

二价铁过量 M 型钡铁氧体的放电等离子体烧结合成

魏平, 赵文俞, 吴晓艳, 张清杰

(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘要: 在氩气保护下用化学共沉淀工艺制备了名义组成为 $\text{BaFe}_{11.8}^{3+}\text{Fe}_{0.3}^{2+}\text{O}_{19}$ 的 Fe^{2+} 过量 M 型钡铁氧体 (BaM) 前驱体, 采用 XRD、SEM 和 Archimedes 法研究了前驱体在放电等离子体烧结 (SPS) 条件下的物相组成、显微结构和致密度。结果表明, 合成高致密度的单相 Fe^{2+} 过量 BaM 材料的优化 SPS 工艺为 850°C 、保温 30min 和压力 10MPa, 其结晶机制为低温下前驱体分解形成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 Fe_3O_4 或 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 高温下 Fe^{2+} 过量 BaM 结晶, 整个结晶过程中没有 BaFe_2O_4 中间相形成。单相 Fe^{2+} 过量 BaM 材料的饱和磁化强度为 $58.2\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$, 矫顽力为 $255\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$, 说明 Fe^{2+} 占据自旋向上的 $2a$ 磁晶位。

关键词: Fe^{2+} 过量 M 型钡铁氧体; 放电等离子体烧结; 结晶机制; 磁性能

中图分类号: O482

文献标识码: A

M-type Barium Hexaferrite with Excessive Divalent Iron Synthesized by Spark Plasma Sintering Method

WEI Ping, ZHAO Wen-Yu, WU Xiao-Yan, ZHANG Qing-Jie

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: The precursor of M-type barium hexaferrite (BaM) with excessive divalent iron $\text{BaFe}_{11.8}^{3+}\text{Fe}_{0.3}^{2+}\text{O}_{19}$ was prepared by chemical coprecipitation process in Ar atmosphere. The phase compositions, microstructures, and densities of sintered products synthesized by spark plasma sintering (SPS) method were investigated with XRD, SEM and Archimedes methods. The optimizing SPS condition for synthesizing single-phase and high-compactness BaM materials with excessive divalent iron is holding for 30min at 850°C and 10MPa. The crystalline reaction process is composed of the decomposition of the precursor into $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and Fe_3O_4 or $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ at low temperature and the crystallization of BaM with excessive Fe^{2+} at high-temperature, without intermediate phase BaFe_2O_4 forming in the whole process. Saturation magnetization and coercivity of single-phase BaM materials with excessive divalent iron are of $58.2\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ and $255\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$, respectively, which imply that the excessive divalent irons spin upward at $2a$ site in FeO_6 octahedron.

Key words: M-type barium hexaferrite with excessive divalent iron; spark plasma sintering; crystalline mechanism; magnetic property

M 型钡铁氧体 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (BaM) 具有高的饱和磁化强度、强的磁晶各向异性、良好的化学稳定性和耐磨损性, 已被广泛用作永磁体、微波装置、吸波材料和磁记录介质^[1-4], 且有望成为下一代微波装置的关键材料^[5, 6]。长期以来, 离子取代成分优化一直是调控 BaM 的磁性能和微波参数的主要手段^[4, 7-11], 但研究表明离子取代方法会不可避免地导致超交换作用减弱和饱和磁化强度降低^[12, 13]。另外, 采用传统热处理工艺制备的 BaM 块体材料还存在显微结构不均匀、磁性能不理想等难以克服的难题^[5, 14, 15]。为了克服

