

# 低温固相反应法制备的 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 纳米颗粒 的结构与磁性\*

刘锦宏<sup>1)†</sup> 张凌飞<sup>2)</sup> 田庚方<sup>1)‡</sup> 李济晨<sup>4)</sup> 李发伸<sup>1)</sup>

1) 兰州大学磁学与磁性材料教育部重点实验室, 兰州 730000)

2) 英国曼彻斯特索尔福德大学材料科学研究所, 曼彻斯特 M5 4WT)

3) 中国原子能科学研究院中子散射实验室, 北京 102413)

4) (英国曼彻斯特大学物理与天文学院, 曼彻斯特 M60 1DQ)

(2007 年 3 月 10 日收到, 2007 年 5 月 12 日收到修改稿)

采用低温固相反应法制备了晶粒尺寸在 8—47 nm 之间的  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒系列样品, 用 X 射线衍射仪(XRD)、高分辨中子粉末衍射谱仪、振动样品磁强计和超导量子干涉仪等对样品的晶体结构、宏观磁性和纳米颗粒的表面各向异性进行了分析研究. XRD 和中子衍射测量结果显示纳米颗粒的晶格常数略高于块体材料, 样品的氧参量表明纳米颗粒的晶格畸变程度没有块体材料严重. 相对块体材料, 纳米颗粒具有较小的磁化强度、较大的矫顽力和各向异性性能密度. 纳米颗粒从多畴转变为单畴的临界尺寸约为 40 nm, 超顺磁性临界尺寸约为 16 nm.

关键词: 纳米颗粒, 低温固相反应, 磁性, 各向异性

PACC: 7550G, 7560J, 7530G

## 1. 引 言

纳米颗粒泛指尺寸介于 1—100 nm 之间的固体微颗粒, 当材料的颗粒尺寸进入纳米量级时, 通常会产许多不同于块体材料的性质, 如量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应等. 磁性纳米颗粒具有许多独特的磁学特性<sup>[1-3]</sup>, 是最早进入应用的纳米材料, 在高密度磁记录、磁性液体、高频器件以及生物医药等方面都有广泛的应用<sup>[4-6]</sup>, 因此磁性纳米颗粒的制备工艺及基本磁性机理的研究也一直受到人们的关注.  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  是一种典型的软磁铁氧体材料, 在通讯、电器和微波技术中有广泛应用. 随着纳米科技的兴起, 纳米晶  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  也成为备受青睐的研究热点之一<sup>[7-16]</sup>. 块体尖晶石铁氧体材料多采用固相反应法制备, 这种传统的方法用金属氧化物做反应前驱体, 需要多次球磨和烧结, 而且反应温度较高(通常在 1000 °C 以上), 生成的尖晶石相铁氧体, 晶粒尺寸都在微米量级或更大. 有关纳米

$\text{NiFe}_2\text{O}_4$  颗粒的制备方法有很多报道, 如机械球磨法<sup>[7,8]</sup>、等离子体沉积法<sup>[9]</sup>、化学共沉淀<sup>[10]</sup>、水热法<sup>[11]</sup>、微乳液法<sup>[12]</sup>、溶胶凝胶法<sup>[13,14]</sup>等, 关于纳米  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  颗粒的反常磁性如高场不可逆磁化、低温表面磁矩钉扎等问题还在继续讨论<sup>[15,16]</sup>. 本文采用低温固相反应法, 用金属氯化盐做前驱体, 在远低于传统固相反应温度的条件下得到了  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒, 对与晶粒尺寸相关的结构、磁性以及表面各向异性进行了研究, 以期加深对超细微颗粒反常宏观磁性的微观机理的了解.

## 2. 实 验

### 2.1. 样品制备

按化学计量比称取一定量的  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NaOH}$ , 分别在玛瑙研钵中研碎, 然后混合均匀, 再研磨半小时以上. 研磨过程中会发生剧烈的化学反应, 有结晶水析出, 反应物由开始时的粉末状

\* 国家自然科学基金(批准号 90505007)资助的课题.

