

# CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒的结构、磁性以及离子迁移

王 丽 王海波 王 涛 李发伸

(兰州大学磁学与磁性材料教育部重点实验室 兰州 730000)

(2005 年 12 月 8 日收到 2006 年 8 月 15 日收到修改稿)

聚乙烯醇(PVA)溶胶凝胶法制备出 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米微粉,用 X 射线衍射研究了铁氧体纳米颗粒的结构.测量了 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒 80—873 K 的变温穆斯堡尔谱,发现纳米颗粒的磁转变温度范围为 793—813 K,比块体材料的磁性转变温度要低. CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒的德拜温度  $\theta_A = 674$  K,  $\theta_B = 243$  K,比块体材料要小. CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒超精细场  $H_i$  随温度的变化符合  $T^{3/2} + T^{6/2}$  定理.当温度较高时,平均同质异能移 IS 随温度的升高而减小,并呈线性关系.

关键词:纳米颗粒,磁性,穆斯堡尔谱

PACC: 6146, 7590, 7680

## 1. 引 言

尖晶石铁氧体是一种应用广泛的磁性材料,近年来,随着对纳米材料研究兴趣的日益增长,人们使用物理和化学的方法制备出尺寸为 10—100 nm 的铁氧体纳米颗粒<sup>[1-4]</sup>.当小颗粒尺寸进入纳米量级(1—100 nm)时,其本身具有量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应,因而展现出许多特有的性质,在医药、新材料等方面有广阔的应用前景,同时也将推动基础研究的发展.制备纳米材料总体可分为物理方法(包括气体冷凝法和机械粉碎法)和化学方法(包括水热合成法、化学沉淀法、溶胶凝胶法、喷雾干燥法等)两种.溶胶凝胶法是 20 世纪 60 年代发展起来的一种常温、常压下合成无机陶瓷、玻璃等材料的方法.材料的溶胶凝胶过程可以追溯到 1864 年法国化学家 Ebelman<sup>[5]</sup>的发现.直到 1950 年, Roy 等<sup>[6]</sup>改变传统方法将溶胶凝胶过程应用到合成新型陶瓷氧化物.近年来,许多人用此法来制备纳米微粒.其基本原理是:将金属醇盐或无机盐经水解,然后使溶质聚合凝胶化,再将凝胶干燥、煅烧,最后得到无机材料.这种方法得到的产物具有化学均匀性好、纯度高、颗粒细、烧结温度低等优点.

近年来,随着各种制备、合成手段的发展,人们对铁氧体的研究也越来越广泛,主要是提高它们的物理性能,扩大它们的应用前景.研究尖晶石铁氧体纳米材料的制备、晶体结构和基本磁性,通过与块体材料作对比,得到纳米尺寸尖晶石铁氧体材料的特

殊性质,这对材料的未来实际应用是非常重要的.小尺寸的 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 铁氧体纳米颗粒在永磁体、磁记录和磁性液体方面有广阔的应用前景.

在分子式为  $XY_2O_4$  ( $X = Zn, Co, Mg, Ni$  等,  $Y = Fe$ ) 的尖晶石铁氧体中,两种阳离子都有可能占据四面体位(A)和八面体位(B).我们用  $(X_\delta Y_{1-\delta}) [X_{1-\delta} Y_{1+\delta}] O_4$  的记法来表示有  $1-\delta$  分数的二价 X 在 B 位上,而在 A 位上的 X, Y 两种离子的比例是  $\delta:(1-\delta)$ .如果  $\delta = 0$ , A 位被三价的 Y 占据,而 B 位被 X, Y 占据,我们称之为反尖晶石.如果  $\delta = 1$ ,所有 A 位都被 X 占据,而 B 位都被 Y 占据,我们称之为正尖晶石. CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 块体材料通常情况下为反尖晶石结构,但也不是绝对的,它的离子占位与制备的热处理过程有关<sup>[7]</sup>.本文的工作是用聚乙烯醇(PVA)溶胶凝胶法制备出 Co 铁氧体纳米颗粒,用 X 射线衍射(XRD)研究 Co 铁氧体纳米颗粒的结构,用变温穆斯堡尔谱测量它的磁性和超精细参数,研究其离子占位和离子迁移随温度的变化,并与块体材料作对比.

