

# 纳米 $Zn_{0.6}Co_xFe_{2.4-x}O_4$ 晶粒的结构相变与磁性研究<sup>\*</sup>

汪金芝 方庆清<sup>†</sup>

(安徽大学物理系, 合肥 230039)

(2003 年 10 月 13 日收到, 2003 年 12 月 14 日收到修改稿)

采用溶胶-凝胶自燃烧法制备了纳米尺度的锌钴铁氧体  $Zn_{0.6}Co_xFe_{2.4-x}O_4$  ( $x = 0-0.30$ ) 粉体, 分别在不同温度下进行了热处理. 利用 x 射线衍射仪(XRD)和振动样品磁强计(VSM)对其物相结构和磁性进行了测量和分析. 实验结果表明, 锌钴铁氧体  $Zn_{0.6}Co_{0.15}Fe_{2.25}O_4$  在 550—800℃ 温度区间出现  $\alpha-Fe_2O_3$  过渡相, 在高于 800℃ 温度时生成单一尖晶石相锌钴铁氧体. 随钴含量的增加,  $Zn_{0.6}Co_xFe_{2.4-x}O_4$  的比饱和磁化强度先增后减,  $x = 0.075-0.15$  比饱和磁化强度较高;  $Zn_{0.6}Co_xFe_{2.4-x}O_4$  在 1300℃ 时  $x = 0.075$  的矫顽力为 47520 A/m,  $x \geq 0.15$  时矫顽力在 1200℃ 附近随温度缓慢上升, 在 1200—1300℃ 之间为平台状态, 并且随钴含量的增加, 矫顽力略有升高. 在  $x = 0.10$  附近, 可同时获得较高的比饱和磁化强度和较高的矫顽力.

关键词: 锌钴铁氧体, 磁性, 结构, 相变, 溶胶-凝胶

PACC: 7550G

## 1. 引 言

目前使用的磁光记录材料主要有稀土-过渡金属非晶薄膜和石榴石微晶、六角晶系钡铁氧体系为代表的氧化物磁性膜<sup>[1]</sup>. 1997 年香港科技大学的 TANG 报道了 ZnO 薄膜的光抽运近紫外发射现象. 这是一突破性的进展. 由于氧化锌和锌铁氧体是宽禁带带隙材料, 近紫外光发射, 发射波长 400—500nm, 这对于提高光记录密度和光存取速度具有重要的推动作用. 作为新型的蓝紫光磁记录材料, 氧化锌和尖晶石型锌铁氧体系列引起人们的重视和开发<sup>[2-8]</sup>. 另一方面, 氧化物磁性薄膜存在的一个主要问题是进一步谋求氧化物膜的高密度化, 提高矫顽力, 提高记录灵敏度, 同时高的矫顽力是实现磁光记录的信息存入与再生的必要条件. 由于  $Co^{2+}$  具有很强的磁晶各向异性性和磁致伸缩性<sup>[9,10]</sup>, 大多铁氧体引入适量的  $Co^{2+}$  后矫顽力都有所增加<sup>[10]</sup>. 本文报道含钴的尖晶石型锌铁氧体  $Zn_{0.6}Co_xFe_{2.4-x}O_4$  ( $x = 0-0.30$ ) 随热处理温度变化而发生的结构物相转变, 以及热处理温度和钴含量对比饱和磁化强度和矫顽力的影响.

## 2. 实验过程

采用溶胶-凝胶法, 以化学分析纯的金属硝酸盐  $Fe(NO_3)_3$ ,  $Zn(NO_3)_2$  和  $Co(NO_3)_2$  为前驱体, 柠檬酸为螯合剂, 乙二醇为增稠剂, 制得溶胶, 烘烤后得干凝胶. 在温度 160—250℃ 之间发生自蔓延燃烧, 得到粉体, 再经热处理得到所需的锌钴铁氧体粉体样品.

用 MXP18AHF 型转靶 x 射线衍射仪(XRD, 日本 Mac Science 公司)进行样品结构和物相分析, x 射线源采用  $CuK\alpha$  靶, 波长 0.1540562—0.1540564nm, 管压 40kV, 功率 18kW,  $2\theta$  扫描步长 0.02°, 扫描速度 8.00°/min; 用 BHV-55 型振动样品磁强计(VSM, 日本理研公司)测室温下样品的磁性, 所用最大磁场  $2 \times 10^5$  A/m, 扫描周期为 3min.