† E-mail: ljh@lzu.edu.cn

变为较粘稠的液状,随着研磨时间的延长和化学反应的进行,水分不断挥发,反应物逐渐变干,呈粘块状.将所得产物在  $80\text{ }^\circ\text{C}$  下恒温 12 h,然后在  $500\text{--}850\text{ }^\circ\text{C}$  不同温度下煅烧.用去离子水反复清洗煅烧产物,直至用  $\text{AgNO}_3$  溶液检验不到清洗液中有氯离子存在.将清洗后的沉淀物放入烘箱中,在一定温度下烘干,得到颗粒尺寸在  $8\text{--}47\text{ nm}$  之间的系列  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒.

## 2.2. 样品表征

用火焰原子吸收光谱仪(日立 180-80)检验样品中的 Na 含量;用 X 射线衍射仪(XRD)(Philips X'pert, Holland)对样品进行了初步的物相和晶体结构鉴定;中子粉末衍射试验在瑞士散裂中子源(SINQ)的高分辨粉末衍射谱仪(HRPT)上进行,确定了样品的氧参量  $u$ ;用振动样品磁强计(VSM)(Lakeshore 730, USA)和超导量子干涉仪(SQUID)(MPMS-7T,

USA)测量了样品的室温及低温宏观磁性,温度测量范围为  $2\text{--}350\text{ K}$ ,最大外加磁场为  $6\text{ T}$ .

## 3. 结果与讨论

X 射线衍射仪对样品的物相和晶体结构分析显示,不同温度煅烧的样品都生成了纯相的立方尖晶石结构,没有其他杂相.利用 Scherrer 公式计算了样品的晶粒尺寸  $D$ (见表 1).透射电子显微镜观察到样品颗粒形貌基本为球形,颗粒大小分布较均匀,平均颗粒尺寸与利用 Scherrer 公式得到的晶粒尺寸非常相近,说明样品为单晶颗粒.考虑到在整个样品制备过程中都伴有 NaCl 的存在,尽管已经仔细地清洗,仍不能保证 NaCl 已被彻底清洗干净,因此用原子吸收光谱测量了样品中的 Na 含量,所有样品的 Na 含量均低于  $0.03\%$ ,样品纯度较高.

图 1 是 1 号样品的中子粉末衍射测量图样及

表 1  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒的结构参数和磁性参数

参数	样品编号						
	1	2	3	4	5	6	7
温度 $T/^\circ\text{C}$	850	800	700	650	600	550	500
颗粒直径 $D/\text{nm}$	47	31	25	20	16	12	8
氧参量 $u$	0.3799	0.3798	0.3791	0.3789	0.3785	0.3772	0.3756
室温磁化强度 $M_{\text{RT}}/\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$	35.9	31.8	27.1	24.3	21.4	12.5	9.6
2 K 磁化强度 $M_{2\text{K}}/\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$	49.8	48.1	41	39.5	36.9	26.7	19.3
室温矫顽力 $H_{\text{cRT}}/[(10^3/4\pi)\text{A/m}]$	201	226	192	143	115	42	13.2
2 K 矫顽力 $H_{\text{c2K}}/[(10^3/4\pi)\text{A/m}]$	271.4	350.8	403.8	470	598.4	1124	1275