## 2. 实 验

按化学计量比将一定量的  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  用少量去离子水溶解后制得透明溶液,将硝酸盐溶液加入制好的聚乙烯醇(PVA)胶体中充分搅拌,加热脱水后得干燥的凝胶,并将干胶在马弗炉中 800 °C 进行焙烧.

铁氧体颗粒的结构是通过 XRD 来表征的,采用等加速穆斯堡尔谱仪对样品进行穆斯堡尔谱测量,温度从 80 到 873 K,放射源为  $\text{Co}^{57}$ ,以  $\alpha\text{-Fe}$  标定速度.

### 3. 结果及讨论

800 °C 下热处理得到的  $\text{Co}$  铁氧体纳米颗粒 XRD 结果如图 1 所示.我们看到,在该温度时已生成了尖晶石结构的纳米晶.对于 1—100 nm 的微粒,若忽略其他方面的影响,只考虑粒子的超细化和仪器宽化对衍射峰的影响,则可利用 Scherrer 公式计算晶粒尺寸,

$$D = \frac{0.9\lambda}{(\beta - \beta_1)\cos\theta},$$

式中  $\lambda = 0.1546 \text{ nm}$  为 X 射线波长,  $\beta$  为衍射谱线半高宽,  $\beta_1$  为仪器宽化,  $\theta$  为衍射角.我们可以利用标准样品的 XRD 谱计算出各衍射角所对应的仪器宽化  $\beta_1$ .利用 Scherrer 公式计算得到的晶粒尺寸大约为 35 nm 左右.

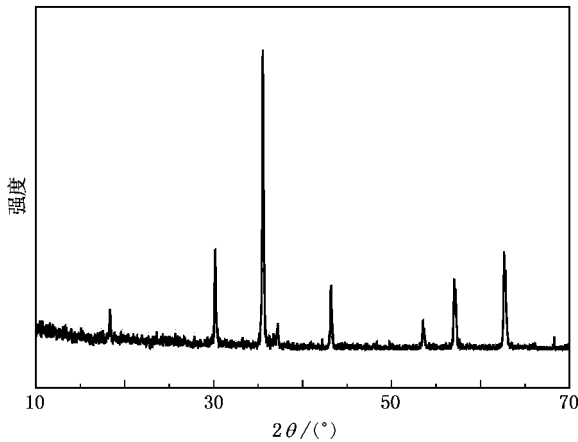


图 1 经 800 °C 热处理的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  的 XRD 谱

我们利用穆斯堡尔谱仪的高温及低温装置测量了  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒 80—873 K 的变温穆斯堡尔谱,并且对结果进行拟合和分析.图 2 给出了  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒 323—873 K 的高温穆斯堡尔谱图.

从图 2 中可以看出,纳米颗粒的磁转变温度为 793—813 K.纳米晶的磁转变温度  $T_c$  不是确定的温度,而是一个温度范围.原因可能有两个:一是纳米颗粒的粒径有一定的分布范围会造成转变温度  $T_c$  有一定的分布;二是这种呈现出 20 K 的温度范围,可能是庞大晶界面中转变温度分布在这样一个范

围.块体  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  的  $T_c = 860 \text{ K}$ ,分布范围小于 2 K<sup>[8]</sup>. $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒的磁性转变温度比块体材料要低.尖晶石铁氧体的铁磁-顺磁转变温度是由晶体中离子超交换作用决定的.在这些超交换作用中  $A$ - $B$  作用最强,而  $A$ - $A$  作用最弱<sup>[9]</sup>.本文研究的纳米晶  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  不是完全反尖晶石结构,即从我们的穆斯堡尔谱的研究中发现, $\text{Co}^{2+}$  不但占据了  $B$  位,在  $A$  位上也有分布.所以在纳米晶  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  中的离子占位削弱了  $A$ - $B$  超交换作用,虽然增加了  $B$ - $B$  超交换作用,但是  $A$ - $B$  超交换作用大于  $B$ - $B$  超交换作用,而  $B$ - $B$  超交换作用又大于  $A$ - $A$  超交换作用,使得纳米尺寸样品的磁转变温度比块体样品要低.

