

锂铁氧体纳米晶磁性的研究

杨 桦 赵慕愚

(吉林大学化学系, 长春 130023)

韩德华 王建平 罗河烈

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(1994 年 10 月 20 日收到)

研究了颗粒平均直径由 9.1—860 nm 范围的锂铁氧体纳米晶的磁性. 它们的比饱和磁化强度 σ_s 随其颗粒尺寸减小而线性减小. 测量了样品 A (颗粒直径为 $D=860$ nm), 样品 B ($D=11.8$ nm) 和样品 C ($D=9.1$ nm) 的比饱和磁化强度随温度的变化曲线 $\sigma(T)$ 和穆斯堡尔谱. 发现样品 B 和 C 的居里温度比样品 A 的低 50 °C. 从样品 C 的 $\sigma(T)$ 曲线看, 样品 C 好像由二种磁相所构成. 利用超顺磁和表面磁性讨论了样品 C 的特异磁性.

PACC: 7560

1 引 言

近年来有不少人研究了磁性纳米材料的特性. 因为它有潜在的技术应用前景, 例如, 高密度磁记录介质, 磁流体和催化剂等. 此外, 磁性纳米晶材料也具有一些与大块材料不同的特性, 如: MnFe_2O_4 纳米晶的居里温度比大块材料的高 97 K^[1]; 在 SiO_2 内的纯铁纳米晶的比饱和磁化强度 σ_s 比大块铁的高^[2]. 因此, 研究磁性纳米晶材料不仅具有实用意义, 而且还有理论意义.

本文研究锂铁氧体纳米晶的基本磁性随其颗粒尺寸的变化, 以便进一步了解它的特性.

2 实验方法

利用聚乙二醇(PEG)和乙醇溶剂反滴沉淀法制备锂铁氧体纳米晶. 将 PEG 溶液和 Li_2CO_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 以及 HNO_3 混合, 在低于 100 和 300 °C 下分别脱水和使 PEG 分解, 得到 LiFe_5O_8 的前身. 然后在 250—800 °C 之间焙烧, 分别获得不同颗粒尺寸的 LiFe_5O_8 纳米晶. 利用 Scherrer 公式, 采用半宽化理论, 从 LiFe_5O_8 纳米晶的 X 射线衍射(311)衍射峰的半高宽可计算出样品的平均颗粒直径^[3].

X 射线衍射分析表明, 所获得的上述 LiFe_5O_8 纳米晶是单相. 图 1 曲线 a 和 b 分别是颗粒平均直径为 9.1 和 860 nm 的 LiFe_5O_8 纳米晶的 X 射线衍射图. 此外, 由样品的 X 射线衍射图求出样品的晶格常数 a , 所得结果列在表 1 中.

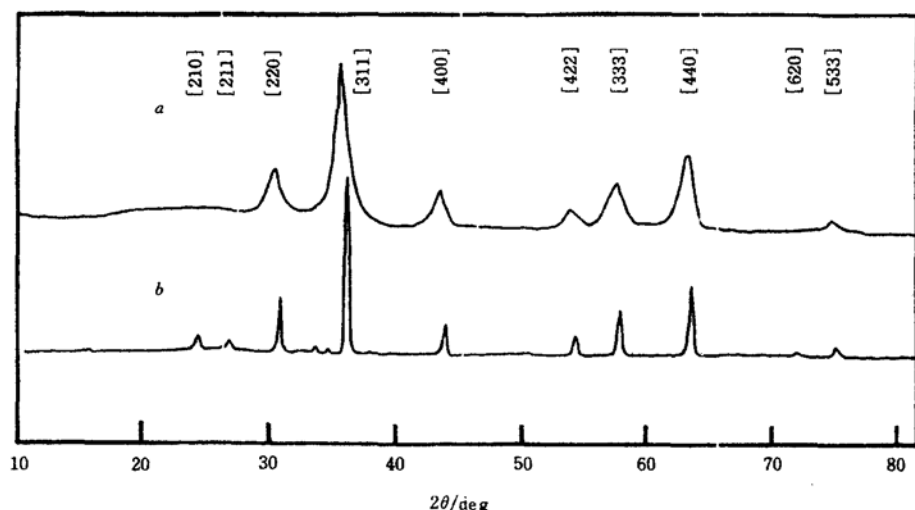


图 1 曲线 *a*, *b* 分别是颗粒平均直径为 9.1 和 860 nm 的 LiFe_5O_8 纳米晶的 X 射线衍射图

表 1 LiFe_5O_8 纳米晶的晶格常数 *a* 随颗粒平均直径 *D* 的变化

<i>D</i> /nm	9.1	11.8	22.0	30.0	36.7	63.5	860
<i>a</i> /nm	0.83498	0.83467	0.83427	0.83415	0.83402	0.83421	0.83335

