

(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>3</sub>BO<sub>5</sub> 纳米棒磁性的研究

崔宏飞 李凯 杨晨光 贺淑莉

Magnetic properties of (Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>3</sub>BO<sub>5</sub> nanorods

Cui Hong-Fei Li Kai Yang Chen-Guang He Shu-Li

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 057501 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.057501

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.057501>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I5>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

双层钙钛矿 (La<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>)<sub>4/3</sub>Sr<sub>5/3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(x=0,0.05) 的相分离

Phase separation of bilayered perovskite manganite (La<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>)<sub>4/3</sub>Sr<sub>5/3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (x=0, 0.05)

物理学报.2014, 63(15): 157501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.157501>

钙钛矿锰氧化物 (La<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>)<sub>4/3</sub>Sr<sub>5/3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(x=0, 0.15) 的磁性和电性研究

Magnetic and transport properties of layered perovskite manganites (La<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>)<sub>4/3</sub>Sr<sub>5/3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(x=0, 0.15)

物理学报.2014, 63(14): 147503 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.147503>

量子顺电 EuTiO<sub>3</sub> 材料基态磁性的第一性原理研究

First-principles study of magnetic ground state of quantum paraelectric EuTiO<sub>3</sub> material

物理学报.2014, 63(8): 087502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.087502>

钙钛矿锰氧化物 La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>Fe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> 的结构与磁性研究

Structure and magnetic properties of perovskite manganites La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>Fe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>

物理学报.2014, 63(8): 087503 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.087503>

Dy, Co 共掺杂对 BiFeO<sub>3</sub> 陶瓷磁特性和磁相变温度 T<sub>c</sub> 的影响

Effects of Dy and Co co-substitution on the magnetic properties and T<sub>c</sub> of BiFeO<sub>3</sub> ceramics

物理学报.2013, 62(9): 097502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.097502>

# $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{BO}_5$ 纳米棒磁性的研究\*

崔宏飞<sup>1)</sup> 李凯<sup>2)</sup> 杨晨光<sup>1)</sup> 贺淑莉<sup>1)†</sup>

1) (首都师范大学物理系, 北京 100048)

2) (首都师范大学化学系, 北京 100048)

(2014年9月11日收到; 2014年10月16日收到修改稿)

本文采用高温有机溶剂法制备了  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{BO}_5$  纳米棒, 通过控制反应物中乙酰丙酮钴的含量合成了不同 Co 含量的  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{BO}_5$ . 利用高分辨透射电子显微镜 (HRTEM)、超导量子干涉磁强计 (SQUID) 对其形貌和磁性能进行了表征. 高分辨透射电子显微镜结果表明制备出的纳米  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{BO}_5$  为多晶棒状, 且具有多折孪晶结构; 磁性测量的结果表明,  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{BO}_5$  纳米棒在室温下表现出铁磁性, 随着 Co 含量的增加, 纳米棒的铁磁性逐渐增加, 该纳米棒有望用来研究生物大分子的机械性能.

