

文章编号: 1000-324X(2007)06-1178-05

溶胶 - 凝胶自燃法合成 $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ 纳米颗粒的结构和磁性

王冠峰, 张宝峰, 张洪娥, 董晓慧

(天津大学 理学院应用物理系, 天津 300072)

摘要: 采用溶胶 - 凝胶自燃法制备了 $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ ($x=0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$) 的粉末样品, 并对样品在空气中 500°C 退火 4h. XRD 分析表明, 所有的样品都具有单相尖晶石结构, 不同 Mn 含量样品的平均颗粒尺寸在 30~40nm 之间. XPS 表明: 退火前后, 样品中大部分 Mn 以 Mn^{3+} 形式存在; 而 Fe 则在退火前以 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 混合价态存在, 退火后以 Fe^{3+} 形式存在. 退火使表层的 Mn 和 Fe 所占的百分比都增大. 用 VSM 常温下磁性的测量, 发现退火样品的矫顽力 (H_C) 随 Mn 含量的增加陡峭地增大. 未退火样品的 M_S 随颗粒中 Mn 含量的增加先增大后减小, $x=0.8$ 的样品有最大的 M_S . 退火对不同 Mn 含量样品的 M_S 影响不同.

关键词: 溶胶 - 凝胶自燃法; Mn-Zn-Cu 铁氧体; 纳米颗粒; 退火

中图分类号: TM 271 **文献标识码:** A

Structure and Magnetic Properties of $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ Ferrite Nanoparticles Synthesized by Sol-Gel Auto-combustion

WANG Guan-Feng, ZHANG Bao-Feng, ZHANG Hong-E, DONG Xiao-Hui

(Department of Applied Physics Faculty of Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ ($x=0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$) nanoparticles with spinel structure were synthesized by sol-gel auto-combustion method and annealed at 500°C for 4h in air in order to study the structure and magnetic properties of Mn-Zn-Cu ferrite nanoparticles. The analysis of X-ray diffraction (XRD) shows that all samples are single-phase spinel structure. The particle sizes of samples with different Mn content are estimated from the X-ray spectra to be 30–40nm. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) shows that most of Mn exist in Mn^{3+} state before and after annealing, and Fe exist in $\text{Fe}^{3+/2+}$ mixed states before annealing and in Fe^{3+} state after annealing. The annealing leads to the increase of percentages of Mn and Fe in surface layer. The results of vibrating sample magnetometer (VSM) indicate that the coercivities (H_C) of samples annealed at 500°C steeply increase with increasing Mn content. The saturation magnetizations (M_S) of unannealed samples with increasing Mn content increase first and then decrease, and the samples ($x=0.8$) have maximal saturation magnetizations (M_S). The influence of annealing on the samples with different Mn content is different.

Key words: sol-gel auto-combustion; Mn-Zn-Cu ferrite; nanoparticles; annealing

1 引言

近年来, 由于纳米颗粒显示出反常的磁性和很有前景的技术应用, 已经引起人们的普遍关注. 例如, 在铁氧体纳米颗粒中, 相对于块体来说, 饱和

磁化强度降低, 矫顽力增大等现象已经有相关文献进行了报道^[1-3].

铁氧体的物理化学性质和制备方法相关. 常见的制备方法主要是氧化物直接合成法^[4]. 近年来,

收稿日期: 2006-11-27, 收到修改稿日期: 2007-01-23

作者简介: 王冠峰 (1979-), 男, 硕士研究生. E-mail: wangguanfeng007@yahoo.com.cn

通讯联系人: 张宝峰, 教授. E-mail: tdwlx@sina.com

主要采用湿化学法来合成铁氧体材料, 如溶胶 - 凝胶法^[5]. 随着电子元件片式化发展的需要, 可以和金属内电极 (如银电极) 共烧的低烧材料成为新宠. 溶胶 - 凝胶自燃法把溶胶 - 凝胶和低温自燃烧两种工艺相结合, 同时具有溶胶 - 凝胶和低温自燃烧的优点, 能够制备出高反应活性的粉体, 从而实现材料的低温烧结. 用此方法^[6] 制备的 Ni-Zn-Cu 铁氧体粉末具有尺寸均匀、成分均一、高的活性, 使用该粉末形成的坯体可以在 890°C 实现烧结和致密化, 可用于多层片式电感的低温烧成, 与银电极具有很好的共烧行为. 金属 Cu 的掺入能降低 Mn-Zn 铁氧体块体的烧结温度, 而纳米颗粒比对应的块体有更低的烧结温度. 因此, 本工作采用溶胶 - 凝胶自燃法制备 Mn-Zn-Cu 铁氧体纳米颗粒, 来实现低温合成和低温烧结, 以便能和银电极在低温下共烧, 用于多层片式器件中. 为了更好的研究结构和磁性的关系, 用溶胶 - 凝胶自燃法制备了非理想配比的 $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$) 系列样品. 因为 $x < 0.5$ 的纳米颗粒具有较低的饱和磁化强度, 这些纳米颗粒在本研究中没有进行讨论. 金属离子的价态不同将会直接影响离子在尖晶石铁氧体中的占位, 金属离子的占位将会影响铁氧体材料的磁性能. 所以, 研究铁氧体中离子的价态很有必要. 钟世安^[7] 等人用 X 射线光电子能谱 (XPS) 研究了 Mn-Zn 铁氧体中金属离子的价态, 并根据 XPS 的结果研究了金属离子的占位问题. 本工作采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 等方法研究样品中金属离子的价态以及价态的变化对材料磁性的影响.