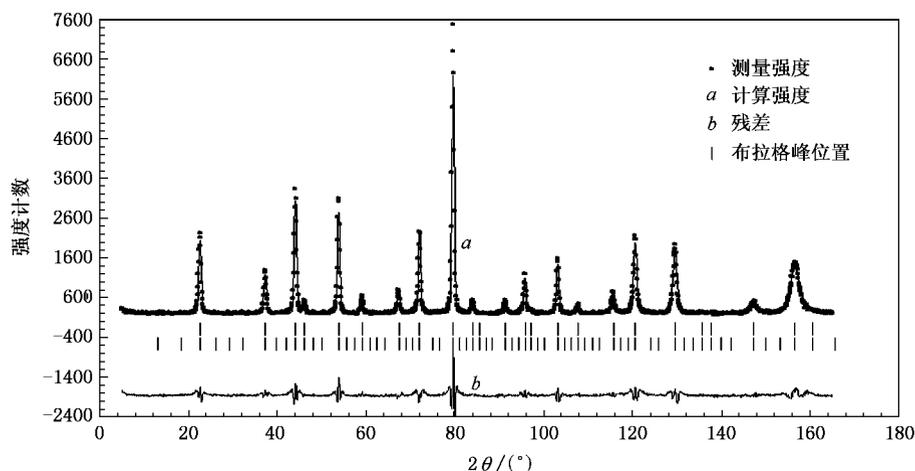


图 1  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒 1 号样品的中子衍射谱

Retfield 拟合结果. 表 1 列出了根据中子衍射数据利用 Retfield 全谱拟合方法计算得到的不同尺寸纳米颗粒的氧参量数值, 纳米颗粒的氧参量数值小于块体材料的氧参量数值  $u = 0.3810^{[17]}$ , 随着晶粒尺寸的减小, 氧参量减小, 逐渐接近理想值  $u = 0.375$ . 氧参量是反映晶格畸变程度的参量, 随着晶格常数变大, 晶胞变大, 氧原子组成的四面体和八面体间隙位置变大, 阳离子在填充间隙晶位时就不会造成大的晶格畸变. 因此我们看到晶格常数最大的 7 号样品具有最小的氧参量.

用 VSM 测量样品的室温磁滞回线, 在最大磁化场  $H_m = (11.3 \times 10^6 / 4\pi) \text{ A/m}$ , 室温磁化强度和矫顽力数据见表 1 的  $M_{RT}$  和  $H_{cRT}$ , 所有样品均未磁化到饱和. 图 2(a) 是 1—7 号样品的  $M_{RT}$  和  $H_{cRT}$  随粒径的变化关系. 随着颗粒尺寸的减小, 磁化强度降低. 根据 core-shell 模型<sup>[15]</sup>, 纳米颗粒表面壳层原子的自旋磁矩无序分布, 呈自旋玻璃态, 内核原子的自旋呈有序排列, 在不太大的外磁场中, 表面自旋很难完全转到外磁场的方向, 因而对宏观磁矩贡献不大, 探测到的宏观磁矩主要来自颗粒内部原子磁矩的贡献. 颗粒体积越小, 表面相所占比例越大, 相应的磁化强度也就越低. 对于足够小的单畴颗粒, 热能大于磁能时, 颗粒的磁矩方向在热激发下随时间变化, 此时整个颗粒可视为顺磁性原子, 所不同的是颗粒内通常含有  $10^5$  量级的原子, 颗粒磁矩较单个原子磁矩大很多. 这样的颗粒集合体类似于顺磁体, 无磁滞现象, 服从朗之万定律, 称之为超顺磁性. 超顺磁性是与材料的磁晶各向异性能密度  $K$ 、颗粒体积  $V$  和测量温度  $T$  有关的量, 对于通常的直流磁性测量, 出现超顺磁性的临界关系为  $KV = 25k_B T_B$ , 其中  $k_B$  是玻尔兹曼常数,  $T_B$  是产生超顺磁性的临界温度, 称为 Blocking 温度. 另一方面, 在一定温度下满足上式的

