  值的变化曲线, 从图 14(b)中可以看出, 随着  $x$  值增加,  $H_c$  出现了极小值( $x=0.4$ ),  $M_s$  出现了极大值( $x=0.6$ ), 而  $M_r$  则随着掺杂量  $x$  的增加不断降低。非磁性  $Zn^{2+}$  离子取代了  $4f_1$  处的  $Fe^{3+}$ , 而非磁性  $Ti^{4+}$  离子在另一个自旋下降位置 ( $4f_2$ ) 处取代  $Fe^{3+}$ , 从而使六角铁氧体的净磁矩公式:  $M = M(12k + 2a + 2b)\uparrow - M(4f_1 + 4f_2)\downarrow$  中的自旋下降矩贡献最小<sup>[17]</sup>, 因此矫顽力场和剩余磁化强度下降。  $H_c$  减小归因于减少了磁各向异性和共掺杂样品之间更好的颗粒间连接性<sup>[17]</sup>。

以上  $M_s$ 、 $H_c$  均出现极值。可作如下解释: 畴壁运动和电子自旋是影响这些取代位置磁晶各向异性的机制, 形状和尺寸不规则的粒子会阻碍磁畴壁的移动, 这也会降低饱和磁场并增加矫顽力<sup>[24]</sup>。随着掺杂量上升,  $x$  值增大, 由于磁晶各向异性减弱, 故而  $M_s$  增加,  $H_c$  减小,  $x$  当高于一定值  $x_0$  ( $BaTi_xNi_xFe_{(12-2x)}O_{19}$  中的  $x_0$  可取 0.6,  $BaTi_xZn_xFe_{(12-2x)}O_{19}$  中的  $x_0$  介于 0.4 和 0.6 之间) 时, 由于掺杂后晶格畸变引起应力场增大, 阻碍磁畴壁的移动, 导致  $M_s$  减小,  $H_c$  增大。

对于  $BaTi_xNi_xFe_{(12-2x)}O_{19}$ , 晶粒尺寸对磁性能也有影响, 晶粒尺寸越大, 矫顽力  $H_c$  越小<sup>[28]</sup>, 图 8.2 处  $x=0.6$  的平均粒径出现极大值也映证了其  $H_c$  最小。

对于  $BaTi_xZn_xFe_{(12-2x)}O_{19}$ , 晶粒尺寸对磁性能有影响, 但是影响不强烈, 该样品的晶粒尺寸在  $x=0.2-0.6$  时, 随着  $x$  的增加而显著降低, 对应的  $H_c$  与  $x$  的变化关系曲线上,  $H_c$  在  $x=0.2$  到 0.4 时随  $x$  增大而减小, 在  $x=0.4$  到 0.6 时随  $x$  的增大而增大,  $H_c$  的减小可以认为是磁晶各向异性能减小所致 (掺杂非磁性离子的影响),  $H_c$  的增大可以认为是晶粒尺寸减小, 晶界增多, 阻碍磁畴壁移磁化, 即晶粒尺寸的影响<sup>[32]</sup>。

然而, 对于  $BaTi_xCu_xFe_{(12-2x)}O_{19}$  而言, 晶粒尺寸的影响对它的磁性影响不是主要因素, 因为, 一般来说, 晶粒尺寸越小, 晶界越多, 晶界或者位错等会阻碍磁畴壁移磁化, 导致矫顽力  $H_c$  上升<sup>[32]</sup>, 然而, 实验结果表明, 它的  $H_c$  是不断

降低的，而且它的平均晶粒尺寸仅在  $x=1.0$  时显著降低，如果晶粒尺寸影响是主要影响，那么由晶粒尺寸越小矫顽力  $H_c$  越大<sup>[32]</sup>可知，其  $H_c$  应当会在  $x=1.0$  处增大，出现极大值，然而实验曲线图 14(c)中  $H_c$  变化并无此特征。

