

单一晶相氧化锰纳米颗粒的交换偏置效应*

罗毅¹⁾²⁾ 赵国平^{1)2)†} 杨海涛^{2)‡} 宋宁宁²⁾ 任肖²⁾ 丁浩峰²⁾ 成昭华²⁾

1) (四川师范大学物理与电子工程学院和固体物理研究所, 成都 610068)

2) (中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室, 北京 100190)

(2013年3月11日收到; 2013年5月23日收到修改稿)

本文利用高温油相法制备出尺寸、形状均一的 MnO 纳米颗粒, X 射线衍射图 (XRD) 和透射电子显微镜 (TEM) 照片清晰表明 MnO 纳米颗粒为单一的面心立方岩盐晶体结构, 尺寸为 15 nm, 粒径分布很窄. 通过零场冷却 (ZFC) 和带场冷却 (FC) 的磁滞回线发现 MnO 纳米颗粒具有明显的交换偏置效应, 而且磁滞回线同时表现出横向和纵向偏移. 横向偏移说明纳米颗粒中两相复合的存在, 纵向偏移说明了存在自旋玻璃相或者超顺磁相. 进而通过不同频率下随温度变化的交流磁化率的测定, 根据 Mydosh 的经验数值确认 MnO 纳米颗粒表面层为自旋玻璃相, 并得到 MnO 纳米颗粒表面自旋玻璃相的转变温度为 $T_{SG} = 32$ K.

关键词: 纳米颗粒, 氧化锰, 交换偏置, 自旋玻璃

PACS: 61.46.Df, 75.75.-c, 75.30.Et, 75.50.Lk

DOI: 10.7498/aps.62.176102

1 引言

磁性纳米颗粒由于在生物医药、磁流体、自旋电子器件等领域中具有极大的应用价值, 同时也是揭示纳米磁机理的一个重要研究体系, 从而得到了日益广泛的关注和研究^[1-3]. 但这一领域的研究热点主要是对 Fe, Co, Ni 及其合金、氧化物等铁磁性或亚铁磁材料在纳米尺度下表现出的超顺磁现象的研究及其在生物医药等领域的应用^[4,5]. 而对 CoO, NiO 等反铁磁材料在纳米尺度表现出的新颖磁现象的研究, 相对来说较少. 1956 年, Meiklejohn 和 Bean 在核壳结构的 Co/CoO 纳米颗粒中发现了交换偏置现象^[6,7], 2003 年 Shumryev 等报道在 Co 和 CoO 的复合颗粒中, 利用铁磁/反铁磁界面的交换偏置效应, 可以克服 Co 的超顺磁限制, 提高铁磁性颗粒的温度稳定性, 增大磁性纳米颗粒的矫顽力, 为铁磁性颗粒突破其超顺磁极限提供了解决方案^[8]. 由于铁磁/反铁磁纳米颗粒系统交换偏置效应可以很好的解决微型存储器件中的超顺磁现象,

有望为研究新一代自旋电子器件奠定物理基础从而引起了人们对反铁磁纳米颗粒以及磁性纳米颗粒交换偏置现象的极大的研究兴趣.

MnO 在催化、Li 离子电池、核磁共振 (MRI) 对比剂等领域有着广泛的应用, 同时也是一种典型的反铁磁材料, 晶体结构为 NaCl 结构 ($a \sim 4.44$ Å), 奈尔点为 120 K, 具有第二类型的反铁磁结构. 2007 年, Salazar-Alvarez 等用化学法制备出 MnO-Mn₃O₄ 核壳纳米颗粒, 发现这一体系存在明显的交换偏置现象, 在 10 K 时磁滞回线偏移了约 2000 Oe (1 Oe = 79.5775 A/m)^[9]; 2008 年, Berkowitz 等报道了在 5 K 时, 平均粒径为 26 nm 的 MnO-Mn₃O₄ 核壳纳米颗粒的交换偏置场为 2950 Oe^[10]; 2010 年, López-Ortega 等用化学法制备出 MnO 纳米颗粒, 然后在空气中氧化得到核壳结构, 发现在粒径较小时容易得到 MnO/ γ -Mn₂O₃ 核壳纳米颗粒, 而在粒径较大时, 易得到 MnO/Mn₃O₄ 核壳纳米颗粒, 随着粒径的减小交换偏置场反而增加^[11]. 以上研究都认为 MnO 纳米颗粒表面层被氧化形成亚铁磁 Mn₃O₄ (其居里点为 43 K) 或者 γ -Mn₂O₃ 壳层, 产生反铁