2 实验

精确称取定量的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶于去离子水中, 在 60°C 的水浴中缓慢搅拌混合溶液, 使溶液混合均匀. 再称取一定量的柠檬酸, 柠檬酸的摩尔质量与总的金属离子的摩尔质量之比为 1 : 1. 把柠檬酸也溶于去离子水中, 在 60°C 的水浴中把柠檬酸溶液逐滴加入混合溶液中, 边加边搅拌. 加完柠檬酸后, 在混合溶液中加入氨水调节 pH 值在 5~6 之间. 使溶液在 70°C 缓慢蒸发水分以形成凝胶. 把形成的凝胶在 120°C 左右进行烘干, 形成干凝胶. 在干凝胶的任何一处点燃后, 干凝胶迅速自蔓延燃烧, 形成了絮状物, 进行研磨后得到土褐色的粉末样品. 然后, 对粉末样品在 500°C 下空气中退火处理 4h. 用 X 射线衍射仪 (XRD) 对样品的结构和颗粒尺寸进

行了表征. 用 LDJ9600-1 型振动样品磁强计 (VSM) 在室温下对样品的磁性进行了测量. PHI 1600 型 X 射线光电子能谱 (XPS) 进行测量, 以 Mg K α 作 X 射线源, 其基压约为 2×10^{-6} Pa, 以 284.8 eV 处的 C1s 峰对结合能进行校准.

3 结果和讨论

不同成分样品的 XRD 图谱, 如图 1 和图 2 所示. 图形与具有尖晶石结构的 Mn-Zn 铁氧体的 XRD 图一致, 说明干凝胶在自燃后, 直接形成了单相的

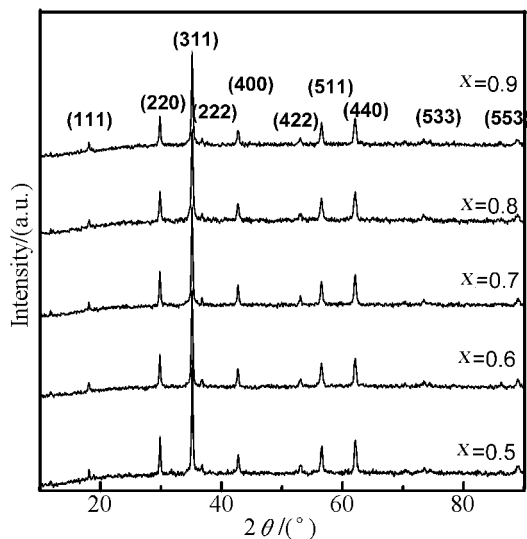


图 1 未退火的 $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ 粉末样品的 XRD 图谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of unannealed samples $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ ($x = 0.5 - 0.9$)

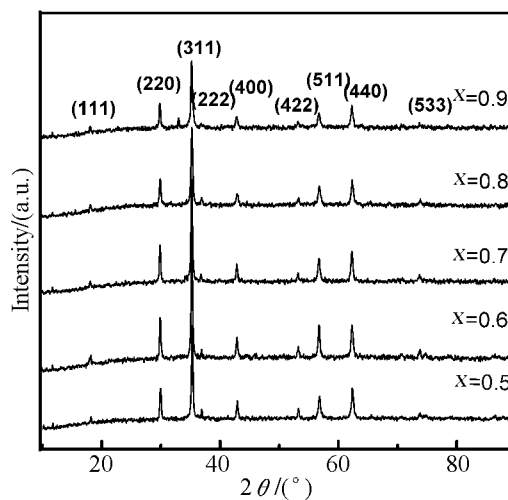


图 2 500°C 退火的 $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ 粉末样品的 XRD 图谱