图 14(c)为  $BaTi_xCu_xFe_{(12-2x)}O_{19}$  的  $M_s$ 、 $M_r$  和  $H_c$  的数值随  $x$  值的变化曲线，从图 14(c)中可知， $BaTi_xCu_xFe_{(12-2x)}O_{19}$  的  $M_s$ 、 $M_r$  和  $H_c$  的数值随  $x$  值增加均不断减小，由于  $Ti^{4+}$  离子的引入，磁晶各向异性损失<sup>[20]</sup>，随着  $Cu^{2+}$  含量的增加， $M_s$  的降低可能是由于 2b 位  $Fe^{3+}$  离子的占据<sup>[18]</sup>。通常，大尺寸非磁性掺杂离子更喜欢占据八面体位置，由于  $Cu^{2+}$  的离子半径大于  $Fe^{3+}$  的离子半径，因此需要大量数量的  $Cu$  离子才会进入八面体位置（2a、4f<sub>2</sub> 和 12k）<sup>[18]</sup>，由于是共掺杂， $Cu^{2+}$  的取代不会太高，因此，其占据八面体间隙的几率减小，故其不会增加铁-氧超交换作用，此时，非磁性离子的取代导致净磁矩减小呈主导影响，因此  $H_c$ 、 $M_r$  不断减小。