由表 1 可见, LiFe_5O_8 纳米晶的晶格常数 *a* 随颗粒直径 *D* 的减小而增大. 当 $D = 860$ nm 时, *a* 值为 0.83335 nm, 比无序大块 LiFe_5O_8 材料的 $a = 0.82923$ nm^[4] 还大. 可见, LiFe_5O_8 纳米晶的晶格常数 *a* 比大块材料的大. 这可能是由于尺寸较小时颗粒内部存在较大应力和表面结构不完整原子所占比例较多的缘故^[4].

由 X 射线衍射强度 $I_{(200)}$ 与 $I_{(400)}$ 之比值可以判断样品的有序度^[4]. 由于上述样品的 $I_{(200)}$ 都为零, 故可确定这些样品都处于无序状态.

用振动样品磁强计测量样品的比饱和磁化强度. 使用最大磁场 $H_{\max} = 2$ T, 外推到磁场无穷大而求出比饱和磁化强度 σ_s .

利用磁天平测量样品的比饱和磁化强度 σ 随温度的变化. 在 $\sigma = 0$ 附近 σ 随温度变化最剧烈范围内, 做曲线斜率最大处的切线, 使之与温度坐标轴相交, 此交点温度便可作为样品的居里温度 T_C . 同时用纯 Ni 的居里温度来校正测量温度.

采用等加速穆斯堡尔谱仪测量了样品 A ($D = 860$ nm), 样品 B (11.8 nm) 和样品 C (9.1 nm) 室温下的穆斯堡尔谱. 用 30 mCi 强度的 ^{57}Co 作放射源, 以 $\alpha\text{-Fe}$ 进行速度定标, 吸收体的密度为 $36 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$. 用最小二乘法拟合穆斯堡尔谱而得出超精细参数. 按照 Domann 等^[4] 的方法用五套亚谱拟合. 由于 LiFe_5O_8 纳米晶的超精细参数与 Domann 等的 LiFe_5O_8 大块材料的不同, 我们也采用与 Domann 等相同的两条原则去判定这五套亚谱的铁离子占位属性. 即: (1) 占 B 位铁离子亚谱的同质异能移比 A 位亚谱的大; (2) B 位亚谱的面积和占总谱面积 60%, 而 A 位亚谱的面积和则占 40%.

3 结果与讨论

图 2 表示室温下的 LiFe_5O_8 纳米晶的比饱和磁化强度 σ_s 随其比表面积 S_a 的变化.

外推到 S_a 为零时, 求出 σ_s 为 $62 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, 与 LiFe_5O_8 大块材料的 σ_s 值 $65 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 相近. 为了比较, 在图 2 中同时引入掺钴 $\gamma\text{-Co}_{0.06}\text{Fe}_{1.94}\text{O}_3$ 磁粉的 σ_s (S_a) 直线. 由图 2 可见, LiFe_5O_8 纳米晶的比饱和磁化强度 σ_s 随其比表面积 S_a 的变化与 $\gamma\text{-Co}_{0.06}\text{Fe}_{1.94}\text{O}_3$ 磁粉的基本相同. 可用下列的经验线性公式来表示^[5]:

$$\sigma_s(S_a) = \sigma_s(\infty)(1 - AS_a). \quad (1)$$

这里 $\sigma_s(\infty)$ 和 $\sigma_s(S_a)$ 分别表示比表面积为无穷大和 S_a 的样品的比饱和磁化强度, A 是常数, 其单位为 $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$.

$\sigma_s(\infty)$ 和 $(\sigma_s(\infty)A)$ 可由这两系列样品的 $\sigma_s(S_a)$ 和 S_a 的直线关系求出, 所得结果列在表 2 中.

表 2 LiFe_5O_8 和 $\gamma\text{-Co}_{0.06}\text{Fe}_{1.94}\text{O}_3$ 纳米晶 295 K 时的 $\sigma_s(\infty)$ 和 $(\sigma_s(\infty)A)$ 值

样品	$\sigma_s(\infty)/\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$	$\sigma_s(\infty)A/\text{emu} \cdot \text{m}^{-2}$
LiFe_5O_8	62	+0.17
$\gamma\text{-Co}_{0.06}\text{Fe}_{1.94}\text{O}_3$	73.9	+0.17

由表 2 可以看出, LiFe_5O_8 和 $\gamma\text{-Co}_{0.06}\text{Fe}_{1.94}\text{O}_3$ 纳米晶都有相同的 $\sigma_s(\infty)A$ 值.

