

纳米 $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{Ni}$ 粉复合体系的微波吸收性能

周克省, 邓建杰, 尹荔松, 马诗宏, 高松华

(中南大学 物理科学与技术学院, 湖南 长沙, 410083)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备 $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ 粉体, 并与纳米 Ni 粉按不同质量比复合, 制得复合材料样品。测量样品在 2~18 GHz 频率范围内的复介电常数、复磁导率并计算微波反射系数, 分析不同组分对材料微波吸收性能的影响及其可能的吸收机制。研究表明: 复合体系比单一组分样品具有更好的吸收效果; 当 $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ 含量为 62.5% 时, 材料微波吸收效果最佳; 当样品厚度为 2 mm 时, 大于 10 dB 的吸收频宽达到 3.6 GHz, 最大吸收峰值为 24 dB; 当样品厚度为 1.8 mm 时, 大于 10 dB 的吸收频宽达到 3.3 GHz, 最大吸收峰值为 44 dB; LaMnO_3 在 A 位掺杂 Ba^{2+} , 其电磁性能将发生变化, 再与磁性纳米 Ni 粉复合, 介电损耗和磁损耗的综合作用能使体系的微波吸收效能显著加强。

关键词: 微波吸收; $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$; Ni; 纳米复合材料; 介电损耗; 磁损耗

中图分类号: O441.6

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2008)01-0098-05

Microwave absorbing properties of $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{nickel}$ nano-composite system

ZHOU Ke-sheng, DENG Jian-jie, YIN Li-song, MA Si-hong, GAO Song-hua

(School of Physics Science and Technology, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ powders were synthesized by sol-gel process and the $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{nickel}$ composite samples were prepared by compounding $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ powders and nickel nano-particles with different mass ratios. The permittivity and permeability of complex were measured in the frequency range of 2-18 GHz and the reflection coefficient was calculated according to the measured data. The microwave absorbing properties and absorbing mechanism of these samples were studied. The result shows that the microwave absorbing effect of the composite samples is better than that of the single component. When the mass fraction of $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ is 62.5%, these samples have the best absorption; when the bandwidth is higher than 10 dB it is 3.6 GHz and the peak is 24 dB at the thickness of 2 mm but 3.3 GHz and 44 dB at 1.8 mm. The electromagnetic properties will change when LaMnO_3 is doped by Ba^{2+} at site A and then $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ is compounded with nickel nano-powders which have magnetic property, so that the microwave absorption of the composite system is enhanced greatly because of a common effect of dielectric loss and magnetic loss.

Key words: microwave absorption; $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$; nickel; nano-composite materials; dielectric loss; magnetic loss

微波吸收材料是军事隐身、微波暗室、微波通信、电磁信息泄露防护、电磁干扰防护、电磁辐射防护等国防军工与民用技术领域的关键材料之一。厚度薄、

质量小、频带宽、综合性能好是人们对吸波材料的追求目标。掺杂 LaMnO_3 体系因其具有特殊的结构及丰富的电磁性能, 一直是凝聚态物理研究领域的重要课

收稿日期: 2007-02-16; 修回日期: 2007-04-28

基金项目: 湖南省科技计划资助项目(05JT1034)