$V$  值即为超顺磁性的临界体积. 由图 2(a) 可见, 随着晶粒尺寸的减小, 当  $D < 16 \text{ nm}$  时,  $M_{RT}-D$  曲线下落十分陡峭, 意味着大部分微粒进入超顺磁状态. 相应的矫顽力  $H_{cRT}$  在  $D < 16 \text{ nm}$  时也急剧减小, 趋近于零. 从实验曲线拟合估算, 室温下  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒的超顺磁临界尺寸约在  $16 \text{ nm}$  左右. 取  $T = 300 \text{ K}$ , 估算  $16 \text{ nm}$  颗粒的室温有效各向异性常数为  $K = 4.8 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ , 比块体镍铁氧体的磁晶各向异性常数  $K_l = 6.5 \times 10^3 \text{ J/m}^3$  大一个数量级. 有效各向异性常数增大的可能原因有两个, 一是单畴颗粒间在静磁相互作用下首尾相连形成链状而增加形状各向异性<sup>[18]</sup>, 二是细微颗粒的表面各向异性的增强<sup>[19]</sup>, 这方面尚需进行深入的研究. 磁性大块材料通常呈现多畴状态以降低静磁能, 当材料尺寸降低到某一临界尺寸, 以致畴壁能的增长大于静磁能的降低时, 多畴状态消失, 整个颗粒成为一个单畴体, 单畴颗粒内不存在畴壁, 反磁化过程没有壁移, 只有磁矩的一致转动, 通常情况下, 磁矩不可逆转动决定的矫顽力要比不可逆壁移决定的矫顽力大, 因此, 在单畴临界体积时矫顽力  $H_c$  达极大值. 从图 2(a) 可以看到, 粒径为  $30 \text{ nm}$  的样品的矫顽力最高, 达到  $(226 \times 10^3 / 4\pi) \text{ A/m}$ , 远大于块体材料矫顽力(趋近于零), 由此可知本文中的  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒除 1 号样品外均为单畴颗粒, 单畴临界尺寸约在  $40 \text{ nm}$  左右.

为了抑制超顺磁弛豫对磁化强度和矫顽力的影响, 用 SQUID 测量了样品在  $2 \text{ K}$  的低温磁滞回线. 最大磁化场为  $6 \text{ T}$  时, 磁化强度  $M$  和矫顽力  $H_c$  随晶粒尺寸  $D$  的变化如图 2(b) 所示, 遵循同室温下一样的规律, 即随着晶粒尺寸的减小, 磁化强度降低. 所有样品  $2 \text{ K}$  的磁化强度要大于自身室温下的磁化强度, 一方面是由于在  $2 \text{ K}$  温度下外加磁场强度较大, 另一方面是由于  $2 \text{ K}$  时的热振动已降到很低, 样品

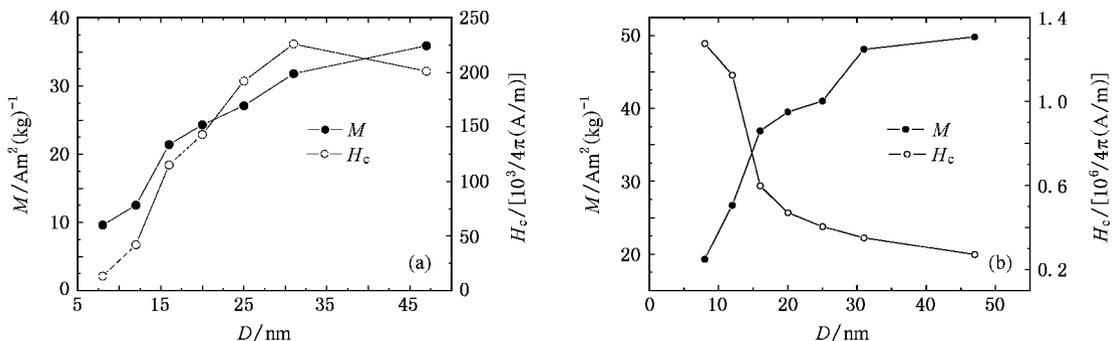


图 2 纳米颗粒  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  的磁化强度  $M$  和矫顽力  $H_c$  随粒径的变化 (a) 室温 (b)  $2 \text{ K}$

中有更多的磁矩沿外场方向排列.超顺磁弛豫被抑制后,矫顽力的变化很明显.随着晶粒尺寸的减小,矫顽力迅速增加,8 nm 的颗粒矫顽力增加到  $(1275 \times 10^3/4\pi) \text{ A/m}$ .矫顽力的剧增说明样品的有效各向异性随颗粒尺寸的减小而增加.本文通过下面的实验测量了有效各向异性的大小.