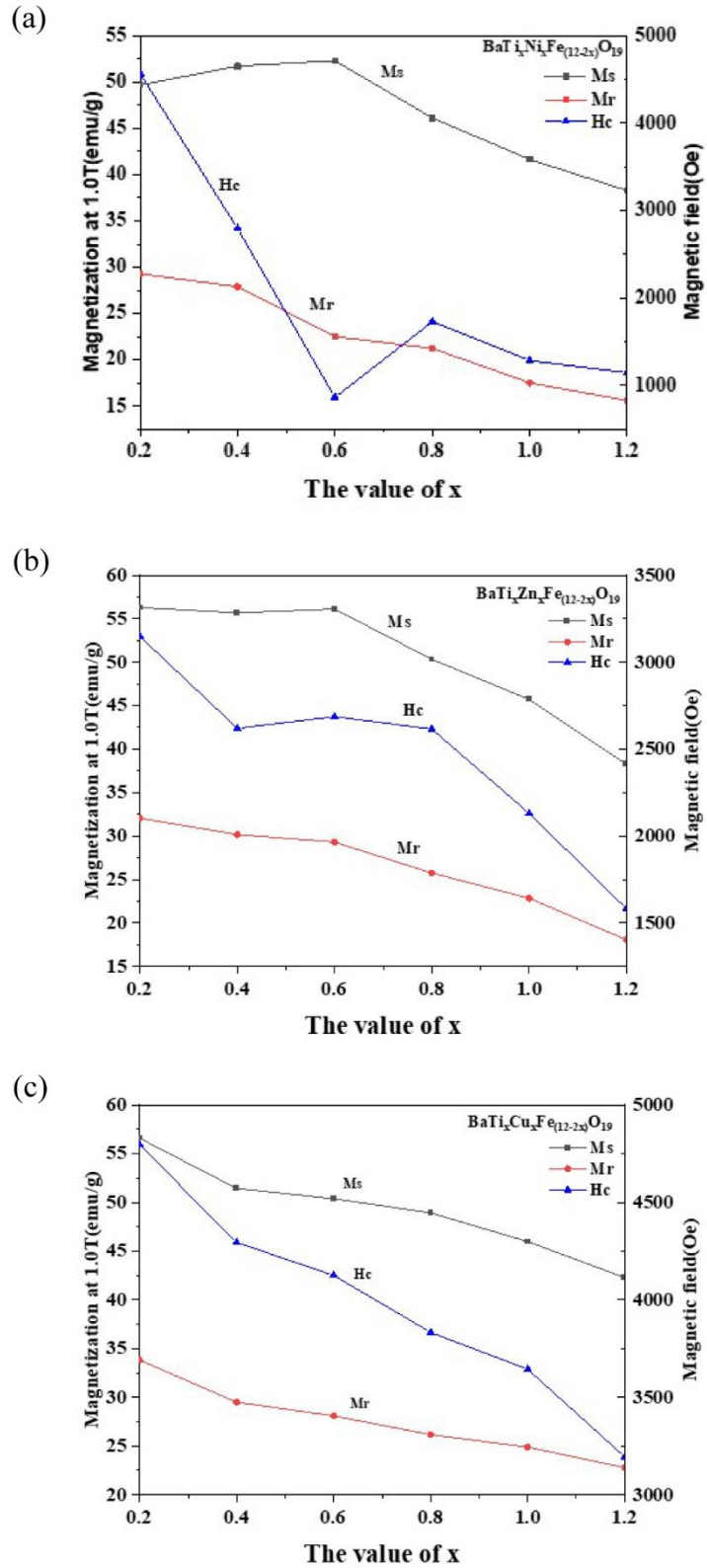


图 14: Ms、Mr 和 Hc 的数值随 x 值的变化曲线

(a)  $\text{BaTi}_x\text{Ni}_x\text{Fe}_{(12-2x)}\text{O}_{19}$  的 Ms、Mr 和 Hc 的数值随 x 值的变化曲线, (b)  $\text{BaTi}_x\text{Zn}_x\text{Fe}_{(12-2x)}\text{O}_{19}$  的 Ms、Mr 和 Hc 的数值随 x 值的变化曲线, (c)

$\text{BaTi}_x\text{Cu}_x\text{Fe}_{(12-2x)}\text{O}_{19}$  的  $M_s$ 、 $M_r$  和  $H_c$  的数值随  $x$  值的变化曲线。

### 3.4 共掺杂超细六角钡铁氧体结构与性能关系

铁氧体结构的变化必然会引起磁性的变化,本文主要讨论磁性 with 结构的关系,并且均是以 M 型钡铁氧体作为基础,所讨论的相均是一致的,由 XRD 测试即可说明。至此,本文将作出以下总结:

非磁性离子 ( $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) 在 M 型六角钡铁氧体 ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) 中的掺杂会引起材料磁性能的变化,主要是以矫顽力  $H_c$ , 饱和磁化强度  $M_s$ , 剩余磁化强度  $M_r$  来描述磁性的变化。

M 型六角铁氧体的晶粒尺寸对磁性能也存在一定影响,尤其是  $\text{BaTi}_x\text{Ni}_x\text{Fe}_{(12-2x)}\text{O}_{19}$  的矫顽力  $H_c$ , 在  $x=0.6$  时达到最小,其解释除了离子取代对铁氧超交换作用的影响外,晶粒尺寸也恰好在  $x=0.6$  时达到最大,这就印证了晶粒尺寸越大,矫顽力  $H_c$  越小<sup>[28]</sup>的规律,其原理为:晶粒尺寸越大,晶界数量越少,磁畴的壁移磁化受到的阻力减小,从而矫顽力减小。另外,晶粒尺寸对  $\text{BaTi}_x\text{Zn}_x\text{Fe}_{(12-2x)}\text{O}_{19}$  的矫顽力虽然不是主要影响因素,但是仍能够从曲线图 14(b)中的矫顽力随  $x$  变化存在上升(或平缓)的过程知晓其对矫顽力存在一定的影响。对于  $\text{BaTi}_x\text{Cu}_x\text{Fe}_{(12-2x)}\text{O}_{19}$  的矫顽力而言,晶粒尺寸的影响不明显,说明此因素不是主要因素。

非磁性离子 ( $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) 在 M 型六角钡铁氧体 ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) 中的掺杂具有优势占位的特点,每种离子的优势占位各不相同,各有特点,例如,  $\text{Ti}^{4+}$  离子在  $4f_2$  处取代  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  离子取代  $4f_1$  处的  $\text{Fe}^{3+}$ , 少量的  $\text{Cu}^{2+}$  离子取代  $2b$  位  $\text{Fe}^{3+}$ 。因此,不同离子的掺杂组合所引起的磁性能的变化各有千秋,不过主要都是影响 Fe-O-Fe 超交换作用<sup>[36]</sup>。这些离子的掺杂都会引起  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  矫顽力  $H_c$  降低的趋势。

M 型六角钡铁氧体的磁学性能可以通过不同的抗磁性或者弱磁性的离子共掺杂来进行调控,在一定的掺杂浓度范围内,铁氧体的磁性可以进行可观的调节,从而为将来的进一步应用打下基础。

### 参考文献

- [1] Robert C. Pullar\*, Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics [J]. Progress in Materials Science, 2012, 57: 1191-1334
- [2] Li Deng, <sup>ab</sup> Yang Zhao, <sup>ab</sup> Zhaoming Xie, <sup>\*ab</sup> Zuohua Liu, <sup>ab</sup> Changyuan Tao, <sup>ab</sup> Rongrui Deng<sup>ab</sup>, Magnetic and microwave absorbing properties of low-temperature sintered  $\text{BaZr}_x\text{Fe}_{(12-x)}\text{O}_{19}$