作者简介: 周克省(1957-), 男, 湖南衡阳人, 教授, 从事功能材料研究

通信作者: 周克省, 男, 教授; 电话: 0731-8836331; E-mail: 5430@mail.csu.edu.cn

题。近年来, 人们的研究更多地集中在该类材料的巨磁电阻效应方面, 充分显示其在磁电子功能材料的应用前景^[1-2], 而人们对其电磁波吸收特性的研究却很少。实际上, 由于掺杂 LaMnO_3 体系具有特殊的电磁结构, 并且可以通过掺杂或复合调节体系的电磁参数, 因而可望在电磁波吸收材料技术领域中得到重要应用^[3-6]。Li 等^[3-4]研究了 $\text{LaSr}_{1-x}\text{MnO}_3$ 在 8~12 GHz 频率范围的微波吸收特性。在 B 位掺杂铁得到 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 体系^[5], 使微波吸收性能得到进一步改善。此外, 由于纳米磁性金属微粉具有磁导率高以及纳米材料特殊的电、磁、光等特性, 也是一种重要的吸波材料^[7-9], 但是单一组分材料往往存在吸收频带窄的弱点。 LaMnO_3 除在 A 位掺 Sr^{2+} 以外, 在 A 位掺杂其他元素如 Ba^{2+} 等制备微波吸收材料并研究其电磁响应机制, 具有重要的理论和应用价值。在此, 本文作者采用溶胶-凝胶法制备 $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ 粉体, 并与金属纳米 Ni 粉复合制得纳米复合材料样品, 研究其在 2~18 GHz 范围的微波吸收特性及物理机理。

1 实验

1.1 样品的制备

按化学计量比选用 La_2O_3 , $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_2$ 和 $\text{Ba}(\text{OH})_2$, 分别溶于一定浓度的硝酸溶液中, 然后, 把上述物质的溶液缓慢加到溶有一定浓度的 EDTA 溶液中, 于 70 °C 水浴下充分搅拌, 反应 6 h, 加热蒸干溶液得到粉末, 将凝胶粉末于 800 °C 煅烧 2 h 得到 $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ 样品。纳米 Ni 粉由广东克德纳米科技有限公司提供。将 $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ 粉体与纳米 Ni 粉按不同的质量比混合均匀, 并研磨制成复合材料样品并编号, 如表 1 所示。

1.2 样品的结构、微观形貌表征与微波电磁参数测量

用日本理学 D/max-III A 型 X 射线衍射仪对 $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ 的晶体结构进行表征, 采用 Cu 靶, 工作电压为 35 kV, 电流为 25 mA; 用 JSM-5600LV 型

扫描电镜对 $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ 粉晶的表面形貌进行表征; 用 HITECHI 型扫描电镜对 Ni 粉的表面形貌进行表征。图 1 所示为 $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ 样品的 X 射线衍射谱。由图 1 可知, $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ 为 ABO_3 型钙钛矿结构且晶型稳定。图 2 和图 3 所示分别为所制得 $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ 粉晶(W1)和 Ni 粉(W5)的扫描电镜照片。可见, $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ 晶粒呈球状, 平均粒径约为 80 nm; Ni 粉晶粒也呈球状, 平均粒径约为 20 nm。

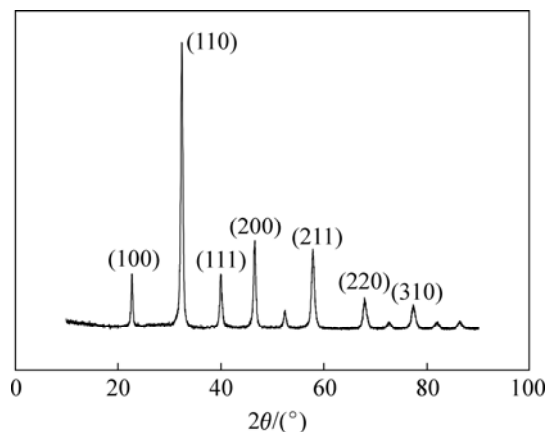


图 1 $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ 的 X 射线衍射谱

Fig.1 X-ray diffraction pattern of $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$

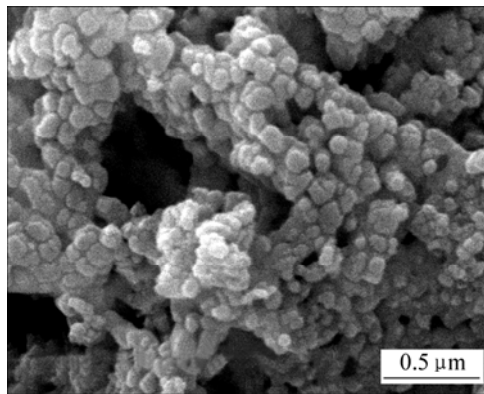


图 2 $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ 粉晶扫描电镜照片

Fig.2 SEM image of $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ powders

