

# The Effect of Zn<sup>2+</sup> Substitution on Magnetic Properties of Z-Type Hexaferrite Sr<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>

Chen Jiang, Rujun Tang, Hao Yang

College of Physics, Optoelectronics and Energy of Soochow University, Suzhou

Email: [tangrj@suda.edu.cn](mailto:tangrj@suda.edu.cn), [yanghao@suda.edu.cn](mailto:yanghao@suda.edu.cn)

Received: Feb. 10<sup>th</sup>, 2014; revised: Mar. 3<sup>rd</sup>, 2014; accepted: Mar. 14<sup>th</sup>, 2014

Copyright © 2014 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

---

## Abstract

Zn<sup>2+</sup> doped Z-type hexaferrites Sr<sub>3</sub>Co<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> (x = 0 - 1.6) were prepared with the conventional solid state reaction method. The magnetic properties of Sr<sub>3</sub>Co<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> with different Zn<sup>2+</sup> content at different temperatures were investigated. Results show that the particles of powder samples with different Zn<sup>2+</sup> content are layered growth and have a similar hexagonal shape. Samples with different Zn<sup>2+</sup> content at different temperatures show soft magnetic properties. The saturation magnetization increases firstly and then decreases with the increase in Zn<sup>2+</sup> content. The maximum saturation magnetization is obtained at x = 1.2. The variation of saturation magnetization with composition at different temperatures is similar. The coercive fields vary with composition. However, no distinct variation trend is observed. The samples have the relative low coercive fields when x is 0 and 1.2. When x < 1.2, the coercive field decreases when the temperature is increased. When x > 1.2, the influence of temperature on the coercive fields is negligible. The above results show that, when the value of x is 1.2, the Zn<sup>2+</sup> doped Z-type hexaferrite has both the largest saturation magnetization and the relatively small coercive field, and as a result, the best soft magnetic property.

## Keywords

Z-Type Hexaferrite, Zn<sup>2+</sup> Doped, Temperature, Magnetic Property

---

## Zn<sup>2+</sup> 掺杂 Sr<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> 六角铁氧体的磁性质研究

姜 晨, 汤如俊, 杨 浩

苏州大学物理、光电与能源学部, 苏州

Email: [tangri@suda.edu.cn](mailto:tangri@suda.edu.cn), [yanghao@suda.edu.cn](mailto:yanghao@suda.edu.cn)

收稿日期: 2014年2月10日; 修回日期: 2014年3月3日; 录用日期: 2014年3月14日

## 摘 要

本文采用固相反应法制备了Z型六角铁氧体Sr<sub>3</sub>Co<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>(x = 0~1.6)材料, 研究了不同Zn<sup>2+</sup>含量和不同温度下Sr<sub>3</sub>Co<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>的磁学性能。结果表明, 不同Zn<sup>2+</sup>掺杂量的粉末样品颗粒都是层状生长, 样品颗粒为类六角形状。不同Zn<sup>2+</sup>掺杂量的样品在不同温度时, 都具有明显的软磁特征。随着Zn<sup>2+</sup>掺杂量x值的增加, 样品的饱和磁化强度总体有先增大再减小的趋势, x = 1.2时, 饱和磁化强度达到最大。在不同温度下, 饱和磁化强度随组分变化有相似的变化规律。样品的矫顽力随组分变化而变化, 但是没有明显的变化规律。当x = 0和1.2时, 样品具有相对较低的矫顽力。当x < 1.2时, 升高温度导致矫顽力降低。当x > 1.2时, 温度对样品的矫顽力的影响变的很小。综上所述, 当x值为1.2时, Sr<sub>3</sub>Co<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>的饱和磁化强度最大, 矫顽力相对最小, 软磁性能最好。

## 关键词

Z型六角铁氧体, Zn<sup>2+</sup>掺杂, 温度, 磁性质

## 1. 引言

通信和微波技术的飞跃发展, 要求电子元件的工作频率能到超高频段[1]。原来被广泛研究和产业化使用的尖晶石相铁氧体其立方晶体结构由于受到 Snoek 公式的限制[2], 只能工作在 300 MHz 以下的频段, 极大地限制了尖晶石铁氧体在高频波段的应用[3]。六角晶系铁氧体不受其结构的限制, 研究发现其自然共振频率比尖晶石铁氧体高一个数量级, 很适合在高频波段的应用[4] [5], 其中 Co<sub>2</sub>Z 六角铁氧体在 220 K 到 480 K 温度范围内, 由于其很好的平面磁晶各向异性, 共振频率可达 3.4 GHz, 并且在 1 GHz 以前都有很好的磁性能, 成为高频波段材料很好的选择[6]。较高的饱和磁化强度和很好的软磁性能是 Co<sub>2</sub>Z 高频时较好磁性能的重要指标。

