

纳米结构 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 多孔微球的磁性 及交换偏置效应研究*

吕庆荣[†] 方庆清 刘艳美

(安徽大学物理与材料科学学院, 安徽省信息材料与器件重点实验室, 合肥 230039)

(2010年1月29日收到; 2010年7月28日收到修改稿)

用乙二醇为溶剂, 用三氯化铁、二氯化钴和醋酸铵为起始反应试剂, 通过溶剂热反应首次合成了纳米结构 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 多孔微球. 用 X 射线衍射仪 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM) 和扫描电子显微镜 (SEM) 表征样品的结构和形貌, 结果表明, 所制备的单分散 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 多孔微球为立方多晶结构, 其直径约 300 nm, 是由约 30 nm 颗粒组装而成. 用振动样品磁强计 (VSM) 测量了 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 多孔微球的室温和变温磁性, 室温下其饱和磁化强度 M_s 随 Co^{2+} 含量 x 的增加先升后降, 矫顽力 H_C 随 Co^{2+} 含量 x 的增大而上升; 居里温度 T_C 随 Co^{2+} 含量 x 的变化趋势为先增后降; 低温下 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 多孔微球存在显著的正交换偏置效应, 这种奇特的现象还未见报道, 这与其由纳米颗粒组装的多孔微球结构有密切关系.

关键词: $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, 多孔微球, 磁性, 交换偏置效应

PACS: 75.75.+a, 75.50.-y, 75.30.-m

1. 引言

在众多不同结构纳米材料中, 磁性微球由于其特殊的性能和在高密度磁记录、磁流体、磁共振成像、生物医药等方面的潜在应用而备受关注^[1-4]. 钴铁氧体是一种重要的磁性材料, 它不但具有优良的磁性能, 而且具有极好的化学稳定性和耐磨性. $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 多孔微球材料比实心材料密度低, 而且其空隙部分可容纳客体, 所以其在微波吸收材料和药品传输等许多技术领域应有重要的应用前景. 通过改变 Co^{2+} 含量, 可在一定范围内调节铁氧体的磁性, 使其适应不同应用领域的需求.

制备铁氧体空心或多孔微球的方法很多, 最常用的是模板法. 甘治平^[5] 等以聚苯乙烯-共-丙烯酸乳胶粒子为模板获得主品相为 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的钡铁氧体亚微空心球. Shiho 等^[6] 报道了在 PVP、尿素和盐酸存在的条件下, 水解陈化 FeCl_3 生成 Fe_3O_4 包裹到 PS 小球表面, 得到磁性微球. Huang 等^[7] 以亲水修饰后的聚苯乙烯 (polystyrene, PS) 球为模板, 通过沉

积-煅烧制备出了 Fe_3O_4 介孔微球. 以上几种模板法均需要借助大量的有机物质, 而且经历多步复杂操作. 因此, 探寻一种相对环保且简单快捷的方法成为制备铁氧体空心或多孔结构材料的重要研究内容. 气泡作为一类新的软模板被用于制备 Fe_3O_4 空心结构材料, 俞凌杰等^[8] 报道了以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4Ac 为反应物, 乙二醇为溶剂热反应介质制备 Fe_3O_4 空心微球的方法, 通过反应形成的气泡模板辅助 Fe_3O_4 空心结构微球的形成. 本工作通过在该反应系统中加入适量 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 首次合成出了纳米结构 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 多孔微球, 并测量了 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 多孔微球室温和变温磁特性, 发现其在室温下表现为正常的亚铁磁性, 在低温场冷却下显示出奇特的磁性能, 具有显著的正交换偏置效应, 这种奇特的现象还未见报道, 这个发现丰富了这种材料的物理内容, 有助于人们进一步认识和利用这种多孔结构材料.

2. 实验方法

所用试剂 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 醋酸铵、乙

* 安徽省自然科学基金 (批准号: 090414177) 资助的课题.

[†] E-mail: Lqr720622a.sina.com

二醇均为分析纯. 制备工艺如下: 将 2 mmol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (摩尔比为 $3-x:x$) 以及 20 mmol 醋酸铵溶解于 25 mL 乙二醇中, 将溶液倒入聚四氟乙烯衬底的不锈钢反应釜中, 密封, 加热到 200 °C, 保温 24 h 后自然冷却到室温, 滤出黑色产物, 用无水乙醇和去离子水清洗, 最后置于干燥箱中 50 °C 保持 20 h.