假定纳米晶由两部份不同的磁化向量组成. 第一部分为厚度为 t 的非共线表面层, 它的自旋磁化向量在外磁场作用下只能转到与磁场成一平均倾斜角 α , 第二部分为纳米晶的内部, 它的磁化向量能转到磁场的方向. 根据这种模型, 并忽略 t 的高次项, 可推导出如下 σ_s 与 S_a 的关系^[5]:

$$\frac{\sigma_s(S_a)}{\sigma_s(\infty)} = \frac{V_{\text{eff}}}{V_0} = 1 - (1 - \cos\alpha)\rho t S_a. \quad (2)$$

这里 V_0 是纳米晶的颗粒体积, V_{eff} 是颗粒的磁化向量随磁场转动的有效体积, ρ 是其密度. 如果

$$A = (1 - \cos\alpha)\rho t, \quad (3)$$

则方程(1)和(2)相等. 假定方程(3)中 $\alpha = 54.7^\circ$ ^[5], 就可求出室温下 LiFe_5O_8 纳米晶非共线层的厚度 $t = 1.1 \text{ nm}$.

图 3 表示粒径为 860(样品 A), 11.8(样品 B) 和 9.1 nm(样品 C) 三种 LiFe_5O_8 纳米晶的比饱和磁化强度 σ_s 随温度变化的曲线. 由此可以求出这三个样品的居里温度 T_c 分别为 650, 600 和 600 $^\circ\text{C}$. 样品 A 的居里温度比 LiFe_5O_8 大块材料的约高 30 $^\circ\text{C}$, 但样品 B 和样品 C 的 T_c 则比样品 A 的 T_c 低 50 $^\circ\text{C}$. 这一结果与 Tang 等^[1] 在 MnFe_2O_4 纳米晶所观察到的居里温度比大块材料的高 97 $^\circ\text{C}$ 的结果不同. 但 Barber^[7] 从有限尺寸标度 (finite-size scaling) 理论考虑, 认为纳米晶的居里温度升高或降低都是可能的.

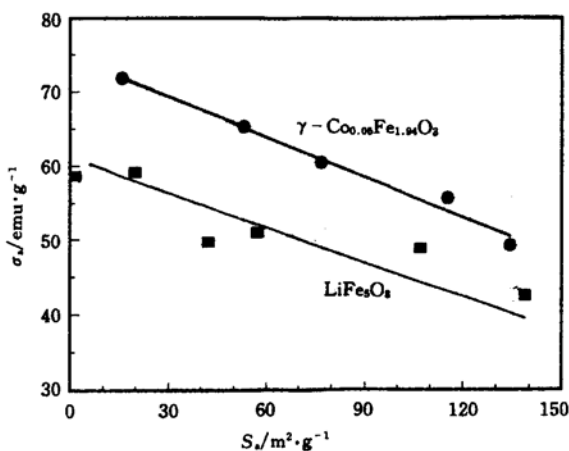


图 2 室温下 LiFe_5O_8 纳米晶和 $\gamma\text{-Co}_{0.06}\text{Fe}_{1.94}\text{O}_3$ 磁粉的 $\sigma_s(S_a)$ 关系

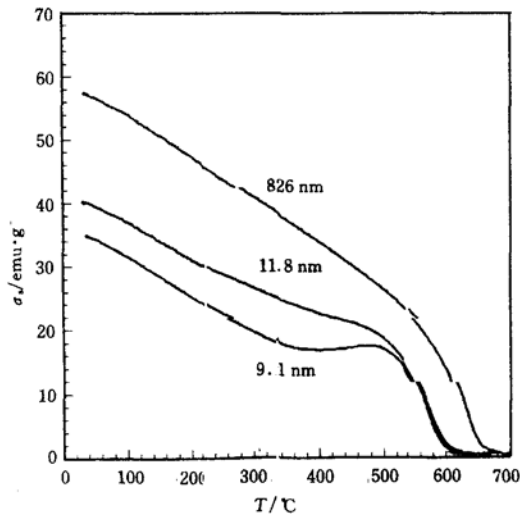


图3 LiFe_5O_8 样品 A, B 和 C 的比饱和磁化强度随温度的变化 ($H_0 = 1.2 \text{ T}$)