M 型钡铁氧体材料研究中面临的困难, 近年本课题组开展了采用铁过量的非化学计量材料设计结合放电等离子体烧结 (SPS) 技术制备高性能 M 型钡铁氧体材料的探索研究^[16]。在三价铁过量 M 型钡铁氧体材料的合成与性能研究方面, 已合成出名义组成为 $\text{BaFe}_{12+x}\text{O}_{19+1.5x}$ ($0 \leq x \leq 0.4$)、磁性能优异的一系列单相 Fe^{3+} 过量 M 型钡铁氧体材料^[17, 18]; 激光拉曼散射谱和红外吸收谱对三价铁过量 M 型钡铁氧体晶格振动特征研究还发现, $0 \leq x \leq 0.3$ 时过量 Fe^{3+} 占据与 $12k$ 磁晶位八面体相似的八面体空隙, $x = 0.4$ 时过量

Fe^{3+} 占据与 2b 磁晶位三方双锥相似的三方双锥空隙,这种占位方式合理解释了磁性能随 Fe^{3+} 过量值 x 增大的变化规律^[19]. 在此基础上,最近又探索了采用 SPS 技术制备名义组成为 $\text{BaFe}_{12-x}^{3+}\text{Fe}_{1.5x}^{2+}\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) 的一系列单相 Fe^{2+} 过量 M 型钡铁氧体材料的可行性. 本研究报道制备单相 Fe^{2+} 过量 M 型钡铁氧体 $\text{BaFe}_{11.8}^{3+}\text{Fe}_{0.3}^{2+}\text{O}_{19}$ 材料的优化 SPS 条件和磁性能.

1 实验

采用化学共沉淀法制备 Fe^{2+} 过量 BaM 前驱体共沉淀物. 原料采用 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 沉淀剂选用 NaOH 和 NH_4HCO_3 . 按名义组成为 $\text{BaFe}_{11.8}^{3+}\text{Fe}_{0.3}^{2+}\text{O}_{19}$ 和沉淀剂过量 100% 配制各溶液,在氩气保护下进行沉淀反应,反应完全后依次经过离心、洗涤、干燥和研磨,得到 Fe^{2+} 过量 BaM 前驱体共沉淀物. 前驱体的 SPS 实验在 Dr SINTER1050 型 SPS 系统上进行. 工艺参数为:烧结温度 600 ~ 850℃,保温时间 10 ~ 60min,压力 10 ~ 40MPa. 样品的物相鉴定采用 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪(XRD)确定,显微结构采用 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜(SEM)观察,密度用 Archimedes 法测量,磁性能采用 Model 4HF 型振动样品磁强计(VSM)测量.

2 结果与讨论

2.1 烧结温度的影响

图 1(a) 是名义组成为 $\text{BaFe}_{11.8}^{3+}\text{Fe}_{0.3}^{2+}\text{O}_{19}$ 的共沉淀前驱体在 20MPa、保温 30min 和不同温度下 SPS 烧结体的 XRD 图谱. 由图可见,600℃ 时,烧结体中并无 BaM 结晶,其结晶相主要是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 或 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的含量较低,说明 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 分解形成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 Fe_3O_4 或 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; 650℃ 时, Fe_3O_4 或

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 成为主晶相, BaM 开始结晶, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的含量大幅度减少; 700 ~ 750℃ 时, 烧结体由 BaM 和少量 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 组成; 800 ~ 850℃ 时烧结体均由单相 BaM 组成. 可见, $\text{BaFe}_{11.8}^{3+}\text{Fe}_{0.3}^{2+}\text{O}_{19}$ 共沉淀前驱体在 20MPa 和保温 30min 的 SPS 条件下转变成单相 BaM 的最低烧结温度为 800℃, 但不宜高于 900℃, 否则将出现大量液相而烧结失败. 其结晶机制为低温下前驱体分解形成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 Fe_3O_4 或 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 高温下 Fe^{2+} 过量 BaM 结晶, 整个结晶过程中并无 BaFe_2O_4 中间相形成, 不同温度下其 SPS 烧结体的物相组成及其结晶反应详见表 1. 与 Fe^{3+} 过量 BaM 结晶机制相比^[18], 其不同之处是 Fe^{2+} 过量 BaM 结晶过程中伴有 Fe_3O_4 或 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 结晶与消失的相变反应, 这由前驱体同时存在 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 所决定的.