产物的物相分析采用 Philips X'Pert Pro X 射线衍射仪 (XRD), 扫描电镜图像 (SEM) 和 X 射线能谱分析 (EDS) 由 Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜完成, 透射电镜图像 (TEM), 高分辨透射电镜图像 (HRTEM) 和相应的选区电子衍射谱 (SAED) 由 JEOL JEM-2010 型透射电子显微镜完成. 采用 BHV-55 型振动样品磁强计 (VSM) 测定产物的室温和变温磁特性.

3. 结果与讨论

3.1. $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 的 XRD 及 EDS 表征

图 1(a) 所示为所制备的不同 Co^{2+} 含量的产物的 XRD 图谱, 图中较明显的 7 处衍射峰分别对应立方结构钴铁氧体的 (220), (311), (400), (422), (511), (440) 和 (533) 面的衍射峰 (JCPDS 卡片: 22-1086), 此外, 图中没有观测到其他杂峰, 说明所制备不同 Co^{2+} 含量的产物都是单一的尖晶石结构的钴铁氧体. 根据 X 射线衍射图谱提供的衍射峰, 取尖晶石结构中主峰 (311) 提供的峰位和峰高数据, 利用 Scherrer^[9] 公式估算样品的平均晶粒尺寸为

$$D = K\lambda/\beta\cos\theta, \quad (1)$$

其中, K 为晶粒的形状因子, 取 0.9; $\lambda = 0.154056$ nm; β 表示衍射峰的半高宽, θ 为衍射角. 晶格常数 a 和面间距 d_{hkl} 由方程 (3) 和 Bragg 公式来计算

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin\theta}, \quad (2)$$

$$a = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (3)$$

计算所得不同 Co^{2+} 含量的产物的晶粒尺寸和晶格常数如表 1 所示. 随着 Co^{2+} 含量的增加, 晶格常数有所增加. $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 一般情况下是一种立方反尖晶石型化合物, Co^{2+} 部分替代 Fe^{2+} , 分布于八面体位 (B 位)^[10]. 然而文献报道, 通过制备控制可以使部分 Co^{2+} 移向四面体位 (A 位), 部分替代 Fe^{3+} , 从

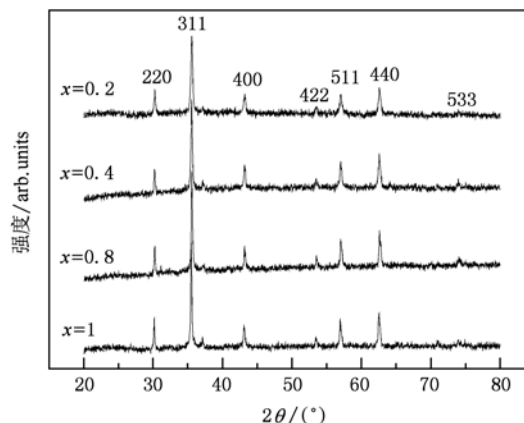


图 1 不同 Co^{2+} 含量的 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 的 XRD 谱图

而使钴铁氧体变成混合型尖晶石结构^[11,12], 由于 Co^{2+} 离子与 Fe^{2+} 离子半径相近, 但 Co^{2+} 离子半径大于 Fe^{3+} 离子, 所以 Co^{2+} 替代 Fe^{3+} , 会使晶格常数增加. 随着 Co^{2+} 含量的增加, 平均晶粒尺寸有所降低, 在 26—35 nm 之间, 说明 Co^{2+} 含量增加有助于晶粒细化.

表 1 不同 Co^{2+} 含量的产物的晶粒尺寸和晶格常数

x	D/nm	a/nm
0.2	35	0.8376
0.4	31	0.8379
0.8	26	0.8381
1.0	27	0.8385

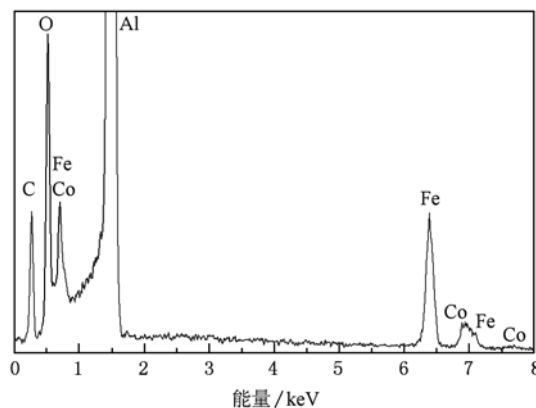


图 2 $\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{2.8}\text{O}_4$ 的 EDS 谱图

为了进一步确定产物的化学成分, 对 Co^{2+} 含量 $x = 0.2$ 样品做了能谱分析 (图 2), 图中有两个峰分别对应为 C 元素 (0.27 keV 处) 和 Al 元素 (1.49 keV 处), 这两个元素来自于放置样品的蒸碳的铝

板,去掉这两个元素的影响,所测样品中只含 O, Fe, Co 元素,且相应百分比接近 $\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{2.8}\text{O}_4$ 中的元素百分比.