* 国家自然科学基金 (批准号: 51071173, 11274370, 50931006, 11074179), 科技部项目 (批准号: 2012CB933102, 2011CB921801, 2010CB934202) 和四川高校科研创新团队建设计划 (批准号: 12TD008) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: zhaogp@uestc.edu.cn

‡ 通讯作者. E-mail: htyang@aphy.iphy.ac.cn

磁/亚铁磁的交换耦合作用. 最近对化学法制备出的 MnO 纳米颗粒的磁性研究中, 发现存在明显的交换偏置现象^[12]. 起初研究者也认为是 MnO 纳米颗粒表面层被氧化形成亚铁磁 Mn_3O_4 壳层 (其居里点为 43 K), 产生反铁磁/亚铁磁的交换耦合作用, 之后, 有研究者提出在纳米颗粒表面存在未补偿的自旋磁矩, 表面形成了自旋玻璃相^[13], 从而产生反铁磁/自旋玻璃的交换耦合作用, 进而导致交换偏置现象的出现. 但几篇文章的报道都是对化学合成的 MnO 纳米颗粒进行磁性测量后的一种推断, 并没有给出与推断相对应的证据.

本文采用高温有机油相法在惰性气体保护下制备出结晶度好、尺寸和形状均一的单一晶相 MnO 纳米颗粒, 对单一晶相 MnO 纳米颗粒的磁性进行了深入和细致的研究分析, 给出了单一晶相 MnO 纳米颗粒表面由未补偿自旋导致的自旋玻璃相的实验证据, 并对其耦合机制进行了探讨.

2 实验

将 $MnCl_2$ 和油酸钠混合, 并加入酒精、正己烷和蒸馏水在 60 °C 下反应得到油酸锰, 将得到的混合物用蒸馏水洗涤 3 遍, 以便去掉反应的副产物, 得到反应前驱体油酸锰. 为制备尺寸形状均一的 MnO 纳米颗粒, 将 0.618 g 的油酸锰、10 ml 的十八烯和 0.143 g 的油酸在三颈瓶中混合均匀, 在 120 ° 对溶液进行除气处理. 然后在 N_2 气的保护下进行升温 and 反应. 升温速度为 10 °C/min, 在 330 °C 时反应回流 1 h. 反应完成后冷却到室温后将溶液取出, 加入丙酮, 离心沉淀并洗涤, 沉淀物即为 MnO 纳米颗粒, 沉淀物可以再溶解在正己烷中, 保存并作各种测试.

利用透射电子显微镜 (TEM, Hitachi H-8100 和 Philips CM200), X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku 2000), 超导量子干涉仪 (SQUID, Quantum Design MPMS XL), 多功能物性测试仪 (PPMS, Quantum Design) 对合成的 MnO 纳米颗粒进行了表征和性能测试.

3 实验结果

图 1 为 MnO 纳米颗粒和商业化的 MnO 粉末 (Sigma 公司, 纯度为 99.99%) 的 XRD 衍射图. 对比发现, MnO 纳米颗粒和 MnO 粉末的衍射峰位基本符合, 没有明显的杂相峰, 只是纳米颗粒的峰强比粉末的小, 峰形稍宽, 表明 MnO 纳米颗粒是晶相

单一的纳米颗粒, 峰形宽化是纳米尺寸效应导致的, 进一步可判断为面心立方的岩盐结构 (JCPDS Card No. 07-0230). 从 MnO 纳米颗粒的电镜图 (如图 2 所示) 发现 MnO 纳米颗粒为球形, 而且尺寸均一,