图 3 给出了  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒 80—723 K 的变温穆斯堡尔谱.样品的 80—723 K 的穆斯堡尔谱均为六线峰,我们采用两套六线谱来拟合,一套对应占据  $A$  位的铁离子,一套对应占据  $B$  位的铁离子.

图 4 为  $A$  位与  $B$  位吸收峰的面积比  $I_A/I_B$  随温度的变化.从图 4 可以看到:当温度较低时, $A$  位、 $B$  位吸收峰的面积比较小,随温度的升高, $I_A/I_B$  增大.当温度高于 423 K 时, $I_A/I_B$  随温度升高而减小.

$\text{CoFe}_2\text{O}_4$  可表示为  $(\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y})(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_{1+y})\text{O}_4$ .这里的  $y$  表示从  $A$  位迁移到  $B$  位的  $\text{Fe}^{3+}$  的数目(同样也是从  $B$  位迁移到  $A$  位的  $\text{Co}^{2+}$  的数目).利用  $A$  位、 $B$  位的吸收峰面积比对应离子占位为<sup>[10]</sup>

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{(1-y)f_A}{(1+y)f_B}, \quad (1)$$

式中  $f_A$ 、 $f_B$  分别为  $A$  位、 $B$  位  $\text{Fe}^{3+}$  的无反冲分数.在不太低的温度下,即  $T/\theta > 0.5$  时无反冲分数有下列公式:

$$f(T) = \exp\left(-\frac{6E_R}{k_B\theta^2}T\right). \quad (2)$$

(2) 式也可以表示为

$$\ln f = -\frac{6E_R}{k_B\theta^2}T. \quad (3)$$

这里  $T$  为吸收体的温度, $\theta$  为吸收体的德拜温度.

图 5 为  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒中  $A$  位、 $B$  位的  $\ln F$  随温度  $T$  的变化关系, $F$  代表  $A$  位、 $B$  位总的吸收峰面积,且  $F$  正比于无反冲分数  $f$ .从图 5 可以看到(图 5(a))图中各数值点的分布近似直线.利用(3)式对图中各点进行拟合,得到  $\theta_A = 674 \text{ K}$ ,  $\theta_B = 243 \text{ K}$ .而对于块体材料  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,有  $\theta_A = 743 \text{ K}$ ,  $\theta_B = 248 \text{ K}$ <sup>[11]</sup>.纳米材料的德拜温度比块体材料要小,说明在纳米颗粒中原子的结合强度变弱.对于