3.2. $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 多孔微球的 SEM 及 TEM 表征

图 3 所示为 200 °C 保温 24 h 反应所得 CoFe_2O_4 的 SEM 和 TEM 图谱. 从图 3(a) 可看出产物为大量分散很好、大小均匀的平均直径为 300 nm 的微球. 图 3(b) 为放大的微球的 SEM 照片,从图中可看到一些由许多平均尺寸约 30 nm 的纳米颗粒组装而成的、表面粗糙的、多孔的微球. 为了进一步研究 CoFe_2O_4 多孔微球的结构,我们对产物进行了 TEM 分析. 图 3(c) 所得产物的 TEM 照片,图中最终产物

的尺寸均匀、分散性好,与 SEM 观察的结果一致. 图 3(d) 为放大的微球的 TEM 照片,微球中黑色部分即为 CoFe_2O_4 纳米颗粒,白色部分对应为许多纳米孔洞,明显的黑白对比可以进一步确认 CoFe_2O_4 微球的多孔结构. 图 3(e) 为 CoFe_2O_4 多孔微球的 HRTEM 照片和相应的 SAED 图谱,图中晶面间距约 0.25 nm 的晶面正好对应于 CoFe_2O_4 立方结构的 (311) 面. HRTEM 和 SAED 表明所制备的 CoFe_2O_4 多孔微球具有立方多晶结构.

我们也对不同 Co^{2+} 含量的样品 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 进行了 TEM 和 SEM 观察(在此没有示出),可看出不同 Co^{2+} 含量的 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 均为分散性很好、大小均匀的多孔微球. 每个微球都是由许多纳米颗粒组装