**关键词:** 纳米棒, 化学掺杂, 反铁磁性, 铁磁性**PACS:** 75.47.Lx, 75.75.-c**DOI:** 10.7498/aps.64.057501

## 1 引言

$\text{Fe}_3\text{BO}_5$  属于硼镁铁矿家族, 这类材料表现出有趣的磁学性质. 硼镁铁矿材料通常的化学式可以表述为  $2M\text{O}\cdot M'\text{BO}_3$ , 其中  $M$  和  $M'$  分别代表二价和三价的过渡族金属离子<sup>[1-4]</sup>.  $\text{Fe}_3\text{BO}_5$  可以看作是由两套三脚阶梯状的亚点阵组成的, 其中一套是由二价铁组建的阶梯结构, 另外一套则是由三价铁构成的<sup>[5-7]</sup>. 人们对块状  $\text{Fe}_3\text{BO}_5$  进行了较为详细的研究, 发现其在低温下存在多次磁转变, 表现出了丰富的磁学行为<sup>[8-12]</sup>. 当材料的尺寸降至纳米尺度时, 其比表面积急剧增加将会导致表面各向异性的增大或者未补偿表面自旋数量的增加, 所以纳米结构的磁性材料就会表现出新颖的磁学性质<sup>[13-15]</sup>. 最近 Sun 的研究小组报道合成了长径比可调的反铁磁性  $\text{Fe}_3\text{BO}_5$  纳米棒, 其奈尔温度  $T_N = 174$  K 远高于块状  $\text{Fe}_3\text{BO}_5$  的奈尔温度 (114 K)<sup>[16]</sup>, 但是  $\text{Fe}_3\text{BO}_5$  纳米棒在室温下表现为顺磁性, 极大地限制了它的应用. 以往的研究结果表明, 很多 Fe 基的磁性材料中掺入 Co 元素后,

其磁性能得到了不同程度的改善<sup>[17-21]</sup>, 本文尝试在反铁磁性的  $\text{Fe}_3\text{BO}_5$  纳米棒中掺入 Co 元素, 以期改善  $\text{Fe}_3\text{BO}_5$  纳米棒在室温下的磁性, 探索掺 Co 的  $\text{Fe}_3\text{BO}_5$  纳米棒在生物医学领域应用的可能性.

## 2 实验方法

采用高温有机溶剂法制备  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{BO}_5$  纳米棒, 所用的试剂如下: 乙酰丙酮铁 ( $\text{Fe}(\text{acac})_3$ )、乙酰丙酮钴 ( $\text{Co}(\text{acac})_2$ )、油酸 (OA)(90%) 购自 Alfa Aesar 公司; 硼烷-叔丁基胺 (BBA)、油氨 (OAM)(70%) 购自 Sigma Aldrich 公司.

首先将适量的  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 、适量的  $\text{Co}(\text{acac})_2$ , 3 ml 的 OA 和 10 ml 的 OAM 加入到四颈瓶中, 在氮气流下, 混合液首先加热到 120 °C, 保温 30 min, 然后加热到 180 °C 后, 并在 180 °C 持续 15 min; 此时, 将一定量的 BBA 和 2ml 的 OAM 注射到反应溶液中, 停留 15 min 后, 以 3 °C/2 min 速率加热到 300 °C 并保温 4 h. 待上述体系冷却到室温, 加入乙醇并离心, 使颗粒析出.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51171121) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hsl-phy@163.com

利用日立公司的透射电镜H-7650型观察 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{BO}_5$ 纳米棒的形貌, 纳米棒的高、低温磁性由Quantum Design公司的MPMS-7型SQUID进行测定.

### 3 实验结果与讨论

$(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{BO}_5$ 纳米棒中Co的含量是通过控制合成过程中 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 的用量来实现的, BBA不仅作为还原剂而且还是B元素的提供者, 故BBA的用量选在合理的范围内才能得到所需要的相结构, 我们前期的工作表明, 如果用量过多就会导致 $\text{Fe}_3\text{BO}_5$ 纳米棒成分的偏差, 生成 $\text{FeBO}_3$ 纳米棒<sup>[22]</sup>. 图1是 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{BO}_5$ 纳米棒的透射电镜照片, 从图中可以看到, 纳米棒的直径约为6—8 nm, 长度为60 nm左右, 由于偶极相互作用, 纳米棒相互吸引形成花状结构. 图2(a)是 $(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_3\text{BO}_5$ 纳米棒横截面(垂直于 $c$ 轴)的HRTEM图像, 可以明显看出纳米棒具有多折孪晶结构. 由于不同方向孪晶区域的重叠会导致两个晶面的双重衍射, 通常单晶中的晶面衍射条纹就变成宽的条纹, 如图2(b)所示, 类似的现象在具有五折孪晶结构的Ag纳米线中也曾观察到<sup>[23]</sup>. 以往的很多研究表明, 纳米棒/线是由纳米颗粒沿着某一特定方向定向生长后得到, 而最初形核的纳米颗粒通常具有多折孪晶结构以降低体系的能量, 导致了最终形成的纳米棒具有多折孪晶结构.