图 3 是粒径为 12 nm 样品的矫顽力随温度的变化关系,  $H_c$  与  $T^{1/2}$  近似成线性关系,符合关系式<sup>[1]</sup>

$$H_c = H_c(0) \left[ 1 - \left( \frac{25k_B T}{KV} \right)^{1/2} \right], \quad (1)$$

其中,  $k_B$  是波尔兹曼常数,  $K$  是各向异性常数,  $V$  是颗粒的体积.当  $T=0$  时,  $H_c = H_c(0) = 2K/M_s$ , 是零温度时单易磁化轴晶体,仅考虑磁晶各向异性时,转动过程导致的 Stoner-Wohlfarth 矫顽力,对立方晶系,  $H_c(0) = 4K_1/3M_s$ , 外插  $H_c(T)$  曲线,根据  $H_c(0)$  估算出颗粒的有效各向异性常数为  $K = 9.6 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ , 远高于块体 Ni 铁氧化物值  $K = 6.2 \times 10^3 \text{ J/m}^3$ .对于磁畴转动的反磁化过程,矫顽力可分解为磁晶各向异性和其他各向异性(如形状各向异性和表面各向异性)之和,表面原子具有比体内更低的对称性,因此存在表面各向异性,  $N_{\text{eff}}$ <sup>[20]</sup> 引入表面各向异性常数  $K_s$  来描述表面各向异性.在我们研究的例子中,表面各向异性可能是导致有效各向异性常数增加的主要因素之一.表面层原子配位不全而引起的晶体结构不完整、表面自旋钉扎都会产生较大的表面各向异性.文献<sup>[16]</sup> 提出,在冻结温度以下,表面自旋无序层与体内磁有序核心的超交换耦合是表面各向异性增加的主要原因.

表面各向异性还可从 ZFC-FC 曲线进一步研究证实.先将 12 nm 的样品零场冷却(ZFC)至 2 K,然后升温测量  $M(T)$  曲线,待升温到 350 K 时,再加

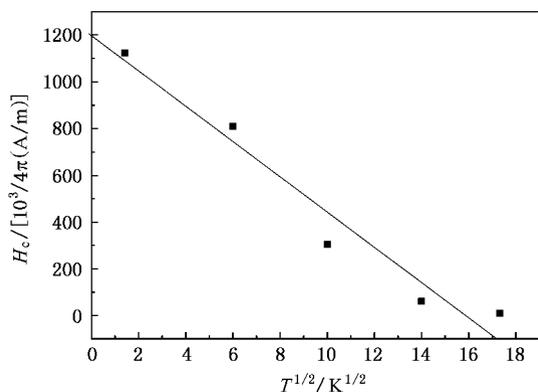


图 3 粒径为 12 nm 的  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  颗粒的矫顽力  $H_c$  随温度的变化

( $10^6/4\pi$ ) A/m 的磁场,降温过程中测量  $M(T)$  曲线即 FC 曲线,如图 4 所示,与块体材料不同,纳米颗粒 ZFC 曲线不符合  $T^{3/2}$  的自旋波理论,在 162 K 附近出现最大值,对应样品的超顺磁转变温度  $T_B$ ,  $T_B$  的峰形有较大展宽,说明样品有一定的粒径分布.约在 20—55 K 范围内,曲线出现反常的跃变峰,表明颗粒表面自旋此时被钉扎,升高温度后,在磁场与热扰动的影下,部分钉扎被解除,处于新的平衡位置.由此可见,颗粒表面自旋钉扎效应是比较强烈的,钉扎的机理可能是由于表面原子排列的非完整性所产生的缺陷钉扎效应.

