

镍锰铁氧体纳米线阵列的制备与表征*

顾建军^{1)2)3)†} 韩金荣¹⁾ 成福伟¹⁾ 赵国良¹⁾ 刘力虎²⁾³⁾ 孙会元²⁾³⁾

1) (河北民族师范学院物理系, 承德 067000)

2) (河北师范大学物理科学与信息工程学院, 石家庄 050016)

3) (河北省新型薄膜材料重点实验室, 石家庄 050016)

(2011年7月25日收到; 2011年9月23日收到修改稿)

采用真空负压灌注技术, 结合溶胶-凝胶法在多孔氧化铝模板的纳米孔洞中成功制备了平均直径为 80 nm 左右的 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$) 纳米线阵列. XRD 结果显示所制备的纳米线阵列为立方尖晶石结构, SEM 和 TEM 的结果表明纳米线是由大量不同晶体取向的亚微晶粒连接组成. 磁测量结果显示, 随着 Mn 掺杂浓度的增加, 饱和磁化强度先增加而后减小, 这种变化与离子在尖晶石结构中的替代、占位变化有关. 相比于块体材料的 NiFe_2O_4 , 由于非线性磁结构比例的增加, 导致了线体 NiFe_2O_4 的饱和磁化强度降低.

关键词: 镍锰铁氧体纳米线, 多孔氧化铝模板, 磁性表征

PACS: 75.60.Jk, 75.50.Bb, 75.50.Ss

1 引言

近些年来, 由于一维纳米材料具有不同于块状材料的优异性能以及在电子学、催化剂、微型磁性器件等方面的潜在应用, 其合成与表征越来越受到人们的关注^[1-4]. 尖晶石结构的铁酸盐作为一种自发磁化的重要磁性材料, 在高密度磁记录^[5,6]、磁流体技术^[7]、生物定向给药^[8]、核磁共振成像^[9]等领域有着广泛的应用. 它有一个标准的通式: $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{等}$), 每个单胞有 32 个氧原子立方密堆积排列, 形成 8 个四面体和 16 个八面体的间隙, 磁性来源于在四面体位置的 Fe^{3+} 离子与在八面体位置的 M 离子磁矩反平行自旋^[10]. 研究表明, 少量的二价过渡金属离子对 M^{2+} 进行替代可以改变铁酸盐的磁特性.

铁酸镍 (NiFe_2O_4) 作为铁酸盐家族中的一员, 具有低各向异性和高初始磁导率, 是用来制作高频通信中的调谐器、移相器、共鸣器的重要材料, 而且, 纳米尺度的铁酸镍复合材料可以大大减小器件的尺寸并降低其功耗. 因此, 对一维铁酸镍复合材料的研究越来越受到人们的关注. 然而, 由于尖晶石结构的铁酸盐具有较高的对称性, 在没有限域作

用下很难合成一维纳米尺度的材料. 溶胶凝胶结合模板法由于具有实验装置简单、操作容易、成本低廉等诸多优点是合成一维纳米结构的常用方法. 因此, 在本文中, 我们采用自制的设备, 利用氧化铝模板 (AAO) 的限域作用, 结合溶胶-凝胶法成功的制备了锰掺杂的铁酸镍系列纳米线阵列, 并对其结构、形貌及磁学性质进行了研究.

2 实验方法

采用二次阳极氧化法制备氧化铝模板^[11], 然后用 CuCl_2 除去模板背面的铝层, 并用 5 wt% H_3PO_4 中除去氧化铝阻挡层, 得到平均直径 80 nm 左右的双通氧化铝模板. 然后按照 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$) 的比例, 准确地称取一定量的分析纯 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和适量柠檬酸配制成近饱和溶液, 然后加入乙二胺不停的搅拌可以得到均匀的溶胶.

模板法结合溶胶-凝胶法制备纳米线的一个至关重要的环节就是如何确保溶胶中金属离子的浓度足够高而且能充分进入模板孔洞中. 在直接

* 河北省自然科学基金 (批准号: A2012101001, A2012205038), 河北省教育厅基金 (批准号: Z2007422) 和河北民族师范学院科研基金 (批准号: 201114) 资助的课题.

