

CoFe₂O₄ 和 MnFe₂O₄ 纳米复合介质的制备及其磁性研究*

高若瑞 喻伟 费春龙 张悦 熊锐 石兢†

(武汉大学物理科学与技术学院, 人工微纳结构教育部重点实验室, 武汉 430072)

(2012年3月15日收到; 2012年5月3日收到修改稿)

采用热分解法制备了分散程度高且平均晶粒尺寸为 20 nm 的 CoFe₂O₄ 和 MnFe₂O₄ 复合介质. 低温磁化曲线测量显示, 制备的复合介质具有软-硬磁交换弹性耦合效应, 且合成温度以及软磁和硬磁相的成分比例对磁交换弹性耦合的强度有很大的影响. 变温磁测量显示, 温度为 20 K 时, 复合纳米介质的表面自旋冻结效应导致饱和磁化强度显著增加. Henkel 测量显示, 对分散的 CoFe₂O₄ 和 MnFe₂O₄ 复合介质, 磁偶极相互作用占主导作用.

关键词: 热分解法, 软-硬磁交换弹性耦合效应, 表面自旋冻结效应, Henkel

PACS: 75.75.-c, 75.70.Rf, 75.30.Et

1 引言

1991 年 Kneller 和 Hawig^[1] 从理论上指出, 通过纳米软磁及硬磁介质之间的交换耦合, 可以得到更大的磁能积, 此效应称为硬磁-软磁介质之间交换弹性效应 (exchange spring effect). 对于传统的单一磁性介质来说, 硬磁材料一般具有高的矫顽力, 而饱和磁化强度较小, 软磁材料一般具有很高的饱和磁化强度, 而矫顽力很小. 而对永磁材料来说, 则既需要高的矫顽力又需要大的饱和磁化强度, 或者说磁能积的大小是评价永磁材料性能的重要指标. 因此, 硬磁-软磁介质间交换弹性效应一经提出就受到越来越多的关注^[2-5].

近年来, 研究者在实验和理论上开展了大量的硬磁-软磁介质间交换耦合效应的研究, 研究体系包括纳米复合稀土永磁材料, 例如 $RE_2Fe_{14}B$ ($RE = Nd, Pr$)/ α -Fe^[6,7], $Sm_2Fe_{17}N_x/\alpha$ -Fe^[8] 等, 以及纳米复合铁氧体材料, 例如 CoFe₂O₄/CoFe₂^[9], CoFe₂O₄/Fe₃O₄^[10] 等. 然而, 研究发现, 硬磁-软磁材料之间的交换弹性效应与很多因素特别是纳米

材料的尺寸、硬磁-软磁材料之间的比例、制备方法等有关^[11,12], 其耦合的微观机理还有待于进一步深入研究.

铁氧体 CoFe₂O₄ 和 MnFe₂O₄ 具有相似的晶体结构, 从磁性质来看, CoFe₂O₄ 有较大的矫顽力而 MnFe₂O₄ 室温时矫顽力非常小, 并且可以通过相似的方法制备^[13,14]. 热分解法不但可以制备具有较小尺寸的纳米铁氧体颗粒, 而且其制备方法的特点适合于制备铁氧体的纳米复合介质^[15]. 本文利用热分解方法首先制备 MnFe₂O₄ 纳米粒子, 然后再在 MnFe₂O₄ 纳米粒子上外延制备了 CoFe₂O₄ 纳米粒子, 希望通过 CoFe₂O₄ 和 MnFe₂O₄ 纳米复合介质的磁性研究, 探索硬磁-软磁耦合的微观机理及其影响因素.

2 实验过程

样品的制备采用热分解方法. 实验原料为分析纯的乙酰丙酮铁 (III)、乙酰丙酮锰 (II)、乙酰丙酮钴 (II)、苯醚、油胺、油酸、环己烷以及无水

* 国家自然科学基金 (批准号: 10974148, 61106005, 51172166) 资助的课题.

† E-mail: jshi@whu.edu.cn

乙醇等.