- [3] Preeti Gairola<sup>a</sup>, S.P. Gairola<sup>a,\*</sup>, Vijay Kumar<sup>b</sup>, Kuldeep Singh<sup>c</sup>, S.K. Dhawan<sup>d</sup>, Barium ferrite and graphite integrated with polyaniline as effective shield against electromagnetic interference [J]. Synthetic Metals, 2016, 221: 326-331
- [4] Perdinan Sinuhaji<sup>1</sup>, Masno Ginting<sup>2,\*</sup>, Perdamean Sebayang<sup>2,\*</sup>, Martha Rianna<sup>1</sup>, Muhammadin Hamid<sup>1</sup>, Tua Raja Simbolon<sup>1</sup>, Veryyon Harahap<sup>1,4</sup>, Anggito P.Tetuko<sup>2</sup>, Eko Arief Setiadi<sup>2</sup>, Nining S. Asri<sup>2</sup>, Lukman Faris Nurdiansah<sup>2</sup>, Achmad Maulana Soehada Sebayang<sup>3</sup>, Microstructures, Magnetic and Electrical Properties of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>/ZnO Composite Material [J]. ELECTROCHEMICAL SCIENCE, 2021, 16: 210831, doi: 10.20964/2021.08.22
- [5] Jae-Young Choi, Jeong-Min Lee, Youn-Kyung Baek, Jung-Goo Lee Young-Kuk Kim \*, The structural and magnetic properties of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> nanoparticles: effect of residual sodium ions [J]. ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY Dalton Transactions, 2021, 50: 14560
- [6] Nurshahiera Rosdi<sup>1,\*</sup>, Raba'ah Syahidah Azis<sup>1,2,\*</sup>, Ismayadi Ismail<sup>1</sup>, Nurhidayat Mokhtar<sup>2</sup>, Muhammad Misbah Muhammad Zulkimi<sup>1</sup> & Muhammad Syazwan Mustaffa<sup>2</sup>, Structural, microstructural, magnetic and electromagnetic absorption properties of spiraled multiwalled carbon nanotubes/barium hexaferrite (MWCNTs/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) hybrid [J]. scientific reports, 2021, 11: 15982
- [7] Mamman Nur Sanda<sup>1</sup>,<sup>1</sup> Mohsen Hakimi<sup>1</sup>,<sup>1</sup> Mohamad Reza Samadzadeh Yazdi<sup>2</sup>,<sup>2</sup> Hanieh Karimi<sup>1</sup>,<sup>1</sup> Effect of Drying Temperature on the Magnetic and Microstructural Properties of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> Synthesized by Coprecipitation Method [J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2021, 9: 5884308
- [8] Keshav Kumar, Shrawan Kumar Mishra, Sanjay Singh, Ivan Baev, Michael Martins, Fabio Orlandi, Pascal Manuel, and Dhananjai Pandey\*, Evidence for Conical Magnetic Structure in M-Type BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> Hexaferrite: A Combined Single-Crystal X-ray Magnetic Circular Dichroism and Neutron Diffraction Study [J]. Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters, 2021, 15(6), 2000506. doi:10.1002/pssr.202000506
- [9] Murli Kumar Manglam<sup>1</sup>, Suman Kumari<sup>1</sup>, Jyotirekha Mallick<sup>1</sup>, Manoranjan Kar<sup>1</sup>, Crystal structure and magnetic properties study on barium hexaferrite of different average crystallite size [J]. Applied Physics A Materials Science & Processing, 2021, 127: 138
- [10] Ihsan Ali<sup>a,\*</sup>, M.U. Islam<sup>a</sup>, M.S. Awan<sup>b</sup>, Mukhtar Ahmad<sup>a</sup>, Effects of Ga–Cr substitution on structural and magnetic properties of hexaferrite (BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) synthesized by sol–gel auto-combustion route [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 547: 118-125
- [11] Khagesh Tanwar, \* Deepankar Sri Gyan, Prashant Gupta, Shukdev Pandey, Om Parkash and Devendra Kumar, Investigation of crystal structure, microstructure and low temperature magnetic behavior of Ce<sup>4+</sup> and Zn<sup>2+</sup> co-doped barium hexaferrites (BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) [J]. ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY Advances, 2018, 8: 19600
- [12] A.V. Trukhanov, K.A. Darwish, M.M. Salem, O.M. Hemeda, M.I. Abdel Ati, M.A. Darwish, E.Y. Kaniukov, S.V. Podgornaya, V.A. Turchenko, D.I. Tishkevich, T.I. Zubar, K.A. Astapovich, V.G. Kostishyn, S.V. Trukhanov, Impact of the heat treatment conditions on crystal structure, morphology and magnetic properties evolution in BaM nanohexaferrites [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 866: 158961
- [13] Sunil Kumar, Sweetly Supriya, Rabichandra Pandey, Lagen Kumar Pradhan Manoranjan Kar, Crystal Structure and Magnetic Properties of Cr Doped Barium Hexaferrite [J]. AIP Conference Proceedings, 2018, 1942: 130040
- [14] V.A. Turchenko, S.V. Trukhanov, A.M. Balagurov, V.G. Kostishyn, A.V. Trukhanov, L.V. Panina, E.L. Trukhanova, Features of crystal structure and dual ferroic properties of