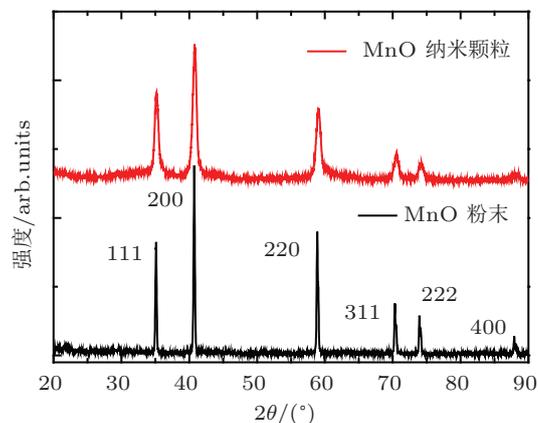


图 1 MnO 粉末和合成的 MnO 纳米颗粒的 XRD 图

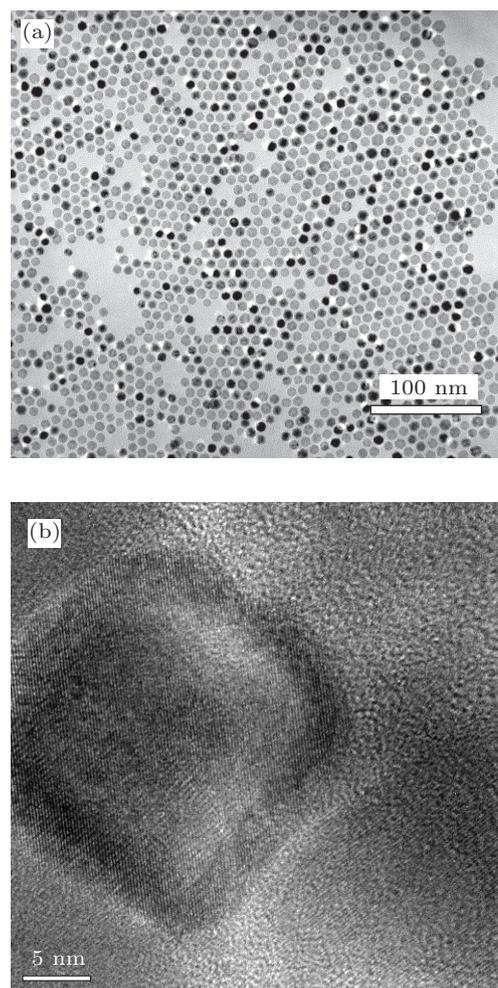


图 2 (a) MnO 纳米颗粒的低分辨电镜照片; (b) MnO 纳米颗粒的高分辨电镜照片

分散性好, MnO 纳米颗粒的高分辨电镜照片显示其晶格相是均一的, 每个纳米颗粒是一个单晶的颗粒, 进一步说明我们制备的 MnO 纳米颗粒是纯相的. 因此, 高温油相法制备的 MnO 纳米颗粒由于在无氧、高温、和惰性气体环境下合成从而避免了 Mn 离子的氧化和室温反应颗粒结晶度不好的问题, 较易得到高质量的 MnO 纳米颗粒.

图 3 为 15 nm MnO 纳米颗粒的零场冷却 (ZFC) 和场冷 (FC) 的磁滞回线. 其中场冷条件下, 回线中心到原点的磁场大小被称为交换偏置场 H_E , 回线和磁场轴左右交点的距离的一半是矫顽力 H_C . 通过计算可以得到零场冷却下 MnO 纳米颗粒的矫顽力 H_C 为 1060 Oe. 而在冷却场为 55 kOe 情况下, 磁滞回线与磁场轴的交点明显地向左偏移. 通过计算得到矫顽力为 1082 Oe, 只比零场冷却的矫顽力略微地增大, 这是交换偏置的典型特征, 交换偏置场 H_E 为 960 Oe. 同时发现在场冷的磁滞回线中, 在零场附近磁化强度向上偏移, 说明这样的磁滞回线包含了两种相, 其中一相为自旋玻璃相或者超顺磁相. 在图 3 的插图中显示了高场区域的部分磁滞回线, 在高场区域场冷的磁矩明显比零场冷却的磁矩大, 这说明在场冷条件下, MnO 纳米颗粒中部分无序的磁矩被磁场定向, 造成了在测试时磁矩比零场冷却增大的现象.