目前国内已有大量的研究表明掺杂能有效的改善 Co<sub>2</sub>Z 六角铁氧体的磁性能[7]-[11]。Takada 等人用中子衍射的技术研究了 Sr<sup>2+</sup>掺杂 Ba<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>(BCFO)对磁矩的影响, 发现这种取代有利于改善 Co<sub>2</sub>Z 六角铁氧体的平面磁晶各向异性, 从而改善其高频特性[7]。Kimura 等人的研究结果也显示 Sr<sup>2+</sup>取代 Ba<sup>2+</sup>能有效的改善磁性能[8]。Wang 等人研究了非磁性离子 Zn<sup>2+</sup>掺杂 BCFO 六角铁氧体, 发现合适的掺杂能增加饱和磁化强度和磁导率从而改善磁性能, 而且能节约战略储备资源钴, 降低 Co<sub>2</sub>Z 铁氧体材料的使用成本[11] [12]。但是, 目前关于 Zn<sup>2+</sup>掺杂 Sr<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>(SCFO)六角铁氧体对磁性能影响的系统报道还是很少[13]。此外, 目前报道的对 SCFO 磁性能的研究仅限于室温情况下, 关于材料在高低温情况下的磁性能研究未见报道。然而电子器件却常常需要在室温以外的温度区间工作。由此可见, 系统地掌握 Zn<sup>2+</sup>掺杂 SCFO 六角铁氧体在低于室温及高于室温情况下的物理性能不仅具有重要的科学价值, 而且对其在电子器件中的应用也非常重要。因此, 本文将研究 Zn<sup>2+</sup>掺杂 SCFO 六角铁氧体在不同 Zn<sup>2+</sup>含量和不同温度下的磁学性能。

## 2. 实验方法

固相反应法被证明能制备更高纯度的 Sr<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>(SCFO)[14] [15], 本文采用固相反应法制备了 Sr<sub>3</sub>Co<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>(x = 0~1.6)Z 型六角铁氧体材料。原料为 99.99% 高纯的 SrCO<sub>3</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、ZnO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等, 按照化学计量比配料, 球磨 24 h, 在 1050℃ 预烧 16 h, 研磨半个小时后再在 1200℃ 下烧结 16 h, 以 1℃/min 降温。用日本理学 X 射线衍射仪(XRD, 型号为 Rigaku D/Max 2000PC)来分析样品相结构, 用扫描电子显微镜(SEM, 型号为 FEG 250)来分析样品的显微形貌, 用综合物性测量仪(PPMS, 型号为 PPMS-9)来测量样品室温附近温度区域的磁性能。

## 3. 结果与分析

图 1 是 Zn<sup>2+</sup>掺杂的 Sr<sub>3</sub>Co<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> 系列样品的 XRD 衍射图。从图中可以看到, 不同的 Zn<sup>2+</sup>比例对样品的微结构没有显著影响。所有样品在 23.9° 附近 Z 相的(0014)峰都很明显, 形成了以 Z 相为主相的特征。此外, 所有样品都几乎没有其他相如 U 相和 W 相出现, 说明样品的结晶质量很好。由于 Zn<sup>2+</sup>离子半径(0.745Å)和 Co<sup>2+</sup>离子半径(0.74Å)相差很小, 所以从 XRD 图来看, Zn<sup>2+</sup>的掺杂对样品的晶格常数并没有明显影响。

图 2 是 Zn<sup>2+</sup>掺杂 Sr<sub>3</sub>Co<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> 系列样品的 SEM 图。从图中可以看到样品有类似六角形状的扁平状颗粒形成, 都是层状的生长模式。由于烧结温度很高, 大颗粒聚集的现象非常明显。随着 Zn<sup>2+</sup>掺杂浓度的变化, 晶粒尺寸并没有表现出明显的变化趋势, 可能是由于经过研磨晶粒破损。