- BaFe<sub>12-x</sub>Me<sub>x</sub>O<sub>19</sub> (Me = In<sup>3+</sup> and Ga<sup>3+</sup>; x=0.1–1.2) [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2018, 464: 139-147
- [15] Sunil Kumar, Sweetly Supriya, Lagen Kumar Pradhan, Rabichandra Pandey Manoranjan Kar, Simultaneous Effect of Crystal Lattice and Non Magnetic Substitution on Magnetic Properties of Barium Hexaferrite [J]. AIP Conference Proceedings, 2018, 1953: 120040
- [16] Jianfeng Chen, Yu Wang, Yingli Liu, Haoxian Wang, Qisheng Yin, Qian Liu, Chongsheng Wu, Yanjun Chen, Investigation of oriented Co<sup>3+</sup> doped M-type hexaferrite Sr<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>Fe<sub>12-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>19</sub> for microwave application [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018, 29: 14371-14377
- [17] M. Atif , S. Ullah, Atta Ur Rehman, K. Shahzad, W. Khalid, Z. Ali, Y. Chen, H. Guo, M. Nadeem, Structural, magnetic, and dielectric properties of Ti<sup>4+</sup>-M<sup>2+</sup> codoped BaFe<sub>11</sub>Ti<sub>0.5</sub>M<sub>0.5</sub>O<sub>19</sub> hexaferrites (M = Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) [J]. Ceramics International, 2021, 47: 15245-15252
- [18] G. Packiaraj, Mohd. Hashim, K. Chandra Babu Naidu, G. Helen Ruth Joice, J. Laxman Naik, D. Ravinder, B. Ramakrishna Rao, Magnetic properties of Cu and Al doped nano BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> ceramics [J]. Biointerface Research in Applied Chemistry, 2020, 10: 5455-5459
- [19] Martin Hähslér, Michael Zimmermann, Stefan Heißler, Silke Behrens, Sc-doped barium hexaferrite nanodiscs: Tuning morphology and magnetic properties [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2020, 500: 166349
- [20] Anil Kumar, Vipin Kumar & S. S. Ghuman, Synthesis and characterization of titanium doped barium ferrite and effects of doping on electrical and magnetic properties of the compound [J]. Ferroelectrics, 2017, 519: 1, 82-89
- [21] S. Bierlich, T.Reimann, H.Bartsch, J.Töpfer, Co/Ti-substituted M-type hexagonal ferrites for high-frequency multilayer inductors [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2015, 384: 1-5
- [22] Silvia Bierlich and Jörg Töpfer, Low-Temperature Firing of Substituted M-Type Hexagonal Ferrites for Multilayer Inductors [J]. IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, 2012, 48: 1556-1559
- [23] Ch. Venkateshwarlu, Ch. Ashok, B. Appa Rao, D. Ravinder, B.S. Boyanov, Electrical conductivity of Co–Zr substituted hexagonal barium ferrites [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 426: 1-3
- [24] Jie Li, Huaiwu Zhang, V.G. Harris, Yulong Liao, Yingli Liu, Ni-Ti equiatomic co-substitution of hexagonal M-type Ba(NiTi)<sub>x</sub>Fe<sub>12-2x</sub>O<sub>19</sub> ferrites [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 649: 782-787
- [25] M.A. Almessiere, Y. Slimani, S. Guner, S. Aldakhil, A.D. Korkmaz, M. Sertkol, H. Gungunes, Ghulam Yasin, A. Baykal, Ultrasonic synthesis, magnetic and optical characterization of Tm<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> ions co-doped barium nanohexaferrites [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2020, 286: 121310
- [26] M. W. Pieper, F. Kools, A. Morel, NMR characterization of Co sites in La+Co-doped Sr hexaferrites with enhanced magnetic anisotropy [J]. PHYSICAL REVIEW B, 2002, 65: 184402
- [27] Sana Mehmood, M. Anis-ur-Rehman, Association of structural strains and dielectric relaxation in Co-doped Sr-Hexaferrites [J]. Physica B: Physics of Condensed Matter, 2020, 582: 412003
- [28] Kouzhong Shi, Jun Li, San He, Han Bai, Yang Hong, You Wu, Dechang Jia, Zhongxiang Zhou, A superior microwave absorption material: Ni<sup>2+</sup>-Zr<sup>4+</sup> Co-Doped barium ferrite ceramics with large reflection loss and broad bandwidth [J]. Current Applied Physics, 2019, 19: 842-848