由于尺寸效应,  $\text{Fe}_3\text{BO}_5$ 纳米棒在室温下表现出较强的顺磁性<sup>[16]</sup>; 在10 K的低温下,  $\text{Fe}_3\text{BO}_5$ 纳米棒呈现反铁磁性, 其磁滞回线出现不闭合, 具有剩磁和矫顽力的特征, Rao等在反铁磁性的CuO纳米颗粒中发现了类似的现象<sup>[13]</sup>. 这是由于当粒径减小到纳米尺度时, 与对称性破缺的表面原子相关的未补偿磁矩占主导地位, 导致了反铁磁纳米结构中剩磁和矫顽力的出现. 图3为不同Co含量的 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{BO}_5$ 纳米棒在室温和低温下的 $M-H$ 曲线, 可以看到掺入Co元素的纳米棒的磁性发生了明显的变化, 低温和室温下均表现出较强的铁磁性, 并且随着Co含量增加, 纳米棒的铁磁性逐渐增强. 当Co含量为10%时, 其在室温下的矫顽力为800 Oe (1 Oe = 79.5775 A/m); 在5 T的磁场下,

其磁化强度达到6.34 emu/g.

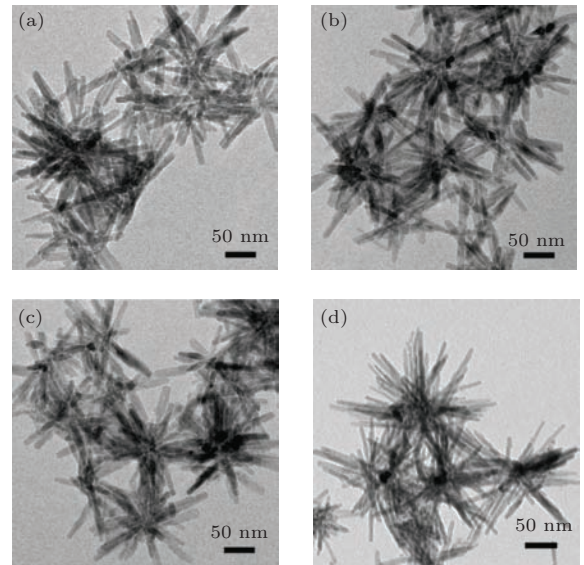


图1  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{BO}_5$ 纳米棒的透射电镜照片 (a)  $x = 0.01$ ; (b)  $x = 0.03$ ; (c)  $x = 0.05$ ; (d)  $x = 0.1$

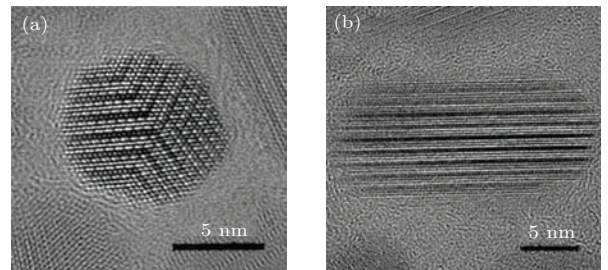


图2  $(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_3\text{BO}_5$ 纳米棒的高分辨图像

从图3还可以看出, 在 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{BO}_5$ 纳米棒中除了存在明显的铁磁性外, 还可能存在一定的顺磁性, 因此我们研究了纳米棒的磁性随温度的变化. 图4为 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{BO}_5$ 纳米棒的 $M-T$ 曲线, 可以观察到, 在120 K左右, 样品的ZFC曲线上均出现一个明显的峰值, 这个峰值起源于以下两种可能性: 1) 由于纳米棒是多晶结构, 可能存在一些尺寸较小的超顺磁晶粒, 随着温度的降低, 这些超顺磁晶粒会发生超顺磁向铁磁的转变, 所以ZFC曲线上的峰值可能是由于铁磁向超顺磁的转变所致; 2) 根据文献<sup>[16]</sup>的报道,  $\text{Fe}_3\text{BO}_5$ 纳米棒为反铁磁性, 随着温度的降低, 会发生顺磁向反铁磁的转变, 因此该峰值也可能是纳米棒中的反铁磁向顺磁的转变所致.