† E-mail: jjungu@126.com

浸渍的条件下, 浸渍的驱动力主要来源于模板孔洞的毛细作用, 由于孔洞中气体的阻力, 往往得到的纳米线结构连续性很差, 我们利用自制的设备, 见图 1, 在模板的一侧滴上溶胶液滴, 另一侧抽真空, 人为制造大气的负压环境, 在大气压力、液滴自身重力以及模板孔洞本身的毛细效应的共同作用下, 溶胶液滴能够缓慢而均匀的流进模板的孔洞, 从而有效的保证了纳米线在孔洞中的连续生长. 此外, 在溶胶配制过程中, 使溶液接近饱和溶液, 大大提高了金属离子的浓度, 所以能够得到较为连续的纳米线结构. 将灌注好的模板放入 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥箱中干燥 5 h , 然后放入管式炉中在空气氛围下进行 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理, 保温 20 h , 升温速率为 $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. 样品自然冷却至室温, 这样就得到了纳米线阵列系列样品.

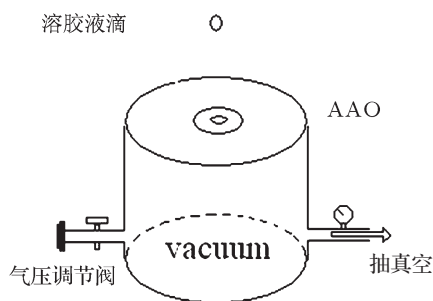


图 1 sol-gel 制备一维纳米线装置示意图

用扫描电子显微镜 (SEM, S-4800) 和透射电子显微镜 (TEM, H-7650) 观察阳极氧化铝模板和纳米线的形貌, 利用 X 射线衍射仪 (XRD, x'pert Philips) 分析了系列纳米线阵列的物相结构. 用物理性能测试仪 (PPMS-6000) 对纳米线阵列的磁性进行测试, 测量时外磁场平行于纳米线长轴方向. 同时, 为了很好的观测 SEM 形貌, 在样品表面和截面滴加 $5\text{ wt}\%$ NaOH 溶液, 使样品表面部分溶解, 用蒸馏水冲洗多次直至洗净残留在表面的 NaOH 溶液. 透射样品是把样品浸泡在 2 mol/L NaOH 溶液中, 直至模板全部溶解, 然后用蒸馏水超声清洗、分散多次, 滴在 230 目的铜网上观测.

3 结果与讨论

3.1 形貌表征

图 2 是 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米线阵列的 SEM 图. 其中图 2(a) 是截面图, (b) 是经 $5\text{ wt}\%$ NaOH 溶液充分溶解后超声分散的 SEM 照片. 从图中可以看到纳米线粗细均匀, 排列平行有序, 直径约 80 nm ,

与所使用模板的孔径相当. 采用溶胶凝胶方法制备纳米线, 其生长机理不同于电沉积方法. 溶胶法制备纳米线时, 加热过程使有机物分解, 水分蒸发, 导致纳米线表面粗糙、疏松, 而电沉积法主要是利用电场力的作用^[12], 使金属离子在 AAO 模板中整齐排列, 所以制备的纳米线较为致密、光滑.

实验中用到的 AAO 模板要求是通透的, 在去除模板背面的阻挡层时, 采用浸泡的方法通常会溶解部分氧化铝模板正面的孔壁形成氧化铝纳米线而覆盖在模板上, 对纳米线的制备和表征会产生很大的影响, 同时测试中还会误认为氧化铝纳米线为所制备的纳米线. 图 3 所示为用 $5\text{ wt}\%$ 的磷酸浸泡而导致模板表面腐蚀程度由轻到重的 SEM 照片. 可以看到, 模板表面的孔洞已被破坏, 孔壁大量溶解, 产生的氧化铝纳米线杂乱无章的覆盖在 AAO 模板上, 形状非常类似所制备的样品. 为了避免上述操作缺陷, 我们改进了去除阻挡层的方法, 在模板背面滴加磷酸溶液进行通孔处理, 有效的解决了这个问题.