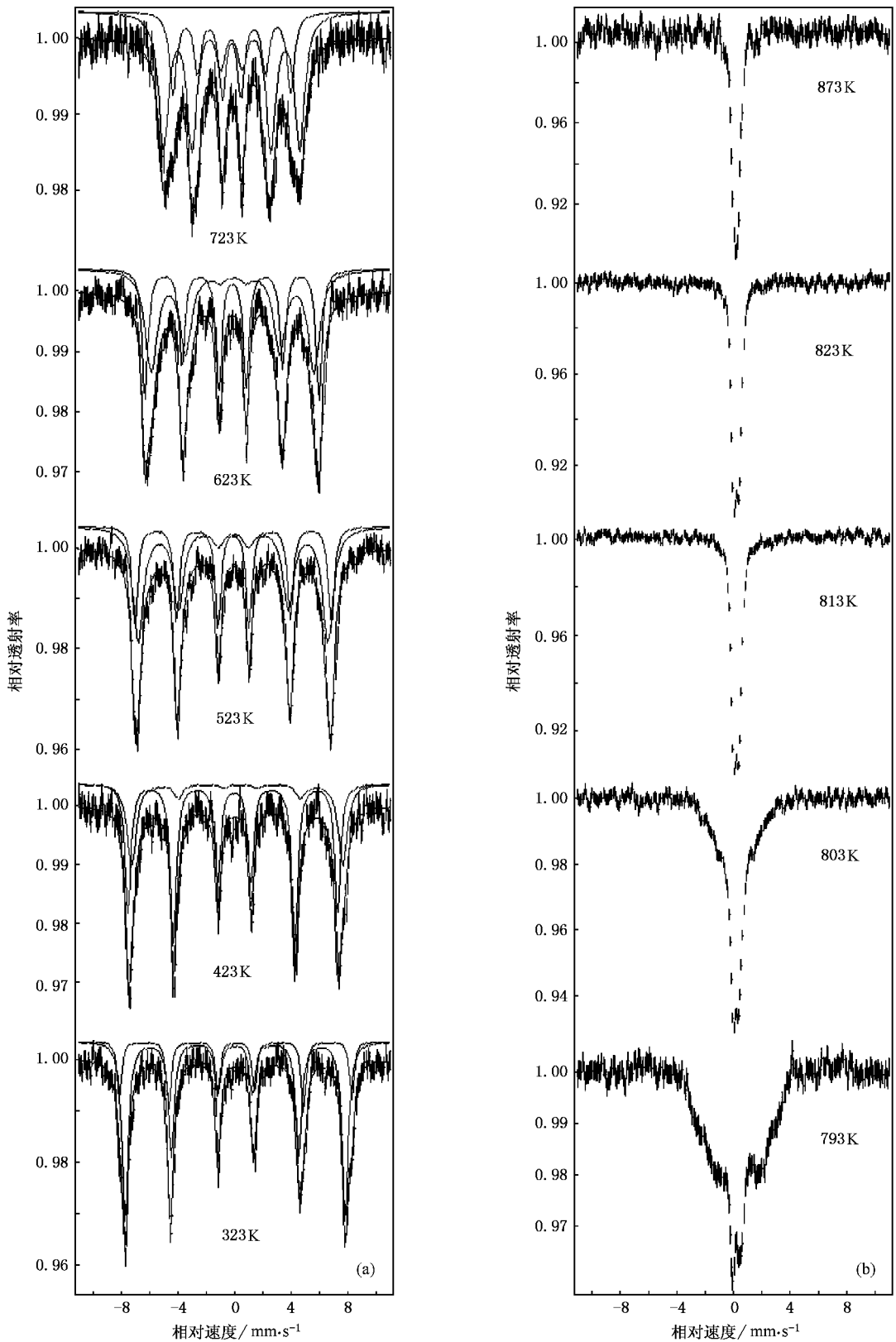


图2  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒 323—873 K 的变温穆斯尔谱 (a) 323—723 K (b) 793—873 K

$\text{CoFe}_2\text{O}_4$   $\theta_B$  比  $\theta_A$  小很多, 因此由 (1) 式可知, 随温度的升高  $f_B$  比  $f_A$  下降得更快, 则  $f_A/f_B$  会随温度的升