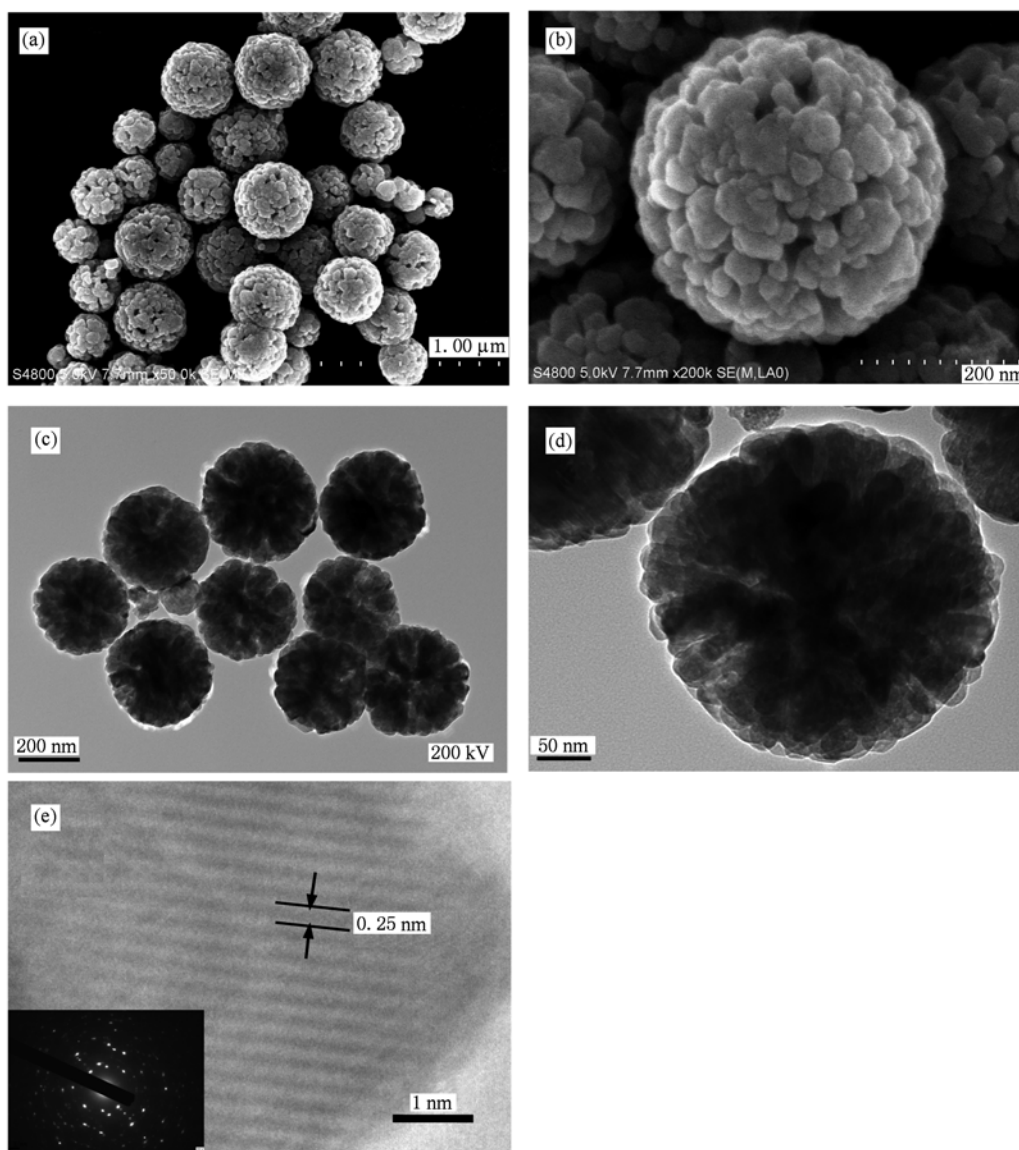


图 3 CoFe_2O_4 多孔微球的 SEM 和 TEM 图 (a) 低倍的 SEM; (b) 高倍的 SEM; (c) 低倍的 TEM; (d) 高倍的 TEM; (e) HRTEM(左下角插图为相应的 SAED 图谱)

而成的. 随 Co^{2+} 含量 x 的增加, 多孔微球中各颗粒间结合更致密, 球壳结构更完整; 微球的尺寸有所增加, 颗粒尺寸有所减小, 这与 XRD 的计算结果一致.

$\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 多孔微球的形成机理可解释为: 在溶剂热条件下, 醋酸铵水解产生了 HAc 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (反应系统中存在少量的水, 部分水来自乙二醇 (0.02%, wt), 部分水来自于 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中的结晶水), 部分 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 蒸发形成小气泡. 体系中生成的氨气可以为空心结构的形成提供气泡软模板^[13], 因此, 新生成的 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 纳米颗粒在气-液界面聚集. 为了使界面能最小, 早期生成的 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 纳米颗粒通过在气-液界面聚集最终形成多孔的球形结构^[14,15]. 图 3(b) 中微球上的许多纳米孔就是聚集体中气泡的证明.

3.3. $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 多孔微球的磁性

图 4(a) 为不同 Co^{2+} 含量产物的室温磁滞回线. 由此得知, 实验合成的 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 多孔微球的在室温下均呈现铁磁性. 图 4(b), (c), (d) 分别表示 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 多孔微球的饱和磁化强度 M_s , 矫顽力 H_c 和居里温度 T_c 随 Co^{2+} 含量 x 变化的情况.

饱和磁化强度 M_s 随 Co^{2+} 含量 x 的增加先增加后下降. 如前所述, $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 一般情况下是一种立方反尖晶石型化合物, 可表示为 $[\text{Fe}^{3+}]_A [\text{Co}_x^{2+}\text{Fe}_{1-x}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_B\text{O}_4$, Co^{2+} 分布于八面体位 (B 位)^[10]. 通过制备控制可以使部分 Co^{2+} 会移向四面体位 (A 位), 从而使钴铁氧体变成混合型尖晶石结构^[11,12], 若用 y 表示四面体 A 位中 Co^{2+} 的百分数, $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 结构式可表示为 $(\text{Co}_y^{2+}\text{Fe}_{1-y}^{3+})_A [\text{Co}_{x-y}^{2+}\text{Fe}_{1-x+y}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_B\text{O}_4$. A 位离子磁矩与 B 位离子磁矩反平行排列, 每个 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 分子式的净磁矩 M 可表示为 B 位磁矩 M_B 与 A 位磁矩 M_A 之差. 由于 Co^{2+} 的磁矩为 $3 \mu_B$, Fe^{2+} 的磁矩为 $4 \mu_B$, Fe^{3+} 的磁矩为 $5 \mu_B$, 因此计算可得净磁矩 M 为

$$M = M_B - M_A = (4y - x + 4) \mu_B. \quad (4)$$

从(4)式可知, 净磁矩 M 随 Co^{2+} 总含量 x 增加而减小, 但随 Co^{2+} 占据 A 位的含量 y 增加而增加. 当 Co^{2+} 总含量低时, $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 多孔微球的饱和磁化强度的增大是由于 Co^{2+} 占据 A 位的数量增多所致; 随 Co^{2+} 含量 x 的进一步增加, Co^{2+} 进入 B 位替代 Fe 离子的数开始增多, 使得 B 位磁矩 M_B 减小, 从而导致饱和磁化强度减小. 因此, $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 多孔微球的饱和磁化强度 M_s 随 Co^{2+} 含量 x 的变化主要是