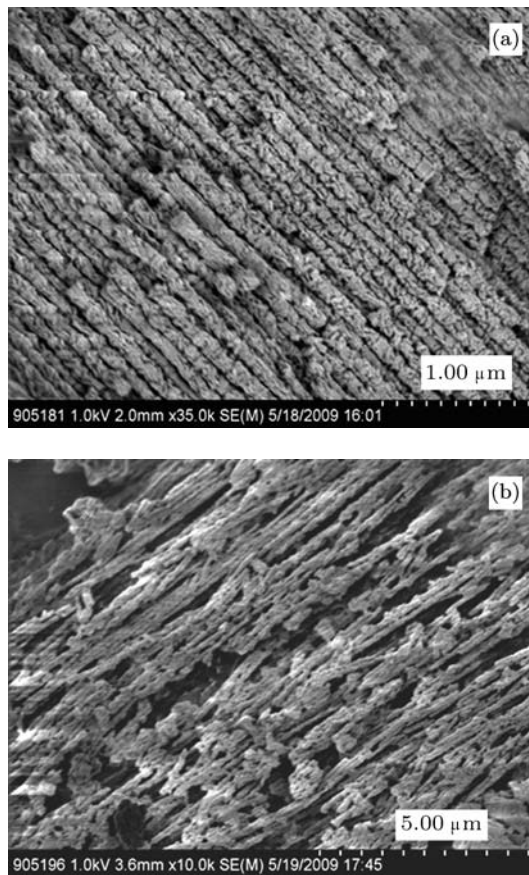


图 2 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米线阵列的 SEM 图 (a) 截面图; (b) 超声分散

样品的透射电镜图如 4 所示, 从图中可以清晰

地看到单根的纳米线是由一些具有不同晶体取向的纳米颗粒连接而成, 这些颗粒呈圆柱形, 大小不一. 模板孔洞中的溶胶在加热过程中水分子首先蒸发掉, 使得溶胶变成凝胶前驱物, 随着温度的进一步升高, 有机物开始燃烧分解, 在 AAO 的限域作用下, 线体收缩成圆柱形, 最后在模板孔洞中形成了镍锰铁氧体纳米线, 组成线体的纳米颗粒呈现无规则取向, 而且略显疏松, 表面粗糙.

