

核壳结构磁性复合纳米材料的可控合成与性能

何学敏 钟伟 都有为

Controllable synthesis and performance of magnetic nanocomposites with core/shell structure

He Xue-Min Zhong Wei Du You-Wei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 227501 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181027

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181027>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I22>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[宽温域跨室温磁斯格明子材料的发现及器件研究](#)

Observation of new-type magnetic skyrmions with extremely high temperature stability and fabrication of skyrmion-based race-track memory device

物理学报.2018, 67(13): 137509 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180419>

[磁畴壁手性和磁斯格明子的拓扑性表征及其调控](#)

Magnetic domain chirality and tuning of skyrmion topology

物理学报.2018, 67(13): 137508 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180513>

[强磁场下 Sm-Fe 薄膜不同晶态组织演化及磁性能调控](#)

Evolutions of different crystalline textures in Sm-Fe film fabricated under high magnetic field and subsequent tuning magnetic properties

物理学报.2018, 67(9): 097501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180212>

[耦合电磁场对石墨烯量子磁振荡的影响](#)

The coupled electromagnetic field effects on quantum magnetic oscillations of graphene

物理学报.2016, 65(2): 027502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.027502>

[基于交换作用的纳磁逻辑电路片上时钟结构研究](#)

On-chip clocking for exchange-interaction-based nanomagnetic logic circuits

物理学报.2014, 63(22): 227503 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.227503>

特邀综述

核壳结构磁性复合纳米材料的可控合成与性能*

何学敏¹⁾²⁾ 钟伟^{2)†} 都有为²⁾

1) (南京邮电大学理学院信息物理研究中心, 南京 210023)

2) (南京大学, 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

(2018年5月28日收到; 2018年8月27日收到修改稿)

具有核/壳结构的磁性复合纳米材料是十分重要的功能材料, 其综合物性受材料微结构的影响, 而这很大程度上又取决于复合体系的可控合成. 本文综述了近二十年来有关核/壳磁性复合纳米材料的制备、表征及性能研究方面的进展, 讨论的体系主要有: 铁氧体基永磁/软磁(反铁磁)复合纳米材料、非磁性体包覆磁性核而成的复合纳米材料、用磁性颗粒催化合成的碳基复合纳米材料、基于交换偏置效应而设计的复合纳米材料、核-壳同轴结构的一维复合纳米材料和核/壳/壳三元结构的磁性复合纳米材料等. 构建复合体系的组分包括M型永磁铁氧体、3d过渡金属(及其合金、氧化物、碳化物)、多铁化合物、非磁性体(比如绝缘体、半导体、有机分子)和碳材料等, 着重分析了复合纳米材料的热稳定性、光致发光性能、光电催化能力、电化学特性、微波吸收性能、磁电阻效应、永磁体性能、高频软磁特性、交换偏置效应及其相关现象. 最后, 对核/壳结构磁性复合纳米材料的未来发展趋势进行了展望, 并在基础研究和改性应用方面提出了一些建议.

关键词: 磁性纳米颗粒, 微结构, 微波吸收, 交换偏置

PACS: 75.75.-c, 75.70.Cn, 75.75.Cd, 81.20.-n

DOI: 10.7498/aps.67.20181027

1 引言

材料是人类赖以生存的物质基础, 是生产力发展水平的重要标志. 自1990年7月首届国际纳米科学技术会议将纳米材料科学作为材料科学的一个新分支以来, 纳米技术的发展突飞猛进. 纳米材料是指至少有一维处于纳米尺度或以它们为基本单元而构成的材料, 常见形态有纳米颗粒(或纳米粉体、纳米晶)、纳米线、纳米棒、纳米管、纳米带、纳米片、纳米薄膜(或纳米多层膜)等. 由于纳米结构的尺寸与电子德布罗意波长、超导相干波长和激子玻尔半径相当, 当电子被局限在纳米空间时, 电子的局域性和相干性增强, 量子尺寸效应就很显著. 而且一般情况下, 纳米材料还具有小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应. 所以, 将材料纳米化后

大多会表现出与块材不同的光、电、磁等物理特性及其他宏观性质. 例如, 在ZnO纳米晶中观察到了普通晶体所没有的光诱导现象^[1], BN纳米片以其优异的电学性能可用于纳米电子学器件中^[2], 金属Ni纳米颗粒的居里温度、饱和磁化强度和矫顽力等磁性能具有明显的尺寸依赖性^[3,4], 反铁磁NiO纳米颗粒也表现出有限尺寸效应^[5].

在《大不列颠百科全书磁学卷》首页上写着: “自然科学中几乎没有比磁学更难理解的学科”. 尽管如此, 磁学还是以其独特的魅力在物理学中占据重要地位, 而磁性材料的应用研究也广受关注. 磁性固然是材料的基本属性之一, 原则上讲任何物质按其磁性都可以分为抗磁性、顺磁性、铁磁性、反铁磁性和亚铁磁性等. 其中, 具有强磁性的铁磁和亚铁磁材料是磁学研究及磁性材料应用的主流, 如3d过渡元素及其合金、稀土元素及其合金、一些Mn化

* 国家自然科学基金(批准号: 11604160, 11774156, 11474151)、江苏省自然科学基金(批准号: BK20160876)、南京大学固体微结构物理国家重点实验室(批准号: M30007)和南京邮电大学基金(批准号: NY215063)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wzhong@nju.edu.cn

合物、铁氧体等. 但需要注意的是, 这些磁性材料在具有自身优势特点的同时, 也都存在各自的局限性. 比如, 具有优异铁磁性能的Fe, Co, Ni纳米颗粒容易被氧化^[6-8], Mn化合物的价态尤其复杂^[9], 具有高矫顽力的Sr铁氧体的饱和磁化强度及最大磁能积可能不太理想^[10]. 显然, 如何提高磁性材料的综合性能, 赋予其新的特质以拓展应用前景是极具挑战性的课题. 随着纳米技术的飞速发展, 材料的制备方法与表征手段也日新月异, 使得磁性纳米材料进入了蓬勃发展的鼎盛时期. 在基础研究方面, 磁性纳米材料可能表现出与块体大为不同的属性, 或者磁性能更佳, 例如, 反铁磁材料FeO, CoO和NiO的纳米颗粒在一定条件下表现出弱铁磁性或超顺磁性^[11-13]. 在实际应用上, 利用磁性纳米材料设计的器件具有更优的性能参数, 促进了产品的更新换代, 比如, 一些磁性纳米颗粒已被功能化并成功运用到了生物医学领域^[14,15]. 进一步发展, 如果在磁性纳米材料的基础上增加新的功能因子, 设计合成出纳米结构的磁性复合材料, 将使传统的磁性材料如虎添翼, 焕发出新的生命力, 增添丰富的物理研究内涵, 同时展现出广阔诱人的市场前景. 这种磁性复合纳米材料正好符合近几年频繁提到的热门词汇“新材料”, 它能够极大地扩展磁学和磁性材料的研究范围与应用领域.

以上提到的磁性复合纳米材料, 其组装形式多种多样, 常见的有磁性多层膜体系^[16]、磁性纳米颗粒镶嵌到薄膜或其他基质(如碳管、石墨烯等)中构成的复合体系^[17-19]以及核/壳磁性纳米颗粒体系^[20]. 在这里, 第二类复合体系中的薄膜或其他基质某种意义上也可看作壳, 形成了特殊形态的核/壳结构. 如此一来, 后两类体系可以统称为核/壳结构磁性复合纳米材料. 我们知道, 核/壳结构复合纳米材料的构造都很新颖, 它是由一种纳米材料通过化学键或其他相互作用将另一种纳米材料包覆起来形成的纳米尺度组装结构. 由于该体系兼有外壳层和内核材料的双重性能, 而且其微观结构和组成能够在纳米尺度上进行设计和剪裁, 核、壳材料之间又存在相互耦合作用, 因而具有许多不同于原始核、壳材料的独特的光、电、磁、催化等物理与化学性质. 随着人们对复合机理研究的深入和实验手段的完善, 核/壳结构复合材料的制备方法越来越多, 从早期的表面改性^[21]、聚合反应^[22]、沉积成膜^[23]到后来常用的原位复合^[24]、自组装技

术^[25]、化学镀^[26]等, 这些方法不仅能够实现核/壳微结构的调控, 而且可以制备多壳层结构的磁性复合纳米材料^[27,28].

基于此, 南京大学纳米磁学科团队历经二十余年科学探索, 在可控合成不同结构的单相磁性纳米材料的基础上, 利用界面交换耦合效应设计构建了一系列新型的纳米结构磁性复合材料, 系统研究



何学敏, 南京邮电大学理学院讲师, 博士毕业于南京大学物理学专业. 研究方向为磁学与磁性材料, 兴趣集中在交换偏置复合磁性纳米材料及软磁/永磁铁氧体的基础研究和改性应用方面. 近年来已在*J. Phys. Chem. C*, *J. Appl. Phys.*和*J. Phys. D: Appl. Phys.*等期刊上发表SCI论文近30篇, 目前主持国家自然科学基金和江苏省自然科学基金青年项目各一项. 完成的项目“磁性纳米颗粒的可控制备及其相关物性研究”获2017年度“江苏省青年颗粒学奖”; 博士学位论文《3d过渡金属及其氧化物纳米颗粒的磁性》被评为中国颗粒学会首届“优秀博士论文”; 多次获得中国物理学会和江苏省颗粒学会“优秀论文奖”. 现为中国颗粒学会青年理事、江苏省颗粒学会高级会员和*J. Magn. Magn. Mater.*等期刊审稿人.



钟伟, 南京大学固体微结构物理国家重点实验室教授, 博士生导师, 《微纳电子技术》、《功能材料》杂志编委, 中国仪表材料学会常务理事. 2014—2017年连续四年入选爱思唯尔(Elsevier)物理与天文领域最具世界影响力的中国高被引学者(Most Cited Chinese Researchers). 长期从事纳米材料的合成和性能研究工作, 研究了复合纳米材料的可控合成以及磁电阻效应、磁光效应、磁卡效应、压阻效应等物理性能; 利用界面交换耦合效应设计构建了一系列新型的纳米结构磁性复合材料, 系统地研究了材料的磁学、输运、光学、微波吸收性能与微结构之间的内在联系, 利用“多组分复合”与材料“纳米结构化”相结合的方法来有效调控磁性材料的物理性能, 极大地拓宽了磁性材料的应用领域; 研究了碳纳米复合材料的选择性可控合成与电磁特性; 研究了单层MoS₂纳米片、量子点及其复合物的合成与磁学、光学、析氢催化、超电性能; 研究了混合维范德瓦耳斯异质结构的合成与微波吸收性能. 先后主持承担了9项国家级基金项目, 在*ACS Nano*, *PRB*, *APL*等国内外学术期刊发表SCI论文210余篇, 被SCI论文他引超过3500篇次; 获得国家发明专利授权11项. 获江苏省科技进步一等奖(2000年), 国家自然科学基金二等奖(2004年), 江苏省自然科学二等奖(2014年)等奖项.

了材料的光学、电学、磁学、输运、微波吸收性能与微结构之间的内在联系, 利用材料“纳米结构化”与“多组分复合”相结合的方法来有效调控磁性材料的物理性能, 极大地拓宽了磁性材料的应用领域. 在所研究的核/壳结构磁性复合纳米材料中, 内核主要选用强磁性的纳米颗粒, 如3d过渡金属(Fe, Co, Ni)、合金(FeNi, FeCo, NiCo, FeCu, Fe₃C, Fe₅C₂)、氧化物(Fe₃O₄, γ -Fe₂O₃)、永磁铁氧体(SrFe₁₂O₁₉, BaFe₁₂O₁₉)和双钙钛矿化合物(Sr₂FeMoO₆)等; 而壳层主要由非磁性或弱磁性的功能因子充当, 如绝缘体(SiO₂, Al₂O₃)、半导体(ZnO, SnO₂)、有机分子(柠檬酸、油酸、聚合物)、各种碳材料(碳纳米管、碳纳米棒、碳纳米带、碳纳米片、碳纳米球链等)和反铁磁体(CoO, NiO, SrMoO₄)等. 下面简要介绍这方面的研究工作.

2 铁氧体基永磁/软磁(反铁磁)复合纳米材料

现代电子信息技术和环保产业的变革推动着铁氧体材料蓬勃发展, 其中M型永磁铁氧体(如SrFe₁₂O₁₉, BaFe₁₂O₁₉)是高性能磁性材料的典型代表. 该永磁铁氧体要满足工业生产和器件产品的需求, 理应具有高剩磁、高饱和磁化强度、高矫顽力和高磁能积等特点. 但很多时候, 铁氧体材料的饱和磁化强度很高, 而矫顽力或磁能积却不理想. 显然, 单一永磁铁氧体是很难使这些磁性参数同时达到最优值. 研究发现, 对永磁铁氧体进行掺杂、表面修饰和复合改性后^[29,30], 其永磁性能得到显著提高. 其中, 铁氧体基复合纳米材料就很受欢迎, 这是因为研究磁性纳米复合材料中的交换耦合机制本身就很有意义. 基于此, 我们选取永磁/软磁(SrFe₁₂O₁₉/Fe₃O₄, SrFe₁₂O₁₉/ γ -Fe₂O₃)和永磁/反铁磁(SrFe₁₂O₁₉/CoO)两类纳米复合体系进行了系统研究.

通过外延生长技术可在Sr(Ba)Fe₁₂O₁₉纳米颗粒的表面修饰上Fe₃O₄涂层, 从而形成核/壳结构的Sr(Ba)Fe₁₂O₁₉/Fe₃O₄复合物^[31,32]. 研究结果发现, 复合前后的粒子形态由六边形的片状转变为正方形的片状, 其饱和磁化强度 M_s 由62.2 emu/g增大到82.6 emu/g, 改变Fe₃O₄涂层的含量就可以很好地控制颗粒尺寸 D 、矫顽力 H_C 以及矩形比 S . 由于悬浮液中的Fe²⁺会与颗粒核

中提取出的Fe³⁺发生络合作用, 从而使得颗粒核心SrFe₁₂O₁₉与涂层Fe₃O₄之间存在强的界面交换耦合.

表1 不同温度下热处理得到的SrFe₁₂O₁₉/ γ -Fe₂O₃纳米复合材料的磁性能参数^[33]

Table 1. The thermal treatment temperature dependence of the magnetic properties of SrFe₁₂O₁₉/ γ -Fe₂O₃ nanocomposites^[33].