- [29] Swati Verma, Aanchal Chawla, Ishita Pushkarna, Anupinder Singh, Sachin Kumar Godara, Devesh Kumar Pathak, Rajesh Kumar, Mandeep Singh, Understanding the phase evolution with temperature in pure ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) and zinc-zirconium co-doped barium hexaferrite ( $\text{BaZnZrFe}_{10}\text{O}_{19}$ ) samples using Pawley and Rietveld analysis [J]. *Materials Today Communications*, 2021, 27: 102291
- [30] G.B. Teh, N. Saravanan, D.A. Jefferson, A study of magnetoplumbite-type (M-type) cobalt–titanium-substituted barium ferrite,  $\text{BaCo}_x\text{Ti}_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$  ( $x = 1-6$ ) [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, 105: 253-259
- [31] W. Aslam Farooq, Muhammad Sajjad Ul Hasan, Muhammad Iftikhar Khan, Ahmad Raza Ashraf, Muhammad Abdul Qayyum, Nafeesah Yaqub, Mona A. Almutairi, Muhammad Atif and Atif Hanif, Structural, Optical and Electrical Properties of  $\text{Cu}_{0.6}\text{Co}_x\text{Zn}_{0.4-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) Soft Ferrites [J]. *Molecules*, 2021, 26: 1399
- [32] Charanjeet Singh, S. Bindra Narang, I.S. Hudiera, Yang Bai, Koledintseva Marina, Hysteresis analysis of Co–Ti substituted M-type Ba–Sr hexagonal ferrite [J]. *Materials Letters*, 2009, 63: 1921-1924
- [33] N Yasmin, A Kiran, I A Malik, M Zahid, M N Ashiq, M Zareen, H Javed, MUI Islam, M Safdar, M Mirza, Structural, dielectric and magnetic characteristics of Zr–Ni substitution on Barium X-type hexagonal ferrites synthesized through sol–gel autocombustion method [J]. *Indian Journal of Physics*, 2021, DOI: <https://doi.org/10.1007/s12648-021-02067-4>
- [34] T. Elkhoun, M. Amami, E. K. Hlil, A. Ben Salah, Effect of Spin Dilution on the Magnetic State of Delafossite  $\text{CuFeO}_2$  with an  $S = 5/2$  Antiferromagnetic Triangular Sublattice [J]. *Supercond Nov Magn*, 2015, 28: 1439-1447
- [35] Nazia Yasmin, Maria Zahid, Hasan Mehmood Khan, Muhammad Hashim, Misbah Ul Islam, Sadia Yasmin, Muhammad Altaf, Bushra Nazar, Muhammad Safdar, Misbah Mirza, Structural and dielectric properties of Gd-Zn substituted  $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  M-type hexa-ferrites synthesized via autocombustion method [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 774: 962-968
- [36] Sunil Kumar, Sweetly Supriya, Rabichandra Pandey, Lagen Kumar Pradhan, Rakesh Kumar Singh, Manoranjan Kar, Effect of lattice strain on structural and magnetic properties of Ca substituted barium hexaferrite [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2018, 458: 30-38