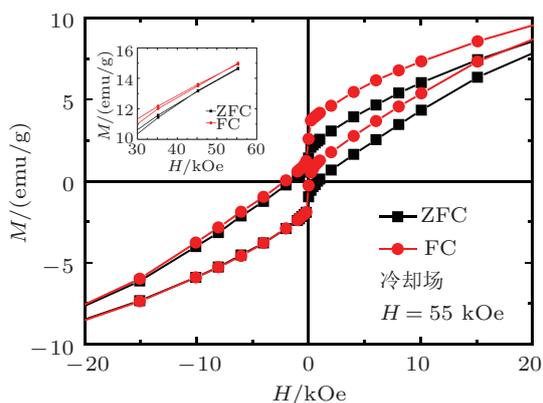


图 3 零场冷却 (方块曲线) 和场冷 (球曲线) 下 MnO 纳米颗粒的磁滞回线

交换偏置通常情况下发生在 FM (铁磁)/AFM (反铁磁) 的界面耦合处. 后来研究逐渐发现, 在其他一些界面下也能发生交换偏置, 比如 FiM(亚铁磁)/AFM (反铁磁), FM/SG (自旋玻璃), FiM/SG, AFM/SG 等等, 甚至一些有相分离的材料中也能在场冷情况下产生交换偏置 [14,15]. 而在之前的结构测试中并没有发现亚铁磁相 Mn_3O_4 的存在, 因此

排除了 MnO 纳米颗粒中反铁磁/亚铁磁结构导致的交换偏置效应. 为判断表面层是超顺磁性还是自旋玻璃相, 对 MnO 纳米颗粒进行了交流磁化率 (AC susceptibility) 随温度变化的测试, 测试时所加磁场为 $H = 5$ Oe, 所选频率为 10, 100, 1000, 5000 Hz 四个频率, 温度从 5 K 增加到 150 K, 结果如图 4 所示. 不同测定频率下交流磁化率随温度变化都出现一个明显的峰值, 所对应的转变温度随着频率的增加从 28.0 K 增加到 30.5 K, 同时随着频率的增加,