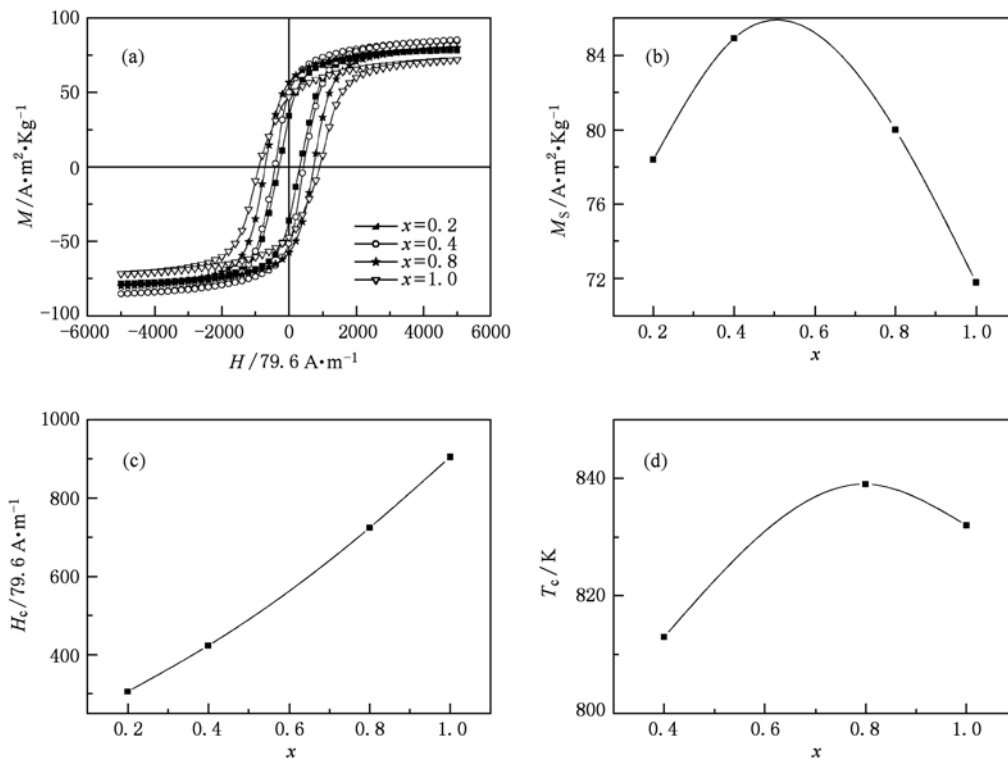


图 4 (a) $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 多孔微球的室温磁滞回线; (b) 饱和磁化强度随 Co^{2+} 含量变化的情况; (c) 矫顽力随 Co^{2+} 含量变化的情况; (d) 居里温度随 Co^{2+} 含量变化的情况

由于 Co^{2+} 分布的变化引起的. 这就意味着可以根据实际需要改变 Co^{2+} 含量, 从而得到不同组分的 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 复合铁氧体及磁性能.

从图 4(c) 可以看出, 矫顽力 H_c 随 Co^{2+} 含量 x 的增大而上升. 对于铁氧体, 宏观的磁晶各向异性是由组成晶体的单个磁性离子贡献的叠加. 产生磁晶各向异性的必要条件是存在自旋-轨道之间的耦合, 对 Co^{2+} , 基态为双重态, 轨道动量矩未完全猝灭, 有较强的自旋-轨道耦合, 因此, Co^{2+} 有很大的磁晶各向异性^[16]. 随着 Co^{2+} 含量 x 的增大, $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 多孔微球的磁晶各向异性增大, 导致 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

多孔微球的矫顽力整体上呈现上升的趋势.