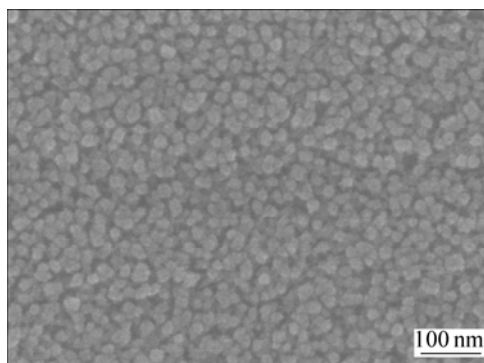


图 3 Ni 粉扫描电镜照片

Fig.3 SEM image of Ni powders

表 1 样品成分的质量配比

Table 1 Components' mass ratio of samples

样品编号	$w(\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3)/\%$	$w(\text{Ni})/\%$
W1	100	0
W2	71.4	28.6
W3	62.5	37.5
W4	55.6	44.4
W5	0	100

将复合材料样品与石蜡按质量比为 7:3 均匀混合加热, 压制成圆形样品, 用美国 HP8722 型微波网络矢量分析仪测定样品的复磁导率及复介电常数, 扫描频率范围为 2~18 GHz, 每隔 0.08 GHz 测量 1 次数据。利用以下公式计算样品的微波反射率 $R^{[10-11]}$ 。

$$Z_{in} = \sqrt{\mu_r / \varepsilon_r} \tanh[j(2\pi d / \lambda) \sqrt{\varepsilon_r \mu_r}]; \quad (1)$$

$$R = 20 \lg |(Z_{in} - 1) / (Z_{in} + 1)|. \quad (2)$$

式中: Z_{in} 为电磁波垂直入射时的样品等效输入阻抗; d 为样品厚度; ε_r 为复介电常数; μ_r 为复磁导率。将复介电常数和复磁导率测量数据代入式(1)和(2), 即可得到不同厚度的样品对不同频率(f)微波的反射率(R - f 关系)。

2 结果与讨论

2.1 组分含量及样品厚度对吸收特性的影响

图 4 所示为样品厚度为 2 mm 时, 表 1 中 5 种样品的 R - f 关系图。可见, 对单一组分的样品 W1 和 W5, 10 dB 以上吸收频带范围分别为 7.6~9.3 GHz 和 7.8~9.4 GHz, 均未达到 2 GHz, 吸收峰值分别为 21 dB 和 10 dB; 对复合组分的样品 W2, W3 和 W4, 10 dB 以上吸收频带范围分别为 8.5~11 GHz, 8.9~12.5 GHz 和 8.4~11.8 GHz, 吸收带宽分别为 2.5 GHz, 3.6 GHz 和 3.4 GHz, 吸收峰值分别为 24 dB, 24 dB 和 29 dB。可见, 复合组分样品的微波吸收性能无论是吸收带宽还是吸收强度都明显优于单一组分样品的微波吸收性能, 且随着 Ni 含量的增加, 吸收峰位置向高频方向移动(蓝移), 这是组分之间协同作用的结果, 这种协同作用主要由相界面与微波电磁场之间的相互作用引起。在微波电磁场作用下, 复合体系的相界面会产生电荷堆积, 形成空间电荷极化。由于在交变电场作用下, 界面的极化弛豫会导致对微波电磁场的吸收衰减。相界面数量与两相的质量比有关, W3 和 W4 样品中 $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ 的质量分数分别为 62.5% 和 55.6%, 相界面数量相对较多, 相界面的空间极化发生的机会大, 因而微波吸收效果相对较好。这种空间电荷极化还可能影响复合体系中的电子运动状态, 电子能级间隔可能变大, 电子的吸收跃迁需要较大的微波电磁场量子的能量, 从而使微波吸收频率增加而发生蓝移。