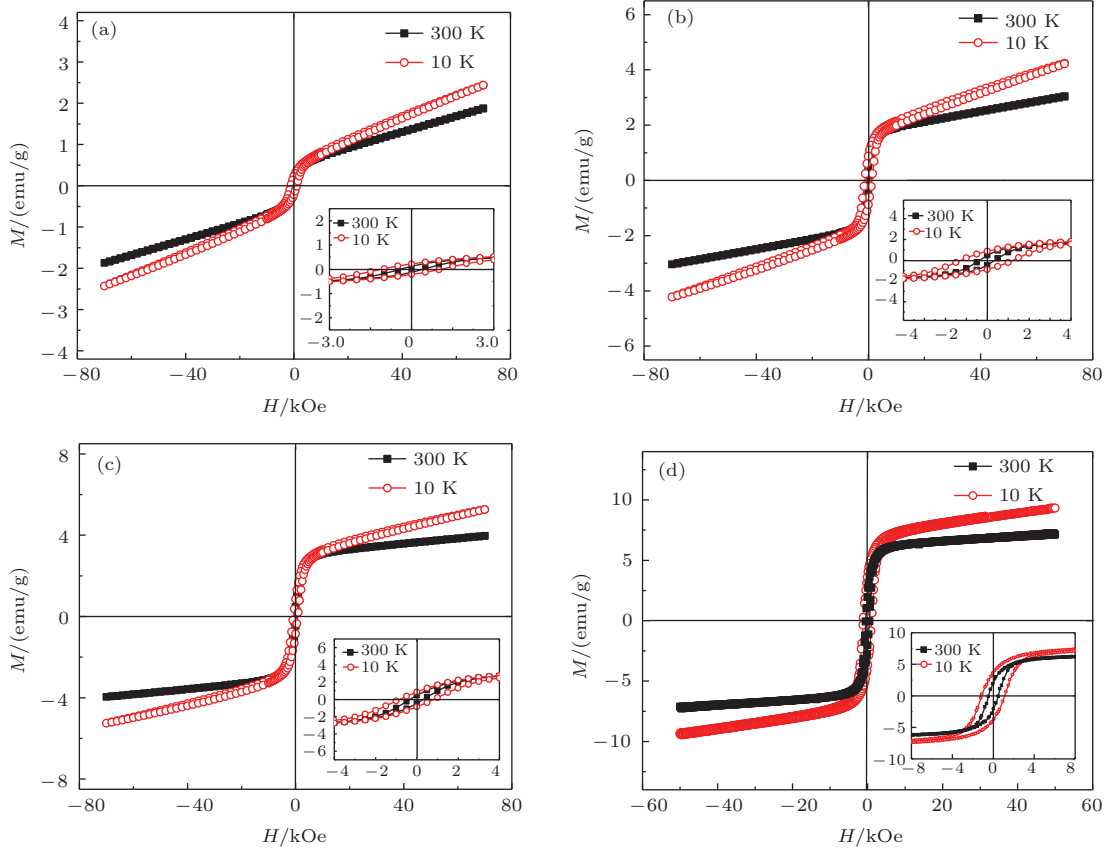


图3  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{BO}_5$  纳米棒室温和低温的  $M-H$  曲线 (a)  $x=0.01$ ; (b)  $x=0.03$ ; (c)  $x=0.05$  (d)  $x=0.1$