铁氧体居里温度的高低取决于其磁性离子间超交换作用的强弱, 如果 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 中 Co^{2+} 全部替代 Fe^{2+} 分布于八面体位 (B 位), 由于 $\text{Fe}_A^{3+}-\text{Co}_B^{2+}$ 间超交换作用比 $\text{Fe}_A^{3+}-\text{Fe}_B^{2+}$ 间超交换作用弱, 则居里温度 T_C 应随 Co^{2+} 含量 x 的增加而下降. 但是, 由图 4(d) 实验结果, $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 多孔微球的居里温度 T_C 随 Co^{2+} 含量 x 的变化趋势为先增后降, 这仍可用 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 中 Co^{2+} 占位来解释, $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 多孔微球的居里温度的增大是由于 Co^{2+} 占据 A 位的数量增多, 使得 A, B 间超交换作用加强; 随 Co^{2+} 含量 x

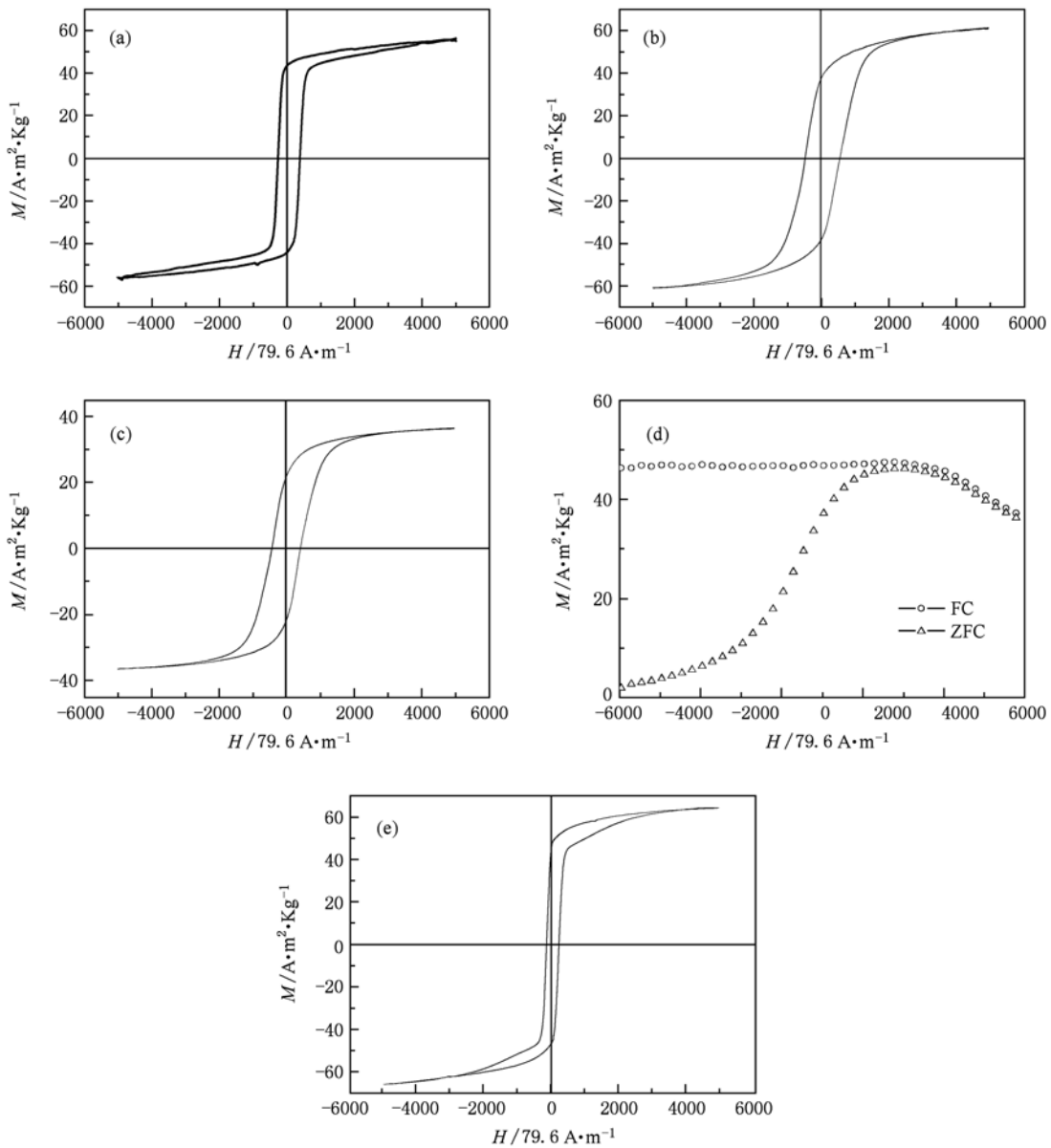


图 5 (a, b, c) CoFe_2O_4 多孔微球在场冷却下分别在 200, 400 和 600 K 温度时的磁滞回线; (d) CoFe_2O_4 多孔微球的 ZFC-FC 曲线; (e) $\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{2.2}\text{O}_4$ 多孔微球在场冷却下温度为 200 K 时的磁滞回线

的进一步增加, Co^{2+} 进入 B 位替代 Fe 离子的数开始增多, 使得 A, B 间超交换作用减弱, 从而导致居里温度降低.