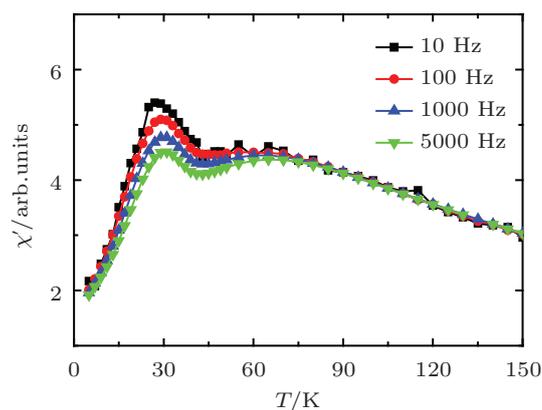


图 4 MnO 纳米颗粒在 10 Hz, 100 Hz, 1000 Hz, 5000 Hz 下随温度变化的交流磁化率

交流磁化率的值有所降低. 另外, 在不同频率下交流磁化率在 60 K 附近都出现一个小峰, 这是低磁场下反铁磁 MnO 的信号. 采用 Ising 模型对交流磁化率进行拟合, 弛豫时间的数量关系可以表示为 $\tau = \tau_0[(T_f - T_{SG})/T_{SG}]^{-Zv}$, 其中 $\tau \propto f^{-1}$, T_{SG} 是自旋玻璃转变温度, T_f 是与频率相关的冻结温度, 临界指数 Zv 典型的取值范围是从 7 到 10 [16,17]. 如果我们将 τ_0 的值取为 10^{-12} , Zv 的值取为 7, 在频率为 5000 Hz 时, 我们可以得到自旋玻璃转变温度 T_{SG} 为 32 K, 和测试值 30.5 K 比较接近. Mydosh [18,19] 给出了利用交流磁化率判断自旋玻璃和超顺磁体的经验值: 频率每增加 10 Hz, 自旋玻璃的转变温度的增加在 0.004—0.018 之间, 而超顺磁体的增加值为 0.3 左右. 这两个值的差别还是比较大, 易于判断. 通过计算, 合成的 MnO 纳米颗粒的转变温度每 10 Hz 的增加值为 0.005, 可以判断 MnO 纳米颗粒的表面层为自旋玻璃相. 在纳米尺度下, 磁性纳米颗粒表面因为其应力变大, 表面磁矩发生偏转, 整个表面磁矩处于杂乱无章的状态, 因而表面的反铁磁磁矩就不能得到补偿 (未补偿自旋), 易形成磁矩无序排列的自旋玻璃相 [20—28], 反铁磁相的核和自旋玻璃相的表面层之间相互耦合, 在场冷条件下,

这种作用使得样品在带场冷却的情况下产生了一个交换各向异性, 因而导致了单一晶相的 MnO 纳米颗粒产生了交换偏置效应.

4 结论

本文运用高温油相法在惰性气体的保护下合成了尺寸、形状均一的 MnO 纳米颗粒, 避免了合成和后处理过程中 MnO 被氧化而引入杂相, XRD

和电镜测试表明 MnO 纳米颗粒的晶相单一, 分散性极好. 对比研究零场冷却和场冷条件下的磁滞回线发现 MnO 纳米颗粒具有明显的交换偏置效应, 通过交流磁化率的测试并结合 Ising 模型判断 MnO 纳米颗粒表面层为自旋玻璃相, 和反铁磁的核产生交换耦合作用, 导致单一晶相的 MnO 纳米颗粒产生了交换偏置效应. 这一研究有助于对反铁磁纳米颗粒的新颖磁行为进行深入研究, 促进反铁磁纳米颗粒在自旋电子器件中的应用研究.