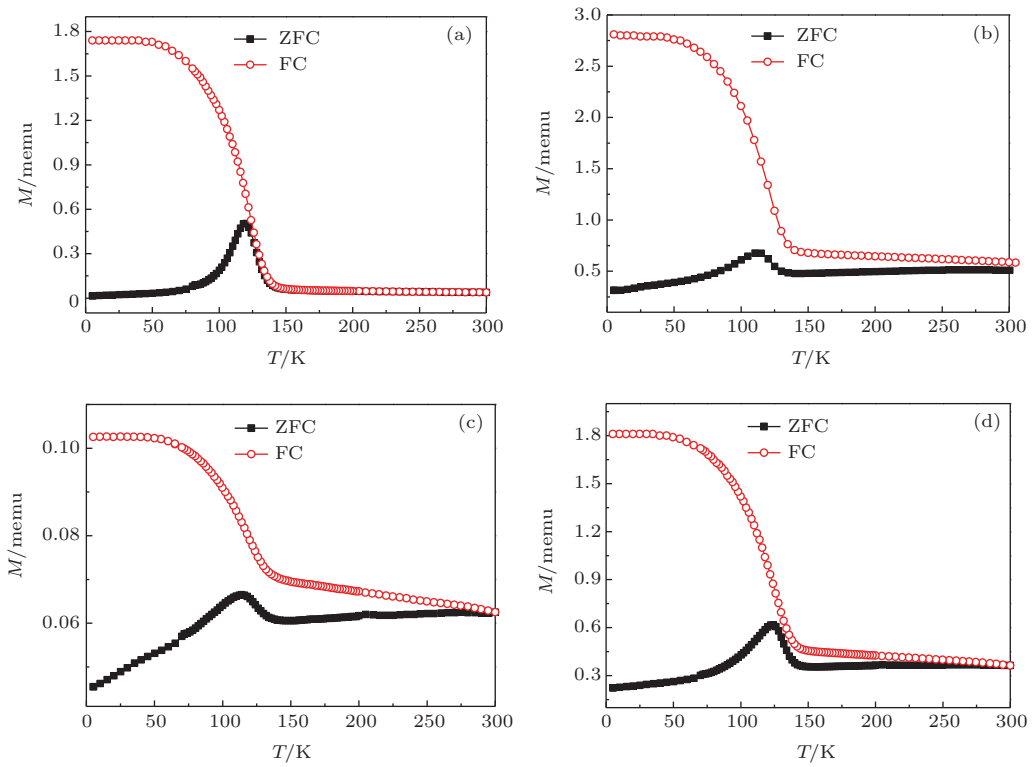


图4  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{BO}_5$  纳米棒的  $M-T$  曲线 (a)  $x=0.01$ ; (b)  $x=0.03$ ; (c)  $x=0.05$ ; (d)  $x=0.1$



由图3可以看出,  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{BO}_5$  纳米棒在 5T 外场下的磁矩随着 Co 含量的增加而增加, 为了扣除外场作用下顺磁部分对样品铁磁磁矩的贡献, 将图3中 10 K 温度下的磁滞回线外延至 Y 轴, 得到样品的铁磁自发磁化强度值, 如图5所示. 众所周知,  $\text{Fe}_3\text{BO}_5$  是由两套三角阶梯状的亚点阵组成的,  $\text{Fe}^{2+}$  占据 1, 3 位置形成一套阶梯状结构,  $\text{Fe}^{3+}$  占据 2, 4 位置形成了另一套阶梯状结构, 示意图如图6所示. 研究表明,  $\text{Co}^{2+}$  优先占据 1, 3 位置, 由于每个  $\text{Co}^{2+}$  的磁矩为  $3\mu_B$ , 与它相邻的每个  $\text{Fe}^{2+}$  磁矩为  $4\mu_B$ , 所以在晶胞中每当一个  $\text{Co}^{2+}$  代替  $\text{Fe}^{2+}$  时就产生了  $1\mu_B$  的未补偿磁矩, 依此可以计算出不同 Co 含量的  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{BO}_5$  样品中的

铁磁成分贡献的磁矩. 可以看到, 计算值和通过 10 K 下测量值推算出的磁矩值比较接近, 但是均略低于理论计算值. 这是由于纳米棒表面 Fe 原子的未补偿磁矩可能有一定的贡献; 另外, 制备的纳米棒表面被表面活性剂油酸和油胺包覆, 尽管在磁性测量之前用乙醇多次清洗纳米棒表面的活性剂, 但是经过多次清洗后, 纳米棒表面还会保留极少量的表面活性剂, 导致对纳米棒磁矩有贡献的质量低于实验称重时的质量.