表面各向异性的另一特征是低温磁滞回线的偏移.分别在 ZFC 和 FC 到 2 K 时测量了 12 nm 样品的磁滞回线,如图 5 所示,在场冷却情况下,样品负向和正向的矫顽场分别为  $H_{c-} = (-1858 \times 10^3/4\pi) \text{ A/m}$  和  $H_{c+} = (743 \times 10^3/4\pi) \text{ A/m}$ ,磁滞回线明显不对称,向负场方向偏移,而在零场冷却时,矫顽力没有这种不对称现象.文献<sup>[21, 22]</sup> 将偏移的矫顽场称为交换各

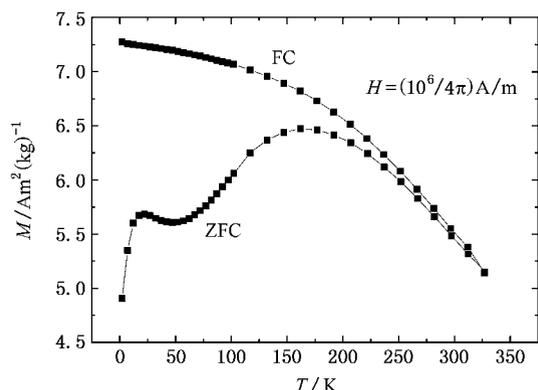


图 4 粒径 12 nm 的  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  颗粒的 ZFC-FC 曲线

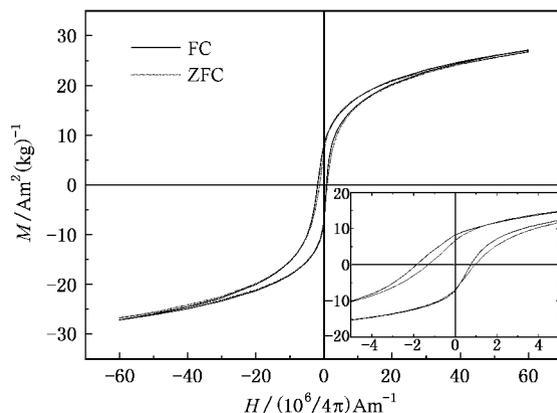


图 5 粒径为 12 nm 的  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  颗粒磁滞回线的偏移

向异性场,大小定义为  $H_E = -(H_{c-} + H_{c+})/2$ ,  $H_E$  是一个与温度和晶粒尺寸相关的量,只存在于冻结温度以下<sup>[20,23]</sup>.由于颗粒表面层与内部体相的交换耦合作用,加磁场冷却过程中,颗粒沿冷却场方向被磁化,同时也选择了某一特定的表面自旋组态,这种组态对宏观磁矩有一定贡献.在冻结温度以下,表面层自旋磁矩被冻结,不随外加磁场的变化而变化,从而使磁滞回线偏移对称位置.在零场冷却过程中,颗粒磁矩方向是无序分布的,表面原子自旋磁矩也作无序排列,对宏观磁矩的平均贡献为零,因此其磁滞回线不产生偏移.

## 4. 结 论

用固相反应法在较低温度下成功制备了不同晶

粒尺寸的  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒,研究表明,颗粒尺寸是影响材料的微观结构和磁性变化的重要因素之一.纳米颗粒的高表面活性会使晶胞膨胀,晶胞畸变程度下降.室温下,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒的表面效应会引起磁化强度和矫顽力的下降,而在低温下,单畴颗粒及其高的表面各向异性却导致矫顽力大幅增加.纳米颗粒的有效各向异性常数的增大,FC 低温磁滞回线出现不对称现象,ZFC 升温曲线出现明显的自旋钉扎效应,从不同的侧面支持了纳米颗粒的 core-shell 结构模型,说明表面效应是影响材料宏观磁性的另一重要因素.