由图3还可以看到,样品A的比饱和磁化强度 σ_s 随温度升高而近似线性地下降,与大块 LiFe_5O_8 材料的 $\sigma_s(T)$ 变化趋势相似.但样品B的 $\sigma_s(T)$ 曲线在400—500 °C 温度范围内下降比较平缓.有趣的是,样品C的 $\sigma_s(T)$ 曲线可能是包含有两种磁相的样品的 $\sigma_s(T)$ 曲线.其中一种相的磁化强度随温度升高下降较快,其居里温度约为500 °C.造成这种现象有两种可能:(1)样品内有相当部分的超顺磁性微粉,这部分超顺磁性微粉比在同样磁场(1.2 T)下的铁磁性微粉更难磁化至饱和,在同样磁场下,其磁化强度值低于铁磁性微粉的值;(2)表面层铁离子间的交换耦合作用变弱,造成居里温度下降较快.样品C的另一种相的 σ_s 随温度的变化

与铁磁 LiFe_5O_8 的相近,但其居里温度也比 LiFe_5O_8 大块材料的620 °C 的居里温度约低30 °C.由于样品C的 $\sigma_s(T)$ 曲线可以粗略地估计,它的低居里温度和高居里温度两相约各占50%.这是因为 σ_s 随温度变化,在 σ_s 降至约二分之一时,随温度变化有一平台,这一平台的出现所对应的是低居里温度相对 σ_s 贡献的逐渐消失.

图4(a), (b)和(c)分别是样品A, B 和C 室温下的穆斯堡尔谱.由图4可以看出,样品C的谱中包含有一部分超顺磁谱.根据上述的原则,用五套亚谱拟合后,得出样品A, B 和C 的超精细参数列在表3中.

表3 LiFe_5O_8 纳米晶的穆斯堡尔超精细参数

样品	亚谱	IS (± 0.05) /mm·s ⁻¹	QS (± 0.01) /mm·s ⁻¹	H_I (± 0.7)/kOe	面积百分数	占B位数/占A位数	$H_I(B-A)$
A	A ₁	0.236	-0.004	506.90	0.249	1.60	514.91
	A ₂	0.114	0.052	505.67	0.134		
	B ₁	0.32	0.072	518.35	0.246		
	B ₂	0.32	0.025	510.82	0.205		
	B ₃	0.23	0.057	498.31	0.167		
B	A ₁	0.233	0.019	506.43	0.165	1.45	455.24
	A ₂	0.246	0.018	477.08	0.248		
	B ₁	0.343	0.011	510.41	0.218		
	B ₂	0.319	-0.060	434.18	0.157		
	B ₃	0.246	0.016	494.16	0.212		
C	A ₁	0.253	0.023	486.12	0.211	1.45	377.46
	A ₂	0.235	0.023	465.99	0.130		
	B ₁	0.284	0.035	503.25	0.202		
	B ₂	0.292	-0.034	388.70	0.175		
	B ₃	0.271	0.008	437.62	0.116		
	D	0.280	0.949		0.166		

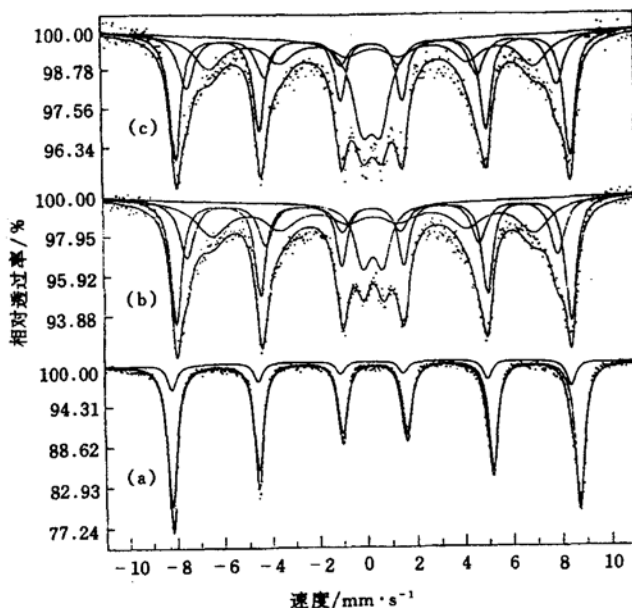


图4 (a), (b)和(c)分别是样品 A, B 和 C 室温下的穆斯堡尔谱

的 A_2 和 B_2 亚谱的内场是三个样品中最小的, 由于这部分低内场铁离子的存在, 可能是样品 C 出现低居里温度磁相的原因. (2) 样品 C 的 σ_s 和 $H_f(B-A)$ 都比样品 A 的小, 两者的数值只有样品 A 的 73% 左右, 可见, 样品 C 内场的减小与其比饱和磁化强度 σ_s 成比例. (3) 样品 C 的 B_2 亚谱的同质异能移 IS 明显地比样品 A 和 B 的小, 表明样品 C 的 B_2 位的电荷可能发生转移.