### 4 结 论

采用高温有机溶剂法制备出  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{BO}_5$  纳米棒, 该纳米棒具有多折孪晶结构. 在反铁磁的背景下, 由于 Co 元素的掺入, 产生相应的未补偿磁矩, 这些未补偿的磁矩以铁磁的形式存在. 该纳米棒在室温下表现出较强的铁磁性, 随着 Co 含量的增加, 纳米棒的铁磁性逐渐增强. 该纳米棒在生物医学领域有着潜在的应用.

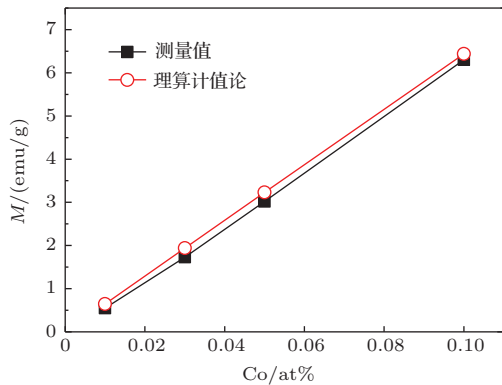


图5  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{BO}_5$  纳米棒铁磁成分的饱和磁矩

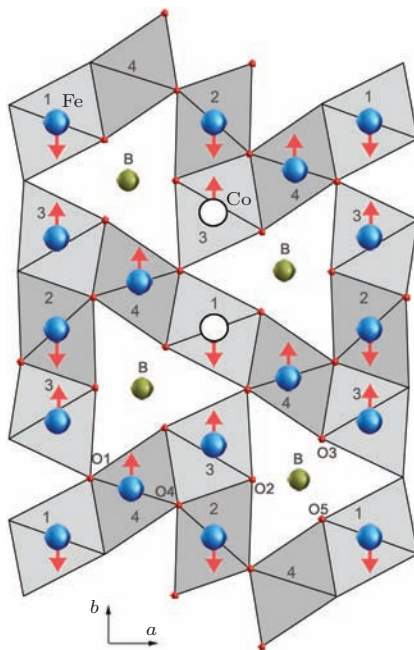


图6  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{BO}_5$  格点结构图

### 参考文献

- [1] Douvalis A P, Moukarika A, Bakas T, Kallias G, Papefthymiou V 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 3303
- [2] Mir M, Guimaraes R B, Fernandes J C, Continentino M A, Doriguetto A C, Mascarenhas Y P, Ellena J, Castellano E E, Freitas R S, Ghivelder L 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 147201
- [3] Fernandes J C, Guimaraes R B, Continentino M A, Ghivelder L, Freitas R S 2000 *Phys. Rev. B* **61** 850
- [4] Guimaraes R B, Mir M, Fernandes J C, Continentino M A 1999 *Phys. Rev. B* **60** 6617
- [5] Freitas D C, Continentino M A, Guimaraes R B, Fernandes J C, Ellena J, Ghivelder L 2008 *Phys. Rev. B* **77** 184422
- [6] Bartolome J, Arauzo A, Kazak N, Ivanova N, Ovchinnikov S, Knyazev Y V, Lyubutin I 2011 *Phys. Rev. B* **83** 144426
- [7] Cherkezova-Zheleva Z, Tsoncheva T, Tyuliev G, Mitov I 2006 *Appl. Catal. A: General* **298** 24
- [8] Ruvalds J 1996 *Supercond. Sci. Technol.* **9** 905
- [9] Douvalis A, Moukarika A, Bakas T, Kallias G, Papefthymiou V J 2002 *Phys.:Condens. Matter* **14** 3303
- [10] Bordet P, Suard E 2009 *Phys. Rev. B* **79** 144408
- [11] Larrea J, Sanchez D, Baggio-Saitovitch E, Fernandes J, Guimaraes R, Continentino M, Litterst F J 2001 *Magn. Mater* **226** 1079
- [12] Sanchez D, Litterst F, Baggio-Saitovitch E, Fernandes J, Guimaraes R, Continentino M 2004 *Phys. Rev. B* **70** 174452