- [ 1 ] Kittel C 1946 *Phys. Rev.* **70** 965
- [ 2 ] Kneller E F ,Luborsky F E 1963 *J. Appl. Phys.* **34** 656
- [ 3 ] Du Y W 1993 *Progress in Phys.* **13** 255 ( in Chinese ) [ 都有为 1993 物理学进展 **13** 255 ]
- [ 4 ] Pannaparayil T ,Marande T ,Komameni S ,Sankar S G 1988 *J. Appl. Phys.* **64** 5641
- [ 5 ] Raj K ,Moskowitz R ,Casciari R ,Halperin W P 1995 *J. Magn. Magn. Mater.* **149** 174
- [ 6 ] Ball P ,Garwin L 1992 *Nature* **355** 761
- [ 7 ] Chinnsamy C N ,Narayanasamy A ,Ponpandian N 2001 *Phys. Rev. B* **63** 184108
- [ 8 ] Sepelak V ,Baabe D ,Mienert D ,Schultze D ,Krumeich F ,Litterst F J ,Becker K D 2003 *J. Magn. Magn. Mater.* **257** 377
- [ 9 ] Marco M D ,Wang X W ,Snyder R L ,Simmins J ,Bayya S ,White M ,Naughton M J 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 6287
- [ 10 ] Sui Y ,Su W H ,Zheng F L ,Xu D P 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 2442 ( in Chinese ) [ 隋 郁、苏文辉、郑凡磊、许大鹏 1997 物理学报 **46** 2442 ]
- [ 11 ] Cabanas A ,Poliakoff M 2001 *J. Mater. Chem.* **11** 1408
- [ 12 ] Fang J Y ,Shama N ,Tung L D 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 7483
- [ 13 ] Chen D H ,He X R 2001 *Mater. Res. Bull.* **36** 1369
- [ 14 ] Kale A ,Gubbala S ,Misra R D K 2004 *J. Magn. Magn. Mater.* **277** 350
- [ 15 ] Kodama R H ,Berkowitz A E 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 394
- [ 16 ] Zhang Y D ,Ge S H ,Zhang H ,Hui S 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 7130
- [ 17 ] Hastings J M ,Corliss L M 1953 *Revs. Modern. Phys.* **25** 114
- [ 18 ] Jacobs I S ,Schroeen D 1955 *Phys. Rev.* **100** 1060
- [ 19 ] Du Y W ,Lu H X ,Wang T X ,Wang Y Q 1982 *Acta Phys. Sin.* **31** 1417 ( in Chinese ) [ 都有为、陆怀先、王挺祥、王亚旗 1982 物理学报 **31** 1417 ]
- [ 20 ] Neel L 1954 *J. Phys. Radium.* **15** 225
- [ 21 ] Malozemoff A P 1987 *Phys. Rev. B* **35** 3679
- [ 22 ] Malozemoff A P 1988 *J. Appl. Phys.* **63** 3874
- [ 23 ] Martinez B ,Obradors X ,Balcells L ,Rouanet A ,Monty C 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 181

# Structure and magnetic properties of $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ nanoparticles prepared by low-temperature solid-state reaction<sup>\*</sup>

Liu Jin-Hong<sup>1)†</sup> Zhang Ling-Fei<sup>2)</sup> Tian Geng-Fang<sup>1)‡</sup> Li Ji-Chen<sup>4)</sup> Li Fa-Shen<sup>1)</sup>

1) *Key Laboratory for Magnetism and Magnetic Materials of the Ministry of Education, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China*

2) *Institute for Material Research, University of Salford, Manchester M5 4WT, UK*

3) *Neutron Scattering Laboratory, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China*

4) *School of Physics and Astronomy, University of Manchester, Manchester M60 1DQ, UK*

(Received 10 March 2007; revised manuscript received 12 May 2007)

## Abstract

$\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanoparticle series samples in the grain size range of 8—47 nm were successfully synthesized by low-temperature solid-state reaction. The X-ray diffractometer (XRD), HRPT neutron powder diffractometer, vibrating sample magnetometer (VSM) and superconducting quantum interference devices (SQUID) were used to characterize the structure, magnetic properties and surface anisotropy of nanoparticles. Data of XRD and neutron diffraction showed that the lattice constants of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles were larger than that of the bulk counterpart. Oxygen parameters suggested that lattice distortion were decreased with reduced particle sizes. In comparison with the bulk material, smaller magnetization, larger coercive force and anisotropy energy density for nanoparticles were observed. The critical sizes for transition from multidomain to single domain and for superparamagnetic transition were estimated to be 40 nm and 16 nm, respectively.

**Keywords** : nanoparticle, low-temperature solid state reaction, magnetic property, anisotropy

**PACC** : 7550G, 7560J, 7530G

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 90505007).

<sup>†</sup> E-mail : ljh@lzu.edu.cn