烧结体密度与烧结温度的关系曲线(图 1(b))表明, 烧结体的致密度随温度升高逐渐增大, 750 和 850℃ 时烧结体的 SEM 形貌(图 2(a) 和 2(b))进一步证实了这点. 与 Fe^{3+} 过量 BaM 的晶粒形态相似^[18, 19], 750℃ 时烧结体的晶粒为分布均匀的单畴粒子, 尺寸约 500 nm; 850℃ 时, 晶粒明显长大, 形成相互粘结的致密块体.

由于 Fe_3O_4 的最强特征衍射峰与 BaM 的特征衍射峰非常接近, 当 Fe_3O_4 含量很低而 BaM 含量较高时, 仅用 XRD 方法很难确定是否存在 Fe_3O_4 . 为了弄清 800 和 850℃ 时烧结体中是否含有 Fe_3O_4 , 对 $\text{BaFe}_{11.8}^{3+}\text{Fe}_{0.3}^{2+}\text{O}_{19}$ 前驱体在 20MPa、保温 30min 的 SPS 烧结体进行了二次电子像(SEI)和背散射电子像(BEI)观察, 图 3 是 800℃ 时烧结体抛光面的 SEI 和 BEI. 对比分析可见, 样品致密区的 BEI 并无明显衬度变化, 这是烧结体为单相 BaM 的显微证据, BEI 中黑点均系孔洞所致. 以上结果表明, 在 20MPa 和 30min 的 SPS 条件下, 合成致密单相 Fe^{2+} 铁过量 BaM 材料的优化烧结温度为 850℃.

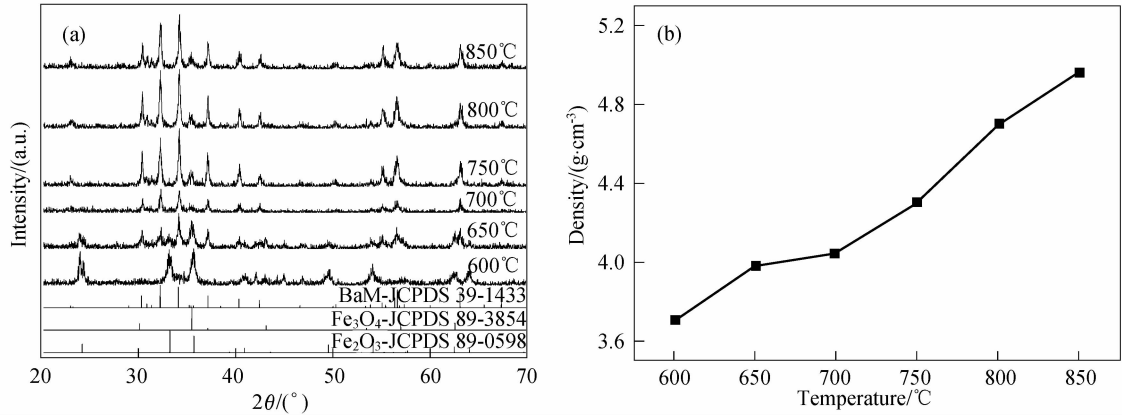


图1 前驱体 $\text{BaFe}_{11.8}^{3+}\text{Fe}_{0.3}^{2+}\text{O}_{19}$ 在 20MPa、保温 30min 和不同温度下其 SPS 烧结体的 (a) XRD 图谱和 (b) 密度曲线
Fig. 1 (a) XRD patterns and (b) densities of SPS products of $\text{BaFe}_{11.8}^{3+}\text{Fe}_{0.3}^{2+}\text{O}_{19}$ precursor synthesized under 20MPa and holding for 30min at different temperatures