- [13] Rao G N, Yao Y, Chen J 2005 *IEEE Trans. Magn* **41** 3409
- [14] Zhu H, Luo J, Liang J, Rao G, Li J, Zhang J, Du z 2008 *Phys. B: Condens. Matter* **403** 3141
- [15] Zysler R D, Winkler E, Vasquez Mansilla M, Fiorani D 2006 *Phys. B: Condens. Matter* **384** 277
- [16] Liu Y, Peng S, Ding Y, Rong C B, Kim J, Liu J P, Wang Z L, Sun S H 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 3146
- [17] Liu X C, Shi E W, Song L X, Zhang H W, Chen Z Z 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2557 (in Chinese) [刘学超, 施尔畏, 宋力昕, 张华伟, 陈之战 2006 物理学报 **55** 2557]
- [18] Wang J Z, Fang Q Q 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3186 (in Chinese) [汪金枝, 方庆清 2004 物理学报 **53** 3186]
- [19] Yan J, Sun Y, Wang C, Shi Z X, Deng S H, Shi K W, Lu H Q 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 167502 (in Chinese) [闫军, 孙莹, 王聪, 史再兴, 邓司浩, 史可文, 卢会清 2014 物理学报 **63** 167502]
- [20] Shang Z F, Qi W H, Ji D H, Xu J, Tang G D, Zhang X Y, Li Z Z, Lang L L 2014 *Chin. Phys. B* **23** 107503
- [21] Tang Y M, Chen L Y, Wei J, Tang S L, Du Y W 2014 *Chin. Phys. B* **23** 077503
- [22] He S L, Zhang H, Xing H, Li K., Cui H F, Yang C G, Sun S H, Zeng H 2014 *Nano Lett.* **14** 3914
- [23] Chen J Y, Wiley B J, Xia Y 2007 *Langmuir.* **23** 4120

## Magnetic properties of $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{BO}_5$ nanorods\*

Cui Hong-Fei<sup>1)</sup> Li Kai<sup>2)</sup> Yang Chen-Guang<sup>1)</sup> He Shu-Li<sup>1)†</sup>

1) (Department of Physics, Capital Normal University, Beijing 100048, China)

2) (Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100048, China)

( Received 11 September 2014; revised manuscript received 16 October 2014 )

### Abstract

Cobalt-doped ferroferriborate  $((\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{BO}_5)$  nanorods (NRs) have been synthesized by using a high-temperature organic-solution-phase method, and characterized by high resolution transmission electron microscope (HRTEM) and SQUID. The aspect ratios of the NRs are tuned by reductive decomposition of  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  and  $\text{Co}(\text{acac})_2$  with a predetermined ratio. HRTEM shows that the sample is polycrystalline NRs and the top view of a NR tip reveals a multiply-twined structure. Magnetization curves indicate that  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{BO}_5$  NRs are ferromagnetic above room temperature and the antiferromagnetic component is included, the magnetic properties are dramatically modified by Co substitutional doping. The NRs are expected to be used to study the mechanical properties of biological macromolecules.

**Keywords:** nanorods, chemical doping, ferromagnetic, antiferromagnetic

**PACS:** 75.47.Lx, 75.75.-c

**DOI:** 10.7498/aps.64.057501

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No.51171121).

† Corresponding author. E-mail: [hsl-phy@163.com](mailto:hsl-phy@163.com)