4 结 论

1. LiFe_5O_8 纳米晶的比饱和磁化强度 σ_s 随其粒径的减小而减小. 假定这些纳米晶由非共线表面层和内部两部分所组成, 由它的 $\sigma_s(S_a)$ 直线的斜率可求出室温下 LiFe_5O_8 纳米晶的非共线表面层厚度 $t = 1.1 \text{ nm}$.

2. 样品 B 和 C 的居里温度都为 600°C , 比样品 A 的居里温度 650°C 低 50°C . 样品 C 的比饱和磁化强度 σ_s 随温度 T 的变化规律与样品 A 和 B 的不同, 从样品 C 的 $\sigma_s(T)$ 曲线形状看, 它似乎包含有两种居里温度(约为 500°C 和 600°C)不同的磁相.

3. 样品 C 的五套穆斯堡尔亚谱中, A_2 和 B_2 两套亚谱的内场最小, 很可能是造成样品 C 中出现低居里温度磁相的原因.

4. LiFe_5O_8 纳米晶的比饱和磁化强度 σ_s 和内场都随其粒径的减小而正比地减小.

5. LiFe_5O_8 纳米晶的晶格常数 a 比其大块材料的大.

表 3 中 A_1, A_2, B_1, B_2 和 B_3 分别表示 A 位 1 和 2 以及 B 位 1, 2 和 3 的穆斯堡尔谱; D 为样品 C 的超顺磁谱; 占 B 位数/占 A 位数表示 B 位亚谱与 A 位亚谱的面积比; $H_f(B-A)$ 为 B 位亚谱与 A 位亚谱的内场差; IS, QS 和 H_f 分别表示同质异能移, 四极劈裂和内场.

由表 3 可以看出以下三点: (1) 样品 A, B 和 C 的内场中, 以样品 C 的为最小, 这是由于它的粒径最小, 尺寸效应所引起的. 样品 B 和 C 的 A_2 和 B_2 亚谱的内场都分别比样品 A 的相应亚谱的内场减小, 这有可能是样品的表面离子的贡献. 样品 C

[1] Z. X. Tang, C. M. Sorensen and K. J. Klabunde, *Phys. Rev. Lett.*, **67**(1991), 3602.

[2] J. P. Wang and H. L. Luo, *J. Appl. Phys.*, **75**(1994), 7425.

- [3] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction* (Addison Wesley, New York, 1978), p. 100.
- [4] 罗河烈、文亦汀、孙 克、冯远冰、黄锡成, *物理学报*, **32**(1983), 812.
- [5] P. Kishan *et al.*, *Indian J. Pure Appl. Phys.*, **19**(1981), 83.
- [6] M. N. Barber, *Phase Transition and Critical Phenomena*, edited by C. Domb and J. L. Lebowitz (Academic, New York, 1983), Vol. 8, p. 145.

A STUDY ON THE MAGNETIC PROPERTIES OF THE LITHIUM FERRITE NANOCRYSTALLITES

YANG HUA ZHAO MU-YU

(*Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023*)

HAN DE-HUA WANG JIAN-PING LUO HE-LIE

(*Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080*)

(Received 20 October 1994)

ABSTRACT

The magnetic properties of lithium ferrite nanocrystallites ranging from 9.1 to 860 nm have been studied. The specific saturation magnetization σ_s of these nanocrystallites decrease lineally with the nanocrystallite size. The specific magnetization versus temperature curves $\sigma(T)$ and Mössbauer spectra of sample A (diameter $D = 860$ nm), sample B ($D = 11.8$ nm) and sample C ($D = 9.1$ nm) have been measured. It is found that the Curie temperatures of samples B and C are 50°C lower than that of sample A. From the $\sigma(T)$ curve of sample C, it seems that sample C consists of two magnetic phases. These phenomena have been discussed with the superparamagnetism and the surface magnetism of sample C.

PACC: 7560