$T/^\circ\text{C}$	Sample	$\sigma_s/\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$	H_C/Oe	M_r/M_s	$(BH)_{\text{max}}/\text{MGOe}$
500		50.1	360		
600	Powder	53.1	4351	0.55	0.52
	Flake	54.1	3978	0.57	0.89
700	Powder	69.0	4351	0.55	0.91
	Flake	68.5	4007	0.58	1.22
800	Powder	75.9	6400	0.57	1.52
	Flake	75.6	6015	0.59	1.87
850	Powder	72.9	5867	0.56	1.42
	Flake	73.1	5826	0.56	1.46

基于溶胶-凝胶法制备出的SrFe₁₂O₁₉粉末, 当热处理的温度低于800 $^\circ\text{C}$ 时, 形成了SrFe₁₂O₁₉/ γ -Fe₂O₃纳米复合材料^[33,34]. 表1列出了在不同温度下热处理得到的SrFe₁₂O₁₉/ γ -Fe₂O₃纳米复合材料的几个重要磁性参数, 可以看出其变化比较明显. 其中, 粉末压片之后的样品在磁性上表现出交换耦合相互作用, 这是由 γ -Fe₂O₃与SrFe₁₂O₁₉两种纳米结构相之间产生的. 经800 $^\circ\text{C}$ 热处理的薄片样品是各向同性的纳米复合材料, 其最大磁能积由粉末样品的1.52 MGOe增大到1.87 MGOe. 由此可见, 永磁/软磁复合可以增大材料的饱和磁化强度, 显著提高最大磁能积, 可望在高密度磁记录方面得到较好的应用.

在SrFe₁₂O₁₉颗粒的表面涂上CoO, 也可形成核/壳型SrFe₁₂O₁₉/CoO复合纳米材料^[35]. 实验中研究了CoO涂层含量对一些重要磁性参数的影响, 如图1所示, 均表现出非单调性的变化趋势. 显然, 这是一种永磁/反铁磁组合, 更是典型的铁磁/反铁磁结构体系. 磁性测量发现, 铁磁/反铁磁间的交换耦合作用可使磁滞回线发生偏移(偏离的大小即为交换偏置场), 同时也增大了矫顽力和剩磁比, 适量的反铁磁层能提高复合材料的最大磁能积. 这些研究结果为改善铁氧体性能引入了一条新的途径.

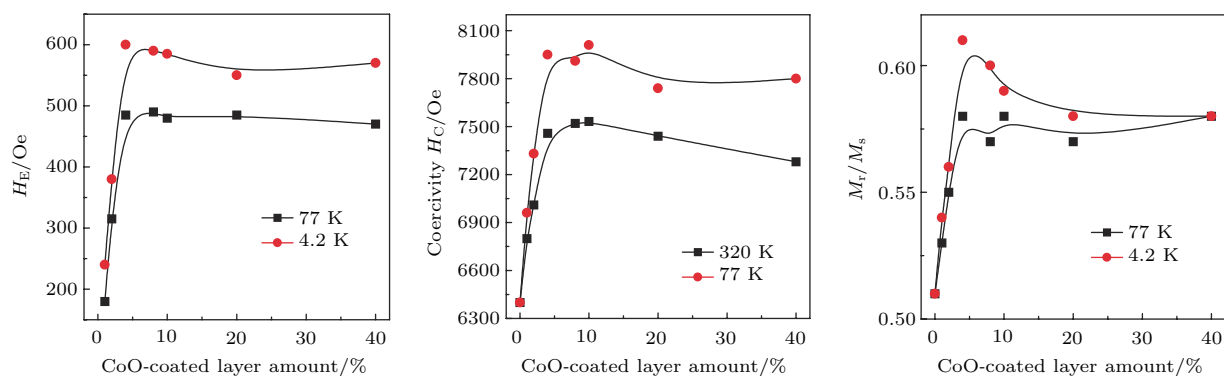


图1 SrFe₁₂O₁₉/CoO核-壳纳米颗粒的交换偏置、矫顽力和矩形比随着CoO涂层含量的变化^[35]

Fig. 1. Dependence of the exchange bias H_E , the coercivity H_C and the squareness M_r/M_s on the CoO-coated layer amount for the SrFe₁₂O₁₉/CoO core/shell nanoparticles^[35].

受上述工作的启发, 可将研究对象由铁氧体基材料延伸到双钙钛矿纳米体系, 以期通过改变界面性质来调控材料的输运性质. 我们巧妙地利用双钙钛矿化合物 Sr₂FeMoO₆ 与水缓慢反应并逐渐氧化分解的性质, 借助超声化学方法处理样品, 使其只在样品表面生成一层反铁磁绝缘体 SrMoO₄^[36]. 处理后样品的结构、形貌和磁性几乎不受影响, 但电阻率却显著提高. 在适当的处理条件下, 1 T 磁场下的室温隧道磁阻 (TMR) 效应比处理前提高 60% 以上.

3 非磁性体包覆磁性核而成的复合纳米材料

由磁性体作为核心而非磁性体作为壳层所组成的核-壳结构复合纳米材料, 因为核与壳的优势互补, 从而使其在磁学、微波吸收、输运、光学、半导体等领域得到了很好的应用. 在这里, 磁性的核一般选用 3d 过渡金属 (Fe, Co, Ni) 或者它们的合金 (FeNi) 与氧化物 (Fe₃O₄, Co₃O₄) 等, 这些均是铁磁性、亚铁磁性和反铁磁性材料的典型代表. 而

作为非磁性的壳层多选用绝缘体 (SiO₂, Al₂O₃)、半导体 (ZnO) 和有机分子 (油酸、柠檬酸、聚合物分解之后的残留物) 等来充当, 这些又都是很好的功能性材料. 磁性材料和功能性材料的有效组合, 将使得这一类复合纳米材料具有广阔的应用前景. 下面简要概述三个相关的核-壳体系.

3.1 磁性体/绝缘体核-壳体系

就磁学性质而言, 3d 过渡金属及其合金 (Fe, Co, Ni, FeNi) 的饱和磁化强度要高于铁氧体, 属于理想的磁性体. 但是, 纳米尺度的过渡金属 (尤其是 Fe 单质) 在空气中极易氧化, 甚至会在室温下发生自燃, 这严重限制了其实际应用. 这激发人们设想, 在这些磁性体的外面包覆一层绝缘体氧化物 (如 SiO₂, Al₂O₃ 等), 将容易解决此问题. 基于此, 我们采用湿化学法合成了许多不同的磁性体/绝缘体核-壳纳米颗粒, 包括 Fe/SiO₂^[37,38], Co/SiO₂^[39], Ni/SiO₂^[40], FeNi/SiO₂^[41,42], Fe/Al₂O₃^[43], FeNi₃/Al₂O₃^[44] 等, 部分代表性的显微照片如图 2 所示.

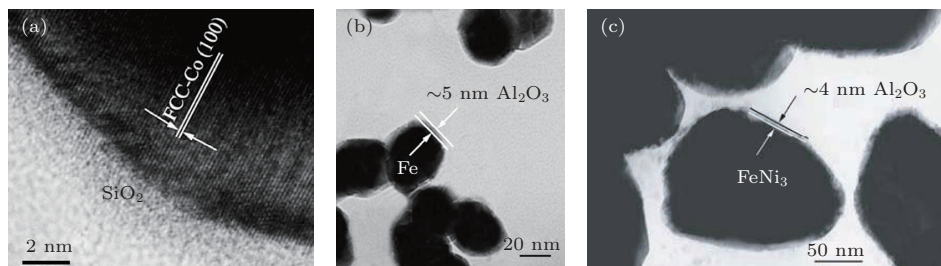


图2 磁性体/绝缘体 Co/SiO₂, Fe/Al₂O₃, FeNi₃/Al₂O₃ 核-壳纳米颗粒的高分辨率透射电镜 (HRTEM) 照片^[39,43,44]

Fig. 2. HRTEM images of Co/SiO₂ (a), Fe/Al₂O₃ (b) and FeNi₃/Al₂O₃ (c) core/shell nanoparticles^[39,43,44].

研究表明, 这类核-壳结构不仅可以有效地阻止过渡金属纳米颗粒的氧化, 从而大幅度提高稳定性, 同时由于表面包覆一层绝缘材料, 提高了电阻率, 在保持高饱和磁化强度的基础上降低了涡流损耗, 显著改善了材料的高频软磁特性, 可在高频电感器件中得到广泛的应用. 图3为Fe/Al₂O₃纳米颗粒在不同包覆量时的磁谱曲线^[43]. 显而易见, 随着Al₂O₃包覆量的增大, 样品的截止频率随着壳层厚度的增大而增大; 交流磁导率 μ' 在频率高达1 GHz时都基本保持稳定, 而在工业上广泛使用的钴镍铁氧体的截止频率也只有10 MHz.

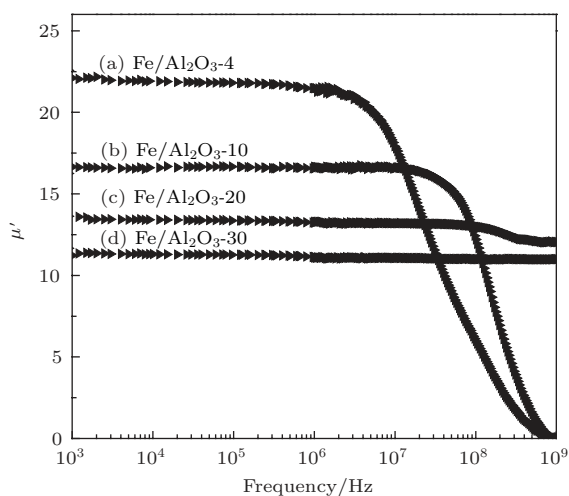


图3 具有不同Al₂O₃包覆量的Fe/Al₂O₃核-壳纳米颗粒的磁谱曲线^[43]

Fig. 3. The permeability spectra of the Fe/Al₂O₃ nanocomposites with different Al₂O₃ contents^[43].

此外, 在复合材料微结构的调控方面, 我们以聚苯乙烯微球为模板制备出了二维有序的Fe/SiO₂纳米点阵列^[45], 该阵列的易磁化方向平行于膜面. 与Fe/SiO₂连续膜相比, 纳米点阵列的矫顽力和剩磁明显增大, 这种变化与点阵中各个点的性质、点与点之间的静磁相互作用、点边界缺陷以及点阵本身独有的结构特征等因素有关. 最后需要指出的一点是, 尽管Fe₃O₄相对于以上磁性体的磁性不是很理想, 但是它也有自身独特的性质, 所以有关Fe₃O₄/SiO₂核-壳纳米颗粒^[46-48]的研究一直备受关注.

3.2 磁性体/半导体核-壳体系

解决了过渡金属纳米材料的化学稳定性问题, 许多人尝试进一步引入功能因子, 来设计一些新型的多功能纳米复合材料. 众所周知, 半导体的导电

性介于导体与绝缘体之间, 无论从科技还是经济发展的角度来看, 其重要性都非常巨大. 其中, ZnO更是由于能带隙和激子束缚能较大, 透明度高, 有优异的常温发光性能, 在液晶显示器、薄膜晶体管、发光二极管等产品中均有应用, 成为最受欢迎的半导体之一. 此外, ZnO的细小颗粒作为一种纳米材料也开始在相关领域发挥重大作用. 基于此, 可以考虑在Fe纳米颗粒的表面包覆上一层ZnO, 形成磁性体/半导体核-壳体系, 从而实现强磁性和半导体特性的功能组合. 溶胶-凝胶技术结合还原法可合成出Fe/ZnO核-壳纳米颗粒^[49], 因为核心是 α -Fe颗粒, 其饱和磁化强度很大; 而且由于ZnO壳层的完全封装, 整个颗粒能在外界环境中长时间保持稳定. 该体系表现出不寻常的室温光致发光特性, 在紫外及绿光到红外的多个波长处均观测到发光特征.

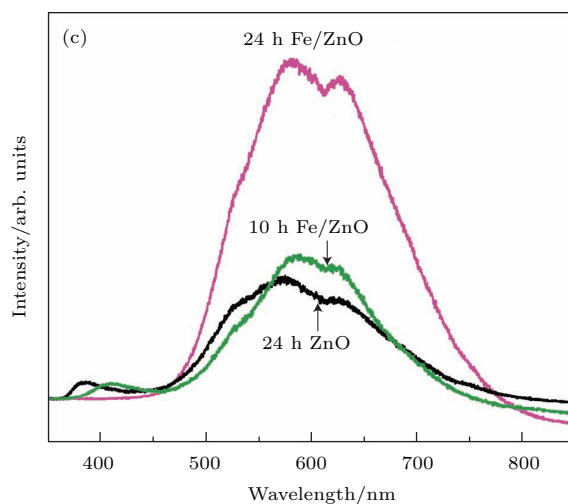
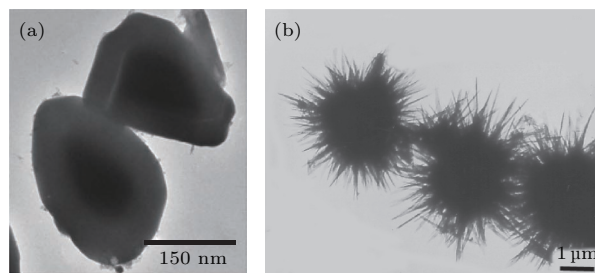


图4 Fe/ZnO核-壳复合材料的透射电镜(TEM)照片及光致发光(PL)性能^[49,50]: (a) Fe/ZnO核-壳纳米颗粒; (b) 海胆状Fe/ZnO复合材料; (c) PL谱

Fig. 4. TEM images and photoluminescence (PL) properties of Fe/ZnO core/shell nanocomposites^[49,50]: (a) Fe/ZnO core/shell nanoparticles; (b) sea urchin-like Fe/ZnO nanocomposites; (c) PL spectra.

同时, 我们还利用水热法在80 °C下合成出了“海胆”状Fe/ZnO磁性复合材料^[50], 这里的ZnO

壳是以纳米刺的形式钉扎在Fe颗粒的表面. 相对于纯的ZnO而言, 这种形状新颖的核-壳体系在583 nm处的光致发光(PL)发射峰明显强得多. 图4展现的是Fe/ZnO核-壳复合材料的显微照片及PL性能. 其实, 在半导体的家族里, TiO₂作为一种宽禁带材料, 其光电性能和光催化特性一直备受瞩目, 所以也有许多工作报道了磁性体/TiO₂复合纳米材料^[51,52]的相关研究进展.