首先将适量的乙酰丙酮铁、适量的乙酰丙酮锰、20 mL 的苯醚、3 mL 的油胺和 3 mL 的油酸加入到三口烧瓶中,在电热套中恒温 40 °C 高速搅拌 90 min,升温至 200 °C,冷凝回流并低速搅拌 30 min,然后升温至所需实验温度,冷凝回流并低速搅拌 30 min. 待上述体系冷却至室温后,继续向烧瓶中加入适量的乙酰丙酮钴、适量的乙酰丙酮铁、1 mL 油胺和 1 mL 油酸,并重复上述升温搅拌过程. 最后将烧瓶中所得到液体以无水乙醇和环己烷为离心液在 12000 r/min 转速下进行三次 20 min 的离心. 离心最终沉淀由环己烷溶解后置于蒸发皿中自然干燥. 为考察复合介质中 MnFe_2O_4 和 CoFe_2O_4 摩尔比对耦合性能的影响,在样品制备过程中,分别制备了几种不同原料比的样品,然而最终产物中 MnFe_2O_4 和 CoFe_2O_4 摩尔比很难准确定量,为叙述方便在文中我们以制备过程中 Mn 和 Co 的原料摩尔比近似表示最终产物的摩尔比.

样品的晶体结构分析采用德国的 D8 型 X 射线衍射仪,扫描范围为 15°—70°,扫描间隔为 0.02°,扫描速度为 1°/min. 表面形貌分析采用荷兰 FEI 公司的 Sirion 场发射扫描电子显微镜 (SEM),透射电镜能谱分析采用日本电子光学公司的高分辨透射电子显微镜 JEM-2010FEF,样品磁性通过美国 Quatum Design 公司的综合物性测量系统 PPMS-9 上的振动样品磁强计 VSM 进行测量.

3 结果和讨论

图 1 为我们制备的不同合成温度下的原料摩尔比为 1 : 1 的 CoFe_2O_4 和 MnFe_2O_4 的纳米复合介质的粉末 X 射线衍射结果. 由于 CoFe_2O_4 和 MnFe_2O_4 的结构相似,两者的衍射峰基本上重合,从图 1 很难分辨出 CoFe_2O_4 和 MnFe_2O_4 的对应峰,因此图中的衍射峰均为 CoFe_2O_4 和 MnFe_2O_4 共同的贡献. 另外从图 1 可以看到,所有的峰均可在 CoFe_2O_4 的标准衍射卡上找到,没有观测到 Co, Fe, Mn 的单一氧化物的衍射峰,说明所制备的样品纯度较高. 图 2 为制备的不同合成温度下的 CoFe_2O_4 和 MnFe_2O_4 的纳米复合介质的 SEM 结果. 从图 2 可以看出,热分解法制备的 CoFe_2O_4 和 MnFe_2O_4 的纳米复合介质的尺寸较小,平均尺寸在 20 nm 以下,且外形规则、分散性较好. 随着合成温度的上升,晶粒尺寸增加,250 °C 下制备的

样品平均尺寸在 10 nm 左右,而 380 °C 下合成的样品平均尺寸在 20 nm 左右.

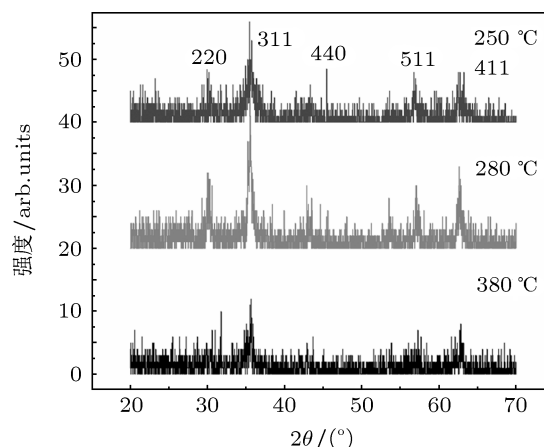


图 1 CoFe_2O_4 和 MnFe_2O_4 的纳米复合材料的粉末 X 射线衍射结果

为证实所制备的纳米颗粒是 MnFe_2O_4 和 CoFe_2O_4 复合介质,对样品进行了高分辨透射电镜的测试,但未观察到 MnFe_2O_4 和 CoFe_2O_4 的界面,其原因可能是由于 MnFe_2O_4 和 CoFe_2O_4 有非常相近的晶体结构,而通过热分解方法制备复合介质其结构可能是 CoFe_2O_4 在 MnFe_2O_4 颗粒晶面上的外延生长. 然而对任意选取的纳米颗粒,高分辨透射电镜的能谱分析显示 (见图 3),在同一个纳米颗粒上出现了 Mn 元素和 Co 元素,并且显示的 Mn 的含量低于 Co 的含量. 由于透射电镜能谱主要探测颗粒表面的信息,因此能谱结果可以证实所制备的纳米颗粒是 MnFe_2O_4 和 CoFe_2O_4 复合介质的颗粒,并且很可能形成内部为 MnFe_2O_4 而外表面是 CoFe_2O_4 核壳结构.