表 1 $\text{BaFe}_{11.8}^{3+}\text{Fe}_{0.3}^{2+}\text{O}_{19}$ 前驱体在不同温度下其 SPS 烧结体的物相组成及其结晶反应
Table 1 Phase compositions and crystalline reactions of SPS products of $\text{BaFe}_{11.8}^{3+}\text{Fe}_{0.3}^{2+}\text{O}_{19}$ precursor synthesized at different temperatures

Temperature/℃	Phase compositions	Crystalline reactions
600	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (trace)	$\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)
650	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (trace) + BaM (trace)	
700	BaM + $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (trace)	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{BaM}$ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)
750	BaM + $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (trace)	
800	BaM	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{BaM}$
850	BaM	

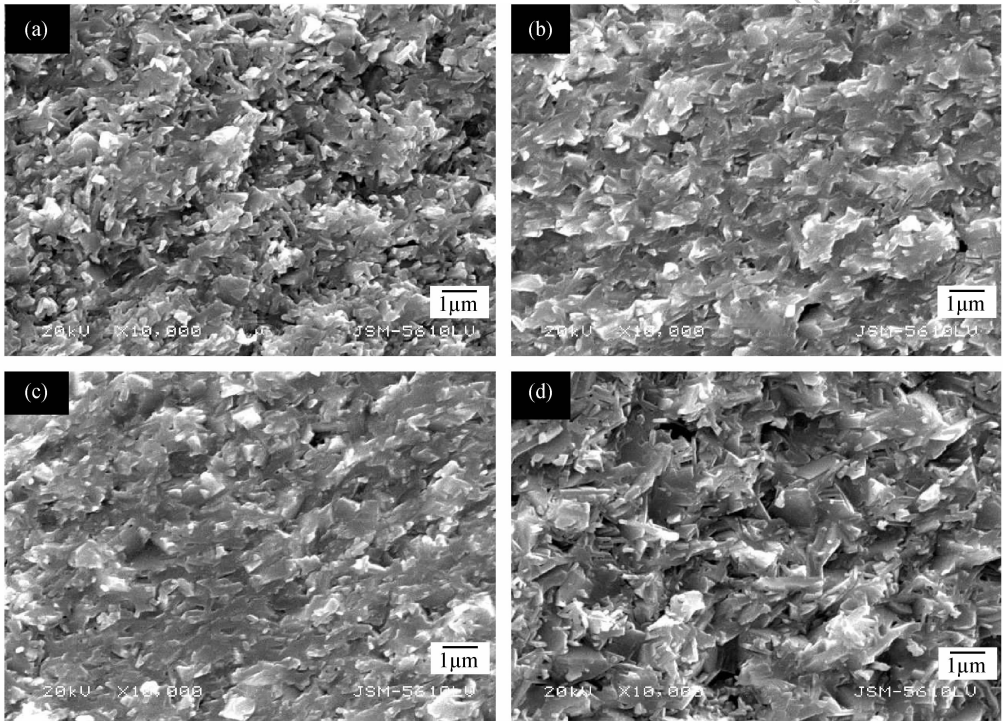


图 2 前驱体 $\text{BaFe}_{11.8}\text{Fe}_{0.3}^{2+}\text{O}_{19}$ 在不同 SPS 条件下所得烧结体的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of sintered products of $\text{BaFe}_{11.8}\text{Fe}_{0.3}^{2+}\text{O}_{19}$ precursor synthesized in different SPS conditions
(a) 750℃/30min/20MPa; (b) 850℃/30min/20MPa; (c) 850℃/60min/20MPa; (d) 850℃/30min/40MPa