3.3 磁性体/有机层核-壳体系

进一步, 研究思路延伸到了有机分子修饰的核-壳纳米颗粒体系, 以期通过改变界面微结构来调控材料的综合物性. 我们知道, 从生物医学应用的方面来考虑, 组装纳米颗粒时往往需要用到合适的涂层, 而柠檬酸正是被广泛使用的理想材料之一. 同时, 铁氧化物(如Fe₃O₄)是很受欢迎的磁性材料, 尤其是它们的纳米颗粒都具有优异的磁性. 因此, 我们首先选择Fe₃O₄/柠檬酸这样一种磁性体/有机层核-壳体系作为研究对象, 深入探究了合成条件对其性能的影响. 基于共沉淀法, 分别通过一步和两步工艺实现Fe₃O₄/柠檬酸核-壳纳米颗粒的可控合成^[53]. 研究发现, 在不同的阶段添加柠檬酸可以改变Fe₃O₄纳米颗粒的核尺寸, 而涂层温度影响柠檬酸在颗粒表面的吸附, 并能改变纳米粒子的流体动力学尺寸. 此外, 我们还尝试用油酸作为有机层, 通过在Fe₃O₄纳米颗粒的表面来自组装油酸的单分子层, 从而形成Fe₃O₄/油酸核-壳体系^[54]. 研究表明, 经油酸化学修饰后的Fe₃O₄纳米颗粒, 其磁电阻效应比修饰前提高了两倍以上. 这种增强的磁电阻极大可能是来自于载流子跳跃通过油酸分子时所产生的弱自旋散射. 可以预见的是, 在将来小分子有望促进自旋基分子电子学的发展, 能在自旋输运方面得到较好应用.

最后, 我们将其中的核由亚铁磁性的Fe₃O₄换成反铁磁性的Co₃O₄, 外面的覆盖层变为聚合物的分解残留物(PDRs), 设计出Co₃O₄/PDRs核-壳纳米晶复合体系, 并对其进行了细致的基础研究^[55]. 如图5所示, 与纯的Co₃O₄纳米晶相比, 该体系的磁性有很大不同. 例如, 4.2 K下的磁滞回线一直到8 T磁场仍然是打开的, 而纯Co₃O₄样品的两个回线分支在磁场超过3 T时就重叠在一起. 复合体系中每个Co₃O₄单胞的平均永磁矩大约是纯Co₃O₄中的三倍, 其矫顽力和回线偏移也发生了

显著的增强(分别从纯Co₃O₄的73.8和11.0 kA/m增大到Co₃O₄/PDRs的116.5和25.5 kA/m), 这些异常磁性归因于表面自旋的钉扎效应. 显而易见, 关于磁性体/有机层核-壳体系的研究仍值得深入开展.

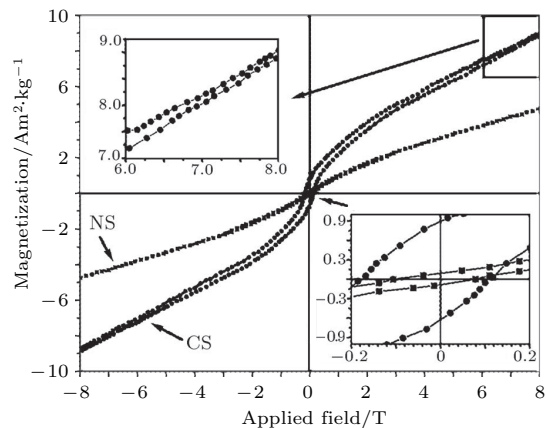


图5 Co₃O₄/PDRs核-壳纳米晶(CS)和纯Co₃O₄纳米晶(NS)在4.2 K下的场冷($H_{cool} = 1$ T)磁滞回线^[55]

Fig. 5. Hysteresis loops of the CS (the PDR-covered Co₃O₄ nanocrystallites) and NS (the Co₃O₄ grain is naked) samples measured at 4.2 K in the cooling field of 1 T, and the local magnification of the loops (insets)^[55].

4 用磁性颗粒催化合成的碳基复合纳米材料

众所周知, 碳的家族非常庞大, 从C₆₀到碳纳米管再到石墨烯, 一直都备受关注. 更为重要的是, 它们均已成熟运用到生产生活的诸多方面. 其中, 具有特殊结构的碳基复合纳米材料在纳米电子器件、多功能材料和储氢等领域显示出十分诱人的前景, 因此引起了物理、化学及材料学界的极大关注. 如螺旋碳纳米管可在纳米器件中作为产生微磁场的纳米螺线管, 而磁场强度可由通过碳管的电流强度来调节. 研究发现, 在构建一些新颖的碳基复合纳米材料的过程中, 用磁性(比如3d过渡金属及其合金或氧化物)颗粒来催化合成是很常见的手段. 这里的磁性纳米颗粒是镶嵌在碳材料中, 实际上形成了一种磁性颗粒/碳材料核-壳体系. 下面主要介绍其中的两类结构体系.

4.1 3d过渡金属/碳材料核-壳体系

就磁学领域来看, 化学元素周期表中的3d过渡金属Fe, Co, Ni都是非常重要的铁磁体. 而随着

材料制备技术的进步, 我们看到的碳材料已由传统意义上的碳纳米管 (CNT) 发展到螺旋碳纳米管 (HCNT)、竹节状碳纳米管 (BLCNT)、碳纳米管-石墨烯复合物 (CNT-G)、碳混合纳米颗粒 (CNP)、碳纳米球链 (CCNS)、碳纳米纤维 (CNF)、碳纳米带 (CNB)、碳纳米片 (CNS)、碳纳米棒 (CNR) 和碳纳米笼 (CNC) 等众多形式. 这样一来, 由3d过渡金属和碳材料组装成的核-壳复合体系将具有丰富多彩的微结构, 在材料性能上必能多方位来进行调控.

基于此, 我们采用原位催化-化学气相沉积法, 以碳氢化合物 (如苯和乙炔) 为碳源, 用过渡金属 Fe, Co, Ni 的纳米颗粒作为催化剂, 成功合成出了一系列结构新颖的碳基复合纳米材料. 图6中给出了具有核-壳结构的 Fe/CNT [56-58], Fe/HCNT [59-61], Fe/CNF [62], Co/CNT-G [63,64], Ni/CNS [65] 和 Ni/CNR 等 [65] 复合材料的代表性显微照片.

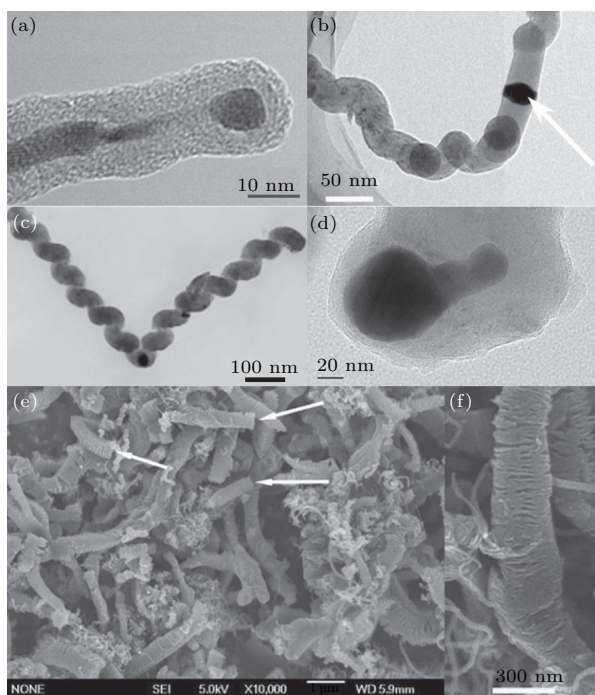


图6 (a) Fe/CNT, (b) Fe/HCNT, (c) Fe/CNF, (d) Co/CNT-G, (e) Ni/CNR 和 (f) Ni/CNS 的显微照片 [56,60,62,64,65]

Fig. 6. Photomicrographs of (a) Fe/CNT, (b) Fe/HCNT, (c) Fe/CNF, (d) Co/CNT-G, (e) Ni/CNR and (f) Ni/CNS nanocomposites [56,60,62,64,65].

在这里, 由于3d金属颗粒是镶嵌在碳纳米材料中, 因而所得复合纳米材料具备很好的热稳定性和室温铁磁性. 从图7中可以看出, 该复合材料有着优异的微波吸收性能, 具有吸收强、频带宽、比重

小、厚度薄、环境稳定性好等特点, 可望成为新一代轻质复合型吸波材料. 此外, 我们还深入探讨了金属颗粒的粒径对碳螺旋结构和石墨化程度的影响, 系统研究了单根碳螺旋的电荷输运性质及室温光导性质 [66]. 研究表明, 单根碳螺旋中的电荷输运是电子在局域态间的漂移传导, 特征长度介于5—50 nm之间; 在低温下观察到增强的电子-电子相互作用, 该相互作用在局域态中形成了宽为几个 meV 的软库仑带隙. 当接触电极为 Schottky 型接触时, 还可观察到明显的量子隧穿现象 [67].

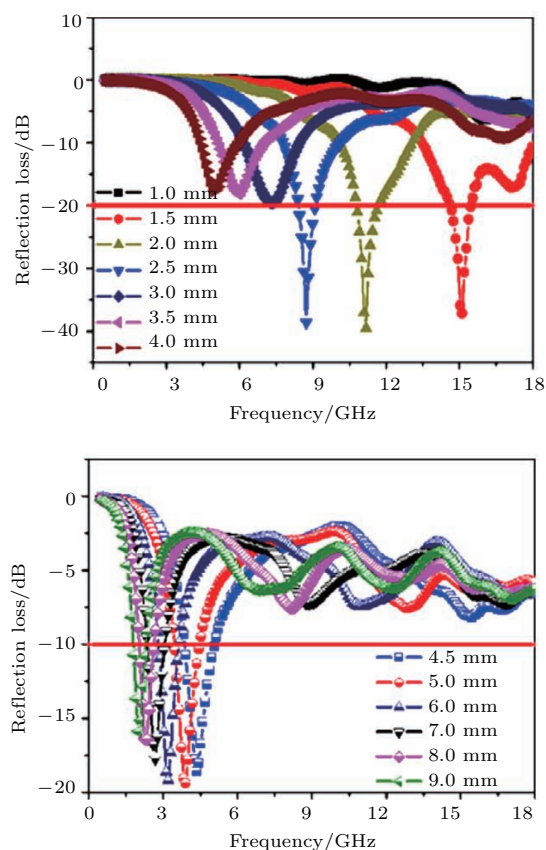


图7 具有不同厚度的 Fe/CNT 复合材料的微波反射损耗曲线 [59]

Fig. 7. Microwave reflectivity of Fe/CNT composites different in thickness [59].

4.2 合金 (或氧化物) /碳材料核-壳体系

我们知道, 不同的过渡金属之间可以形成多种合金, 如 FeCo, FeNi, NiCo, FeCu 等, 这些合金其实也都是非常理想的强磁性材料, 而且本身就比3d过渡金属要稳定得多. 所以, 可直接考虑用上述合金的纳米颗粒来催化合成新的碳基复合纳米材料, 即合金/碳材料核-壳体系. 同样地, 基于原位催化裂解碳源的途径, 能在相对低的温度下可控合成

出 FeCo/CNT [68], FeNi/CNT [69], NiCo/CNT [70], NiCo/CNR [70], FeCu/CNP [71], FeCu/CNB [71,72], FeCu/HCNT 等 [72] 多种有趣的核-壳复合纳米材料, 图 8 所示为几张典型的电镜照片.

无一例外, 以上所有合金/碳材料在空气中都是高度稳定的, 而且均表现出优异的软磁特性和很好的微波吸收性能. 研究结果发现, 碳源裂解的温度与时间、合金的组成成分、包覆层的致密度和厚

度等会影响复合材料的饱和磁化强度与矫顽力; 而电磁波吸收性能还可以通过改变吸收层的厚度来进行调节. 此外, 我们进一步尝试用过渡金属的氧化物(如 Fe_3O_4) 纳米颗粒作为催化剂, 简单制备出了核-壳型 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNC}$ 复合纳米材料 [57,60], 其微结构如图 9 所示. 显然, 上述研究提到的都是一种简易而环保的方法, 有望用于大批量生产磁性可调的核-壳结构功能复合材料.

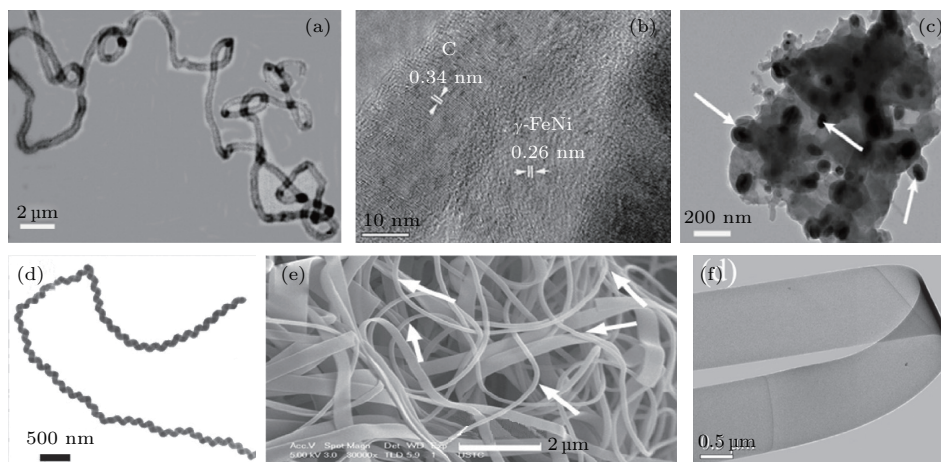


图 8 (a) FeCo/CNT, (b) FeNi/CNT, (c) FeCu/CNP, (d) FeCu/HCNT, (e) 和 (f) FeCu/CNB 的显微照片 [68,69,71,72]

Fig. 8. Photomicrographs of (a) FeCo/CNT, (b) FeNi/CNT, (c) FeCu/CNP, (d) FeCu/HCNT, (e) and (f) FeCu/CNB nanocomposites [68,69,71,72].

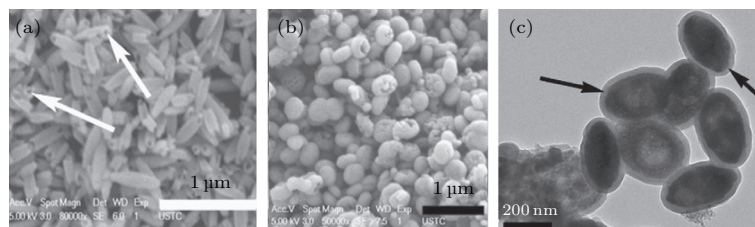


图 9 核-壳型 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNC}$ 复合纳米材料的显微照片 [57,60]

Fig. 9. Photomicrographs of core/shell-structured $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNC}$ nanocomposites [57,60].