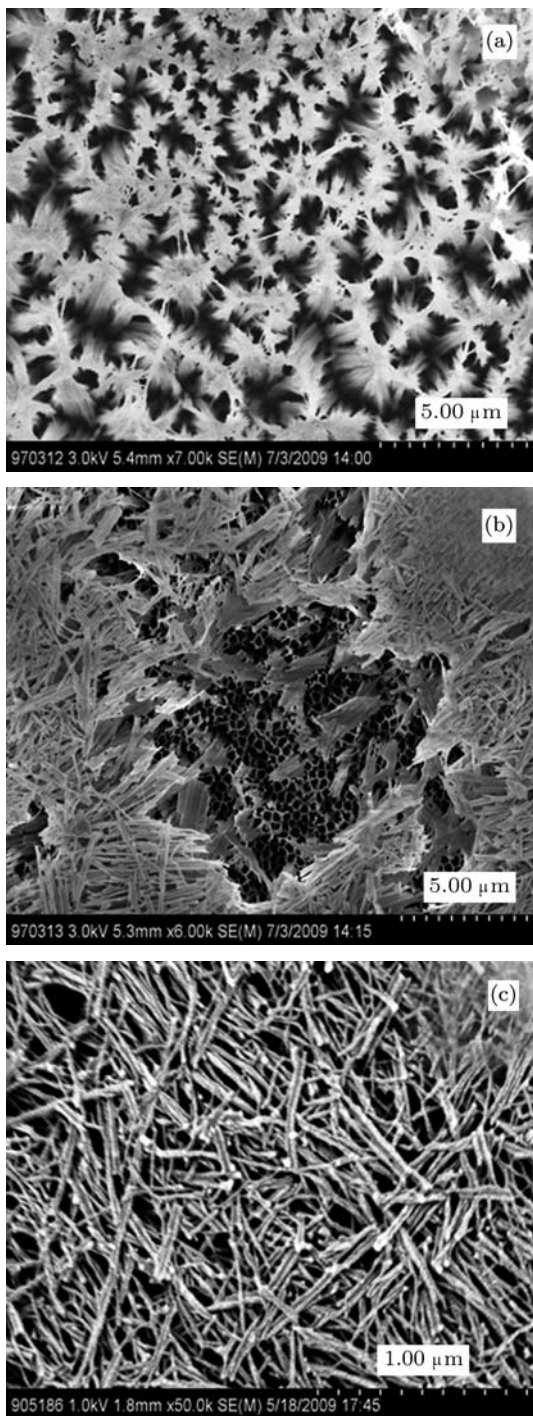


图3 AAO 模板表面被磷酸腐蚀的 SEM 图片 (a) 轻度; (b) 中度; (c) 重度

3.2 结构表征

图 5 给出了不同锰掺杂量的系列纳米线阵列 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$) 的 X 射线衍射图谱. 从中可以看出样品表现出多晶结构, 出现了立方相的 (220), (311), (222), (400) 和 (511) 峰位, 为典型的尖晶石结构, 对应标准卡片库 JCPDS 中 00-044-1485, 没有观察到其他杂相的出现. 样品的多晶结构可能源于纳米线阵列是由大量不同晶体取向的晶粒组成的缘故, 这与前面 SEM 的结果相符合.

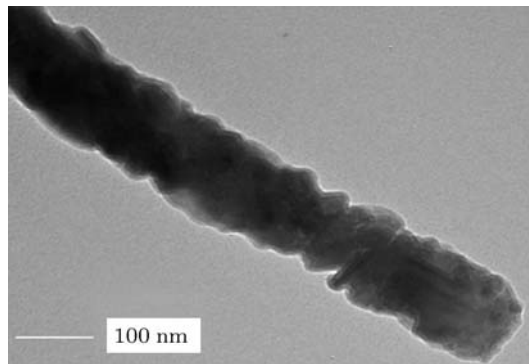


图4 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米线阵列的 TEM 图

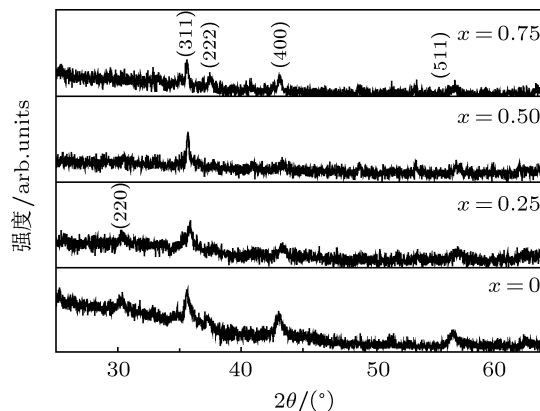


图5 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米线阵列的 XRD 图

3.3 磁性表征

图 6(a) 给出了室温下 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系列纳米线的磁滞回线 (所加磁场平行纳米线方向). 图 6(b) 为 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系列纳米线的饱和磁化强度和矫顽力随 Mn 掺杂浓度的变化关系曲线. 从图中可以看到, 随着锰掺杂浓度的增加, 饱和磁化强度也随之增加, 在掺杂浓度为 0.5 时, 饱和磁化强度达到最大, 为 330 emu/cm^3 . 随着锰浓度增加至 0.75, 饱和磁化强度下降.