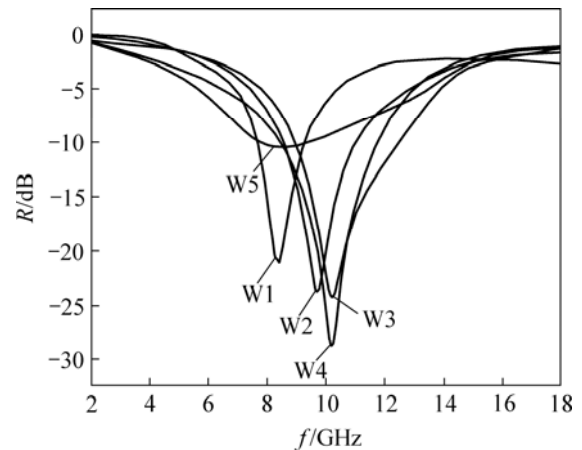
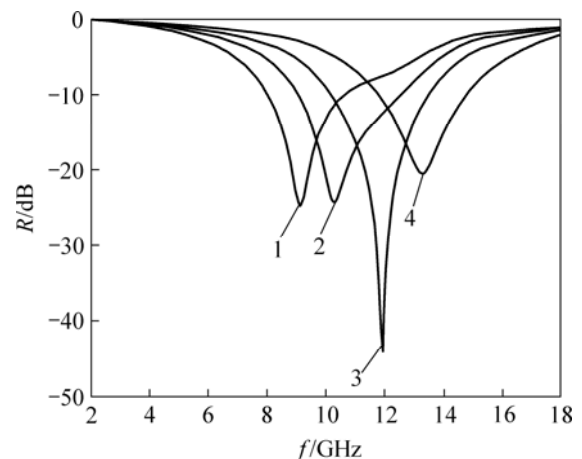


图 4 厚度为 2 mm 样品的 R - f 关系图

Fig.4 Relationship between R and f for samples with 2 mm in thickness

在吸波材料的实际应用中, 厚度是一个非常重要的因素。对于一定的吸波材料, 当匹配频率高于截止频率时, 这种材料存在一个匹配厚度 $t_m^{[12-13]}$, $t_m = c / (2\pi s_0)$, $s_0 = \mu_i f_c$ (其中, c 为光速, f_c 为弛豫频率, μ_i 为起始磁导率), 匹配厚度仅与材料的性能参数 s_0 有关。当厚度低于或高于匹配厚度时, 材料的吸收系数都会下降。图 5 所示为不同厚度的 W3 样品的 R - f 关系图, 可见, W3 的匹配厚度为 1.8 mm 左右。此时, 吸收峰值为 44 dB, 10 dB 频宽为 3.3 GHz。



厚度/mm: 1—2.2; 2—2.0; 3—1.8; 4—1.6

图 5 不同厚度的 W3 样品的 R - f 关系图

Fig.5 Relationship between R and f for sample W3 with different thicknesses

2.2 复合材料损耗因子与频率的关系

根据测量的复合材料复介电常数和复磁导率数据, 以样品 W3 为例, 计算其介电损耗因子 $\tan \delta_e$ 和磁损耗因子 $\tan \delta_m$ 随频率的变化关系, 如图 6 所示。可

见, $\tan \delta_e$ 和 $\tan \delta_m$ 在 2~18 GHz 范围内都出现 2 个峰值。 $\tan \delta_e$ 在 11.4 GHz 处出现主峰值, 在 16.8 GHz 处出现 1 个小的损耗峰值; $\tan \delta_m$ 在 5.3 GHz 和 14.4 GHz 处出现的峰值, 其中在 14.4 GHz 处出现峰值更为明显。它们的变化趋势是: $\tan \delta_e$ 在低频段一直比较大且缓慢上升, 至峰值以后突然下降; $\tan \delta_m$ 是先上升, 在 5.3 GHz 达到峰值后下降到最小值, 而后又上升, 在 14.4 GHz 处达到最大峰值, 在 14.4 GHz 以后迅速下降。说明 W3 既有介电损耗也有磁损耗, 随着频率的变化, 2 种损耗因子均有起伏变化, 而且 2 种损耗因子的变化规律相反。因此, 样品的微波吸收是 2 种损耗共同作用的结果, 而且 2 种损耗机制存在着竞争。