图 3 是 Zn<sup>2+</sup>掺杂 Sr<sub>3</sub>Co<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> 系列样品在 300 K 时的磁滞回线图。从图中可以看到, 不同 Zn<sup>2+</sup>掺杂浓度的样品都具有明显的软磁特性。外加磁场在 0~0.1 T 之间, 样品磁化强度随着磁场的增加急剧增加。在 0.1 T~0.7 T 之间, 磁化强度随着磁场的增加缓慢增加, 到 1 T 时趋于饱和。样品的这一特性和文献报导的 SCFO 的特征类似[14]。

为了研究样品在室温附近温度区域的磁性, 我们测量了 Sr<sub>3</sub>Co<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> 系列样品在 250 K、300 K、350 K 三个温度的磁滞回线, 如图 4 所示。从图中可以看到在所有温度下, 样品都是 Z 相六角铁氧体的软磁特征。随着温度的降低, 饱和磁化强度增大, 并且没有出现磁相变。其他组分的样品在 250 K、300 K 和 350 K 的磁性能与以上两种组分类似, 因此在这里没有给出。

为了更清楚地比较 Zn<sup>2+</sup>掺杂对 SCFO 的磁性的影响, 我们做了随着 Zn<sup>2+</sup>掺杂量不同的饱和磁化强度和矫顽力的统计图, 如图 5 和图 6 所示。从图可以看到, 随着 Zn<sup>2+</sup>掺杂量 x 值的变化, 饱和磁化强度总

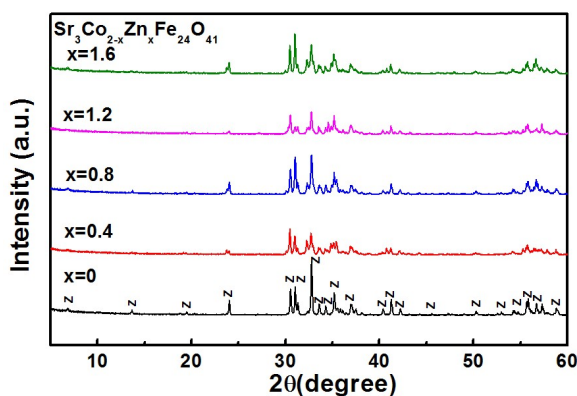
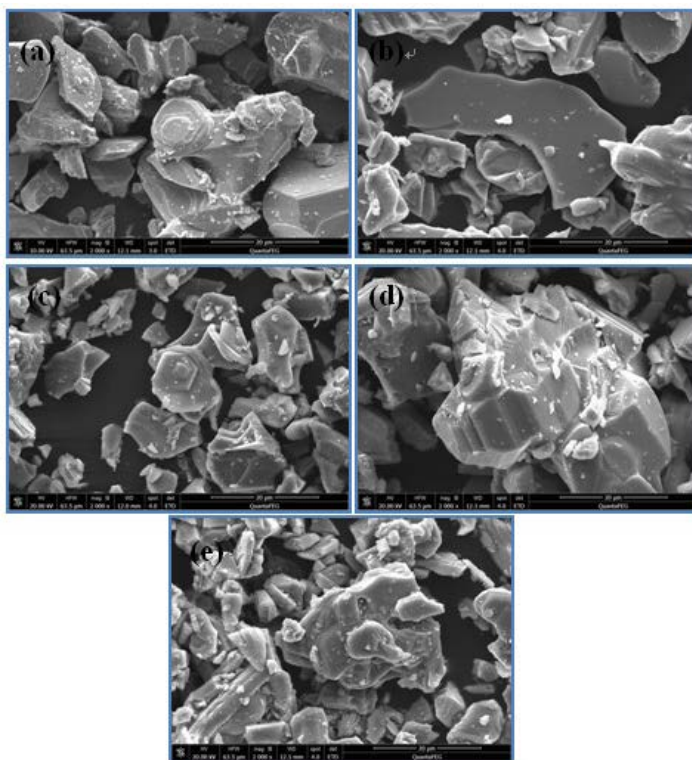
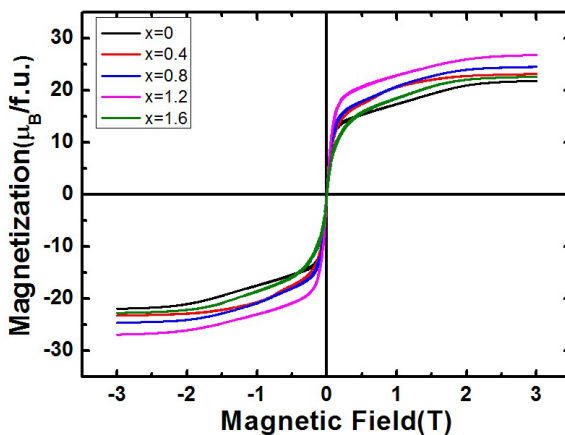