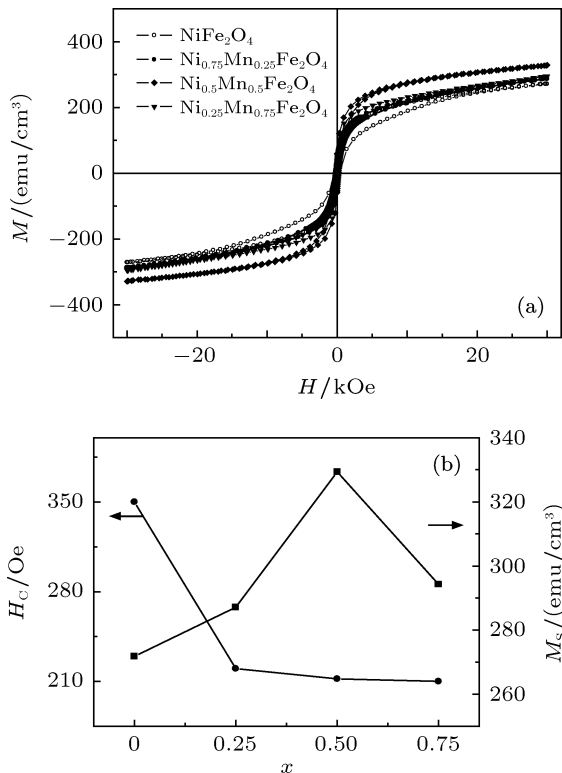


图 6 (a) $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米线阵列室温下的磁滞回线; (b) $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米线阵的 M_s 和 H_c 随 Mn 掺杂浓度的变化关系 (1 Oe = 79.5775 A/m)

我们知道, NiFe_2O_4 是立方的反尖晶石结构, 离子分布为: $(\text{Fe})_A(\text{NiFe})_B\text{O}_4$, A, B 分别表示四面体和八面体的位置 [13]. 磁化强度就是 A, B 位的净磁矩, 即 $M = M_B - M_A$, M_A, M_B 分别为 A, B 位的磁矩. 对于块体材料来说, 铁酸锰的磁化强度大于铁酸镍的磁化强度. 而对于我们的样品, 在 Mn 掺杂量较低时, 其磁化强度随着 Mn 的掺杂量增加而增加, 这说明可能有部分 Mn^{2+} 进入了 B 位, 替代了 Ni^{2+} 离子形成了镍锰铁酸盐所致. 但是, 当掺杂量增加到一定程度时 (对于我们的样品为 0.75), 磁化强度不再增加反而下降, 这可能与金属离子在尖晶石结构中的占位导致净磁矩变化有关. 随着 Mn 掺杂量的增加, 被氧化为 Mn^{3+} 的离子数量增多, Mn^{3+} 倾向占据 B 位的能力强于 Fe^{3+} 不如 Ni^{2+} , 所以就会有部分 Mn^{3+} 替代 B 位的 Fe^{3+} , 每个 Fe^{3+} 的磁矩为 $5\mu_B$, 大于 Mn^{3+} 的 $4\mu_B$, 所以导致磁化强度下降 [14]. 此外, 我们还观察到相比于未掺杂的样品, 掺杂样品的矫顽力下降了, 而且随着掺杂量的增加, 矫顽力逐渐降低, 但变化不大. 通常影响矫顽力的因素包括磁晶各向异性、应力和形状各向异性. 显然, 对于我们的样品, 如果归因于形状各向异性, 则由于形状各向异性引起的矫顽力的变化与饱和磁化强度有关, 饱和磁化强度高矫顽

力也高, 显然与实验结果不符合; 而从 XRD 的结果可以看出, 掺锰后的 XRD 图谱与不掺锰的相比有了明显的变化, 所以, 矫顽力的下降应该源于磁晶各向异性引起. 由于掺锰后的结构变化不大, 所以矫顽力的变化也不大.

我们得到未掺杂的 NiFe_2O_4 纳米线的饱和磁化强度约为 270 emu/cm^3 , 与 NiFe_2O_4 块体材料的磁化强度 280 emu/cm^3 相比, 略低. 对于块体材料的铁酸镍, 具有 A 位 (四面体) 的磁矩反平行于 B 位的磁矩 (八面体) 的线性的磁结构. 然而, 对于由纳米微粒连接而成的铁酸镍纳米线来说, 在其粒子表面会表现出非线性的磁结构, 此时磁矩不在沿着外磁场方向排列. 而且, 疏松的结构会使得表面原子数量急剧增加, 这样会导致非线性的磁结构占主导地位 [15], 这种非线性磁结构比例的增加会致使纳米线的磁化强度下降. 而对于掺杂的样品, 磁化强度均大于块体材料的磁化强度. Mn 掺杂的 NiFe_2O_4 纳米线所具有的高饱和磁化强度和适中的矫顽力以及疏松的结构在高频器件以及气敏元件方面有着广阔的应用前景.