为仔细分析 CoFe_2O_4 和 MnFe_2O_4 复合纳米介质磁耦合行为,首先进行了低温下磁滞回线的测量,图 4(a), (b) 为 CoFe_2O_4 和 MnFe_2O_4 的原料摩尔比例为 1 : 1,反应温度分别为 380 °C 和 280 °C 时制备的样品在绝对温度 5 K 时的磁滞回线的测量结果. 比较图 4(a) 和 (b) 发现,两种温度下制备的复合纳米介质的饱和磁化强度非常接近,均为 80 emu/g 左右,反应温度 380 °C 时制备的样品,矫顽力为 8 kOe (1 Oe = 79.58 A/m) 左右,而反应温度 280 °C 时制备的样品,矫顽力为 5 kOe 左右. 图 4(a), (b) 最明显的区别是,在图 4(a) 的磁滞回线中,零场附近出现了一个非常明显的台阶,而图 4(b) 的磁滞回线基本是光滑的,几乎观察不到这样的台阶. 这种磁滞回线中出现的平滑现象称作阶梯效应,其大小对

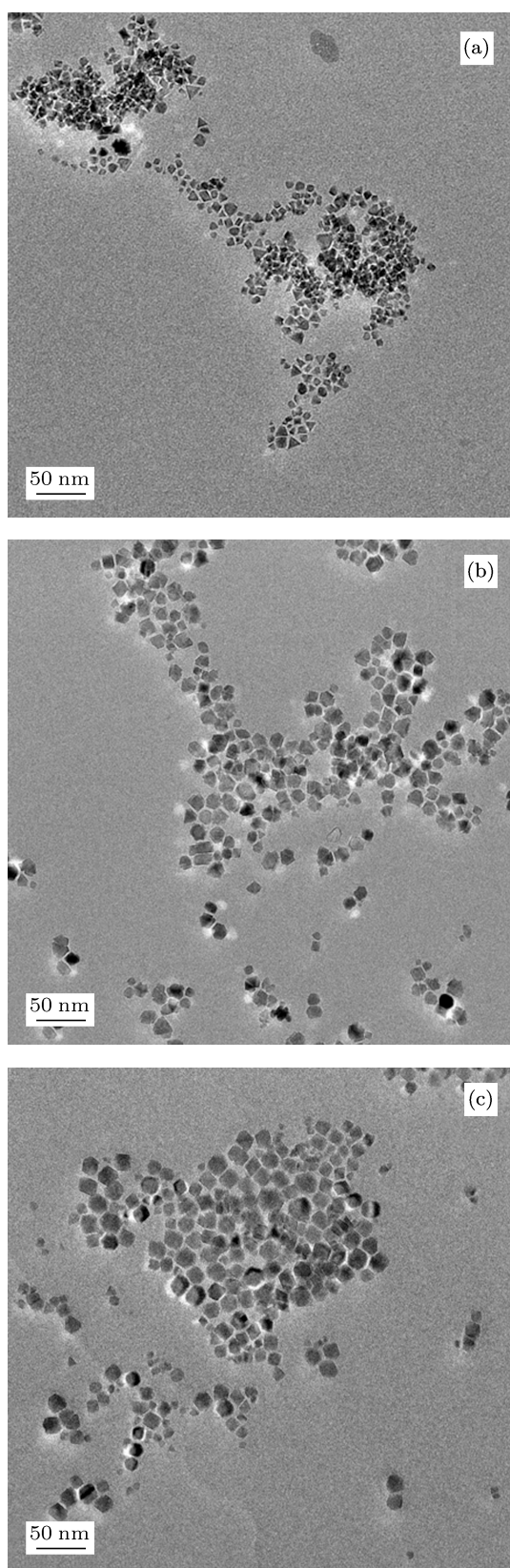


图2 不同反应温度下制备的 CoFe_2O_4 和 MnFe_2O_4 的纳米复合材料的形貌 (a) 250 °C; (b) 280 °C; (c) 380 °C