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of samples $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ ($x = 0.5 - 0.9$) annealed at 500°C

尖晶石结构 $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ 铁氧体. 从 (311) 峰根据谢乐公式估算, 不同 Mn 含量样品的颗粒尺寸在 30~40nm 之间, 与 Mn 含量变化无关. 此外, 退火前后样品的颗粒尺寸没有明显的变化. 从 XRD 中我们可以看到图 1 中出现的小的 (553) 峰进行退火处理后消失, 如图 2 所示. 这可能是因为退火使得阳离子占位发生了变化. 从后面的分析可以看到, 在退火过程中, Fe 和 Mn 阳离子分布发生了变化且有价态的改变, 这都会使得阳离子占据的尖晶石结构中的空隙位置发生变化.

退火前后的 $\text{Mn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ 样品的 $\text{Mn}2p$ 和 $\text{Fe}2p$ 的 XPS 谱如图 3 和图 4 所示. 从图 3 中可以看出, $\text{Mn}2p_{3/2}$ 的结合能 (641.59eV) 在 $\text{Mn}2p_{3/2}$ 和 $\text{Mn}2p_{1/2}$ 之间的自旋轨道分裂 (约 12eV), 与文献 [8-10] 中报道的关于 Mn^{3+} 相关数据一致; 另外, 在 $\text{Mn}2p_{3/2}$ 和 $\text{Mn}2p_{1/2}$ 之间出现卫星峰可证明有 Mn^{2+} 存在 [11,12], 但从图 3 中并没有看到卫星峰, 因此, 样品中 Mn 主要以 Mn^{3+} 离子形式存在. 即在自燃烧反应后, 大部分的 Mn^{2+} 已经被氧化到 Mn^{3+} .

根据图 4, 500°C 退火的样品的 $\text{Fe}2p$ 谱中 (图 4(b)) $\text{Fe}2p_{3/2}$ 的结合能值 (710.85eV) 和在 $\text{Fe}2p_{3/2}$ 和 $\text{Fe}2p_{1/2}$ 之间卫星峰 (718.77eV) 的出现表明了化合物中存在有 Fe^{3+} [13,14]. 这说明在 500°C 退火后, 样品中几乎所有的 Fe 都以 Fe^{3+} 离子的形式存在. 而未退火样品的 $\text{Fe}2p$ 谱 (图 4(a)) 中并没有出现卫星峰, 说明其中含有一定量的 Fe^{2+} 使得卫星峰消失. 通过 500°C 退火后, 样品的晶格常数减小. 因为 Fe^{2+} 比 Fe^{3+} 有更大的离子半径, 所以 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 氧化反应使得晶格收缩. 例如, $\text{Mn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ 样品在退火前的晶格常数是 0.8451nm, 而退火后则

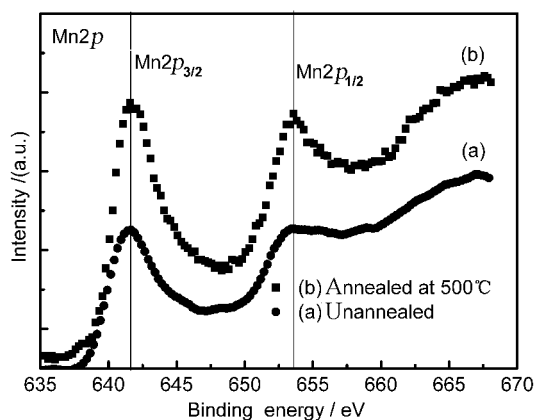


图 3 退火前后的 $\text{Mn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ 的 $\text{Mn}2p$ 的 XPS 谱

Fig. 3 XPS patterns of the $\text{Mn}2p$ region of $\text{Mn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ samples

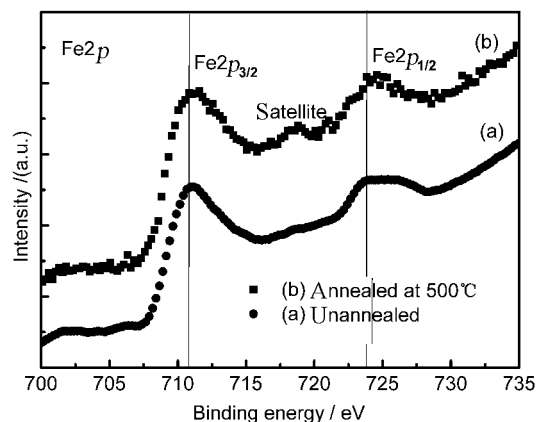


图 4 退火前后的 $\text{Mn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ 的 $\text{Fe}2p$ 的 XPS 谱

Fig. 4 XPS patterns of the $\text{Fe}2p$ region of $\text{Mn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ samples

变为 0.8428nm.