Figure 1. XRD 0-2θ scans of Z-type hexaferrites Sr<sub>3</sub>Co<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>

图 1. Z 型六角铁氧体 Sr<sub>3</sub>Co<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> XRD 衍射图



**Figure 2.** SEM graphs of Z-type hexaferrites Sr<sub>3</sub>Co<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>. (a) x = 0; (b) x = 0.4; (c) x = 0.8; (d) x = 1.2; (e) x = 1.6  
**图 2.** Z 型六角铁氧体 Sr<sub>3</sub>Co<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> SEM 电镜图。(a) x = 0; (b) x = 0.4; (c) x = 0.8; (d) x = 1.2; (e) x = 1.6



**Figure 3.** Hysteresis loop of Z-type hexaferrites Sr<sub>3</sub>Co<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> at 300 K  
**图 3.** Z 型六角铁氧体 300 K 时的磁滞回线图

体都有先增大再减小的趋势，在 x 值为 1.2 时，饱和磁化强度达到最大。此外，样品的饱和磁化强度在不同温度下随成份具有相似的变化规律。铁氧体磁性的来源主要是：A 位和 B 位离子磁矩是反平行排列的，但是占据 A 位和 B 位的离子磁矩可能不相同，因此 A 位和 B 位的磁矩不能完全抵消。另外，铁氧体中可能含有占据 A 位或 B 位非磁性离子(如 Zn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>)，非磁性离子可能会进一步加大 A 位和 B 位磁

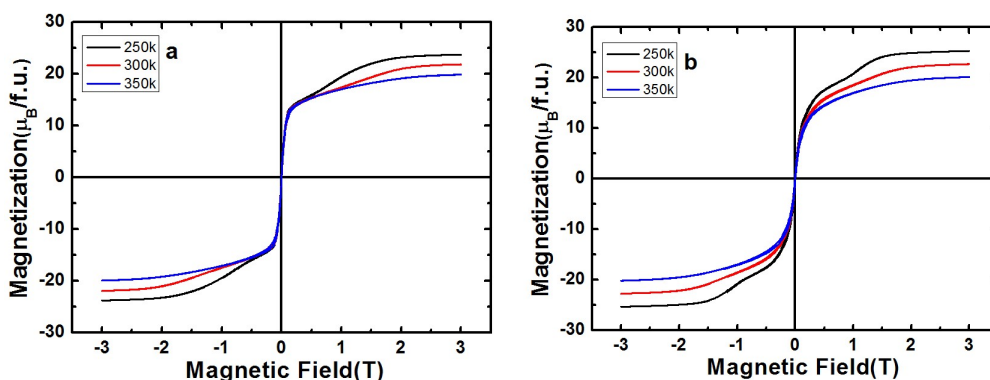


Figure 4. (a) Hysteresis loop of Sr<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> at temperature 250 K, 300 K and 350 K; (b) Hysteresis loop of Sr<sub>3</sub>Co<sub>0.4</sub>Zn<sub>1.6</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> at temperature 250 K, 300 K and 350 K

图 4. (a) Sr<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> 在 250 K、300 K、350 K 的磁滞回线图；(b) Sr<sub>3</sub>Co<sub>0.4</sub>Zn<sub>1.6</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> 在 250 K、300 K、350 K 的磁滞回线图

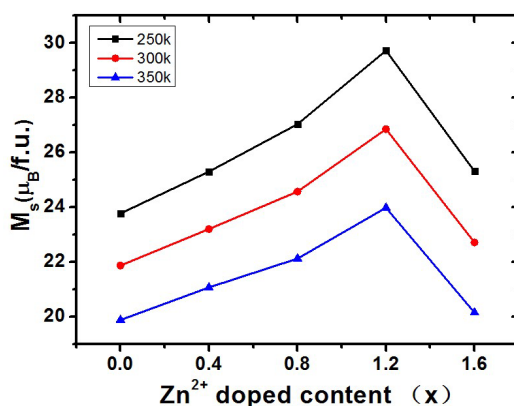


Figure 5. Saturation magnetization statistical graph of Sr<sub>3</sub>Co<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> at 250 K, 300 K and 350 K