5 基于交换偏置效应而设计的复合纳米材料

交换偏置(EB)效应是大家所熟知的现象, 它来源于铁磁性(FM)和反铁磁性(AFM)成分在 FM-AFM 界面处的耦合相互作用. 自从 1956 年由 Meiklejohn 和 Bean [73] 在 Co/CoO 核-壳结构中首次发现以来, 无论是在基础研究领域还是在技术应用上, 交换偏置效应都受到了科研工作者的广泛关注. 一般而言, 能观测到交换偏置行为的体系主

要有 [74]: 1) 平板组装式的 FM-AFM 纳米结构(例如双层膜体系、双分子层等); 2) 表面经过化学修饰的 FM 纳米颗粒; 3) FM 纳米颗粒镶嵌到 AFM 基质中所构成的复合体系; 4) 微结构可控的核-壳纳米颗粒; 5) 带有表面效应的 AFM, FM 和亚铁磁性(FiM) 纳米颗粒; 6) 含有 AFM-AFM 耦合效应的纳米颗粒.

从发展趋势来看, 因为发现 EB 效应在自旋阀、隧道结和传感器等方面有巨大的应用前景, 早期有关交换偏置的研究主要集中于 FM-AFM 薄膜体系. 21 世纪以来, 随着材料合成方法与测试技术的进

步, 焦点又转移到了纳米颗粒的交换偏置效应研究上. 这主要是因为磁性颗粒体系中的交换偏置作用使得矫顽力显著增强, 从而降低了磁记录介质的超顺磁极限^[75], 也提高了永磁材料的磁能积^[76]. 显然, 研究磁性纳米颗粒体系中的交换偏置效应具有极其重要的意义, 可以观察到许多与交换偏置相关的奇异特性.

需要重点指出的是, 在磁性颗粒体系中有一个特殊的存在形式, 即反铁磁纳米颗粒, 因为反铁磁成分对交换偏置基材料的磁性能起到关键性的作用. 正如国际著名磁学家、诺奖得主奈尔(L. Néel)早在1961年所预言的那样^[77], 反铁磁材料的超细颗粒将会表现出超顺磁性或弱铁磁性, 它的永磁矩归因于两套磁亚晶格中未补偿的自旋. 后续许多研究工作也确实观察到单一反铁磁纳米颗

粒的奇异磁性, 比如磁滞回线的偏移及各向异性的变化^[78,79], 但是有关微观机制的解释却不相一致. 我们也利用振动样品磁强计(VSM), 超导量子干涉仪(SQUID), 综合物性测量系统(PPMS)和电子自旋共振(ESR)等专业表征手段系统测试了立方及六角CoO纳米颗粒的宏观、微观磁性^[80-84], 从反铁磁体相、未补偿的表面自旋、多重磁亚晶格模型和自旋补偿的松散体系等角度解释了异常磁特性, 发现结构和磁无序的表层铁磁相在CoO纳米颗粒的磁性行为中扮演了极其重要的角色. 此外, 在Ar/H₂中对六角CoO颗粒进行热处理可得到Co-CoO复合纳米颗粒^[85], 由于FM-AFM界面相互作用观察到了一定的交换偏置和增强的矫顽力, 结果如图10所示.

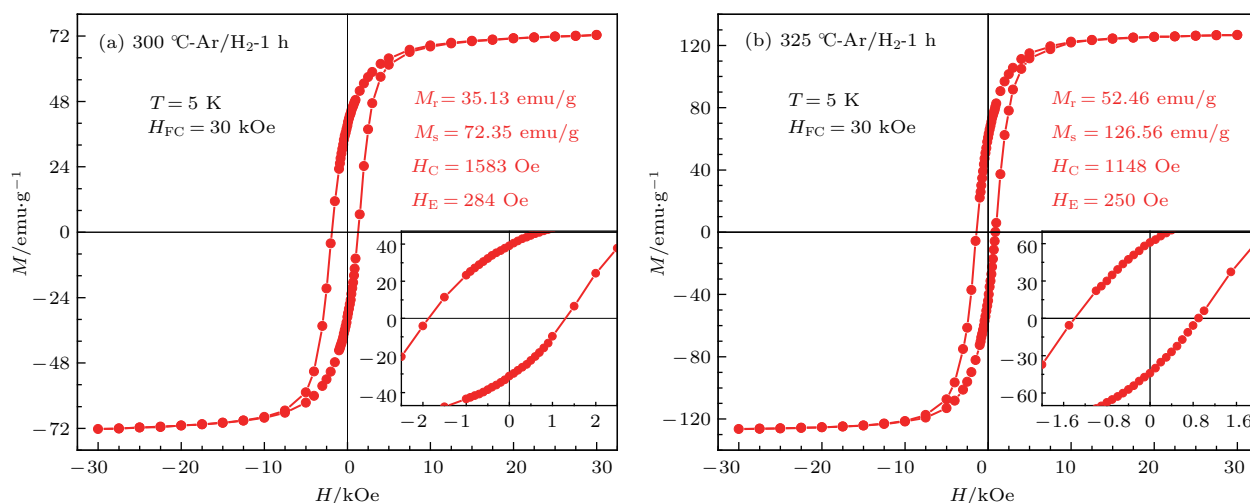


图10 hcp结构的CoO纳米颗粒在(a) 300 °C和(b) 325 °C下进行1 h的Ar/H₂退火后所得样品的5 K场冷磁滞回线(从350 K以H_{FC} = 30 kOe的场冷却下来); 插图显示的是放大的回线, 以给出相应的交换偏置^[85]

Fig. 10. Hysteresis loops for the annealed samples at 5 K after field cooling (FC) from 350 K in a field of H_{FC} = 30 kOe; insets show the enlarged loops displaying the corresponding exchange bias^[85].

总体来看, 核-壳结构磁性纳米颗粒的交换偏置仍是研究的热点, 这主要是因为在该体系中影响界面微结构的因素太多, 可望实现合成方法到材料微结构再到磁性能的有效调控. 下面重点探讨两种核-壳纳米颗粒体系.

5.1 (亚)铁磁/反铁磁核-壳体系

这种核-壳纳米颗粒的设计思路一般都遵从F(i)M核被AFM壳所包裹, 并且F(i)M对应的居里温度T_C要高于AFM的奈尔温度T_N, 比如Co/CoO^[76,86,87], Ni/NiO^[88], γ-Fe₂O₃/CoO^[89]和

γ-Fe₂O₃/NiO等^[90]. 尽管在这些F(i)M/AFM核-壳型颗粒的磁性研究中也观察到了磁滞回线的偏移和矫顽力的增强, 但是颗粒本身仍存在部分缺点, 如: AFM壳层的自钝化效应使得颗粒的进一步氧化较为困难^[91]; 纳米颗粒的小尺寸使得AFM壳层的生长往往是结构无序的^[92]; 过氧化导致核变得极其小, 形成的超顺磁性将使交换偏置效应不复存在^[93]. 显而易见, 为了得到理想的交换偏置, 关键是实现F(i)M/AFM界面微结构的精确调控. 因此, 探索出一种简便可行的方法来制备相成分、晶粒尺寸、取向、结晶质量、颗粒形状、界

面粗糙度、自旋结构和界面层数等微结构可控的核-壳磁性纳米颗粒尤为关键. 我们曾经在 Ni-NiO 复合纳米颗粒体系中观察到了增强的交换偏置

效应和较大的矫顽力, 并且发现这些磁性参数对 Ni (或 NiO) 的含量有很强的依赖性, 部分结果如图 11 所示 [94].

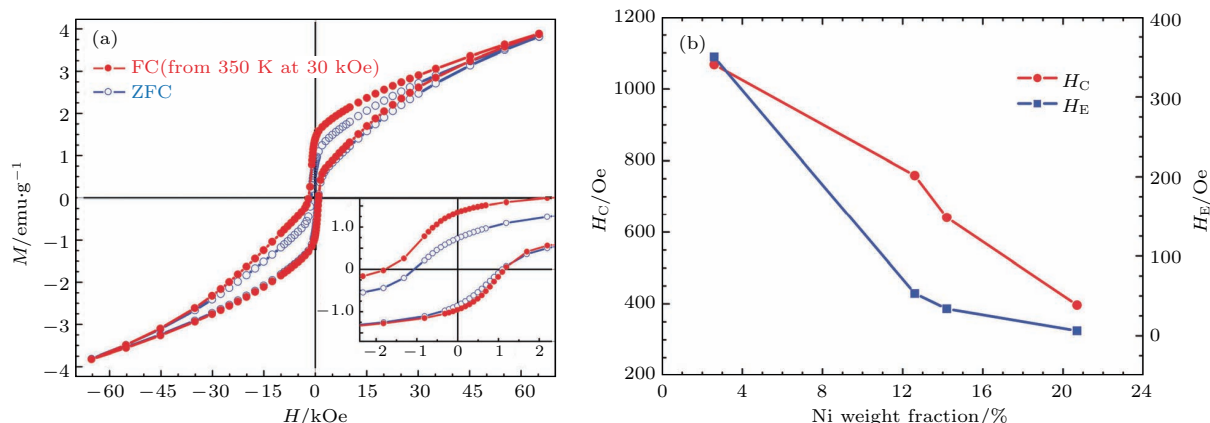


图 11 (a) Ni-NiO 复合纳米颗粒的 5 K 磁滞回线; (b) 矫顽力和交换偏置随着 Ni 含量的变化 [94]

Fig. 11. (a) ZFC and 30 kOe FC hysteresis loops at 5 K for the Ni-NiO nanocomposites, insets show the measurements in greater detail; (b) variation of coercivity H_C and exchange bias H_E at 5 K with the Ni weight fraction detected over the prepared Ni-NiO nanocomposites [94].

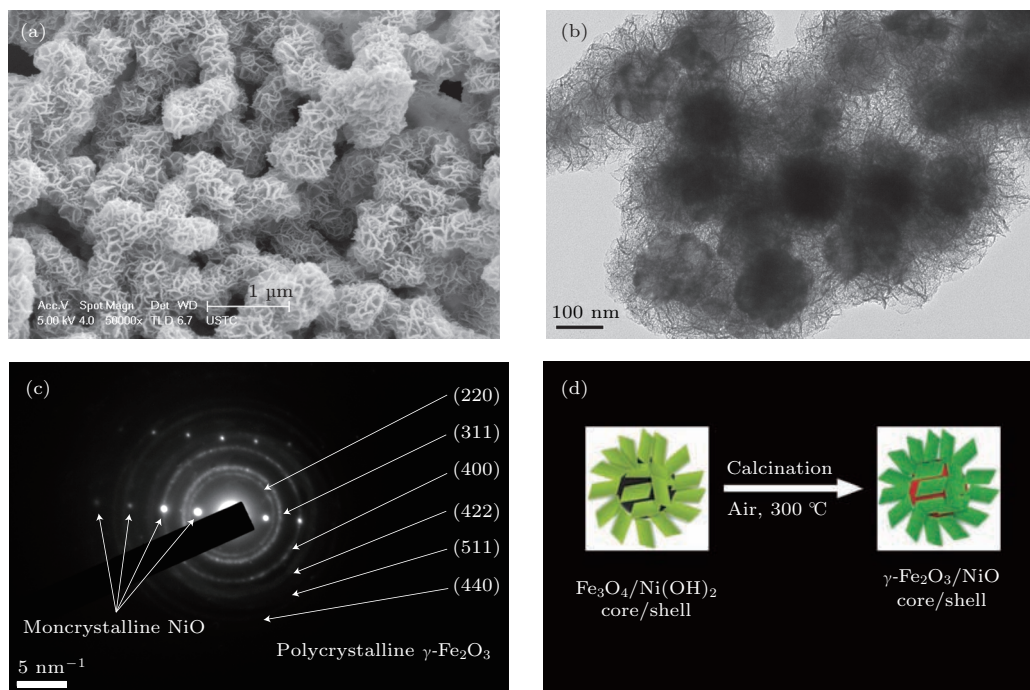


图 12 γ - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ 核-壳纳米花的 (a) 扫描电镜 (SEM) 照片, (b) HRTEM 照片, (c) 选区电子衍射 (SAED) 图案和 (d) 形成机制 [95]

Fig. 12. (a) SEM image, (b) HRTEM image, (c) SAED pattern and (d) schematic illustration of the proposed formation mechanism of core/shell γ - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ nanoflowers [95].

另一个对 F(i)M/AFM 复合材料的交换偏置效应起决定性作用的因素是 AFM 相的奈尔温度 T_N . 在反铁磁性材料的典型代表 (过渡金属的一氧化物) 中, 块体 MnO, FeO, CoO 和 NiO 的 T_N 分别为 118, 198, 293 和 523 K. 显然, 基于前两种反铁磁体得到的 F(i)M/MnO 和 F(i)M/FeO 核-壳纳米颗粒,

其理想的交换偏置只在较低温度下才能观察到, 这大大限制了交换偏置效应在器件上的应用. 所以有关这两个体系中的交换偏置效应, 更多的只是从微观磁性和交换偏置起源等理论层面来研究. 很明显, CoO 和 NiO 可分别被选作 T_N 接近和高于室温的理想反铁磁体. 而在铁磁性的代表物中, 尽管金

属单质 Fe, Co, Ni 的磁性能都很优异, 但热稳定性不太好, 且居里点较高, 因而它们并非最佳的研究交换偏置的铁磁材料. 然而 Fe 的两种亚铁磁性氧化物 Fe_3O_4 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 却兼有很好的磁特性和结构稳定性, 且居里温度 (T_C 分别为 858 K 和 948 K) 相对较低.

综合考虑, FiM/AFM 型的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoO}$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CoO}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ 核-壳纳米颗粒或许是四种理想的交换偏置基材料, 这样基于交换偏置效应做成的器件产品在室温和室温以上将有有用武之地. 在近期工作中, 我们已通过溶剂热/热分解的方法合成出微结构可控的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ 核-壳纳米花^[95], 如图 12 所示. NiO 壳层是由单晶结构的纳米片构成, 这些纳米片不规则地镶嵌在 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 球的表面.