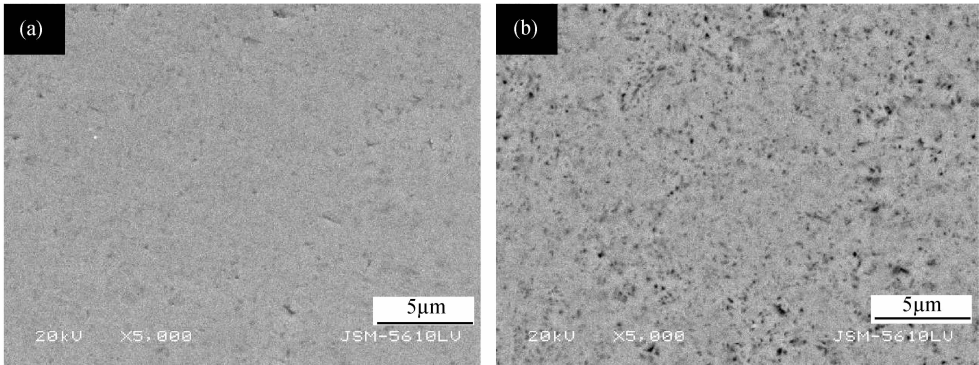


图 3 前驱体 $\text{BaFe}_{11.8}\text{Fe}_{0.3}^{2+}\text{O}_{19}$ 在 30min, 20MPa 和 800℃ 下 SPS 烧结体的 (a) SEI 和 (b) BEI 照片
Fig. 3 (a) SEI and (b) BEI images of SPS products of $\text{BaFe}_{11.8}\text{Fe}_{0.3}^{2+}\text{O}_{19}$ precursor synthesized under 20MPa and holding for 30min at 800℃

2.2 保温时间的影响

图 4 (a) 为前驱体 $\text{BaFe}_{11.8}^{3+}\text{Fe}_{0.3}^{2+}\text{O}_{19}$ 在 850°C 、 20MPa 和不同保温时间下其 SPS 烧结体的 XRD 图谱. 由图可见,在 $10 \sim 60\text{min}$ 范围内延长保温时间,烧结体均由单相 BaM 组成;BaM 的特征峰的衍射强度随保温时间延长而增强,但 60min 时稍降低. 放电等离子体烧结机理研究表明,颗粒表面温度分布并不均匀,颗粒间的局部高温是促进颈部形成和晶粒长大的主要原因^[20]. SPS 条件下快速成核结晶的初始阶段,前驱体粉体表面局部高温产生的熔体相主要起着质量传输通道的作用;但当结晶度或晶粒大小达到一定程度后,晶粒表面局部高温产生的熔体相则主要起着加速晶粒熔化以形成更多颈部的作用,此时便会因为非晶态的熔体相增多而出现结晶度反而降低的现象. 因此,认为图 4(a) 所示的衍射强度先增强是 BaM 结晶度随保温时间延长而提高所致,后降低是晶粒间熔化导致结晶度降低的结果.

图 2(b) 和 2(c) 分别是在 850°C 和 20MPa 下保温

30 和 60min 后烧结体的 SEM 照片,可见当烧结温度和压力不变时, $30 \sim 60\text{min}$ 范围内延长保温时间并不会导致显微结构明显变化,这与烧结体的致密度演变特征一致. 图 4(b) 是在 20MPa 和 850°C 条件下烧结体的密度与保温时间的关系曲线. 很显然,在 $10 \sim 20$ 和 $30 \sim 60\text{min}$ 范围内,随保温时间延长,烧结体的致密度增大均不明显; $20 \sim 30\text{min}$ 之间,烧结体的致密度快速增大. 因此,在 850°C 和 20MPa 的 SPS 条件下,合成高致密度的单相 Fe^{2+} 过量 BaM 材料的优化保温时间为 30min .