应于硬磁-软磁复合介质的交换弹性耦合程度, 台阶效应越弱, 复合介质的交换耦合越强^[16]. 测量结果

显示, 280 °C 下制备的样品具有更好的硬-软磁交换弹性耦合特性. 纳米晶粒间的交换耦合作用是一种短程作用, 其影响范围与晶粒畴壁厚度相当, 一般为纳米量级, 即晶粒交换耦合相互作用的强弱和晶粒的尺寸有关, 晶粒尺寸越小, 比表面积越大, 界面处的交换耦合相互作用对磁体性能影响越显著. 从图 2 的 SEM 结果可以清楚地看到, 280 °C 下制备的样品比 380 °C 下制备的样品的尺寸小, 因此具有更好的硬-软磁交换弹性耦合特性. 对于复合介质的矫顽力, 由于其主要决定于硬磁成分 CoFe_2O_4 的矫顽力, 而一般情况下, 纳米磁介质的矫顽力随尺寸的下而降低, 因此 380 °C 下制备的样品的矫顽力较大. 另外, 从磁滞回线来看, 280 °C 和 380 °C 下制备的样品均呈现交换弹性耦合行为, 而 SEM 显示不同温度下制备样品的具有很好的分散性, 因此从磁滞回线的测量也可以推测, 图 2 的 SEM 观察到的纳米颗粒是 MnFe_2O_4 和 CoFe_2O_4 复合介质的颗粒.

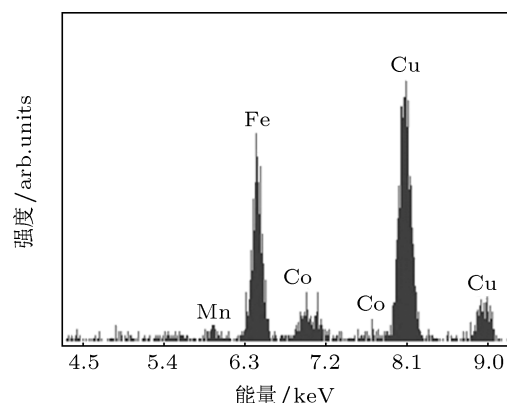


图3 反应温度 250 °C 制备的 CoFe_2O_4 和 MnFe_2O_4 的纳米复合介质的能谱

图 5 为合成温度为 280 °C, MnFe_2O_4 和 CoFe_2O_4 原料摩尔比分别为 3 : 7 和 7 : 3 的纳米复合介质在 5 K 时的磁滞回线. 从图 5 可以很明显的看出, 当二者的比例为 3 : 7 时, 样品的矫顽力 H_c 较大, 而饱和磁化强度 M_s 较小, 反之当二者的比例为 7 : 3 时, 样品的矫顽力 H_c 较小, 而饱和磁化强度 M_s 较大. 结果显示, 硬磁成分比例的增加可以提高复合介质的矫顽力, 软磁成分比例的增加可以增强复合介质的饱和和磁化强度, 实验结果与文献报道一致^[16]. 另外, 对于 MnFe_2O_4 和 CoFe_2O_4 原料摩尔比为 3 : 7 的复合介质, 在零场附近出现了一个非常微弱的台阶, 实验结果表明, 硬磁成分比例过高, 也会导致交换耦合程度的减弱. 这与一般的理论和实验的结果并不一致^[17], 我们认为当体系的某一

成分的比例增加到一定的程度时,体系自身会出现局部的非均匀性,在这些区域,过高含量的硬磁或软磁成分在外场下遵循自身的磁化行为,而测量的磁滞回线则是一种集体的行为,因而磁滞回线会出现阶梯.对于我们制备的 MnFe_2O_4 和 CoFe_2O_4 的纳米复合介质,3:7 的比例已接近其临界比例.