5.2 反铁磁/(亚)铁磁核-壳体系

近年来有文献报道, 通过有机盐的高温热解法可以合成出高度匀质的“倒置”型核-壳磁性纳米颗粒, 如 $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ^[96-98] 和 $\text{CoO}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^[89]. 在该体系中, 与传统的 F(i)M/AFM 模式相反, 这里的核是 AFM, 壳是亚铁磁性 (FiM), 形成的是 AFM/FiM 核-壳结构. 因为有机盐在有机媒介中的热解反应比较温和且易控, 所得纳米颗粒的核-壳成分、结晶取向和尺寸均匀性都能很好地控制, 从而得到了较大的交换偏置和矫顽力. 我们也曾通过乙酰丙酮盐的两步热解法合成出了“倒置”型准核/壳结构的 $\text{CoO}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒^[99], 发现 5 K 下有高达 8 kOe 的交换偏置场, 如图 13 所示.

与此同时, 还有一些科研工作者对诸如 $\text{MnO}/\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ^[100,101] 和 $\text{MnO}/\text{Mn}_3\text{O}_4$ ^[101-103] 一类的“双倒置”型核-壳纳米颗粒体系进行了研究. 这种 AFM/FiM 结构与传统的 F(i)M/AFM 相比, 不仅核与壳的磁学属性倒了过来, 而且 $T_N > T_C$ (如 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 和 Mn_3O_4 相的 T_C 分别为 39 K 和 43 K, 而 MnO 相的 T_N 为 118 K), 所以称为“双倒置”. 研究发现, 在这种 T_N 大于 T_C 的 AFM/FiM 核-壳纳米颗粒中出现了一些奇异的磁学现象, 例如回线偏移对于核的尺寸有非单调依赖性^[104], 温度在 T_C 以上时仍然存在交换偏置^[102]. 这些效应与常见的“在一般核-壳体系中截止温度 T_B 会升高”不一样, 主要归因于 FM 核的有效各向异性的增强. 值得注意的是, Golosovsky 等^[100] 还

发现在远高于 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 壳层的 T_C 和 MnO 核的 T_N 以上温度时, $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 壳层中的有序磁矩仍能维持在一个有限值. 对于这些说法不尽相同的奇异磁性, 在实验上很有必要对 AFM/FiM 核-壳纳米颗粒的交换偏置及其相关效应进行更系统、更深入的研究, 同时也需要从理论研究层面来分析交换偏置的微观起源, 从而弄清楚影响交换偏置的因素到底有哪些.

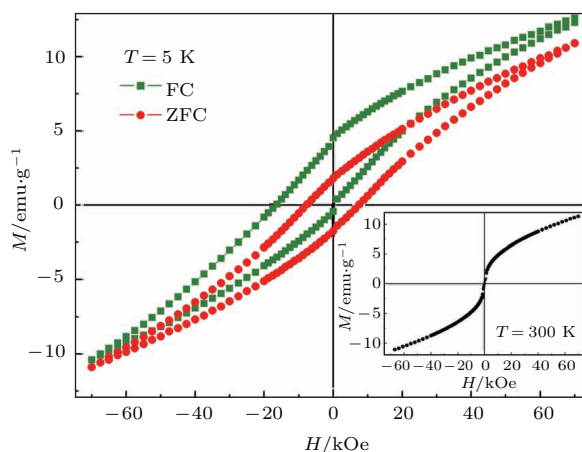


图 13 准核/壳型 $\text{CoO}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒在 5 K 下的磁滞回线, 插图为 300 K 下测得的回线^[99]

Fig. 13. ZFC and 50 kOe FC hysteresis loops at 5 K for the quasi core/shell $\text{CoO}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles, inset shows the loop measured at 300 K^[99].

纵观以上“倒置”和“双倒置”两类 AFM/FiM 核-壳纳米颗粒的磁性研究, 就会发现大部分的工作都只是集中于样品的宏观磁性分析, 而对于微观磁性的探究却很少. 众所周知, 中子衍射是测定材料晶体结构、磁结构和特征尺寸的最有力手段^[100,101,105]; 而 ESR 是一种与其互补的测量, 它可以获得样品中有关磁各向异性、磁性相共存、磁相变及离子磁矩等方面的信息^[101]. 我们在前期工作中研究了 CoO 纳米颗粒的 ESR 谱, 得到 45 nm 六角 CoO 纳米颗粒的反铁磁转变温度 T_N 为 245 K^[83], 并且 T_N 具有明显的尺寸效应^[84]. 更进一步, 核磁共振 (NMR) 和穆斯堡尔 (Mössbauer) 谱可以辅证样品中的磁性相成分, 对其超精细结构进行分析, 得到离子的占位情况等. 由此可见, 用中子衍射, ESR, NMR 和 Mössbauer 谱等几种工具来分析 AFM/FiM 核-壳纳米颗粒中的微观磁性将具有重大的意义. 同时也很有必要通过第一性原理计算^[106], Monte Carlo 模拟^[107] 及微磁学模拟与计算等^[108] 理论手段来分析核-壳纳米颗粒中交换偏置效应的微观机理, 深入理解影响交换偏置的因

素. 最终的研究结果将可以为交换偏置效应在磁性逻辑单元、存储记忆装置的设计和应用方面提供强有力的实验支撑和理论依据.

6 核-壳同轴结构的一维复合纳米材料

自1991年Iijima发现碳纳米管以来, 诸如纳米管、纳米线、纳米棒、纳米带、纳米纤维等一维纳米材料的基础研究和实践都一直备受瞩目. 一维纳米结构材料与薄膜或块体相比, 形状各向异性明显, 具有新奇的物理及化学特性, 已经在环境过程、催化、储能、半导体、传感器、生物分离和吸波材料等方面表现出良好的应用前景. 尤其是在纳米磁学领域, 一维结构有很大的技术优势, 比如可以作为设计高密度磁记录介质、磁存储器、磁性传感器和微波器件等产品的功能模块, 来实现各单元间的功能互联. 提及一维纳米材料, 往往都会涉及“长径比”这个词, 这里的“长”指的是材料沿轴线方向的长度(一般是几百纳米到几十微米不等), 而“径”指的是材料在横截面上的直径大小(一般是一百纳米左右甚至更小). 随着纳米技术的发展和材料合成方法的进步, 人们早已不满足于单相一维纳米材料的研究, 而是将目光转移到两相或多相一维复合纳米材料的可控制备及性能研究方面. 这里的两相或多相从一维材料的径向(即横截面)来看构成了核-壳结构, 而所有的相在长度方向又都是一维结构并且具有相同的轴线(即同轴), 最后形成的是核-壳同轴结构的一维复合纳米材料. 该复合材料兼具“核-壳”, “同轴”和“一维”三大特征, 能够将各自的优势组合起来, 使其综合性能最优化, 成为真正实用的多功能材料. 下面介绍其中有代表性的四类结构.

6.1 铁磁/反铁磁核-壳同轴纳米结构

如前文所述, 在铁磁/反铁磁核-壳纳米颗粒体系中研究交换偏置效应及其相关磁性行为时, Co/CoO和Ni/NiO是两种比较好的选择. 沿着这个思路, 稍微借鉴下一维纳米材料的制备方法, 就能得到两者的核-壳同轴纳米结构. Araujo等^[109]用纳米多孔氧化铝做模板, 先利用电沉积法制备出直径约40 nm的Co纳米管阵列, 然后通过内部管壁在空气中的自然氧化形成Co/CoO核-壳纳米管. 他们深入研究了Co/CoO核-壳纳米管中的交换偏置行为、磁锻炼效应以及截止温度 T_B

的双峰分布等, 其中交换偏置效应在220 K以下还能维持. Ott等^[110]在液体多元醇中还原得到平均直径和长度分别为15和130 nm的Co纳米线, 然后在离心清洗时线的表面发生了氧化, 从而形成Co/CoO核-壳纳米线. 磁性测试发现纳米线在100 K以下有一个0.1 T量级的交换偏置场, 该偏置场起源于铁磁性的Co核和反铁磁性的CoO壳之间的相互作用. 但有意思的是, 伴随着交换偏置效应的产生, Co/CoO核-壳纳米线的矫顽力下降了0.2 T, 并且在100 K达到最小值. 这与我们通常理解的“交换偏置效应往往伴随着矫顽力的增强”截然不同, 作者认为反铁磁性的超顺磁扰动在其中起了关键性的作用. 此外, Nogués等^[111]对独立的Co/CoO核-壳同轴纳米线中的强交换耦合效应也进行了研究, 发现高场磁化是可以调谐的.

对于Ni/NiO体系, Tseng等^[112,113]利用“阳极氧化铝(AAO)模板/化学镀+350 °C下空气中退火15—30 min”的方法在Si衬底上得到了Ni/NiO核-壳纳米棒, 该棒的直径和长度分别为70和350 nm, 其中NiO壳层厚6—10 nm. 他们着重研究了细微的界面磁性, 如竞争磁相互作用和界面冻结自旋等. 进一步, Salgueiriño-Maceira等^[114]用CNT作为基底, 在CNT/Pt纳米复合物中沉积上Ni/NiO纳米线, 发现了增强的和新颖的磁特性.

在上述Co/CoO和Ni/NiO铁磁/反铁磁核-壳同轴纳米结构的磁性研究中, 固然能观测到有趣的物理效应, 但这两种体系往往都是以牺牲铁磁性的核为代价来获取反铁磁性的壳层. 这就使得在样品的合成过程中实验条件难以把握, 不好实现微结构的精确调控, 从而也不能定量分析呈现出的物理规律. 为另辟蹊径, 中国科学院物理研究所韩秀峰课题组就制备出Fe/Cr₂O₃和Ni/Cr₂O₃铁磁/反铁磁核-壳纳米线^[115], 显微照片如图14中的左图所示, 可以看出两个体系都是明显的核-壳同轴结构. 他们发现, 样品合成和微结构是可控的. 该研究思路为获得磁性可调的异质结构纳米材料开辟了新的途径. 此外, 韩秀峰等^[116]又利用“溶胶凝胶+直流电沉积”的两步法合成出Ni/FeTiO₃(FTO)和坡莫合金(Ni₈₀Fe₂₀)/FTO两种铁磁/反铁磁核-壳纳米线与纳米管, 其中坡莫合金/FTO纳米线(管)的显微照片如图14中的右图所示. 由于这几种体系的磁各向异性发生了显著增强, 有望在宽频带、小尺寸的人工智能器件和无线电通信设备中得到较好应用.

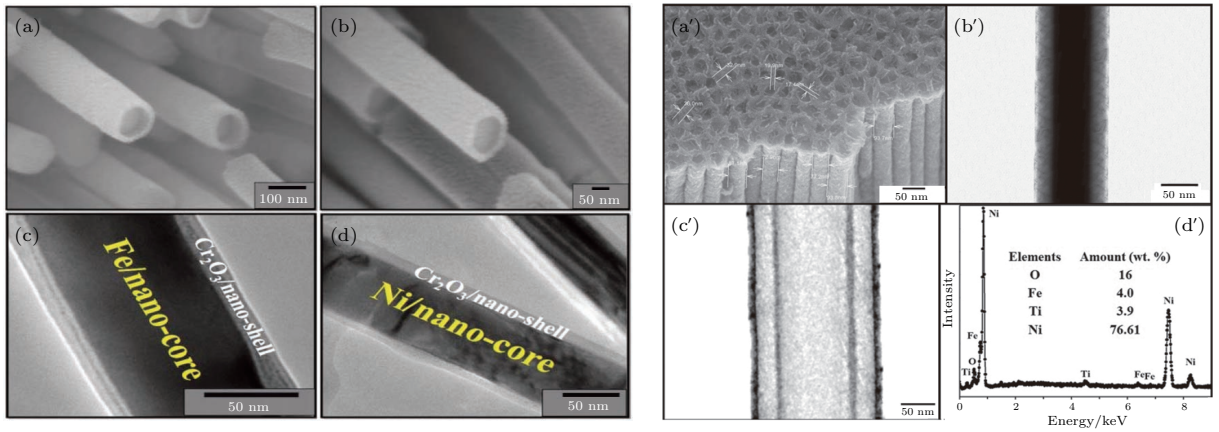


图 14 左图为 Fe/Cr₂O₃ 和 Ni/Cr₂O₃ 核-壳纳米线的 SEM 与 TEM 照片^[115]; 右图为坡莫合金/FTO 核-壳纳米线与纳米管的 SEM 照片、TEM 照片及 EDS 谱^[116]
 Fig. 14. The left panel: SEM images (a), (b) at different magnification and TEM images of the (c) Fe/Cr₂O₃ and (d) Ni/Cr₂O₃ core-shell nanogeometry^[115]. The right panel: (a) SEM micrograph for permalloy/FTO core-shell nanowires; TEM images of (b) a single permalloy/FTO core-shell nanowire with FTO wall thickness of 25 nm and (c) a single permalloy/FTO core-shell nanotube, and (d) compositional analysis obtained from EDS^[116].

6.2 铁磁/亚铁磁核-壳同轴纳米结构

狭义上来讲, 我们通常提到的磁性材料是指铁磁和亚铁磁体, 它们都属于强磁性材料, 代表物有 Fe, Co, Ni, Fe₃O₄ 等, 两者可以组合成 Fe/Fe₃O₄, Co/Fe₃O₄ 和 Ni/Fe₃O₄ 三种铁磁/亚铁磁体系. 针对这一类体系的核-壳同轴纳米结构, 已经报道了 Fe/Fe₃O₄ 核-壳纳米线^[117]、Fe/Fe₃O₄ 多孔核-壳纳米棒^[118]、Co/Fe₃O₄ 同轴纳米电缆^[119,120] 和 Ni/Fe₃O₄ 多层核-壳纳米线^[121] 的可控组装及相关性能研究.