2.3 烧结压力的影响

图 5 (a) 为前驱体 $\text{BaFe}_{11.8}^{3+}\text{Fe}_{0.3}^{2+}\text{O}_{19}$ 在 850°C 、 30min 和不同压力下其烧结体的 XRD 图谱. 由图可见,随着烧结压力增大,烧结体均由单相 BaM 组成,其物相亦无变化. 图 2(b) 和图 2(d) 分别为在 850°C 和 30min 下压力为 20 和 40MPa 时烧结体的 SEM 图像. 与升高温度和延长保温时间的情况相比,增大烧结压力,烧结体中出现不均匀分布的较大孔隙,片状晶

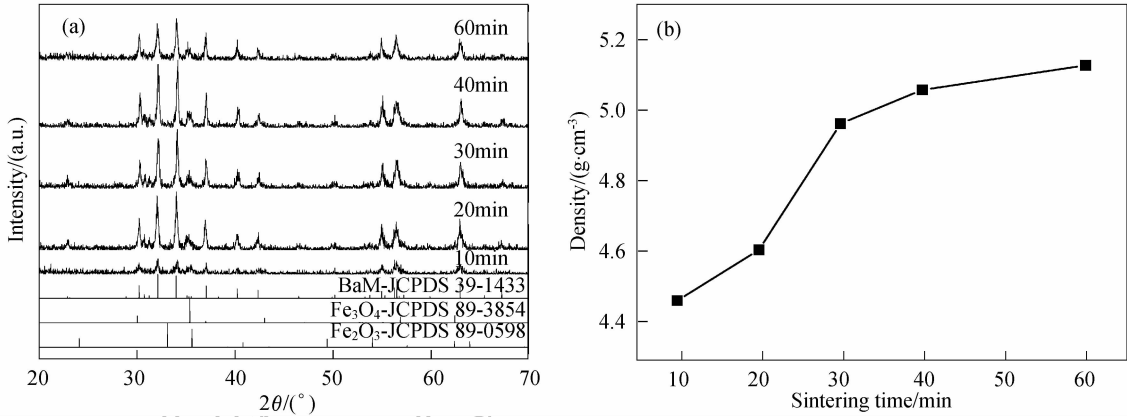


图 4 前驱体 $\text{BaFe}_{11.8}^{3+}\text{Fe}_{0.3}^{2+}\text{O}_{19}$ 在 20MPa 、 850°C 和不同保温时间下 SPS 烧结体的 (a) XRD 图谱和 (b) 密度曲线
Fig. 4 (a) XRD patterns and (b) densities of SPS products of $\text{BaFe}_{11.8}^{3+}\text{Fe}_{0.3}^{2+}\text{O}_{19}$ precursor synthesized under 20MPa and holding for different time at 850°C