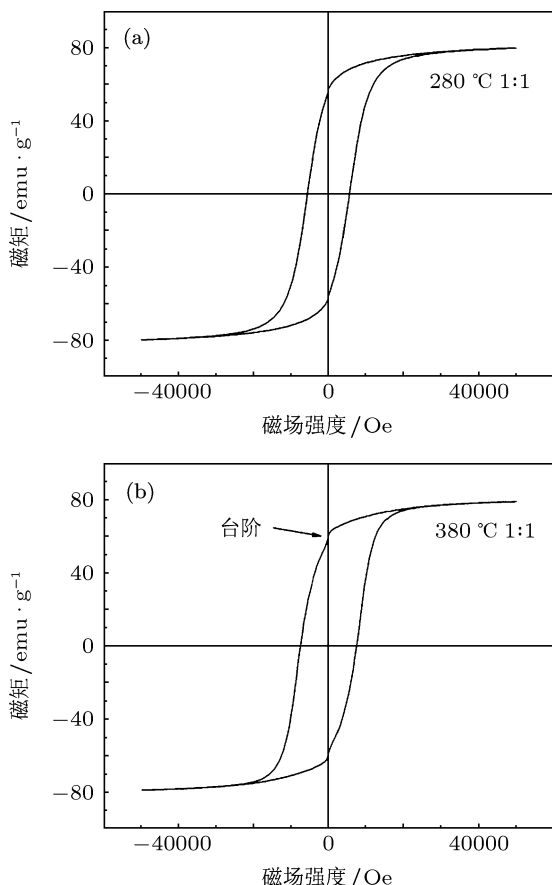


图 4 不同反应温度下制备的样品在 5 K 时的磁滞回线 (a) 280 °C; (b) 380 °C

图 6 分别为 280 °C 下制备的 MnFe_2O_4 和 CoFe_2O_4 原料摩尔比为 1:1 的复合纳米介质的 H_c , M_r 和 M_s 随温度的变化曲线.结果显示,三个物理量的总的趋势是随着温度的上升而下降,与一般的单相磁介质的结果是一致的.值得注意的是,对于饱和磁化强度 M_s ,其随温度的变化并不是一个单调的变化,随着温度的下降,在 300—150 K,其变化规律与单相磁介质类似,然而在 150—50 K 之间,出现了一个饱和磁化强度 M_s 相对变化不明显的区域,低于 50 K, M_s 随温度的下降继续上升.对于颗粒在纳米尺度的磁介质,磁性颗粒的表面效应对磁性质影响很大^[18].高温时,表面自旋磁矩翻转的势垒低,在热扰动下,表面自旋磁矩的取向无序,因而对饱和磁化强度 M_s 贡献很小;低温时,表面自

旋磁矩翻转的势垒增高,表面自旋被冻结(其对应温度用 T_f 表示),热扰动对表面自旋磁矩的影响较小,尽管表面自旋被冻结后对外场的响应程度降低,但表面自旋磁矩在外场方向的投影使得饱和磁化强度 M_s 增加^[19].

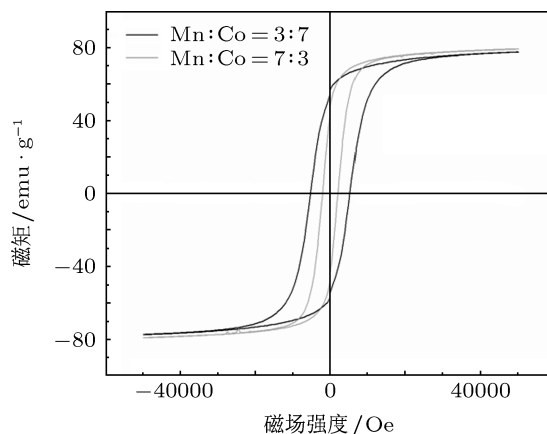


图 5 CoFe_2O_4 和 MnFe_2O_4 原料摩尔比例分别为 7:3 和 3:7 的样品在 5 K 时的磁滞回线

由于制备的磁性纳米颗粒体系为 MnFe_2O_4 和 CoFe_2O_4 的复合介质体系,因此磁性纳米颗粒间存在软磁-硬磁、软磁-软磁和硬磁-硬磁三种相互作用.同时磁晶各向异性以及软磁和硬磁颗粒的不同磁取向决定交换相互作用的程度.当施加外磁场时,磁性纳米颗粒的磁化状态是磁晶各向异性、交换相互作用以及外磁场与磁性纳米颗粒间相互作用竞争的结果.由于软磁相的磁晶各向异性性能较低,在较小磁场作用下其磁化方向即可与外场方向平行,然而如果软磁-硬磁交换相互作用很强,硬磁相将阻止软磁相的磁化偏转.显然, MnFe_2O_4 和 CoFe_2O_4 的复合介质的磁性质很大程度上依赖于 MnFe_2O_4 和 CoFe_2O_4 交换相互作用强度.然而磁性纳米介质间的偶极相互作用也是影响复合介质磁化状态的重要因素.为进一步研究 MnFe_2O_4 和 CoFe_2O_4 纳米复合介质的磁相互作用,我们对 280 °C 下制备的样品在温度 5 K 时进行了 Henkel 曲线的测量.首先,测量了样品的直流退磁状态下的剩磁磁化率 $M_d(H)$,即让样品在一个方向上饱和磁化后,将外场反向至强度 H ,然后撤掉外场测量样品的剩余磁化强度.其次,测量了样品的等温剩余磁化强度 $M_r(H)$,即对一个完全退磁的样品在强度为 H 的外场中磁化,然后撤掉外场测量样品的剩余磁化强度^[20,21].根据 Stoner-Wohlfarth (SW) 模型^[22],对于单畴单轴各向异性