Kim 等^[117] 先是在 AAO 模板中利用脉冲电沉积生长出 Fe 纳米线, 然后通过热转换形成 Fe/FeO_x 核-壳纳米线. Chen 等^[118] 先依次通过水热法、硅酸四乙酯的水解和 500 °C 下空气中退火得到 α-Fe₂O₃/SiO₂ 纳米棒, 再置于 N₂/H₂ 气流中 400 °C 下进行 5 h 的退火处理, 即可形成多孔 Fe₃O₄/Fe/SiO₂ 核-壳纳米棒, 其孔径为 5—30 nm. 电磁特性的测量发现, 该纳米棒中的介电损耗和磁损耗能有效互补, 表现出优异的电磁波吸收性能, 因而可以作为吸波材料的候选者之一. Kazakova 和 Holmes 等^[119,120] 利用“AAO 模板法+超临界流体包裹相技术”构建出 Co/Fe₃O₄ 同轴纳米电缆阵列, 这种一维异质结构具有放射状的几何外形, 同轴纳米电缆的显微照片如图 15 所示. 在放射状结构中, 两种或多种磁性材料的结合(比如这里的硬磁相 Co 和软磁相 Fe₃O₄) 是研发高密度磁存储器、

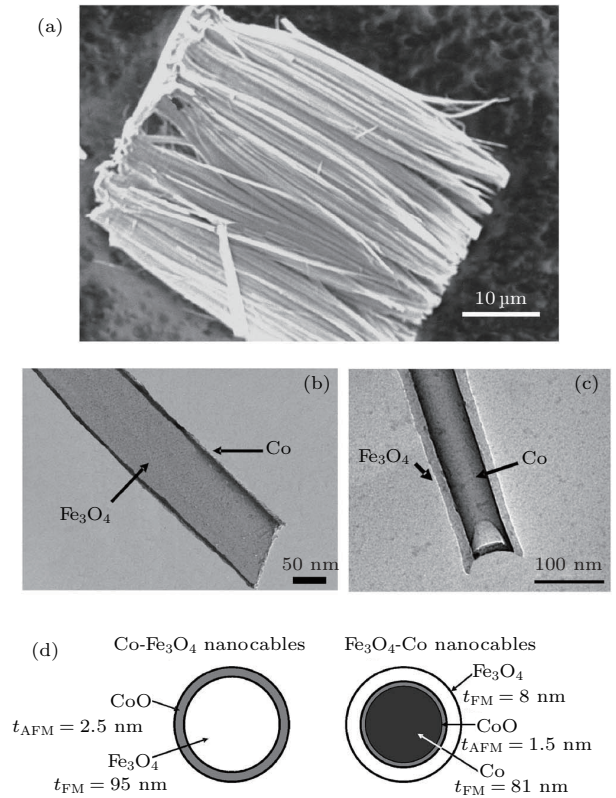


图 15 Co/Fe₃O₄ 和 Fe₃O₄/Co 核-壳同轴纳米电缆的显微照片 (a)–(c) 及对应的横截面示意图 (d)^[119]
 Fig. 15. Images of coaxial nanocables^[119]: (a) SEM image of Fe₃O₄/Co nanocables partially liberated from AAO matrix, (b) TEM image of a single Co/Fe₃O₄ nanocable, and (c) TEM image of a single Fe₃O₄/Co nanocable. In both cases nanocables are completely liberated from the matrix. (d) Schematic representation of a cross section of the nanocables. Layer thicknesses are not in scale.

自旋阀和超快自旋注入器件的强有力工具。 Bachmann 等^[121]对 Ni/Fe₃O₄ 多层核-壳纳米线进行深入研究后发现, 利用原子层沉积 (ALD) 和电沉积相结合的技术来构建核/壳圆柱体是十分有效的。 这里的内核和壳层材料可以独立选择, 它们会被分隔开, 而且壳层厚度和内核直径均可随意调整。 很显然, 这一制备方法并不局限于自旋电子学、磁等离子激元和电子器件等磁性相关体系, 在其他类型的系统中也可以用相同的思路来构建。

6.3 铁磁/多铁核-壳同轴纳米结构

众所周知, 多铁化合物由于铁电和铁磁性能并存, 因而引起了广泛关注。 对于铁磁/多铁核-壳

同轴纳米结构, 韩秀峰等也做了一些很有代表性的工作。 他们通过两步法制备出了 Co/BiCoO₃ (BCO)^[122], Co/BiFeO₃(BFO)^[123], Ni/BFO^[124] 和 Co₉₀Pt₁₀/Bi_{0.87}La_{0.13}FeO₃(CoPt/BLFO)^[125] 四种铁磁/多铁核-壳纳米线或纳米管, 部分代表性的显微照片如图 16 所示。 在对其电磁性能进行系统研究后发现: 1) 纳米线的多铁性能具有明显的直径依赖性; 2) 低温下的超顺磁特性对总体的磁性行为起关键作用; 3) 多铁 BFO 或 BLFO 壳层的反铁磁贡献引起了交换偏置效应。 Fu 等^[126] 通过同轴静电纺丝技术制备出了多铁性的 BaTiO₃/CoFe₂O₄(BTO/CFO) 核-壳纳米纤维, 并深入研究了衬底夹持效应对磁电耦合行为的影响。

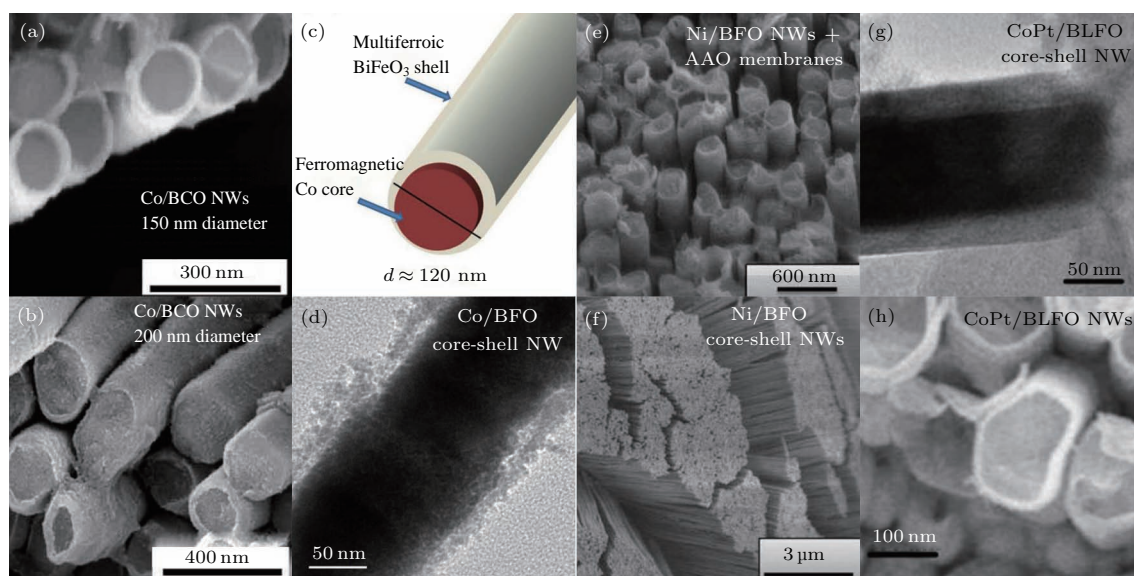


图 16 几种典型的铁磁/多铁核-壳纳米线的显微照片^[122-125]

Fig. 16. Microphotographs of several typical ferromagnetic/multiferroic core-shell nanowires^[122-125].

6.4 含非磁性成分的核-壳同轴纳米结构

还有一种特殊类型的核-壳同轴纳米结构, 核与壳有一种或者两种都是非磁性材料, 其非磁性成分可以选用碳材料、合金化合物、有机聚合物、氢氧化物及半导体等。 研究发现, 这一类含非磁性成分的核-壳同轴纳米结构的应用非常广泛, 可适用于高性能 Li 离子电池 (LIB)^[127-129]、高容量超级电容器^[130]、高频吸收^[131]、降解有机污染物^[132] 及净化工业废水等^[133] 多领域。

Park 和 Lee^[127] 以 CNF 为基础构建出同轴型 CNF/NiO 核-壳纳米电缆, 并把它用在了 Li 离子电池的阳极上, 实验发现电化学容量显著增加, 同时稳定性也得到增强。 经过 50 次充放电之

后, 该纳米电缆电极在 200 mA/g 下还能释放出高达 825 mAh/g 的可逆容量, 且没有明显衰退。 Yuan 等^[128] 先在 CNT 上原位生长出 MnO₂ 纳米片, 再巧妙利用相变转换成厚度约 2—3 nm 的介孔 ZnMn₂O₄ 纳米片, 最终形成 ZnMn₂O₄/CNT 核-壳同轴纳米电缆。 将该电缆用作 LIB 的阳极, 它在 1224 mA/g 的高流速下表现出大的放电比容量 (1033 mAh/g)、好的倍率特性 (528 mAh/g) 和优异的稳定性 (每个循环平均容量衰退仅为 5.2%)。 进一步, Wang 等^[129] 将 Co₃O₄/聚吡咯 (PPy) 核-壳同轴纳米线阵列用于高性能 LIB 上, 他们发现, 即使在高达 20 A/g 的电流下, 该阵列仍能维持一个 470 mAh/g 的容量, 这比单一 Co₃O₄ 纳米线阵列的 158 mAh/g 高很多。

Xu和Yao等^[130]在碳纳米管纤维(CNTF)上直接生长出ZnNiCo氧化物(ZNCO)@Ni(OH)₂核-壳纳米线阵列(NWAs),并把这种三维高度有序的ZNCO@Ni(OH)₂ NWAs/CNTF用于非对称超级电容器中.研究发现,它在1 mA/cm²的电流密度下具有2847.5 F/cm³(或10.678 F/cm²)的超高比电容,这个值分别是ZNCO NWAs/CNTF电极(2.10 F/cm²)和Ni(OH)₂/CNTF电极(2.55 F/cm²)的5倍与4倍. Zhan等^[133]结合溶胶-凝胶法和同轴静电纺丝技术制备出 γ -Fe₂O₃/Ti_{0.9}Si_{0.1}O₂(简称为Fe/TiSi)核-壳纳米纤维,并把它用于光催化降解亚甲基蓝溶液.实验发现,分别经太阳光和可见光照射1 h后,Fe/TiSi纳米纤维对亚甲基蓝的降解率达到86.8%和71.1%,辐照75 min之后的亚甲基蓝完全被降解.重要的是,该纳米纤维有磁性,仅凭一块磁铁就可以回收再利用,有望大面积应用于染料涂料、印染废水等污水的净化处理.

7 核/壳/壳三元结构的磁性复合纳米材料

众所周知,纯薄膜体系中的“三明治”结构(或者说多层膜、多分子层)一直很受欢迎.这主要是因为该体系的微结构(特别是各个界面处的结构)可以精确调控,使得不同组分的力、热、光、电、磁等物理特性以及其他宏观性质能够有效组合,从而真正实现复合纳米材料的功能化与器件化,以满足实际生产生活需要.如果换成颗粒/膜复合体系或者纯颗粒体系,称作“核/壳/壳”结构较为合适.在这三元结构体系中,可以选用三种不同的功能材料(如磁性材料、合金/化合物(或绝缘体、半导体)、碳基材料(或有机体、高分子))来进行组合,形成两个界面.基于此,我们在这方面也做了一些工作,发现核/壳/壳三元结构的磁性复合纳米材料相对于传统的核/壳材料,很多性能得到了显著改善与提高.

首先,采用湿化学法在溶液中通过原位模板自组装技术合成出表面包覆有SiO₂的3d过渡金属纳米颗粒,如Fe@SiO₂和Ni@SiO₂核/壳纳米颗粒.这里的壳层为无定形多孔SiO₂,为了进一步提高其稳定性,又利用乙炔裂解沉积法在颗粒的最外层涂覆上无定形的碳,形成了核/壳/壳三元结构的Fe@SiO₂@C^[134,135]和Ni@SiO₂@C^[136]复合纳米

材料.如图17所示,在表面沉积反应后,铁纳米颗粒被均匀地包裹在SiO₂和碳壳中,热稳定性得到了进一步改善,尤其是在硝酸溶液中的稳定性都有了显著提高.研究还发现,这些绝缘的无定形SiO₂和碳壳能大幅提升复合材料的电阻率,有效降低涡流损耗,使其具备优异的高频软磁特性.类似地,我们还通过湿化学法先制备出Co@ZnO核/壳纳米颗粒,同时用一种有机膦酸(双甘膦乙二胺四乙酸,DPMAA)修饰了颗粒的表面,再将其填充到一种聚合物(聚偏二氟乙烯,PVDF)中,最终形成核/壳/壳型Co@ZnO@DPMAA-PVDF复合物^[137].这里的核/壳/壳结构可以有效防止Co颗粒发生团聚,并使材料表现出高的介电常数、低的漏电流、好的同质性、无裂纹以及优良的机械灵活性.

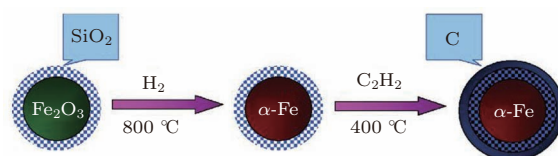


图17 碳包裹Fe/SiO₂纳米颗粒的合成示意图^[20]

Fig. 17. The synthesis process of carbon-coated Fe/SiO₂ nanoparticles^[20].

我们知道,SnO₂是一种重要的半导体传感材料,也是一种优秀的透明导电材料.由于SnO₂具有3.5—4.0 eV的宽带隙,化学稳定性又好,对可见光有良好的通透性,且具有特定的导电性和反射红外线辐射的特性,已经得到了广泛的应用.鉴于此,延续上面的思路,我们将中间的壳由ZnO换成SnO₂,同时里面的核也换回铁磁性更强的Fe,而最外层的壳设计成各种碳材料(如CNF, BLCNT和CCNS),组装得到了Fe@SnO₂@CNF, Fe@SnO₂@BLCNT和Fe@SnO₂@CCNS三种核/壳/壳结构的碳基复合纳米材料^[138].图18为其中一种Fe/SnO₂/C复合材料的反射损耗曲线,可见微波吸收性能非常好.研究发现,材料的生长过程是完全可以自我控制的,而且裂解温度对所得复合材料的产率、形态及微波吸收特性有相当大的影响.

在用 α -Fe或铁氧化物纳米颗粒作为催化剂合成碳材料的过程中,发现铁和碳可以形成一系列化合物,如Fe₃C和Fe₅C₂.其中,Fe₃C在冶金上称为渗碳体,是一种具有复杂晶格结构的间隙化合

物, 碳-铁之间有很强的结合力, 性能坚硬而脆, 且在 230 °C 以下具有弱铁磁性. 而 Fe_5C_2 纳米粒子在光热稳定性、光热转换效率和磁热升温效果等方面表现突出, 是性质优异的光热疗及磁热疗材料, 可应用于生物体内和体外的治疗. 显然, 这两种铁的碳化物完全都是性能卓越的功能材料. 基于此, 把 Fe_3C 或 Fe_5C_2 作为中间的壳, 我们又设计制备出 $\text{Fe}@\text{Fe}_3\text{C}@\text{CNT}$ [139], $\text{Fe}@\text{Fe}_3\text{C}@\text{CCNS}$ [140], $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{C}@\text{CNT}$ [139] 和 $\text{Fe}@\text{Fe}_5\text{C}_2@\text{CNTB}$ (碳纳米管束) 等 [140] 多种核/壳/壳结构的碳基复合纳米材料. 研究表明, 复合材料具有良好的微波吸收性能, 与四分之一波长匹配模型相符合. 此外, 同其他结构的碳基材料相比, $\text{Fe}@\text{Fe}_3\text{C}@\text{CNT}$ 的电磁波吸收能力显著增强, 这主要归因于它有极好的介电损耗、高的衰减常数以及介电损耗与磁损耗之间的良好互补. 这里提出的是一种简单、廉价而环保的合成方法, 也可适用于其他核/壳或核/壳/壳结构的碳基复合纳米材料, 有望助力高性能微波吸收材料的发展.