3.4. $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 多孔微球的交换偏置效应

图 5(a), (b), (c) 分别为 CoFe_2O_4 多孔微球在外磁场 $H = 5000 \times 79.6 \text{ A/m}$ 冷却至液氮温度后再升至不同温度的磁滞回线. 令人惊奇的是: 温度为 200, 400 K 时, 磁滞回线向右发生了明显偏移, 即产生了正的交换偏置效应. 温度为 600 K 时的磁滞回线是中心对称的, 交换偏置效应消失; 图 5(d) 为外磁场 $H = 1000 \times 79.6 \text{ A/m}$, 温度在 100—600 K 范围变化时 CoFe_2O_4 多孔微球的场冷却 (FC) 和零场冷却 (ZFC) 曲线. 场冷却下磁化强度在 450 K 以下低温区变化很小, 在 450 K 以上的高温区磁化强度随温度增加而下降, 显示出亚铁磁性. 而零场冷却下磁化强度在 450 K 以下的低温区随温度增加而急剧增加, 在温度 $T_B \approx 450 \text{ K}$ 时出现极大值, 随后, 磁化强度随温度增加而降低. $T_B \approx 450 \text{ K}$ 即为交换偏置效应对应的阻塞温度^[17]. 交换偏置效应是一种界面耦合效应, 主要存在于铁磁/反铁磁材料体系中. 最近的研究发现亚铁磁纳米材料^[18–20] 及核壳材料^[21] 中都存在交换偏置效应. CoFe_2O_4 多孔微球材料存在明显的交换偏置效应, 与其由纳米颗粒组装的多孔微球结构有密切关系. TEM 和 SEM 分析表明 CoFe_2O_4 多孔微球是由许多约 30 nm 的颗粒组装而成, 纳米颗粒表面的晶体缺陷对表面磁矩的钉扎作用导致表面电子自旋无序度增加^[18], 而每个纳米颗粒的中心处于自旋有序的亚铁磁状态, 使得相对自旋无序的表面和自旋有序的核之间存在强交换耦合作用, 产生交换偏置效应. 研究表明: 对不同的

交换偏置系统, 其交换偏置有正有负^[22,23], 当系统中的反铁磁耦合数多于铁磁耦合数时, 磁滞回线沿外磁场的正方向偏移, 即产生正的交换偏置效应^[24]. 由此可见, CoFe_2O_4 多孔微球系统中的反铁磁耦合占优势.

在 $H = 5000 \times 79.6 \text{ A/m}$ 场冷却下对不同 Co^{2+} 含量的 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 多孔微球在温度为 200 K 时进行了磁滞回线测量, 发现 $x = 0.2$ 的样品在该温度下没有明显的交换偏置效应, 但 $x = 0.8$ 的样品在该温度下存在较明显正的交换偏置效应 (如图 5(e) 所示). 对比图 5(a) 和 5(e), 发现: 在同样温度下, 随着 Co^{2+} 含量 x 增加, 交换偏置效应更显著.

4. 结 论

通过溶剂热反应首次合成了单分散的立方多晶结构的 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 多孔微球, 其直径约 300 nm, 是由约 30 nm 纳米颗粒组装而成. 不同 Co^{2+} 含量的 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 多孔微球均表现为较强的亚铁磁性, 其饱和磁化强度 M_s 随 Co^{2+} 含量 x 的增加先升后降, 矫顽力 H_C 随 Co^{2+} 含量 x 的增大而上升, 居里温度 T_C 随 Co^{2+} 含量 x 的变化趋势为先增后降, 通过改变 Co^{2+} 含量, 可以得到不同磁性能的 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 复合铁氧体以满足不同的应用需求. 由 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 多孔微球的 ZFC-FC 曲线以及不同温度下磁滞回线的测量, 发现其在低温下存在显著的交换偏置效应, 这种奇特的现象还未见报道, 这是由表面的晶体缺陷对纳米颗粒表面磁矩的钉扎作用导致的相对自旋无序的表面和自旋有序的核之间存在强交换耦合作用引起的.