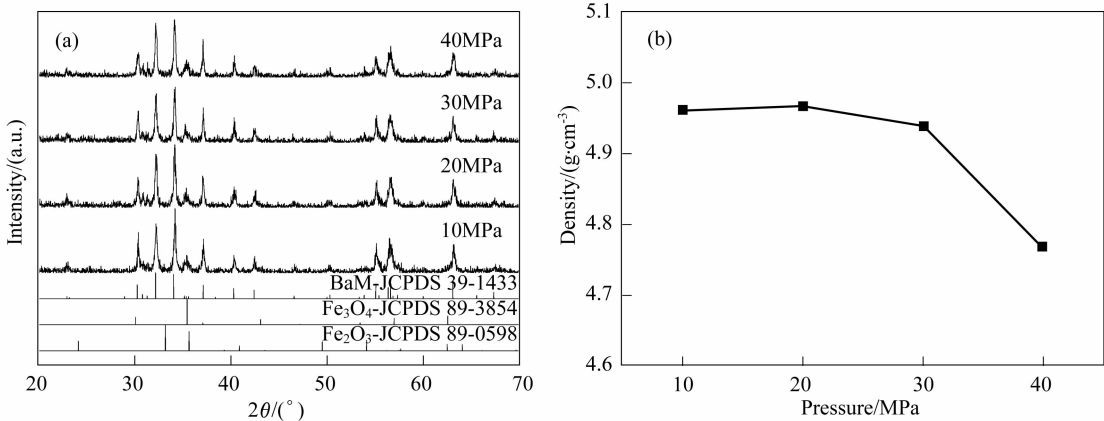


图 5 前驱体 $\text{BaFe}_{11.8}^{3+}\text{Fe}_{0.3}^{2+}\text{O}_{19}$ 在 850°C 、保温 30min 和不同压力下 SPS 烧结体的 (a) XRD 图谱和 (b) 密度曲线
Fig. 5 (a) XRD patterns and (b) densities of SPS products of $\text{BaFe}_{11.8}^{3+}\text{Fe}_{0.3}^{2+}\text{O}_{19}$ precursor synthesized under different pressures holding for 30min at 850°C

形特征清晰,由晶粒熔化引起的粘结现象基本消失.与此同时,烧结体的密度随压力增大反而降低,如图 5(b)所示. 根据前驱体的化学组成特征,认为这是压力较高时前驱体分解形成的气体难以释放所致. 综上所述,合成高致密度的单相 Fe^{2+} 过量 BaM 材料的优化 SPS 工艺为 850℃、保温 30min 和压力 10MPa.

2.4 Fe^{2+} 过量 M 型钡铁氧体的磁性能

图 6 为前驱体 $\text{BaFe}_{11.8}^{3+}\text{Fe}_{0.3}^{2+}\text{O}_{19}$ 和 $\text{BaFe}_{12}^{3+}\text{O}_{19}$ 在 850℃、保温 30min 和 10MPa 条件下其 SPS 烧结体的磁性能. 单相 $\text{BaFe}_{11.8}^{3+}\text{Fe}_{0.3}^{2+}\text{O}_{19}$ 的饱和磁化强度为 $58.2\text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$,略低于 $\text{BaFe}_{12}^{3+}\text{O}_{19}$ 的饱和磁化强度 $58.8\text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$;矫顽力为 $255\text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$,远高于 $\text{BaFe}_{12}^{3+}\text{O}_{19}$ 的矫顽力 $143\text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$. 这可能与 Fe^{2+} 的占位形式有关,因为 Fe^{2+} 在 M 型铁氧体内优先占据 $2a$ 磁晶位,且会显著提高磁晶各向异性^[21, 22]. 因此, $\text{BaFe}_{11.8}^{3+}\text{Fe}_{0.3}^{2+}\text{O}_{19}$ 的矫顽力显著增大是 Fe^{2+} 占据自旋向上 $2a$ 磁晶位的结果,饱和磁化强度降低与低原子磁矩的 Fe^{2+} 代替 Fe^{3+} 占据自旋向上磁晶位后导致自旋向上的总磁矩降低有关.

3 结论

采用化学共沉淀法制备了名义组成为 $\text{BaFe}_{11.8}^{3+}\text{Fe}_{0.3}^{2+}\text{O}_{19}$ 的 Fe^{2+} 过量 BaM 前驱体. 不同烧结温度、保温时间和压力下 SPS 烧结体的物相组成、显微结构和致密度的演变特征表明,合成高致密度的单

相 Fe^{2+} 过量 BaM 材料的优化 SPS 工艺为 850℃、保温 30min 和压力 10MPa,其结晶机制为低温下前驱体分解形成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 Fe_3O_4 或 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,高温下 Fe^{2+} 过量 BaM 结晶,整个结晶过程中没有 BaFe_2O_4 中间相形成. 在优化 SPS 工艺下形成的单相 Fe^{2+} 过量 BaM 材料的饱和磁化强度为 $58.2\text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$,矫顽力为 $255\text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$. 说明 Fe^{2+} 占据自旋向上的 $2a$ 磁晶位.