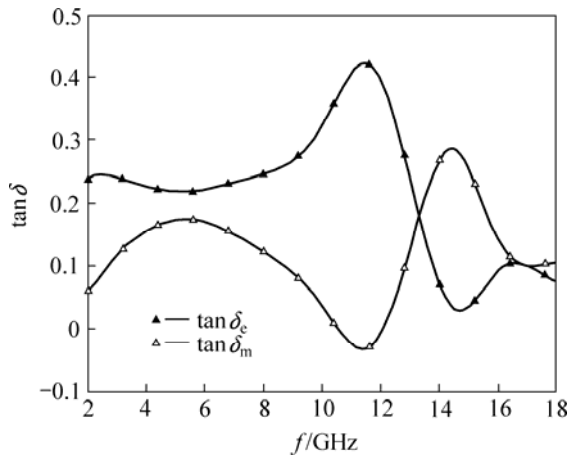


图 6 样品 W3 的 $\tan \delta$ 随频率的变化关系

Fig.6 Variation of loss factor $\tan \delta$ of sample W3 with microwave frequency

2.3 损耗机制分析

图7所示为样品W3在微波波段的介电谱, 其中 ϵ_r' 为介电常数的实部, ϵ_r'' 为介电常数的虚部。可见, 介电常数的虚部在 11.1 GHz 出现峰值, 电介质理论表明此峰值主要是由于介电弛豫极化引起的极化损耗峰^[14]。Ivanov等^[15]研究了 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 的介电性质, 发现低掺杂量的 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 与 LaMnO_3 一样具有较高的介电损耗, 而T不同的 $\text{La}_{1-x}\text{T}_x\text{MnO}_3$ (T为碱土金属 Ca, Sr和Ba等) 具有相似的电磁性能^[2], 因此, 可以认为 $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ 具有较高的介电损耗; 此外, 粒径为 20 nm 左右的 Ni 粉由于小尺寸效应使得它由金属行转变为向绝缘行为^[16], 从而也会引起一定的介电损耗, 这两者使得复合材料样品 W3 表现出较强的介电损耗。图8所示为样品 W3 在微波波段的磁谱, 图中 μ_r' 为磁导率的实部, μ_r'' 为磁导率的虚部。可见, 磁导率的实部和虚部的变化几乎是同步的, 并且虚部出现峰值, 其原因主要是纳米磁性粒子的共振吸收而引起的磁损

耗。从图6可以看出介电损耗和磁损耗之间存在竞争, 2种损耗因子的变化趋势始终相反。总的来说, 在频率大于 11.6 GHz 时, 介电损耗迅速下降, 而磁损耗迅速增加。这是因为在样品中存在铁磁团簇和反铁磁团簇, 而且两者有竞争^[17], 当微波频率达到一定数值后, 反铁磁团簇将吸收微波电磁场能量量子向铁磁团簇转变, 从而使得介电损耗下降而磁损耗增加, 这与文献[5]中的结果一致。