- [1] Cao S W, Zhu Y J, Ma M Y, Li L, Zhang L 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 1851
- [2] Hyeon T, Lee S S, Park J, Chung Y, Na H B 2001 *J. Am. Chem. Soc.* **123** 12798
- [3] Wang Y, Teng X, Wang J 2003 *Nano. Lett.* **3** 789
- [4] Kim D K, Zhang Y, Kehr J, Klason T, Bjelke B, Muhammed M 2001 *J. Magn. Magn. Mater.* **225** 256
- [5] Gan Z P, Guan J G 2006 *Acta Phys. Chim. Sin.* **22** 189 (in Chinese) [甘治平、官建国 2006 物理化学学报 **22** 189]
- [6] Shiho H, Kawahashi N 2000 *J. Colloid Interface Sci.* **226** 91
- [7] Huang Z B, Tang F Q 2005 *J. Colloid Interface Sci.* **281** 432
- [8] Yu L J, Yuan F L, Wang X 2008 *Chin. J. Chem. Eng.* **8** 394 (in Chinese) [俞凌杰、袁方利、王 熙 2008 过程工程学报 **8** 394]
- [9] Fan X 1996 *Metallic X-ray Physics* (Beijing: Mechanical Industry) p103—122 (in Chinese) [范 雄 1996 金属 X 射线学 (北京:机械工业) 第 103—122 页]
- [10] Zhang Y G 1988 *Magnetic Materials* (Chengdu: Institute of Electromunication and Engineering) p28—47 (in Chinese) [张有纲 1988 磁性材料 (成都:电讯工程学院) 第 28—47 页]

- [11] De Guire M R, Handley R C O, Kalonji G 1989 *J. Appl. Phys.* **65** 3167
- [12] Wang L, Wang H B, Wang T, Li F S 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6515 (in Chinese) [王丽、王海波、王涛、李发伸 2006 物理学报 **55** 6515]
- [13] Chen X Y, Wang Z H, Wang X, Zhang R, Liu X Y, Lin W J, Qian Y T 2004 *J. Cryst. Growth* **263** 570
- [14] Hou H H, Peng Q, Zhang S Y, Guo Q X, Xie Y 2005 *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005** 2625
- [15] Peng Q, Dong Y J, Li Y D 2003 *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** 3027
- [16] Dou Y W 1996 *Ferrite* (Nanjing: Jiangsu Science and Technology) p67 (in Chinese) [都有为 1996 铁氧体(南京:江苏科学技术)第67页]
- [17] Vander Z P J, Ijiri Y, Borchers J A, Feiner L F, Wolf R M, Gaines J M, Erwin R W, Verheijen M A 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 6102
- [18] Kodama R H, Berkowitz A E, Meniff E J, Foner S 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 394
- [19] Kodama R H, Berkowitz A E 1999 *Phys. Rev. B* **59** 6321
- [20] Martinez B, Obradors X, Balcells L, Rouanet A, Monty C 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 181
- [21] Ong Q K, Wei A, Lin X M 2009 *Phys. Rev. B* **80** 134418
- [22] Nogues J, Schuller I K 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **192** 203
- [23] Tian H Y, Xu X Y, Hu J G 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2758 (in Chinese) [田宏玉、许小勇、胡经国 2009 物理学报 **58** 2758]
- [24] Fitzsimmons M R, Kirby B J, Roy S, Li Z P, Roshchim I V, Sinha S K, Schuller I K 2007 *Phys. Rev. B* **75** 214412

Magnetic properties and exchange bias effect of nano-structure $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ porous microspheres^{*}

Lü Qing-Rong[†] Fang Qing-Qing Liu Yan-Mei

(School of Physics and Materials Science, Anhui University, Anhui Key Laboratory of Information Materials and Devices, Hefei 230039, China)

(Received 29 January 2010; revised manuscript received 28 July 2010)

Abstract

Nano-structure $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ porous microspheres are synthesized in ethylene glycol (EG) solution, using $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and NH_4Ac as the starting materials through solvothermal route. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM) are used to characterize the structures of synthesized products. The results show that monodisperse $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ porous microspheres with polycrystal structures are assembled by nanoparticles, and the average diameters is about 300 nm. The magnetic properties are evaluated with a vibrating sample magnetometer (VSM). The results indicate that the saturation magnetization (M_s) and the Curie temperature (T_c) first increase and then decrease, and the coercivity (H_c) increase with the increase of Co^{2+} content. According to the hysteresis loops at different temperatures, $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ porous microspheres possess remarkable exchange bias effects at low temperatures.

Keywords: $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, porous microspheres, magnetic properties, exchange bias

PACS: 75.75.+a, 75.50.-y, 75.30.-m

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Anhui Province, China (Grant No. 090414177).

[†] E-mail: Lq720622@sina.com