高而提高, 这就解释了图 4 中在较低温度时  $I_A/I_B$  随温度升高而增加的趋势。

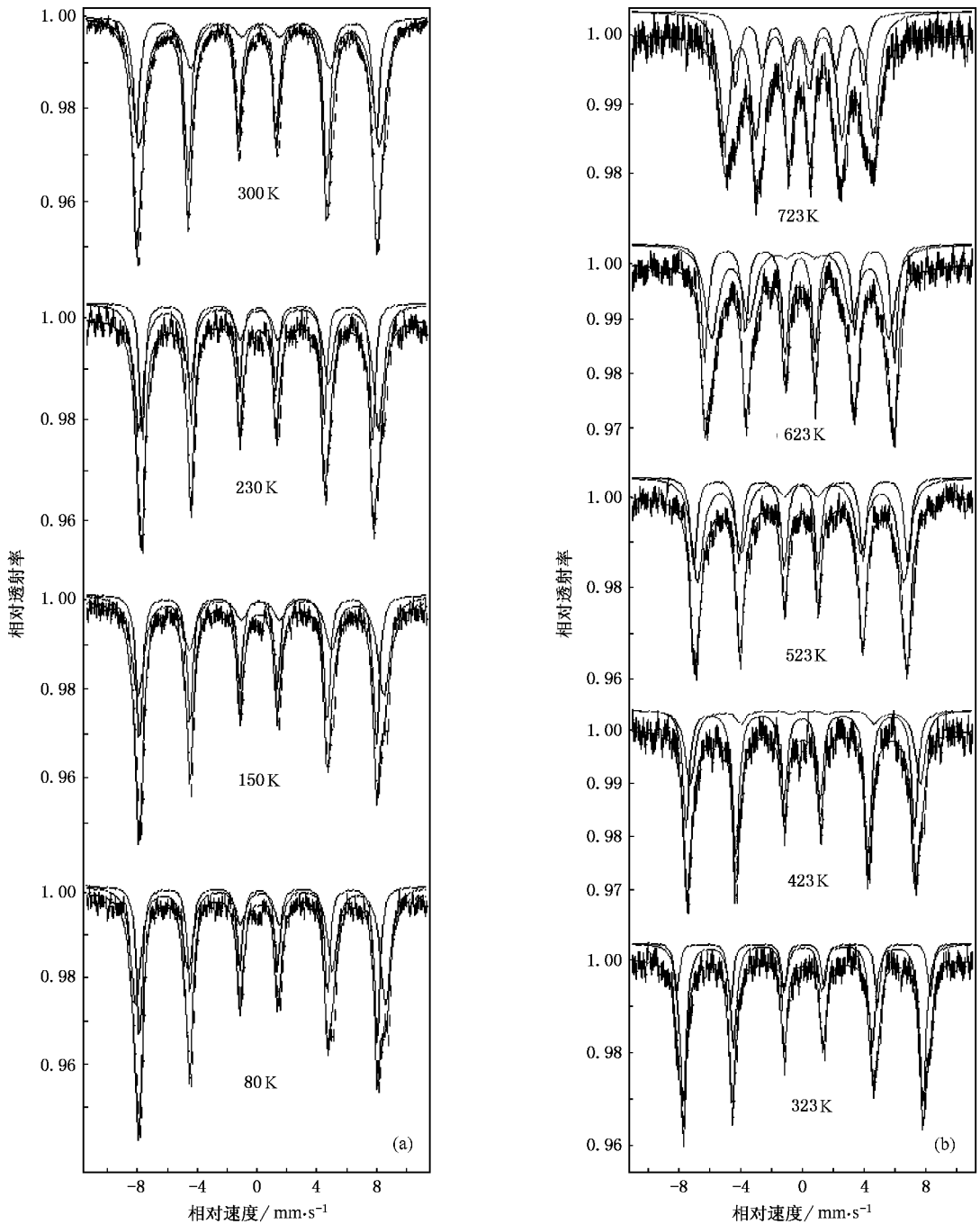


图3  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒 80—723 K 的变温穆斯尔谱 (a) 80—300 K (b) 323—723 K

根据得到的  $I_A/I_B = f_A/f_B$  的结果,可以求出材料  $(\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y})^A(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_{1+y})^B\text{O}_4$  中离子的迁移率  $y$  随温度的变化关系(图6).在较高温( $T > 423$  K)时,  $\text{Fe}^{3+}$  从 A 位迁移到 B 位(即(1)式中  $y$  增大导致  $I_A/I_B$  减小).从图6可以发现,在温度  $T > 423$  K 时铁离子发生迁移,其  $y$  值增加,说明温度的增加会导致  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒的离子发生迁移,这与块体材料的趋势是符合的<sup>[11]</sup>.但是在块体材料中,测量温

度  $T < 400$  K 时,迁移率  $y$  基本趋近于零,说明在该温度范围内  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  是完全的反尖晶石结构.而在我们用溶胶凝胶法制备的纳米颗粒中,只有温度  $T = 323$  K,  $T = 423$  K 时  $y$  才为零,当温度  $T \leq 300$  K 时,纳米颗粒中的  $y$  值是变化的.