的磁性颗粒, 在颗粒间没有相互作用时, $M_d(H)$ 和 $M_r(H)$ 应该满足如下线性关系.

$$M_d(H) = M_R - 2M_r(H), \quad (1)$$

式中 M_R 是颗粒的饱和磁化强度.

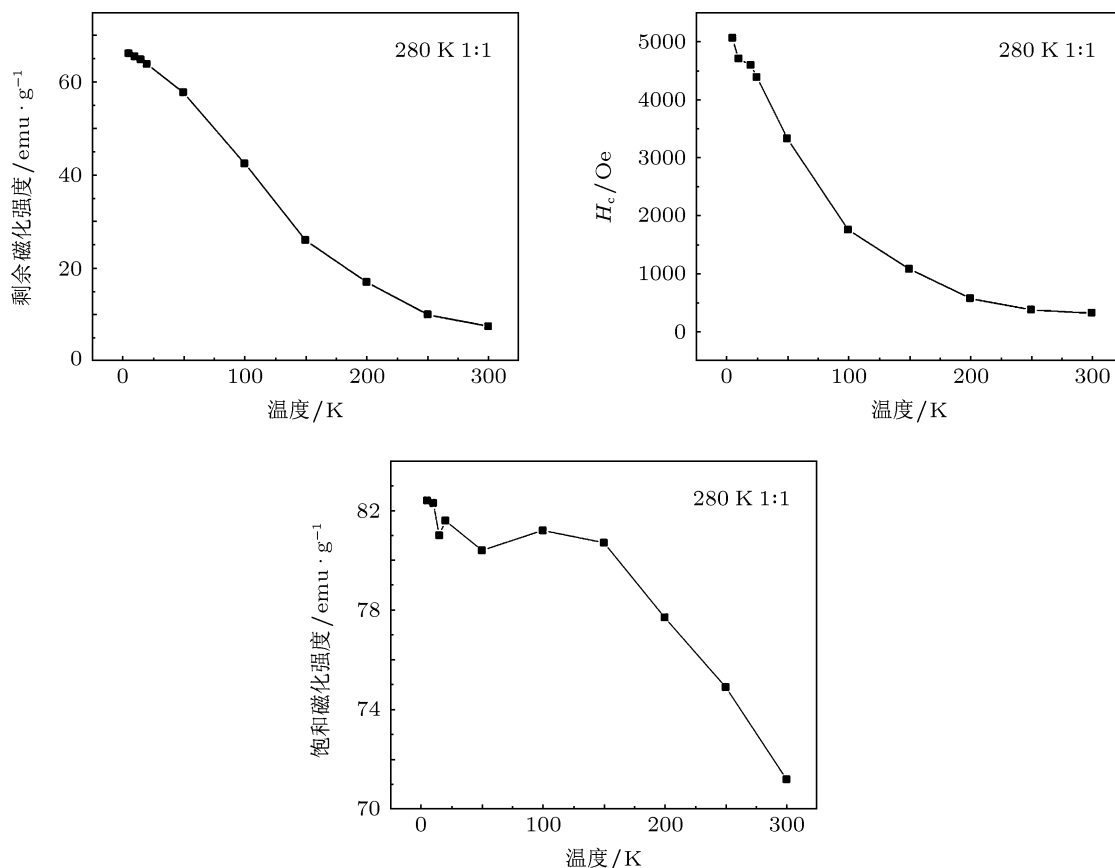


图6 MnFe₂O₄ 和 CoFe₂O₄ 复合纳米介质的 H_c , M_r 和 M_s 随温度的变化曲线

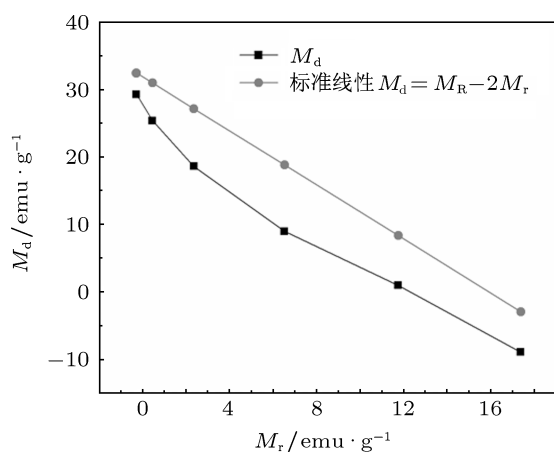


图7 反应温度 280 °C 的样品的 $M_d(H)$ 与 $M_r(H)$ 的曲线

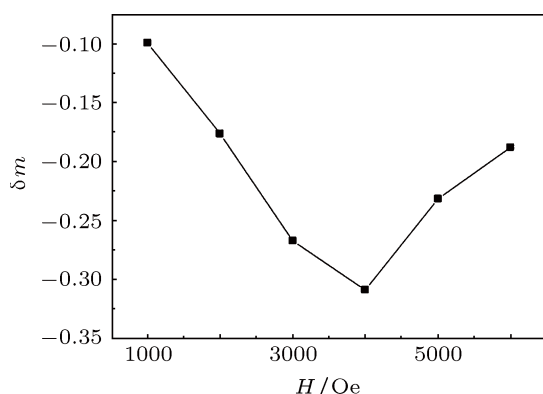
图7为反应温度 280 °C 的样品的 $M_d(H)$ 与 $M_r(H)$ 的曲线. 从图7可以看出, 实验得到的 $M_d(H)$ 值均小于根据(1)式得到的 $M_d(H)$

值, $M_d(H)$ 和 $M_r(H)$ 的关系并不符合 SW 模型的线性关系, 我们所制备的磁性纳米颗粒间存在着不可忽略的相互作用.

为研究颗粒间相互作用的类型, 进一步比较 $M_d(H)$ 和 $M_r(H)$ 与线性关系的差别, 此差别即为如下定义的 δm 关系:

$$\delta m = (M_d(H) + 2M_r(H) - M_R)/M_R. \quad (2)$$

图8为根据(2)式得到的 δm 随外加磁场的变化. 从图8可以看出, δm 在所测量的磁场范围内均为负值, 并且随着外场的增加 δm 首先降低, 当外场在 4000 Oe 时, δm 达到其最小值, 随后随着外场的增加而增大. 一般而言, δm 的符号及大小反映着复合介质中不同的磁相互作用的程度, δm 为正值, 则表示体系颗粒间的交换耦合相互作用占主导地位, 如果 δm 为负值, 则表示体系