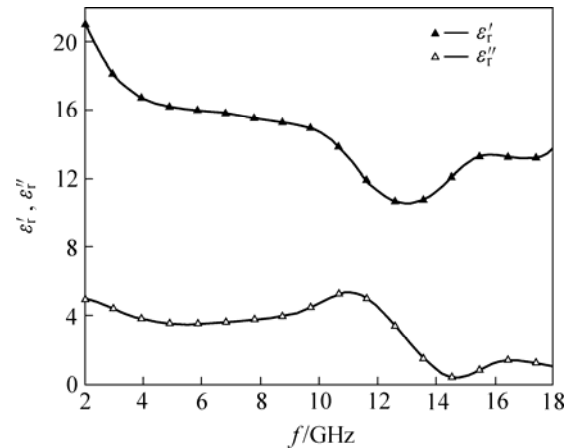


图 7 样品 W3 的介电常数随频率的变化关系

Fig.7 Variation of permittivity of sample W3 with microwave frequency

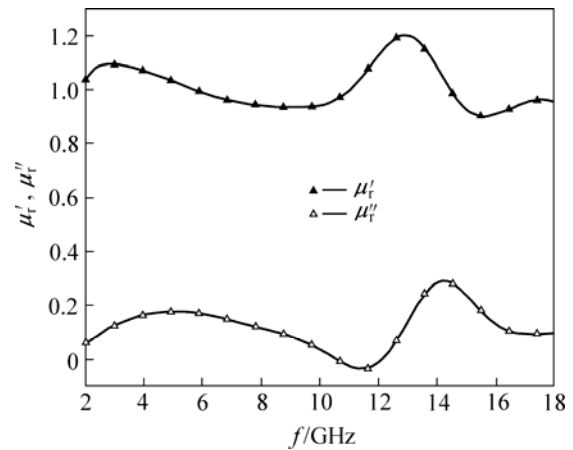


图 8 样品 W3 的磁导率随频率的变化关系

Fig.8 Variation of permeability of sample W3 with microwave frequency

3 结论

a. 纳米 $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{Ni}$ 粉复合材料在 2~18 GHz 的频率范围内其微波吸收性能明显优于单一组分的微波吸收性能, 复合质量比对微波吸收效能有显著

影响。当 $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ 含量为 62.5% 时, 样品吸收效果较好。样品厚度也是影响微波吸收性能的重要因素, 当样品厚度为 2 mm 时, 10 dB 吸收频宽达 3.6 GHz, 在 10.2 GHz 处出现吸收峰, 峰值为 24 dB; 当样品厚度为 1.8 mm 左右时, 10 dB 吸收频宽达 3.4 GHz, 在 11.9 GHz 处出现吸收峰, 峰值高达 44 dB, 该厚度应为匹配厚度。

b. 纳米 $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{Ni}$ 粉复合材料的微波吸收由介电损耗和磁损耗综合作用而产生, 电损耗机制主要是介电极化损耗, 磁损耗磁损耗主要来源于纳米磁性粒子的共振损耗。

参考文献:

- [1] 刘俊明, 王克锋. 稀土掺杂锰氧化物磁电阻效应[J]. 物理学进展, 2005, 25(1): 82-130.
LIU Jun-ming, WANG Ke-feng. Colossal magnetoresistive manganites[J]. Progress in Physics, 2005, 25(1): 82-130.
- [2] 戴道生, 熊光成, 吴思诚. $\text{RE}_{1-x}\text{T}_x\text{MnO}_3$ 氧化物的结构, 电磁特性和巨磁电阻[J]. 物理学进展, 1997, 17(2): 201-222.
DAI Dao-sheng, XIONG Guang-cheng, WU Si-cheng. Structure and colossal magneto-resistance of $\text{Re}_{1-x}\text{T}_x\text{MnO}_3$ [J]. Progress in Physics, 1997, 17(2): 201-222.
- [3] Li G, Hu G G, Zhou G H, et al. Attractive micro-absorbing properties of $\text{LaSr}_{1-x}\text{MnO}_3$ [J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 75: 101-104.
- [4] 胡国光, 尹萍, 吕庆荣. $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ 氧化物的导电和吸收特性[J]. 中国稀土学报, 2002, 20(2): 179-181.
HU Guo-guang, YIN Ping, LÜ Qing-rong. Attractive microwave-absorbing properties and conduct of $\text{LaSr}_{1-x}\text{MnO}_3$ [J]. Journal of Rare Earths, 2002, 20(2): 179-181.
- [5] 周克省, 王达, 尹荔松, 等. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 微波电磁特性与损耗机制[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(5): 753-757.
ZHOU Ke-sheng, WNAG Da, YIN Li-song, et al. Electromagnetic properties and loss mechanism of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ in microwave band[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(5): 753-757.
- [6] 孙杰, 刘建华, 李松梅. $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 纳米晶体的制备与电磁性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(11): 1814-1817.
SUN Jie, LIU Jian-hua, LI Song-mei. Synthesis and electromagnetic property of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ nano-crystalline[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(11): 1814-1817.
- [7] 董星龙, 钟武波, 左芳. 镍/碳复合纳米粒子的制备及电磁性能研究[J]. 功能材料, 2005, 36(4): 519-521.
DONG Xing-long, ZHONG Wu-bo, ZUO Fang. Preparation and microwave electromagnetic characteristics of the Ni/C composite nano-particles[J]. Functional Materials, 2005, 36(4): 519-521.
- [8] 陈立民, 亓家钟, 朱雪琴, 等. 纳米 γ -(Fe,Ni)合金颗粒的微观结构及微波吸收特性[J]. 微波学报, 1999, 15(4): 312-316.
CHEN Li-min, QI Jia-zhong, ZHU Xue-qin, et al. Microstructure and microwave absorptivity of nanometer γ -(Fe,Ni) alloy particles[J]. Journal of Microwaves, 1999, 15(4): 312-316.
- [9] LI Xiang-cheng, GONG Rong-zhou, NIE Yan, et al. Electromagnetic properties of $\text{Fe}_{55}\text{Ni}_{45}$ fiber fabricated by magnetic-field-induced thermal decomposition[J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 94: 408-411.
- [10] Kagotani T, Fujiwara D, Sugimoto S, et al. Enhancement of GHz electromagnetic wave absorption characteristics in aligned M-type barium ferrite $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Zn}_x\text{Fe}_{12-x-y}(\text{Me}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_y\text{O}_{19}$ ($x=0.00-0.5$; $y=1.0-3.0$, Me: Zr, Sn) by metal substitution[J]. Magnetism and Magnetic Materials, 2004, 272/276: e1813-e1815.
- [11] Ghasemi A, Hossienpour A, Morisako A, et al. Electromagnetic properties and microwave absorbing characteristics of doped barium hexaferrite[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2006, 302(2): 429-435.
- [12] 张有纲. 磁性材料[M]. 成都: 成都电讯工程学院出版社, 1981.
ZHANG You-gang. Magnetic material[M]. Chengdu: Chengdu Institute of Telecommunication Engineering Press, 1981.
- [13] 周克省, 刘归, 尹荔松, 等. 纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ 复合体系的微波吸收特性[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2005, 36(5): 872-876.
ZHOU Ke-sheng, LIU Gui, YIN Li-song, et al. Microwave absorbing property of nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ composite system[J]. J Cent South Univ: Science and Technology, 2005, 36(5): 872-876.
- [14] 殷之文. 电介质物理[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
YIN Zhi-wen. Dielectric physics[M]. Beijing: Science Press, 2003.
- [15] Ivanov V Y, Travkin V D, Mukhin A, et al. Magnetic, dielectric and magnetoelectric properties of new family of orthorhombic multiferroic $\text{Eu}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$ manganites[J]. J Appl phys, 1998, 83: 71-80.
- [16] 邢丽英. 隐身材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
XING Li-ying. Stealth material[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [17] 胡季帆, 梅良模, 丁志强, 等. 钙钛矿氧化物 $\text{La}_{0.65}(\text{Ca}, \text{Ba})_{0.35}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ 的磁电阻效应[J]. 稀土, 2000, 21(1): 19-22.
HU Ji-fan, MEI Liang-mo, DING Zhi-qiang, et al. Magnetoresistance effects in $\text{La}_{0.65}(\text{Ca}, \text{Ba})_{0.35}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ [J]. Chinese Rare Earths, 2000, 21(1): 19-22.