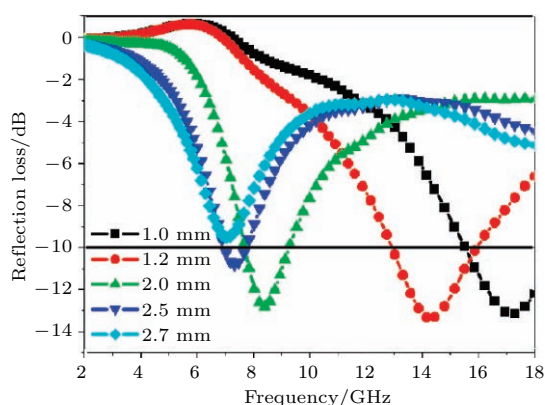


图 18 $\text{Fe}/\text{SnO}_2/\text{C}$ 复合材料的反射损耗曲线 [138]

Fig. 18. RL spectra of $\text{Fe}/\text{SnO}_2/\text{C}$ composites [138].

其实, Fe_5C_2 的功能非常强大. 比如, 纳米晶 $\text{Fe}_5\text{C}_2/\alpha\text{-Fe}$ 双相复合材料具有优异的综合硬磁性, 有望成为一种新的磁记录介质 [141]; Fe_5C_2 纳米粒子用作低温费托合成催化剂, 可使煤/天然气转化为液态燃料 [142]; Fe_5C_2 纳米颗粒在催化加氢、高性能磁体和生物医学等方面都有重要的应用价值 [143]. 北大侯仰龙课题组曾经利用二次生长的方式构建了 $\text{Fe}_5\text{C}_2/\text{Co}$ 催化剂 [144], 关键就是在 30—40 nm 的 Fe_5C_2 颗粒表面生长 8 nm 的 Co 颗粒, 研究表明在 220 °C 下催化剂的活性都提高了四倍. 近年来, 研究者发现通过杂原子 (如 N, O, S, P, B

等) 掺杂和过渡金属 (如 Fe, Co, Ni 等) 内嵌的碳材料比非掺杂、非镶嵌的碳材料具有更好的电催化氧还原 (ORR) 性能. 南洋理工大学楼雄文课题组就报道了一种基于 N 掺杂石墨烯包裹的 $\text{Fe}/\text{Fe}_5\text{C}_2$ 纳米颗粒复合纳米片 ($\text{GL-Fe}/\text{Fe}_5\text{C}_2/\text{NG}$) 高效 ORR 电催化剂 [145]. 该催化剂是利用块状 C_3N_4 和二茂铁为前驱体, 经过一步固相反应于 800 °C 下 N_2 氛围中煅烧 2 h 制备得到. 这种催化剂具有高的石墨化程度、适宜的 N 掺杂量以及丰富的活性中心, 其 ORR 性能比商业化的 Pt/C 更优, 半波电位也比 Pt/C 要大 20 mV. 他们的研究工作不仅为固相反应制备石墨烯基纳米复合材料提供了新的思路, 同时也为开发新型的电催化电极材料展示了良好的应用前景. 由此可见, 选择 3d 过渡金属和 Fe_5C_2 来构建核/壳/壳三元结构的磁性复合纳米材料是很有意义的课题. 此外, 若三元组分都选择磁性材料, 基于交换偏置效应的 F(i)M/AFM/F(i)M 和 AFM/F(i)M/AFM 型核/壳/壳纳米颗粒也是很值得研究的体系.

8 结论与展望

进入二十一世纪以来, 磁性复合纳米材料的研究越来越有活力, 尤其是在核/壳结构磁性复合纳米材料的可控制备和性能调控方面已取得了较大的进展. 但是为了实现磁性复合纳米材料的器件化、产品化, 以满足工业化应用的需求, 还要在以下几方面开展进一步的研究工作: 1) 铁氧体基复合纳米材料的研究很大程度上仍处于实验室阶段, 怎样由实验室中制得的高性能磁粉转变为工业生产上的多功能微型器件还是一个难题, 这需要研发人员和技术工程人员的通力合作, 实现从配方、制备工艺到器件产品化整个生产流程的精确可控; 2) 对于非磁性体包覆磁性核而成的复合纳米材料, 既然体系都是以磁性组分为基础, 那么随着测试手段的进步, 就很有必要借助中子散射、电子自旋共振、核磁共振和穆斯堡尔谱等强有力的工具从微观角度来分析非磁性组分的引入到底对复合材料的磁性有何影响; 3) 碳基磁性复合纳米材料中核/壳结构的研究要更定量化, 最好能有具体的数值来表征核/壳界面这一块儿的参数, 如接触方式、界面面积、界面厚度、界面粗糙度、界面孔隙率等, 来把界面效应标准化; 4) 对于交换偏置基纳米材料 (尤其

是核/壳纳米颗粒体系)的研究,理论方面的工作较少,需要通过第一性原理计算、Monte Carlo模拟及微磁学模拟与计算等理论手段来分析核-壳纳米颗粒中交换偏置效应的微观机理,深入理解影响交换偏置的因素,从而有效指导实验工作,并最终设计出在室温或高于室温时仍有交换偏置效应的复合体系;5)对于核-壳同轴型一维复合纳米材料,由于本身结构的独特性,会出现很多新颖的物理化学性质,需要进一步挖掘其性能优势,合理巧妙地设计出各种器件产品应用于生产生活的方方面面;6)对于多壳层结构的复合体系,应继续寻找更理想的功能因子(如石墨烯、 Fe_3C 、 Fe_5C_2 等),以期组装成的磁性复合纳米材料能在光、电、磁、催化等多学科领域具有更好的应用前景.随着纳米科技的发展,我们对磁性复合纳米材料的未来充满期望,相信在新方法、新性能和新工艺方面必有重大突破,最终能够完全实现产业化,造福于社会和人民.

参考文献

- [1] Beek W J E, Wienk M M, Jansen R A J 2004 *Adv. Mater.* **16** 1009
- [2] Sajjad M, Morell G, Feng P 2013 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** 5051
- [3] Zhang H T, Wu G, Chen X H, Qiu X G 2006 *Mater. Res. Bull.* **41** 495
- [4] He X M, Zhong W, Au C T, Du Y W 2013 *Nanoscale Res. Lett.* **8** 446
- [5] Kodama R H, Makhlof S A, Berkowitz A E 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 1393
- [6] Martínez-Boubeta C, Simeonidis K, Angelakeris M, Pazos-Pérez N, Giersig M, Delimitis A, Nalbandian L, Alexandrakos V, Niarchos D 2006 *Phys. Rev. B* **74** 054430
- [7] Tracy J B, Bawendi M G 2006 *Phys. Rev. B* **74** 184434
- [8] Johnston-Peck A C, Wang J W, Tracy J B 2009 *ACS Nano* **3** 1077
- [9] Djerdj I, Arčon D, Jagličić Z, Niederberger M 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 3614
- [10] He X M, Zhong W, Yan S M, Au C T, Lü L Y, Du Y W 2014 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47** 235002
- [11] Hou Y L, Xu Z C, Sun S H 2007 *Angew. Chem.* **119** 6445
- [12] Zhang H T, Chen X H 2005 *Nanotechnology* **16** 2288
- [13] Makhlof S A, Al-Attar H, Kodama R H 2008 *Solid State Commun.* **145** 1
- [14] Lu A H, Salabas E L, Schüth F 2007 *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** 1222
- [15] Hao R, Xing R J, Xu Z C, Hou Y L, Gao S, Sun S H 2010 *Adv. Mater.* **22** 2729
- [16] Nogués J, Schuller I K 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **192** 203
- [17] Bianco L D, Fiorani D, Testa A M, Bonetti E, Signorini L 2004 *Phys. Rev. B* **70** 052401
- [18] Grzelczak M, Correa-Duarte M A, Salgueiriño-Maceira V, Rodríguez-González B, Rivas J, Liz-Marzán L M 2007 *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** 7026
- [19] Tian Z M, Yuan S L, Yin S Y, Liu L, He J H 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 222505
- [20] Liu W, Zhong W, Du Y W 2008 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8** 2781
- [21] Yang N, Yang H B, Qu Y Q, Fan Y Z, Chang L X, Zhu H Y, Li M H, Zou G T 2006 *Mater. Res. Bull.* **41** 2154
- [22] Liu D F, Yang S H, Lee S T 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 7110
- [23] Morjan I, Soare I, Alexandrescu R, Gavrila-Florescu L, Morjan R E, Prodan G, Fleaca C, Sandu I, Voicu I, Dumitrache F, Popovici E 2008 *Infrared Phys. Tech.* **51** 186
- [24] Zhou H P, Xu S X, Zhang D K, Chen S J, Deng J K 2017 *Nanoscale* **9** 3196
- [25] Yang W J, Liu J J, Liu M Q, Zhao Z C, Song Y P, Tang X F, Luo J Y, Zeng Q G, He X 2018 *Appl. Surf. Sci.* **440** 841
- [26] Choi E B, Lee J H 2015 *J. Alloys Compd.* **643** S231
- [27] Takahashi M, Higashimine K, Mohan P, Mott D M, Maenosono S 2015 *CrystEngComm* **17** 6923
- [28] Dezfoulinezhad E, Ghodrati K, Badri R 2016 *New J. Chem.* **40** 4575
- [29] Lee J W, Cho Y S, Amarakoon V R W 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 5696
- [30] Sugimoto M 1999 *J. Am. Ceram. Soc.* **82** 269
- [31] Fang Q Q, Zhong W, Du Y W 1999 *Chin. Phys. Lett.* **16** 285
- [32] Fang Q Q, Zhong W, Du Y W 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1170 (in Chinese) [方庆清, 钟伟, 都有为 1999 物理学报 **48** 1170]
- [33] Liu X S, Zhong W, Gu B X, Du Y W 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 1028
- [34] Liu X S, Zhong W, Yang S, Jiang H Y, Gu B X, Du Y W 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1128 (in Chinese) [刘先松, 钟伟, 杨森, 姜洪英, 顾本喜, 都有为 2002 物理学报 **51** 1128]
- [35] Liu X S, Gu B X, Zhong W, Jiang H Y, Du Y W 2003 *Appl. Phys. A* **77** 673
- [36] Zhong W, Liu W, Au C T, Du Y W 2006 *Nanotechnology* **17** 250
- [37] Jiang H Y, Zhong W, Tang N J, Liu X S, Du Y W 2003 *Chin. Phys. Lett.* **20** 1855
- [38] Tang N J, Jiang H Y, Zhong W, Wu X L, Zou W Q, Du Y W 2006 *J. Alloys Compd.* **419** 145
- [39] Tang N J, Zhong W, Wu X L, Jiang H Y, Liu W, Du Y W 2005 *Mater. Lett.* **59** 1723
- [40] Tang N J, Zhong W, Liu W, Jiang H Y, Wu X L, Du Y W 2004 *Nanotechnology* **15** 1756
- [41] Jiang H Y, Zhong W, Wu X L, Tang N J, Liu W, Du Y W 2004 *J. Alloys Compd.* **384** 264
- [42] Jiang H Y, Zhong W, Tang N J, Wu X L, Liu W, Du Y W 2005 *Int. J. Mod. Phys. B* **19** 4371