图 5. Sr<sub>3</sub>Co<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> 在 250 K、300 K 和 350 K 的饱和磁化强度统计图

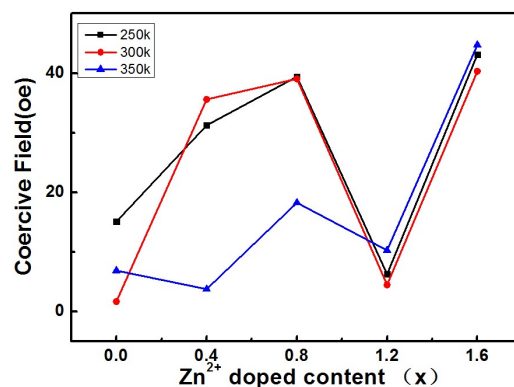


Figure 6. Coercive field statistical graph of Sr<sub>3</sub>Co<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> at 250K, 300 K and 350 K

图 6. Sr<sub>3</sub>Co<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> 在 250 K、300 K 和 350 K 的矫顽力统计图

矩的不对称性，因此铁氧体可能会有一些剩余磁矩，表现为亚铁磁性。在 Co<sub>2</sub>Z 六角铁氧体中 Co<sup>2+</sup> 占领



了 Me1(2a), Me2(4f), Me4(12k), Me5(4e)。而非磁性离子 Zn<sup>2+</sup>的掺入占据了一部分 Co<sup>2+</sup>的位置, 导致反平行排列磁矩的剩余磁矩有所增大, 在 Zn<sup>2+</sup>掺杂量 x 值为 1.2 时, 剩余磁矩最大。随着 Zn<sup>2+</sup>的进一步掺入, 更多的非磁性离子的掺入导致单位体积内的剩余磁矩减小, 从而使得饱和磁化强度减小。这需要通过穆斯堡尔谱或中子衍射来进一步确定 Zn<sup>2+</sup>替代 Co<sup>2+</sup>位置的规律, 和每个晶格位置的自旋取向。本文的结果与文献报导的 Zn<sup>2+</sup>掺杂 BCFO 时饱和磁化强度的变化规律基本一致[12] [16]。

从图 6 可以看到 Zn<sup>2+</sup>掺杂 Z 型六角铁氧体 Sr<sub>3</sub>Co<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> 的矫顽力在 250 K、300 K 和 350 K 时都在 50Oe 以下, 这是典型的 Z 相的软磁特征。样品的矫顽力并没有随着 x 值的变化, 具有明显的变化趋势。但是总体来说, 当 x = 0 和 1.2 时, 样品具有较低的矫顽力。当 x < 1.2 时, 温度对样品的矫顽力具有一定的影响, 特别是温度升高时, 矫顽力降低。当 x > 1.2 时, 温度对样品的矫顽力的影响变的很小。

#### 4. 总结

本文用固相反应法在 1200℃ 下制备出了高纯度的 Zn<sup>2+</sup>掺杂的 Sr<sub>3</sub>Co<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> 六角铁氧体材料, 研究了不同 Zn<sup>2+</sup>含量和不同温度(250 K、300 K 和 350 K)下 Sr<sub>3</sub>Co<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> 的磁学性能。结果表明, 不同 Zn<sup>2+</sup>掺杂量的样品都是层状生长模式, 形成了类似六角形状的晶粒, 但是不同 Zn<sup>2+</sup>浓度的样品表面形貌并没有明显的变化趋势。磁性结果表明, 所有的样品都是很好的 Z 相的软磁特性, 具有平面磁晶各向异性。随着 Zn<sup>2+</sup>掺杂量 x 值的增加, 样品的饱和磁化强度总体有先增大再减小的趋势, x = 1.2 时, 饱和磁化强度达到最大。在不同温度下, 饱和磁化强度随组分的变化有相似的变化规律。样品的矫顽力随组分变化而变化, 但是没有明显的变化规律。当 x = 0 和 1.2 时, 样品具有相对较低的矫顽力。当 x < 1.2 时, 升高温度导致矫顽力降低。当 x > 1.2 时, 温度对样品的矫顽力的影响变的很小。综上所述, 当 Zn<sup>2+</sup>掺杂量 x 值为 1.2 时, 饱和磁化最大, 矫顽力相对最小, 软磁性能最好。