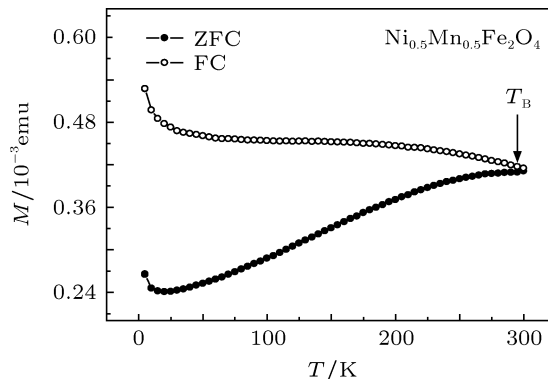


图 7 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米线阵列的 $M-T$ 曲线 (外加磁场 500 Oe)

图 7 给出了样品 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的场冷却 (field cooling, FC) 和零场冷却 (zero field cooling, ZFC) 曲线. FC-ZFC 测量时外加磁场方向平行纳米线长轴方向. ZFC 测量中, 样品在不加外磁场的条件下从 300 K 冷却到 5 K, 然后施加 500 Oe 的磁场, 记录随温度升高磁矩的变化规律. 在零磁场下冷却样品至 5 K, 由于热能很小, 所以颗粒磁矩在空间上的取向是任意的, 都各自冻结在易磁化方向上, 总体样品的磁矩表现为零. 随着温度的升高, 磁矩的弛豫越来越快, 但是弛豫时间仍大于测量时间, 系统处于热力学非平衡态. 在测量过程中, 系统内磁矩取向越来越多转向外加磁场方向, 表现为总的磁化强度增大. 当温度升高到阻截温度 T_B 时, 测量

时间与颗粒的弛豫时间相等, 此时系统处于热力学平衡态, 沿外加磁场方向取向的磁矩达到最大. 当温度高于阻截温度后, 测量时间大于颗粒的弛豫时间, 磁化强度逐渐降低.

对于 FC 测量, 样品在外加磁场 500 Oe 的情况下, 从 300 K 冷却到 5 K, 然后保持外加磁场不变, 测量升温过程中磁矩随温度的变化. 当温度高于阻截温度时, 测量时间大于颗粒磁矩的弛豫时间, 系统处于磁化强度可逆变化的热力学平衡态, 表现为 FC 曲线与 ZFC 曲线重合. 当测试温度低于阻截温度 T_B 时, 由于测量时间小于弛豫时间, 大部分磁矩都被冻结在外加磁场方向上, 导致总磁矩增大, 明显高于 ZFC 曲线的磁矩值, 磁化强度出现不可逆变化, FC 曲线和 ZFC 曲线分离. 此外, 从图中还可以看到, $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 样品的阻塞温度 T_B 高于室温. 这种阻塞机理可能来源于组成纳米线的亚微

粒子的热能和磁各项异性能之间的竞争.

4 结论

采用溶胶-凝胶模板法成功制备了不同 Mn 掺杂浓度的 NiFe_2O_4 纳米线阵列, 并对其结构、形貌和磁性进行了研究. 结果表明, 镍锰铁氧体纳米线阵列是由大量随机取向排列的纳米微粒子连接而成. 随着锰浓度的增加, 样品的饱和磁化强度先增加而后减小, 这种变化与离子在尖晶石结构中的替代、占位的变化有关. 样品的矫顽力随 Mn 掺杂浓度的下降归因于磁晶各向异性引起. 未掺杂的 NiFe_2O_4 的饱和磁化强度略低于块体材料, 而对于掺杂的样品, 磁化强度均大于块体材料的磁化强度. 场冷却和零场冷却测量表明, 样品 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的阻塞温度 T_B 高于室温.