- [43] Liu W, Zhong W, Jiang H Y, Tang N J, Wu X L, Du Y W 2006 *Surf. Coat. Tech.* **200** 5170
- [44] Liu W, Zhong W, Jiang H Y, Tang N J, Wu X L, Du Y W 2005 *Eur. Phys. J. B* **46** 471
- [45] Liu W, Zhong W, Qiu L J, Lü L Y, Du Y W 2006 *Eur. Phys. J. B* **51** 501
- [46] Jiang H E, Liu Y, Luo W F, Wang Y J, Tang X L, Dou W, Cui Y M, Liu W S 2018 *Anal. Chim. Acta* **1014** 91
- [47] Chae H S, Kim S D, Piao S H, Choi H J 2016 *Colloid Polym. Sci.* **294** 647
- [48] Roto R, Yusran Y, Kuncaka A 2016 *Appl. Surf. Sci.* **377** 30
- [49] Jin C Q, Zhong W, Qi X S, Song H A, Au C T, Tang S L, Du Y W 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 07D520
- [50] Yang Z X, Zhong W, Au C T, Du X, Song H A, Qi X S, Ye X J, Xu M H, Du Y W 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 21269
- [51] Madhumitha A, Preethi V, Kanmani S 2018 *Int. J. Hydrogen Energy.* **43** 3946
- [52] Neris A M, Schreiner W H, Salvador C, Silva U C, Chesman C, Longo E, Santos I M G 2018 *Mat. Sci. Eng. B* **229** 218
- [53] Li L, Mak K Y, Leung C W, Chan K Y, Chan W K, Zhong W, Pong P W T 2013 *Microelectron. Eng.* **110** 329
- [54] Wang S, Yue F J, Wu D, Zhang F M, Zhong W, Du Y W 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 012507
- [55] Li S D, Bi H, Fang J L, Zhong W, Du Y W 2004 *Chin. Phys. Lett.* **21** 737
- [56] Xu M H, Qi X S, Zhong W, Ye X J, Deng Y, Au C T, Jin C Q, Yang Z X, Du Y W 2009 *Chin. Phys. Lett.* **26** 116103
- [57] Qi X S, Xu J L, Zhong W, Au C T, Du Y W 2014 *Diam. Relat. Mater.* **45** 12
- [58] Qi X S, Xu J L, Hu Q, Zhong W, Du Y W 2015 *Mat. Sci. Eng. B* **198** 108
- [59] Qi X S, Zhong W, Deng C Y, Au C T, Du Y W 2013 *Mater. Lett.* **107** 374
- [60] Qi X S, Xu J L, Zhong W, Du Y W 2015 *Mater. Res. Bull.* **67** 162
- [61] Qi X S, Hu Q, Xu J L, Xie R, Bai Z C, Jiang Y, Qin S J, Zhong W, Du Y W 2016 *Mat. Sci. Eng. B* **211** 53
- [62] Tang N J, Zhong W, Gedanken A, Du Y W 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 11772
- [63] Qi X S, Hu Q, Xu J L, Xie R, Jiang Y, Zhong W, Du Y W 2016 *RSC Adv.* **6** 11382
- [64] Qi X S, Hu Q, Cai H B, Xie R, Bai Z C, Jiang Y, Qin S J, Zhong W, Du Y W 2016 *Sci. Rep.* **6** 37972
- [65] Qi X S, Xu M H, Zhong W, Ye X J, Deng Y, Au C T, Jin C Q, Du Y W 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 2267
- [66] Tang N J, Wen J F, Zhang Y, Liu F X, Lin K, Du Y W 2010 *ACS Nano* **4** 241
- [67] Tang N J, Kuo W, Jeng C, Wang L Y, Lin K, Du Y W 2010 *ACS Nano* **4** 781
- [68] Xu M H, Zhong W, Wang Z H, Au C T, Du Y W 2013 *Physica E* **52** 14
- [69] Xu M H, Zhong W, Qi X S, Au C T, Deng Y, Du Y W 2010 *J. Alloys Compd.* **495** 200
- [70] Xu M H, Zhong W, Au C T, Lü L Y, Du Y W 2011 *J. Mater. Res.* **26** 3058
- [71] Qi X S, Yang Y, Zhong W, Qin C, Deng Y, Au C T, Du Y W 2010 *Carbon* **48** 3512
- [72] Qi X S, Zhong W, Deng Y, Au C T, Du Y W 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 15934
- [73] Meiklejohn W H, Bean C P 1956 *Phys. Rev.* **102** 1413
- [74] Nogués J, Sort J, Langlais V, Skumryev V, Suriñach S, Muñoz J S, Baró M D 2005 *Phys. Rep.* **422** 65
- [75] Skumryev V, Stoyanov S, Zhang Y, Hadjipanayis G, Givord D, Nogués J 2003 *Nature* **423** 850
- [76] Feyngenson M, Yiu Y, Kou A, Kim K S, Aronson M C 2010 *Phys. Rev. B* **81** 195445
- [77] Néel L 1961 *Compt. Rend.* **252** 4075
- [78] Thota S, Kumar J 2007 *J. Phys. Chem. Solids* **68** 1951
- [79] Winkler E, Zysler R D, Mansilla M V, Fiorani D 2005 *Phys. Rev. B* **72** 132409
- [80] Shi H G, He X M 2012 *J. Phys. Chem. Solids* **73** 646
- [81] He X M, Shi H G 2011 *Mater. Res. Bull.* **46** 1692
- [82] He X M, Song X Y, Qiao W, Li Z W, Zhang X, Yan S M, Zhong W, Du Y W 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 9550
- [83] He X M, Zhong W, Yan S M, Liu C, Shi H G, Au C T, Du Y W 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 13898
- [84] He X M, Zhong W, Du Y W 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 043905
- [85] He X M, Li Z W, Zhang X, Qiao W, Song X Y, Yan S M, Zhong W, Du Y W 2015 *RSC Adv.* **5** 69948
- [86] Inderhees S E, Borchers J A, Green K S, Kim M S, Sun K, Strycker G L, Aronson M C 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 117202
- [87] Chandra S, Khurshid H, Phan M H, Srikanth H 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 232405
- [88] Seto T, Akinaga H, Takano F, Koga K, Orii T, Hirasawa M 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 13403
- [89] Panagiotopoulos I, Basina G, Alexandrakis V, Devlin E, Hadjipanayis G, Colak L, Niarchos D, Tzitzios V 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 14609
- [90] Luo S R, Chai F, Wang T T, Li L, Zhang L Y, Wang C G, Su Z M 2013 *RSC Adv.* **3** 12671
- [91] Lee I S, Lee N, Park J, Kim B H, Yi Y W, Kim T, Kim T K, Lee I H, Paik S R, Hyeon T 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 10658
- [92] Querejeta-Fernández A, Parras M, Varela A, del Monte F, García-Hernández M, González-Calbet J M 2010 *Chem. Mater.* **22** 6529
- [93] Tracy J B, Weiss D N, Dinega D P, Bawendi M G 2005 *Phys. Rev. B* **72** 064404
- [94] Yao X J, He X M, Song X Y, Ding Q, Li Z W, Zhong W, Au C T, Du Y W 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 6925
- [95] Li Z W, He X M, Yan S M, Song X Y, Qiao W, Zhang X, Zhong W, Du Y W 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 147101 (in Chinese) [李志文, 何学敏, 颜士明, 宋雪银, 乔文, 张星, 钟伟, 都有为 2016 物理学报 **65** 147101]

- [96] Kavich D W, Dickerson J H, Mahajan S V, Hasan S A, Park J H 2008 *Phys. Rev. B* **78** 174414
- [97] Sun X L, Huls N F, Sigdel A, Sun S H 2012 *Nano Lett.* **12** 246
- [98] Sharma S K, Vargas J M, Pirola K R, Kumar S, Lee C G, Knobel M 2011 *J. Alloys Compd.* **509** 6414
- [99] Liu C, Cui J G, He X M, Shi H G 2014 *J. Nanostruct. Res.* **16** 2320
- [100] Golosovsky I V, Salazar-Alvarez G, López-Ortega A, González M A, Sort J, Estrader M, Suriñach S, Baró M D, Nogués J 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 247201
- [101] López-Ortega A, Tobia D, Winkler E, Golosovsky I V, Salazar-Alvarez G, Estradé S, Estrader M, Sort J, González M A, Suriñach S, Arbiol J, Peiró F, Zysler R D, Baró M D, Nogués J 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 9398
- [102] Berkowitz A E, Rodriguez G F, Hong J I, An K, Hyeon T, Agarwal N, Smith D J, Fullerton E E 2008 *Phys. Rev. B* **77** 024403
- [103] Berkowitz A E, Rodriguez G F, Hong J I, An K, Hyeon T, Agarwal N, Smith D J, Fullerton E E 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 134007
- [104] Salazar-Alvarez G, Sort J, Suriñach S, Baró M D, Nogués J 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 9102
- [105] Roth W L 1958 *Phys. Rev.* **110** 1333
- [106] Rödl C, Fuchs F, Furthmüller J, Bechstedt F 2009 *Phys. Rev. B* **79** 235114
- [107] Dimitriadis V, Kechrakos D, Chubykalo-Fesenko O, Tsiantos V 2015 *Phys. Rev. B* **92** 064420
- [108] Shcherbakov V P, Fabian K, McEnroe S A 2009 *Phys. Rev. B* **80** 174419
- [109] Proenca M P, Ventura J, Sousa C T, Vazquez M, Araujo J P 2013 *Phys. Rev. B* **87** 134404
- [110] Maurer T, Zighem F, Ott F, Chaboussant G, André G 2009 *Phys. Rev. B* **80** 064427
- [111] Salazar-Alvarez G, Geshev J, Agramunt-Puig S, Navau C, Sanchez A, Sort J, Nogués J 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 22477
- [112] Lo C C, Huang C C, Liu C M, Chen C, Kuo C Y, Lin H J, Tseng Y C 2011 *J. Magn. Magn. Mater.* **323** 1950
- [113] Hsu H C, Lo C C, Tseng Y C 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 063919
- [114] Salgueiriño-Maceira V, Correa-Duarte M A, Bañobre-López M, Grzelczak M, Farle M, Liz-Marzán L M, Rivas J 2008 *Adv. Funct. Mater.* **18** 616
- [115] Irfan M, Wang C J, Khan U, Li W J, Zhang X M, Kong W J, Liu P, Wan C H, Liu Y W, Han X F 2017 *Nanoscale* **9** 5694
- [116] Khan U, Li W J, Adeela N, Irfan M, Javed K, Wan C H, Riaz S, Han X F 2016 *Nanoscale* **8** 6064
- [117] Lee J H, Wu J H, Lee J S, Jeon K S, Kim H R, Lee J H, Suh Y D, Kim Y K 2008 *IEEE Trans. Magn.* **44** 3950
- [118] Chen Y J, Gao P, Zhu C L, Wang R X, Wang L J, Cao M S, Fang X Y 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 054303
- [119] Kazakova O, Daly B, Holmes J D 2006 *Phys. Rev. B* **74** 184413
- [120] Daly B, Arnold D C, Kulkarni J S, Kazakova O, Shaw M T, Nikitenko S, Erts D, Morris M A, Holmes J D 2006 *Small* **2** 1299
- [121] Chong Y T, Görlitz D, Martens S, Yau M Y E, Allende S, Bachmann J, Nielsch K 2010 *Adv. Mater.* **22** 2435
- [122] Khan U, Irfan M, Li W J, Adeela N, Liu P, Zhang Q T, Han X F 2016 *Nanoscale* **8** 14956
- [123] Ali S S, Li W J, Javed K, Shi D W, Riaz S, Zhai G J, Han X F 2016 *Nanotechnology* **27** 045708
- [124] Shi D W, Javed K, Ali S S, Chen J Y, Li P S, Zhao Y G, Han X F 2014 *Nanoscale* **6** 7215
- [125] Ali S S, Li W J, Javed K, Shi D W, Riaz S, Liu Y, Zhao Y G, Zhai G J, Han X F 2015 *Nanoscale* **7** 13398
- [126] Fu B, Lu R E, Gao K, Yang Y D, Wang Y P 2015 *EPL* **112** 27002
- [127] Park S H, Lee W J 2015 *RSC Adv.* **5** 23548
- [128] Yuan C Z, Zhang L H, Zhu S Q, Cao H, Lin J D, Hou L R 2015 *Nanotechnology* **26** 145401
- [129] Zhan L, Chen H B, Fang J Q, Wang S Q, Ding L X, Li Z, Ashman P J, Wang H H 2016 *Electrochim. Acta* **209** 192
- [130] Zhang Q C, Xu W W, Sun J, Pan Z H, Zhao J X, Wang X N, Zhang J, Man P, Guo J B, Zhou Z Y, He B, Zhang Z X, Li Q W, Zhang Y G, Xu L, Yao Y G 2017 *Nano Lett.* **17** 7552
- [131] Chiscan O, Dumitru I, Tura V, Chiriac H, Stancu A 2011 *IEEE Trans. Magn.* **47** 4511
- [132] Ai Z H, Wang Y A, Xiao M, Zhang L Z, Qiu J R 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 9847
- [133] Zhan S H, Zhu D D, Ren G Y, Shen Z Q, Qiu M Y, Yang S S, Yu H B, Li Y 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 16841
- [134] Tang N J, Chen W, Zhong W, Jiang H Y, Huang S L, Du Y W 2006 *Carbon* **44** 423
- [135] Tang N J, Zhong W, Gedanken A, Du Y W 2007 *Solid State Comm.* **142** 265
- [136] Tang N J, Lü L Y, Zhong W, Au C T, Du Y W 2009 *Sci. China Ser. G* **52** 31
- [137] Wei T, Jin C Q, Zhong W, Liu J M 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 222907
- [138] Qi X S, Deng Y, Zhong W, Yang Y, Qin C, Au C T, Du Y W 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 808
- [139] Yang E Q, Qi X S, Xie R, Bai Z C, Jiang Y, Qin S J, Zhong W, Du Y W 2018 *Appl. Surf. Sci.* **441** 780
- [140] Qi X S, Yang E Q, Cai H B, Xie R, Bai Z C, Jiang Y, Qin S J, Zhong W, Du Y W 2017 *Sci. Rep.* **7** 9851
- [141] Zhong M J, He Z M, Shen W X, Zhang Z M, Zhang J H, Ma H L 2005 *J. Mater. Sci. Eng.* **23** 521 (in Chinese) [钟敏建, 何正明, 沈伟星, 张正明, 张建华, 马洪良 2005 材料科学与工程学报 **23** 521]
- [142] Yang C, Zhao H B, Hou Y L, Ma D 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 15814
- [143] Yu J, Yang C, Li J D S, Ding Y C, Zhang L, Yousaf M Z, Lin J, Pang R, Wei L B, Xu L L, Sheng F G, Li C H, Li G J, Zhao L Y, Hou Y L 2014 *Adv. Mater.* **26** 4114
- [144] Yang C, Zhao B, Gao R, Yao S Y, Zhai P, Li S W, Yu J, Hou Y L, Ma D 2017 *ACS Catal.* **7** 5661
- [145] Hu E L, Yu X Y, Chen F, Wu Y D, Hu Y, Lou X W 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1702476

INVITED REVIEW

Controllable synthesis and performance of magnetic nanocomposites with core/shell structure*

He Xue-Min¹⁾²⁾ Zhong Wei^{2)†} Du You-Wei²⁾

1) (*Research Center of Information Physics, School of Science, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China*)

2) (*National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

(Received 28 May 2018; revised manuscript received 27 August 2018)

Abstract

Magnetic nanocomposites with core/shell structure are an important class of functional materials, and their comprehensive properties are affected by the microstructures of materials: they are largely dependent on the controlled synthesis of the composite systems. In this paper, we review the research advances in the preparation, characterization and performance of core/shell-structured magnetic nanocomposites, focusing on the following systems: 1) ferrite-based permanent-magnet/soft-magnetic (or antiferromagnetic) composite nanomaterials; 2) nanocomposites comprised of the magnetic core particles and the nonmagnetic coating layers; 3) carbon-based nanocomposites obtained by the catalytic synthesis of magnetic particles; 4) nanocomposites with exchange bias effect; 5) one-dimensional nanocomposites with coaxial core/shell structure; 6) core/shell/shell structured magnetic ternary nanocomposites. The components of these composite systems include M-type permanent-magnet ferrites, 3d transition metals (and their alloys, oxides and carbides), multiferroics, nonmagnetic (such as insulator, semiconductor and organic molecule), and carbon materials. And the emphasis is placed on the analysis of thermal stability, photoluminescence performance, photoelectrocatalytic capacity, electrochemical characteristics, microwave absorption properties, magnetoresistance effect, permanent magnetic property, high-frequency soft-magnetic properties, exchange bias effect and related phenomenology for the core/shell-structured nanocomposites. Finally, the future developing trend of the magnetic nanocomposites with core/shell structure is presented, and some fundamental researches and modified applications are also proposed.

Keywords: magnetic nanoparticles, microstructure, microwave absorption, exchange bias

PACS: 75.75.-c, 75.70.Cn, 75.75.Cd, 81.20.-n

DOI: 10.7498/aps.67.20181027

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11604160, 11774156, 11474151), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK20160876), the National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, China (Grant No. M30007), and the Nanjing University of Posts and Telecommunications Foundation, China (Grant No. NY215063).

† Corresponding author. E-mail: wzhong@nju.edu.cn