参考文献:

[1] 刘小晰,杨 正,松本光功. 功能材料,1999, **30**(4): 358-360.
[2] Sugimoto M T. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82**(2): 269-280.
[3] Pardavi-Horvath M. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2000, **215-216**(1): 171-183.
[4] 王琦洁,黄 英,熊 佳. 硅酸盐通报,2005, **24**(3): 49-53.
[5] Harris V G, Chen Z H, Chen Y J, et al. *J. Appl. Phys.*, 2006, **99**(8): 08M911-1-5.
[6] Chen Y J, Geiler A L, Sakai T, et al. *J. Appl. Phys.*, 2006, **99**(8): 08M904-1-3.
[7] 杨永峰,黄 英,郭银明,等. 硅酸盐通报,2007, **26**(6): 1153-1159.
[8] Pignarda S, Vincenta H, Flavinb E, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2003, **260**(3): 437-446.
[9] Chin T S, Deng M C, Hsu S L, et al. *IEEE Trans. Magn.*, 1994, **30**(6): 4110-4112.
[10] Vincent H, Brando E, Sugg B. *J. Solid State Chem.*, 1995, **120**(1): 17-22.
[11] Zhao W Y, Wei P, Zhang Q J, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90**(7): 2095-2103.
[12] An S Y, Shim I B, Kim C S. *J. Appl. Phys.*, 2002, **91**(10): 8465-8467.
[13] Somogyvári Z, Sváb E, Mészáros Gy, et al. *J. Appl. Phys.*, 2002, **91**(9): 6185-6187.
[14] Fang J, Wang J, Gan L M, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83**(5): 1049-1055.
[15] Hessian M M, Rashad M M, El-Barawy K, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2008, **320**(21): 336-343.
[16] 赵文俞,张清杰,唐新峰,等. 科学通报,2005, **13**(50): 1412-1416.
[17] Zhao W Y, Wei P, Zhang Q J, et al. *Scripta Mater.*, 2008, **59**(3): 282-285.
[18] 魏 平,赵文俞,张清杰,等. 硅酸盐学报,2008, **36**(z1): 12-15.
[19] Zhao W Y, Wei P, Zhang Q J, et al. *J. Appl. Phys.*, 2008, **103**(6): 063902-1-5.
[20] 刘雪梅,宋晓艳,张久兴. 金属学报,2006, **42**(7): 757-762.
[21] Lotgering F K, Locher P R, van Staplele R P. *J. Phys. Chem. Solids*, 1980, **41**(5): 481-487.
[22] Küpferling M, Grössinger R, Pieper M W, et al. *Phys. Rev. B*, 2006, **73**(14): 144408-1-11.

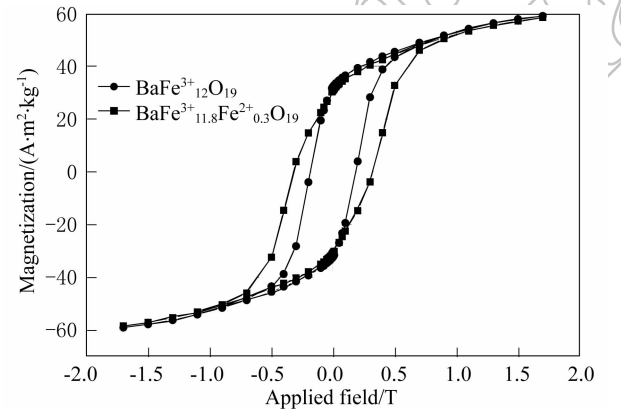


图 6 在 850℃、保温 30min 和 10MPa 的 SPS 条件下所合成的 $\text{BaFe}_{11.8}^{3+}\text{Fe}_{0.3}^{2+}\text{O}_{19}$ 和 $\text{BaFe}_{12}^{3+}\text{O}_{19}$ 的磁性能

Fig. 6 Magnetic properties of $\text{BaFe}_{11.8}^{3+}\text{Fe}_{0.3}^{2+}\text{O}_{19}$ and $\text{BaFe}_{12}^{3+}\text{O}_{19}$ synthesized by SPS method under 10MPa and holding for 30min at 850℃