根据 80—723 K 的穆斯尔谱测量结果,可以研究超精细参数随温度的变化,图7为超精细场  $H_f$  随温度的变化.从图7可以看到,超精细场  $H_f$  随温

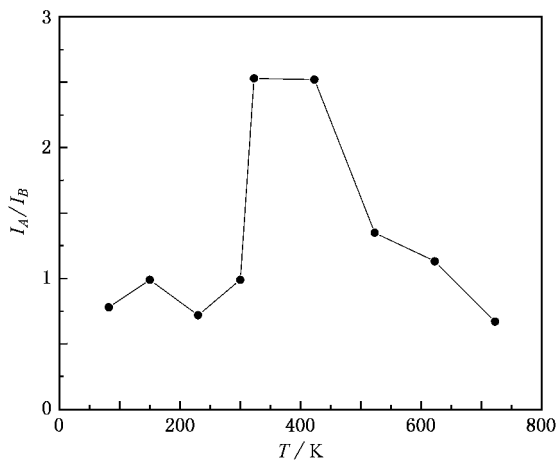


图 4  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒中的 A 位与 B 位吸收峰的面积比  $I_A/I_B$  随温度  $T$  的变化

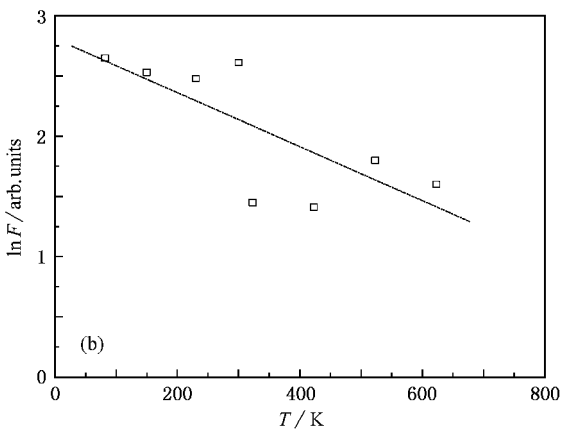
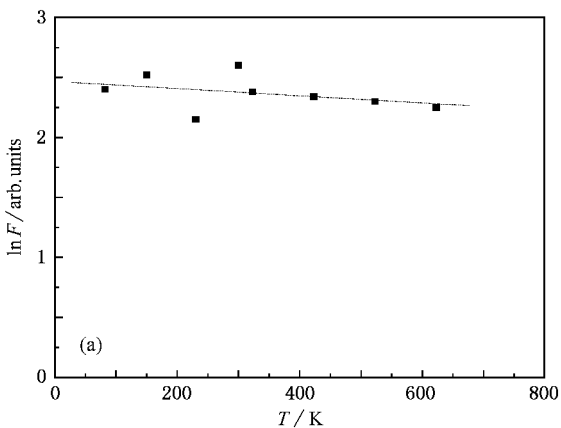


图 5  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒中的  $\ln F$  随温度  $T$  的变化 (a) A 位, (b) B 位

度的升高而降低. 在低温下, 铁磁体和亚铁磁体的自发磁化强度遵守  $T^{3/2}$  定理<sup>[12]</sup>, 但在温度升高时, 用简单的自旋波理论计算的  $M(T)$  偏差就比较大, 因此必须考虑到高次项, 即饱和磁化强度满足下列关系:

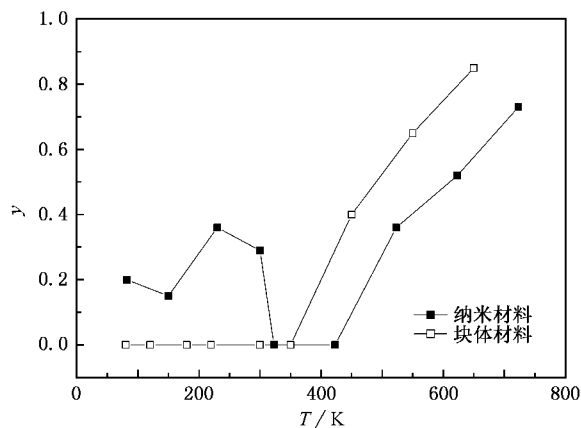


图 6  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒中的离子迁移率  $y$  随温度  $T$  的变化

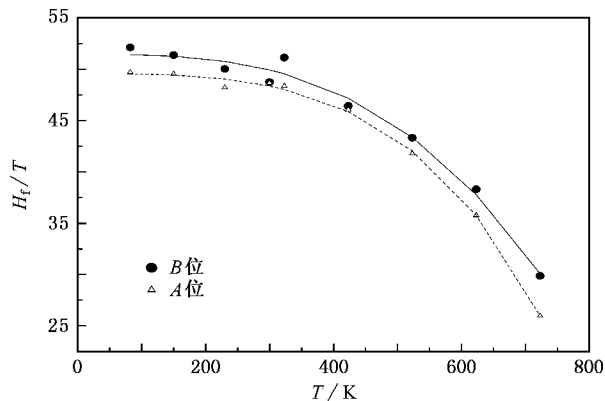


图 7  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒超精细场  $H_i$  随温度  $T$  的变化

$$\frac{M(T)}{M(0)} = 1 - aT^{3/2} - bT^{5/2},$$

也可以表示为

$$H_i(T) = H_i(0) [1 - aT^{3/2} - bT^{5/2}]. \quad (4)$$

利用(4)式拟合图7中各点,  $T^{3/2} + T^{5/2}$  给出非常好的拟合曲线.

图8给出  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒的平均同质异能移  $IS$  随温度  $T$  的变化. 实际上, 由实验测得的内同质异能移包括两部分, 即

$$IS = IS_1 + IS_{\text{SOD}}. \quad (5)$$

这里,  $IS$  表示谱线中心移位,  $IS_1$  表示同质异能移位,  $IS_{\text{SOD}}$  表示二级多普勒移位. 第一部分是真正意义上的有源和吸收体中共振原子核处电荷密度不同导致的同质异能移位  $IS_1$ , 它基本上与温度无关, 是对同质异能移  $IS$  的主要贡献. 第二部分是由固体中原子振动的二级多普勒效应产生的  $IS_{\text{SOD}}$ , 这一部分是随温度变化的. 应用德拜模型, 二级多普勒移位<sup>[13]</sup>

$$IS_{\text{SOD}} = -\frac{3k_B T}{2Mc} \times \left[ \frac{3}{8} \frac{\theta}{T} + 3 \left( \frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \right]. \quad (6)$$

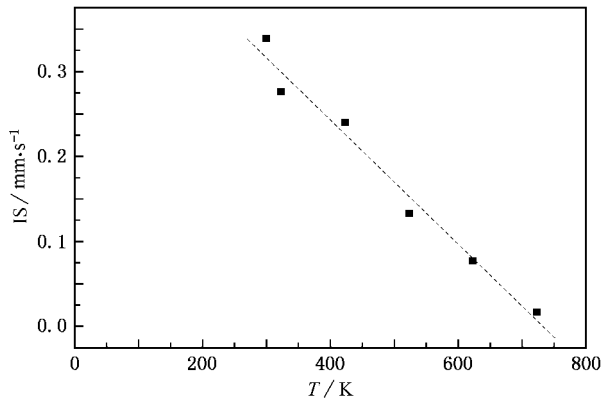


图 8  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒的平均同质异能移  $IS$  随温度  $T$  的变化