- [1] Zhang Y, Kolmakov A, Chretien S, Metiu H, Moskovits M 2004 *Nano Lett.* **4** 403
- [2] Yin S F, Xu B Q, Ng C F, Au C T 2004 *Appl. Catal.* **48** 237
- [3] Zhong Z H, Qian F, Wang D L, Lieber C M 2003 *Nano Lett.* **3** 343
- [4] Yu D L, Du Y W 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 0930 (in Chinese) [于冬亮, 都有为 2005 物理学报 **54** 0930]
- [5] Sugimoto M 1999 *J. Am. Ceram. Soc.* **82** 269
- [6] Bate G 1991 *J. Magn. Magn. Mater.* **100** 413
- [7] Pileni M P 2001 *Adv. Func. Mater.* **113** 23
- [8] Liu C, Zou B S, Rondinone A J, Zhang Z J 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 1141
- [9] Shultz D, Calvin S, Fatouros P, Morrison S A, Carpenter E E 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **311** 464D
- [10] Kinemuchi Y, Ishizaka K, Suematsu H, Jiang W, Yatsui K 2002 *ThinSolid Films* **407** 109
- [11] Liu L H, Li H T, Fan S H, Gu J J, Li Y P, Sun H Y 2009 *J. Magn. Magn. Mater.* **321** 3511
- [12] Zhao R, Gu J J, Liu L H, Xu Q, Cai N, Sun H Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 027504 (in Chinese) [赵荣, 顾建军, 刘力虎, 徐芹, 蔡宁, 孙会元 2012 物理学报 **61** 027504]
- [13] Zhou B, Zhang Y W, Liao C S, Yan C H 2002 *J. Magn. Magn. Mater.* **247** 70
- [14] Gopalan E V, Al-Omari I A, Malini K A, Joy P A, Kumar D S, Yoshida Y, Anantharaman M R 2009 *J. Magn. Magn. Mater.* **321** 1092
- [15] George M, John A M N, Joy P A, Anantharaman M R 2006 *J. Magn. Magn. Mater.* **302** 190

Preparation and characterization of nickel manganese ferrite*

Gu Jian-Jun^{1)2)3)†} Han Jin-Rong¹⁾ Cheng Fu-Wei¹⁾ Zhao Guo-Liang¹⁾
Liu Li-Hu²⁾³⁾ Sun Hui-Yuan²⁾³⁾

1) (*Department of Physics, Hebei Normal University for Nationalities, Chengde 067000, China*)

2) (*College of Physics Science & Information Engineering, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016, China*)

3) (*Key Laboratory of Advanced Films of Hebei Province, Shijiazhuang 050016, China*)

(Received 25 July 2011; revised manuscript received 23 September 2011)

Abstract

Arrays of $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.0, 0.25, 0.5, 0.75$) nanowires with an average diameter of about 80 nm are prepared by porous anodic aluminum oxide membrane poured sol technique. X-ray diffraction analysis shows that the nickel manganese ferrites nanowires with cubic spinel structure are synthesized. Scanning electron microscopy and transmission electron microscope images indicate that the nanowire arrays are composed of prolate spheroids with different crystal orientations. Magnetic measurements show that saturation magnetization increases and then decreases with Mn increasing. The change is related to the location and the substitution of ion in spinel structure. Compared with of block material NiFe_2O_4 , the saturation magnetization of nickel ferrite nanowire arrays is low. This is due to the fact that the noncollinear magnetic structure in nanowire arrays become predominant.

Keywords: nickel manganese ferrite nanowires, porous alumina template, magnetic characterization

PACS: 75.60.Jk, 75.50.Bb, 75.50.Ss

* Project supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant Nos. A2012101001, A2012205038), the Fund of Hebei Province Department of Education, China (Grant No. Z2007422), and the Science Foundation of Hebei Normal University for Nationalities (Grant No. 201114).

† E-mail: jjungu@126.com