#### 致 谢

本论文感谢国家自然科学基金(51202153, 11004145, 11274237, 51228201)的支持; 感谢教育部基金(20123201120028)的支持。

#### 参考文献 (References)

- [1] Zhang, H.G. and Member, S. (2002) Microstructure and magnetic characteristics of low-temperature-fired modified Z-type hexaferrite with Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive. *IEEE Transactions on Magnetics*, **38**, 1797-1802.
- [2] 贾立军, 张怀武, 刘颖力, 钟智勇, 石玉 (2006) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 掺杂 Co<sub>2</sub>Z 六角铁氧体的烧结行为和电磁特性. *硅酸盐学报*, **34**, 398-402.
- [3] 燕小斌, 高峰 (2006) Co<sub>2</sub>Z 高频软磁铁氧体材料的研究进展. *材料导报*, **20**, 29-32.
- [4] Zhang, H.G., Li, L.T. and Zhou, J. (2001) Microstructure Characteristic and Properties of chemically synthesized Co<sub>2</sub>Z hexaferrite. *Journal of European Ceramic Society*, **21**, 149-153.
- [5] 白洋, 徐芳 (2008) 低温烧结 Co<sub>2</sub>Z 物理性能研究. *压电与声光*, **30**, 335-336.
- [6] 李荫远, 李国栋 (1978) 铁氧体物理学. 科学出版社, 北京.
- [7] Kimura, O., Matsumoto, M. and Sakakura, M. (1995) Enhanced dispersion of frequency of hot-pressed Z-type Magnetoplumbite ferrite with the composition 2CoO • 3Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>O • 10.8Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Communications of the American Ceramic Society*, **78**, 2857-2860.
- [8] Takada, Y., Nakagawa, T., Tokunaga, M., Tachibana, T. and Igawa, N. (2006) Crystal and magnetic structures and their temperature dependence of Co<sub>2</sub>Z-type hexaferrite (Ba,Sr)<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> by high-temperature neutron diffraction. *Journal of Applied Physics*, **100**, 1-7.
- [9] Bai, Y., Xu, F., Qiao, L.J. and Zhou, J. (2009) High frequency magnetic mechanism of Ni-substituted Co<sub>2</sub>Z hexagonal ferrite. *Materials Research Bulletin*, **44**, 898-900.
- [10] Mu, C.H., Liu, Y.L. and Song, Y.Q (2011) Improvement of high-frequency characteristics of Z-type hexaferrite by

- dysprosium doping. *Journal of Applied Physics*, **109**, 1-5.
- [11] Wang, X.H., Li, L.T., Su, S.Y. and Yue, Z.X. (2004) Electromagnetic properties of low-temperature-sintered Ba<sub>3</sub>Co<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> ferrites prepared by solid state reaction method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **280**, 10-13.
- [12] Wang, X.H., Li, L.T. and Yue, Z.X. (2002) Preparation and magnetic characterization of the ferroplana ferrites Ba<sub>3</sub>Co<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **246**, 434-439.
- [13] 李茹民, 鲁玉立, 赵莹莹 (2009) 锌掺杂 Sr<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> Z 型六角铁氧体及其性能. *功能材料与器件学报*, **15**, 569-574.
- [14] Kitagawa, Y., Hiraoka, Y., Honda, T., Ishikura, T., Nakamura, H. and Kimura, T. (2010) Low-field magnetoelectric effect at room temperature. *Nature Materials*, **9**, 797-802.
- [15] Zhang, X., Zhao, Y.G., Cui, Y.F., Ye, L.D. and Wang, J.W. (2012) Magnetodielectric effect in Z-type hexaferrite. *Applied Physics Letters*, **100**, 1-3.
- [16] Wang, X.H., Li, L.T., Su, S.Y. and Gui, Z.L. (2005) Novel ferromagnetic material for fabricating multilayer chip inductors low-temperature-sintered Ba<sub>3</sub>Co<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> hexaferrites. *Communications of the American Ceramic Society*, **88**, 478-480.