当温度比较高时,  $IS_{\text{SOD}}$  近似地与温度成正比,

$$\frac{d(IS)}{dT} = \frac{d(IS_{\text{SOD}})}{dT} = -\frac{3k_B}{2Mc}. \quad (7)$$

从图 8 中可以看出, 当温度较高 ( $T > 300 \text{ K}$ ) 时, 平均同质异能移  $IS$  随温度  $T$  的升高而减小, 并呈线性关系。

## 4. 结 论

通过测量  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒 80—873 K 的变温穆斯堡尔谱, 发现纳米颗粒的磁性转变温度为 793—813 K, 比块体材料的磁性转变温度要低。  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒的德拜温度  $\theta_A = 674 \text{ K}$ ,  $\theta_B = 243 \text{ K}$ , 比块体材料要小。  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒超精细场  $H_f$  随温度的变化符合  $T^{3/2} + T^{5/2}$  定理。当温度较高时, 平均同质异能移  $IS$  随温度的升高而减小, 并呈线性关系。

[ 1 ] Chen C J , Bridger K , Winzer S R *et al* 1998 *J. Appl. Phys.* **63** 3786  
 [ 2 ] Chatterjee A , Das D , Pradham S K *et al* 1993 *J. Magn. Magn. Mater.* **127** 214  
 [ 3 ] Pannaparayil T , Marande R , Komarneni S *et al* 1998 *J. Appl. Phys.* **64** 5641  
 [ 4 ] Jiang J S , Gao L , Yang X L *et al* 1999 *J. Mater. Sci. Lett.* **18** 1781  
 [ 5 ] Ebelmen M 1846 *Ann. Chimie. Phys.* **16** 29  
 [ 6 ] Roy D M , Roy R 1954 *Am. Mineral* **39** 957

[ 7 ] Swatzky G A , Woude F , Morrish A H 1969 *Phys. Rev.* **187** 747  
 [ 8 ] Pettit G A , Forester D W 1971 *Phys. Rev. B* **4** 3912  
 [ 9 ] Leung L K , Evans B J , Morrish A H 1973 *Phys. Rev. B* **8** 29  
 [ 10 ] Ok H N , Kim Y K 1987 *Phys. Rev.* **36** 5120  
 [ 11 ] Kim S J , Lee S W , An S Y *et al* 2000 *J. Magn. Magn. Mater.* **215—216** 210  
 [ 12 ] Dai D S , Qian K M 1992 *Magnetism* ( Beijing : Science Press ) ( in Chinese ) [ 戴道生、钱昆明 1992 铁磁学(北京 科学出版社) ]  
 [ 13 ] Housley R M , Hess F 1966 *Phys. Rev.* **146** 517



# Structure , magnetic properties and atomic immigration of $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ nanoparticles

Wang Li Wang Hai-Bo Wang Tao Li Fa-Shen

( *Key Laboratory for Magnetism and Magnetic Materials of Ministry of Education , Lanzhou University , Lanzhou 730000 , China* )

( Received 8 December 2005 ; revised manuscript received 15 August 2006 )

## Abstract

$\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles have been prepared by sol-gel method. Mössbauer spectra at temperature varying from 80 to 873 K showed that the atomic site preference of nanoparticles is different from that of the bulk material. The results also showed that the  $T_c$  of nanosized  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  is much lower than that of the bulk counterpart. This decrease of  $T_c$  in the nanoparticles may be attributed to the redistribution of Fe and Co cations at the *A* and *B* sites. The Mössbauer spectra also revealed that the hyperfine field varied with the temperature and the hyperfine interaction follows  $T^{3/2} + T^{5/2}$  law approximately. The average isomer shift decreases almost linearly with increasing temperature.

**Keywords** : nanoparticles , magnetic properties , Mössbauer spectra

**PACC** : 6146 , 7590 , 7680