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 结构分析

图 1 给出钴含量  $x = 0.15$  的样品经不同温度热处理(250—1300℃)后的 x 射线衍射图谱. 可以看

<sup>\*</sup> 安徽省科学技术带头人项目(批准号 01080210)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: qqfang@mars.ahu.edu.cn, 电话: 0551-3185367.

出 随着热处理温度升高,粉体的谱线衍射峰愈尖锐,强度明显增加.干凝胶在低温段 250—550℃,保温 3h 的热处理后,生成尖晶石相.在热处理温度 550℃附近,出现  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  相.随着热处理温度的进一步升高,在热处理温度 800℃以后,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  过渡相基本消失,生成单一的尖晶石相铁氧体.

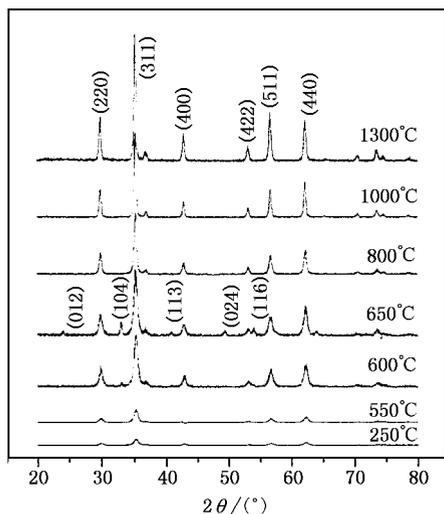


图1  $x=0.15$  样品的结构物相随热处理温度变化的衍射谱 (上部标识为尖晶石结构的晶面指数,中部标识为  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的晶面指数)

根据 x 射线衍射图谱提供的衍射峰,分别取尖晶石结构中主峰 (311) 和次主峰 (220) 提供的峰位和峰高等数据,利用 Scherrer 公式<sup>[11]</sup>

$$D = k\lambda / B\cos\theta, \quad (1)$$

计算得到粉体的晶粒尺寸  $D$ ,其中  $k=0.9$ ,入射 x 射线波长  $\lambda=0.1540562\text{nm}$ , $B$  为衍射峰半高宽, $\theta$  为主峰峰位的 Bragg 角.图 2 给出钴含量  $x=0.15$  的样品的晶粒尺寸随热处理温度的变化关系.可以看出,晶粒尺寸随热处理温度的升高呈上升趋势,在 700℃ 以下,晶粒尺寸在 26nm 左右,在热处理温度较高时(1000℃ 以上),晶粒尺寸在 45—50nm 之间.这是因为随热处理温度的升高,粉体的晶化程度提高,晶粒长大的缘故.

### 3.2. 磁性能

图 3 给出钴含量  $x=0.15$  的样品的比饱和磁化强度  $\sigma_s$  随热处理温度  $T$  的变化关系.从图中可以看出,钴含量  $x=0.15$  时,在低温段 250—550℃ 下热处理的样品粉体的比饱和磁化强度在 16—18emu/g 之间,比饱和磁化强度随热处理温度变化的起伏不

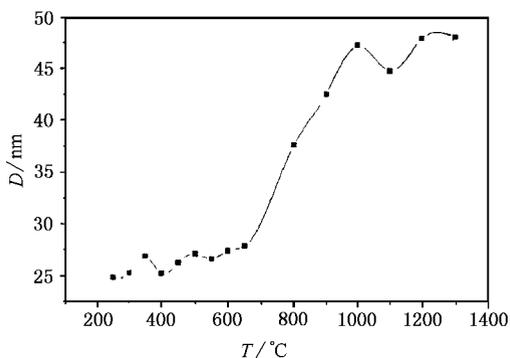


图2  $x=0.15$  样品的晶粒尺寸  $D$  随热处理温度  $T$  的变化

大.在 550—800℃ 热处理时,样品的  $\sigma_s$  较低,在 750℃ 附近,有极小值 2.167emu/g.在高温段,即热处理温度高于 900℃ 时,比饱和磁化强度  $\sigma_s$  迅速增大,基本上在 30—50 emu/g 之间,并且总体上随温度升高而增加,只在高于 1300℃ 时略有下降,而在 1200℃ 时峰值为 49.86emu/g.