图8 Henkel 曲线 (δm 随外加磁场的变化)

颗粒间的磁偶极相互作用占主导地位^[23]. 从测量结果来看, 在测量的磁场范围内 δm 为负值, 表明样品颗粒间磁偶极相互作用仍然具有非常重要的影响, 交换耦合相互作用与之相比较弱. 由于颗粒间磁偶极相互作用为长程相互作用, 而交换耦合相互作用为短程相互作用, 而通过热分解法制备的 MnFe_2O_4 和 CoFe_2O_4 复合介质单分散程度很高, 因此不同纳米复合介质间的磁偶极相互作用很强, 从而 δm 在整个测量磁场范围内均为负值. 另外, 实验结果显示, 随着外场的增加, δm 在 4000 Oe

时趋向其负的最大值, 表明磁偶极相互作用随着磁场的增加而增强, 我们曾预测通过热分解法制备复合介质为 CoFe_2O_4 在 MnFe_2O_4 上外延生长, 磁偶极相互作用在 4000 Oe 时, 即外场接近硬磁相的矫顽力时趋向其最大值, 表明磁偶极相互作用主要来源于 CoFe_2O_4 相, 一定程度上证实了我们的预测. 另外, 在磁场较小时, δm 的绝对值最小, 表明软磁相间的磁偶极相互作用较弱, 而 CoFe_2O_4 和 MnFe_2O_4 的交换耦合相互作用较强, 而且图 8 中的 δm 的最小值的外场小于复合介质的矫顽力, 表明 CoFe_2O_4 和 MnFe_2O_4 的交换耦合相互作用对复合介质的磁性质有重要的影响.

4 结论

本文采用热分解法制备了 CoFe_2O_4 和 MnFe_2O_4 的纳米复合介质. 磁性测量显示所制备的样品具有软-硬磁交换弹性耦合效应, 且软磁及硬磁相的相对含量对交换弹性耦合效应具有很大的影响. 尽管所制备的样品的磁性质需进一步提高, 研究结果显示, 通过简单的化学合成方法可以制备出具有软-硬磁交换弹性耦合效应的复合磁介质.