- [1] Sun S, Murray C B, Weller D, Folks L, Moser A 2000 *Science* **287** 1989
- [2] Sahoo S, Petravic O, Kleemann W, Stappert S, Dumpich G, Nordblad P, Cardoso, Freitas P 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 4116
- [3] Yang H T, Hasegawa D, Takahashi M, Ogawa T 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 013103
- [4] Brannon-Peppas L, Blanchette J O 2004 *Adv. Drug Deliv. Rev.* **56** 1649
- [5] Gu H, Xu K, Xu C, Xu B 2006 *Chem. Commun.* **9** 941
- [6] Meiklejohn W H, Bean C P 1956 *Phys. Rev.* **102** 1413
- [7] Meiklejohn W H, Bean C P 1957 *Phys. Rev.* **105** 904
- [8] Skumryev V, Stoyanov S, Zhang Y, Hadjipanayis G, Givord D, Nogués J 2003 *Nature* (London) **423** 850
- [9] Salazar-Alvarez G, Sort J, Suriñach S, Dolors Baro M, Nogués J 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 9102
- [10] Berkowitz A E, Rodriguez G F, Hong J I, An K, Hyeon T, Agarwal N, Smith D J, Fullerton E F 2008 *Phys. Rev. B* **77** 024403
- [11] López-Ortega A, Tobia D, Winkler E, Golosovsky I V, Salazar-Alvarez G, Estradé S, Estrader M, Sort J M, González A, Suriñach S, Arbiol J, Peiró F, Zysler R D, Baró M D, Nogués J 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 9398
- [12] Schladt T D, Graf T, Tremel W 2009 *Chem. Mater.* **21** 3183
- [13] Golosovsky I V, Salazar-Alvarez G, Lopez-Ortega A, González M A, Sort J, Estrader M, Suriñach S, Bar M D, Nogués J 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 247201
- [14] Tang Y K, Sun Y, Cheng Z H 2006 *Phys. Rev. B* **73** 012409
- [15] Tang Y K, Sun Y, Cheng Z H 2006 *Phys. Rev. B* **73** 174419
- [16] Zhang X K, Tang S L, Li Y L, Du Y W 2010 *Phys. Lett. A* **374** 2175
- [17] He L 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 123915
- [18] Mulder C A M, Vanduyneveldt A J, Mydosh J A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 1384
- [19] Mydosh J A 1993 *Spin Glasses: An Experimental Introduction* (Taylor & Francis, London)
- [20] Chu H F, Li J, Li S, Li S L, Wang J, Gao Y L, Deng H, Wang N, Zhang Y, Wu Y L, Zheng D N 2010 *Acta. Phys. Sin.* **59** 6585 (in Chinese) [储海峰, 李洁, 李绍, 黎松林, 王佳, 高艳丽, 邓辉, 王宁, 张玉, 吴玉林, 郑东宁 2010 物理学报 **59** 6585]
- [21] Kodama R H, Makhlof S A, Berkowitz A E 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 1393
- [22] Liu N, Yan G Q, Mao Q, Wang G Y, Guo H Y 2010 *Acta. Phys. Sin.* **59** 5759 (in Chinese) [刘宁, 严国清, 毛强, 王桂英, 郭焕银 2010 物理学报 **59** 5759]
- [23] Ganguly S, Kabir M, Sanyal B, Mookerjee A 2011 *Phys. Rev. B* **83** 020411
- [24] Duan H N, Yuan S L, Zheng X F, Tian Z M 2012 *Chin. Phys. B* **21** 078101
- [25] Dai S Y, Shen B G, Wang Z Q 1986 *Acta. Phys. Sin.* **35** 657 (in Chinese) [戴守愚, 沈保根, 王忠铨 1986 物理学报 **35** 657]
- [26] Zhang K C, Song P Y 2010 *Chin. Phys. B* **19** 097105
- [27] Zhang F C, Chen W R, Gong W Z, Xu B, Qiu X G, Zhao B R 2004 *Chin. Phys. B* **13** 783
- [28] Wu B M, Auloos M, Du Y L, Zheng W H, Li B, Fagnard J F, Vandembenden P 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 686

Exchange bias effect in single crystalline phase MnO nanoparticles*

Luo Yi¹⁾²⁾ Zhao Guo-Ping¹⁾²⁾† Yang Hai-Tao²⁾‡ Song Ning-Ning²⁾
Ren Xiao²⁾ Ding Hao-Feng²⁾ Cheng Zhao-Hua²⁾

1) (College of Physics and Electronic Engineering, Sichuan Normal University, Chengdu 610068, China)

2) (State Key Laboratory of Magnetism, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(Received 11 March 2013; revised manuscript received 23 May 2013)

Abstract

The MnO nanoparticles with uniform size (~ 15 nm) and shape have been synthesized in an inert atmosphere by high-temperature oil phase method. XRD patterns and HRTEM reveals that the as-synthesized MnO nanoparticles are of pure crystalline phase. TEM image shows that the MnO nanoparticles are in spherical shape with a narrow size distribution. Both oil phase and the nanoparticles protected with inert gas in the synthesis process can avoid the oxidization of Mn^{2+} . The obvious exchange bias effect can be observed from the M-H loop of MnO nanoparticles under zero field cooling (ZFC) and FC measurements. Furthermore, the temperature-dependent AC susceptibility of the MnO nanoparticles reveals that the exchange bias effect originates from the antiferromagnetic MnO core and the spin-glass surface, rather than the superparamagnetic phase.

Keywords: nanoparticles, MnO, exchange bias, spin glass

PACS: 61.46.Df, 75.75.-c, 75.30.Et, 75.50.Lk

DOI: 10.7498/aps.62.176102

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51071173, 11274370, 50931006, 11074179), the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2010CB934202, 2011CB921801, and 2012CB933102), the Innovational Team Program of Sichuan Province (Grant No. 12TD008).

† Corresponding author. E-mail: zhaogp@uestc.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: htyang@aphy.iphy.ac.cn