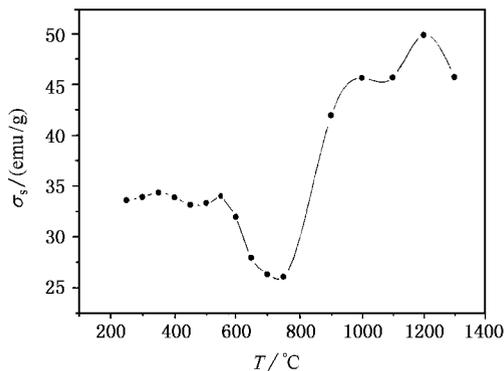


图3  $x=0.15$  样品的比饱和磁化强度  $\sigma_s$  随热处理温度  $T$  的变化

我们认为,550℃ 以下,  $\sigma_s$  值较小,主要是由于在较低的热处理温度下,样品晶化程度不高,导致晶粒较小,晶界较厚,从而有较低的  $\sigma_s$  值.随着热处理温度的升高,出现过渡相  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,由于  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  是非磁性相,使得样品的磁性减弱,在 750℃ 出现极小值;随着温度的进一步提高,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  过渡相逐渐减少,在 800℃ 后获得单一的尖晶石结构,形成复合型固溶体-锌钴铁氧体.在高温段,晶化程度提高,晶粒长大,晶界变薄,使得磁性增强.这点与 x 射线衍射图给出的结果是一致的.随温度升高,衍射强度快速增强.也与图 2 给出的结果是一致的.

图 4 表示样品  $Zn_{0.6}Co_xFe_{2.4-x}O_4$  的比饱和磁化

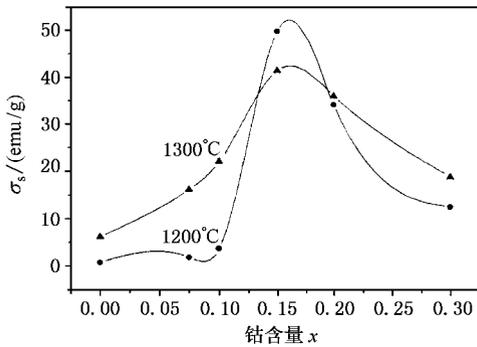


图4  $\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_x\text{Fe}_{2.4-x}\text{O}_4$  的比饱和和磁化强度  $\sigma_s$  随钴含量  $x$  的变化

强度与钴含量的变化关系.可以看出,随着钴含量  $x$  的增加,  $\sigma_s$  先增后减,在  $x = 0.15$  附近出现峰值.我们知道,尖晶石型铁氧体磁性来源于  $A, B$  次晶格中反平行排列磁矩  $M_A$  和  $M_B$  的贡献,其净磁矩  $M = M_B - M_A$ .根据摩尔比条件,  $\text{Co}^{2+}$  取代  $A$  次晶格中  $\text{Fe}^{2+}$  [10],由于  $\text{Co}^{2+}$  的离子磁矩 ( $3\mu_B$ ) 小于  $\text{Fe}^{2+}$  的离子磁矩 ( $4\mu_B$ ),使得  $A$  次晶格磁矩  $M_A$  减小,从而净磁矩  $M$  增加,磁性增强;随着钴含量的进一步增加,  $x > 0.15$  时,部分  $\text{Co}^{2+}$  也开始取代  $B$  位的  $\text{Fe}^{3+}$ ,由于  $\text{Co}^{2+}$  的离子磁矩小于  $\text{Fe}^{3+}$  的离子磁矩 ( $5\mu_B$ ),使得  $B$  次晶格磁矩  $M_B$  减小,导致磁性降低.

图5表示  $\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_x\text{Fe}_{2.4-x}\text{O}_4$  的矫顽力随钴含量的变化关系.在低含量 ( $x < 0.15$ ) 时,矫顽力随钴含量增加而先迅速上升后下降;当  $x > 0.15$  时又有所上升.这是因为  $\text{Co}^{2+}$  具有很大的磁晶各向异性  $K_1$  和磁致伸缩系数  $\lambda_s$  [9,10],使得矫顽力增加.当钴含量增加超过一定范围 ( $x > 0.10$ ),如前所述,比饱和磁化强度迅速增加,磁矩  $M_s$  较大,而矫顽力开始下降,并且在  $x > 0.15$  时,与比饱和磁化强度呈现相反变化,这与矫顽力机理的理论公式 [12]

$$H_c \propto (\mu_0 M_s)^{-1} \quad (2)$$

所反映的  $H_c$  与  $M_s$  反比变化规律是一致的.