- [1] Kneller E F, Hawig R 1991 *IEEE Trans. Magn.* **27** 3588
- [2] Skumryev V, Stoyanov S, Zhang Y, Hadjipanayis G, Givord D, Nogués J 2003 *Nature* **423** 850
- [3] Boyen H G, Kstle G, Zrn G, Herzog T, Weigl F, Ziemann P, Mayer O, Jerome C, Miller M, Spatz P, Garnier M, Oelhafen P 2003 *Adv. Funct. Mater.* **13** 359
- [4] Zeng H, Li L, Wang Z L, Liu J P, Sun S 2004 *Nano Lett.* **4** 187
- [5] Li J, Zeng H, Sun S, Liu J P, Wang Z L 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 14005
- [6] Gao R W, Feng W C, Liu H Q, Wang B, Chen W 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 664
- [7] Cui W B, Liu W, Gong W J, Liu X H, Guo S, Yang F, Wang Z H, Zhang Z D 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 07B503
- [8] Donnell K O, Coey J M D 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 6310
- [9] Soares J M, Cabral F A O, de Araújo A H, Machado F L A 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 072502
- [10] Fei C L, Zhang Y, Yang Z H, Liu Y, Xiong R, Shi J, Ruan X F 2011 *J. Magn. Mater.* **323** 1811
- [11] Manaf A, Buckley R A, Davies H A 1993 *J. Magn. Mater.* **128** 302
- [12] Ding J, McCormick P G, Street R 1993 *J. Magn. Mater.* **124** 1
- [13] Hamada N, Mishima C, Mitarati H, Honkura Y 2003 *IEEE. Trans. Magn.* **5** 2953
- [14] Mamoru O 2000 *Mater. Sci. Eng. A* **287** 183
- [15] Song Q, Ding Y, Wang Z L, Zhang Z 2007 *Chem. Mater.* **19** 4633
- [16] Roy D, Anil Lumar P S 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 073902
- [17] Roy D, Shivakumara C, Anil Kumar P S 2009 *J. Magn. Mater.* **321** 11
- [18] Vázquez-Vázquez C, López-Quintela M A, Buján-Núñez M C, Rivas J 2011 *J. Nanopart. Res.* **13** 1663
- [19] Henkel O 1964 *Phys. Status Solidi* **7** 919
- [20] García-Otero J, Porto M, Rivas J 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 7376
- [21] Stoner E C, Wohlfarth E P 1948 *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **240** 599
- [22] Balaji G, Wilde G, Weissmüller J, Gajbhiye N S, Sankaranarayanan V K 2004 *Phys. Stat. Sol. B* **241** 1589
- [23] Zhang Y, Liu Y, Fei C L, Yang Z H, Lu Z H, Xiong R, Yin D, Shi J 2012 *J. Appl. Phys.* **108** 084312

Synthesis and magnetic properties of CoFe_2O_4 and MnFe_2O_4 nano composites*

Gao Ruo-Rui Yu Wei Fei Chun-Long Zhang Yue Xiong Rui Shi Jing[†]

(Key Laboratory of Artificial Micro- and Nano-Structures of Ministry of Education, School of Physics and Technology,

Wuhan University, Wuhan 430072, China)

(Received 15 March 2012; revised manuscript received 3 May 2012)

Abstract

Highly dispersed granular nano-composite material of CoFe_2O_4 and MnFe_2O_4 with an average size of 20 nm is synthesized through thermal decomposition. The soft-hard magnet exchange-spring effect is observed in magnetization measurements at low temperatures, and is found to be strongly affected by the temperature of the reaction and the composition ratio between soft and hard magnetic phases. Magnetization measurements at different temperatures show that at 20 K, the saturation magnetization increases significantly, which is attributed to the freezing of the spin-glass like state at the surface of the nano-composite material. A Henkel Plot measurement on our sample shows that for the dispersed composite material of CoFe_2O_4 and MnFe_2O_4 , the dipole interaction is dominant among magnetic interactions.

Keywords: thermal decomposition, soft-hard magnet exchange-spring effect, freezing effect of surface spins, Henkel

PACS: 75.75.-c, 75.70.Rf, 75.30.Et

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10974148, 61106005, 51172166).

[†] E-mail: jshi@whu.edu.cn