图6是  $x > 0.15$  时  $\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_x\text{Fe}_{2.4-x}\text{O}_4$  的矫顽力与热处理温度的关系.在  $1000\text{—}1100^\circ\text{C}$  之间矫顽力在  $8 \times 10^3 \text{ A/m}$  左右,并且随温度无显著变化,钴含量对之亦无明显影响.在  $1200^\circ\text{C}$  附近,矫顽力随温度缓慢上升,在  $1200\text{—}1300^\circ\text{C}$  之间为平台状态,并且随钴含量的增加,矫顽力略有升高.

综合图4、图5和图6可看出,在钴含量  $x < 0.075$  时,比饱和磁化强度较低,在  $x = 0.15\text{—}0.30$

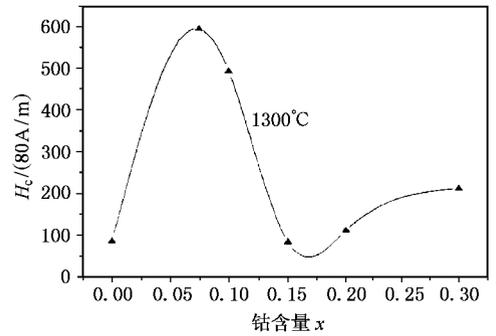


图5  $\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_x\text{Fe}_{2.4-x}\text{O}_4$  的矫顽力  $H_c$  随钴含量  $x$  的变化

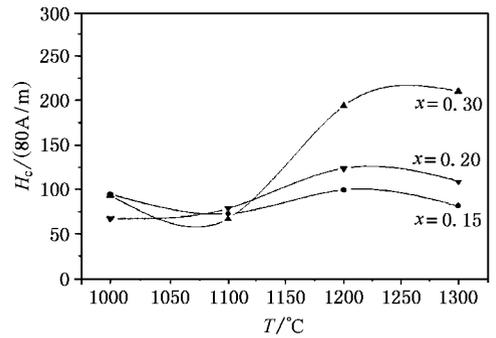


图6  $\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_x\text{Fe}_{2.4-x}\text{O}_4$  的矫顽力  $H_c$  随热处理温度  $T$  的变化

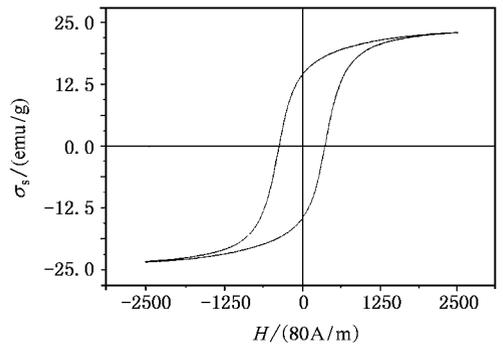


图7  $x = 0.10$  样品在  $1300^\circ\text{C}$  时的磁滞回线

之间矫顽力较小,如图7所示,在  $x = 0.10$  附近之间可获得较高的比饱和磁化强度和较大的矫顽力,有利于磁光记录;通过适当的掺杂或替代,在  $x = 0.075\text{—}0.10$  和  $x = 0.15\text{—}0.30$  之间,也可能获得较高的比饱和磁化强度和较大的矫顽力.

## 4. 结 论

采用溶胶-凝胶自燃烧法制备了纳米尺度的锌钴铁氧体  $\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_x\text{Fe}_{2.4-x}\text{O}_4$  ( $x = 0\text{—}0.30$ ) 粉体.在  $250\text{—}550^\circ\text{C}$  之间时,晶粒尺寸小于  $30\text{nm}$ ,晶粒尺寸

随着温度的升高而增大,在 1000—1300℃ 之间,晶粒尺寸在 45—50nm 范围.在 550—800℃ 温度区间,锌钴铁氧体出现  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  过渡相,在温度高于 800℃ 时生成单一尖晶石相锌钴铁氧体.随钴含量的增加,

$Zn_{0.6}Co_xFe_{2.4-x}O_4$  的比饱和磁化强度先增后减,在  $x = 0.15$  附近有极大值 49.86emu/g,在  $x = 0—0.15$  之间,可获得比较高的矫顽力.在  $x = 0.10$  附近,可同时获得较高的比饱和磁化强度和较高的矫顽力.

- [ 1 ] Yang Z 1986 *Magnetic Recording Physics* ( Lanzhou : Lanzhou University ) p1 - 4 239 - 352 ( in Chinese ) [ 杨 正 1986 磁记录物理(兰州:兰州大学)第 1 - 4 239 - 352 页 ].
- [ 2 ] Lee H J *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 4020
- [ 3 ] Jiang J S , Gao L , Yang X L , Guo J K , Jiang J Z and Shen H L 2002 *Funct. Mater* **31** 593 ( in Chinese ) [ 姜继森、高 濂、杨继龙、郭景坤、Jiang J Z、沈鸿烈 2000 功能材料 **31** 593 ]
- [ 4 ] Lee S W *et al* 2002 *Phys. Stat. ( a )* **189** 889
- [ 5 ] Zou L , Wang X , Huang J Y , Zhao B H and Ye Z Z 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 935 ( in Chinese ) [ 邹 路、汪 雪、黄靖云、赵炳辉、叶志镇 2003 物理学报 **52** 935 ]
- [ 6 ] Fang Z B ,Gong H X ,Liu X Q ,Xu D Y ,Huang C M and San Y Y 2003 *Acta. Phys. Sin.* **52** 1748 ( in Chinese ) [ 方泽波、龚恒翔、刘雪芹、徐大印、黄春明、三印月 2003 物理学报 **52** 1748 ]
- [ 7 ] Yang X J ,Shi C S and Xu X L 2002 *Acta. Phys. Sin.* **51** 2871 ( in Chinese ) [ 杨秀健、施朝淑、许小亮 2002 物理学报 **51** 2871 ]
- [ 8 ] Lü M F ,Cui Z L and Zhang Z K 2003 *Funct. Mater.* **34** 433 ( in Chinese ) [ 吕敏峰、崔作林、张志锴 2003 功能材料 **34** 433 ]
- [ 9 ] Robert C. O. 'Handley 1996 *Modern Magnetic Materials Principles and Application* ( Beijing : Chemical Industry ) p175—194 214—231 ( in Chinese ) [ R C 奥汗德利 1996 现代磁性材料原理和应用(北京:化学化工)第 175—194 214—231 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 ] 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 ]
- [ 12 ] Wan D F and Ma X L 1994 *Magnetic Physics* ( Chengdu : Electrotechnology University ) p377 ( in Chinese ) [ 宛德福、马兴隆 1994 磁性物理学(成都:电子科技大学)第 377 页 ]

# Structure phase transition and magnetic properties of nanocrystalline $\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_x\text{Fe}_{2.4-x}\text{O}_4$ \*

Wang Jin-Zhi Fang Qing-Qing

( *Department of Physics , Anhui University , Hefei 230039 , China* )

( Received 13 October 2003 ; revised manuscript received 14 December 2003 )

## Abstract

A series of nanocrystalline powders  $\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_x\text{Fe}_{2.4-x}\text{O}_4$  ( $x = 0—0.30$ ) was synthesized by the sol-gel technique. The structure and magnetic properties was investigated and analyzed through the x-ray diffraction (XRD) patterns and the vibrating sample magnetometer (VSM). The experimental results show that  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  transitional phase appears in the temperature range from 550°C to 800°C. Single - phase zinc - cobalt ferrites with a spinel structure are obtained when the temperature is beyond 800°C. With relatively higher values of the cobalt content  $x = 0.075—0.15$ , the specific saturation magnetization climbs up at first and then falls down with the increase of the cobalt content. The coercive force strength  $H_c$  of  $\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_x\text{Fe}_{2.4-x}\text{O}_4$  reaches its highest value 47520A/m when  $x = 0.075$  at 1300°C.  $H_c$  increases slowly with temperature near 1200°C when  $x \geq 0.15$  and remains in a flat state at 1200—1300°C and moderate increase is obtained by increasing the  $x$  value. High specific saturation magnetization and coercive force can be obtained simultaneously when the cobalt content is near 0.10.

**Keywords** : zinc-cobalt ferrites , structure , phase transition , magnetic properties , sol-gel technology

**PACC** : 7550G

\* Project supported by the Pioneer Program on Science and Technology of Anhui Province ,China ( Grant No. 01080210 ).