另外, 退火处理前后的样品的 $\text{Mn}2p_{3/2}$ 和 $\text{Fe}2p_{3/2}$ 的半峰宽 (FWHM) 值较大, 说明表层原子的化学环境的复杂性. 在尖晶石结构中, A、B 位阳离子不同的化学环境将直接引起 XPS 谱峰的展宽. 而且, 由晶格畸变引起的表面原子的无序环境也可能导致 XPS 谱峰的展宽. 除此之外, Fe 和 Mn 包含有不同的价态也可以使得谱峰出现展宽. 由 $\text{Mn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ 样品的 XPS 全谱分析, 得到样品的表层原子的百分比 (如表 1 所示) 可知, 退火前, 由于干凝胶自燃烧反应迅速, 所以氧气对于表层的影响较小, 表层的 O 原子较少, 样品是缺氧的配方. 而 Mn 主要以 Mn^{3+} 形式存在, 为了保持样品的电中性, 必然有一部分 Fe 以 Fe^{2+} 形式存在, 这与前面的 $\text{Fe}2p$ 谱的分析一致. 由于空气中退火温度较高且保温 4h, 氧气在表层参与反应的可能很大. 所以, 退火后, 表层的 O 原子较多, 样品是富氧的配方, 这使得 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} , 从而在图 4(b) 中出现了卫星峰. 由表 1 可以看出: 退火前表层的 Fe 与 Mn 的含量比为 5.6/4.3, 而退火后为 8.6/9.3, 比值减小, 说明退火使表层 Mn 的量相对增加. 这可能是在富氧条件下, 由于 Mn 比 Fe 更容易挣脱内部晶格束缚, 而跑到表层造成的. 另外, 退火使得表层的 Mn 和 Fe 所占的百分比都增大, 说明退火使得一部分 Mn 和 Fe 阳离子趋向表层分布. 由于表层富氧, 从而有可能在表层形成 Mn 和 Fe 的氧化物, 但对于整个纳米颗粒来说, 仍具有尖晶石结构. 所以表层形成 Mn 和 Fe 的氧化物不会很多, 对 XRD 的结果影响不大, 但是会对颗粒的磁性产生一定的影响 (如使得颗粒矫顽力增大). 同时, 由表 1 可以看出: 在表层的碳原子的百

分比数值较大, 随着 500°C 退火其大幅度减少. 说明在纳米颗粒样品的表面可能存在有较多的燃烧残余物, 并且主要分布在表面层, 这对与表面有关的性质产生较大的影响, 但对纳米颗粒的主体不会产生大的影响. 一方面是因为碳进入尖晶石晶格的几率很小, 另一方面其相对于铁氧体的数量还是很少的. 因此, 表层的燃烧残余物的存在对纳米颗粒的结构与磁性的影响不大.

表 1 $\text{Mn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ 样品的表层原子的百分比

Table 1 Percentage of surface atoms in $\text{Mn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ samples						
Element	C1s	O1s	Mn2p	Fe2p	Cu2p	Zn2p
Unannealed	62.8	26.5	4.3	5.6	0.7	0.1
Annealed at 500°C	45.5	35.9	9.3	8.6	0.7	0.1

随着 Mn 含量的增加, 500°C 退火样品的 H_C 迅速地增大 (如图 5). 随着 Mn 含量的增加引起的 Mn^{3+} 离子的增加, 使得晶格发生畸变, 从而使得局部磁各项异性增大. 在退火后, 有序的核增大同时无序的表面层变得有序^[15], 这直接导致了纳米颗粒的总磁各项异性的增大, 并且随着 Mn 含量的增加, 这种效应将变得更加显著. 除了以上两个原因, 由于 500°C 退火使得纳米颗粒的表层出现了 Mn 和 Fe 的氧化物, 这使得纳米颗粒的磁晶各项异性增大. 而且随着 Mn 含量的增加, 表层的 Mn 氧化物对 H_C 的影响将会显著地增大. 另外, $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 氧化反应也会使得矫顽力增大. 对于这一现象, Bernard Gillot 等人^[16] 给出解释: 当颗粒被部分氧化时, 颗粒的外表面 (高度氧化) 和颗粒内 (弱氧化或无氧化) 分别有小的和大的原胞. 因而, 两套尖晶石格子的调整将会在颗粒的表面和内部产生应力, 这使得各项异性增大, Kester 等^[17] 也观察到, 在热处理后, H_C 随着过渡金属离子的

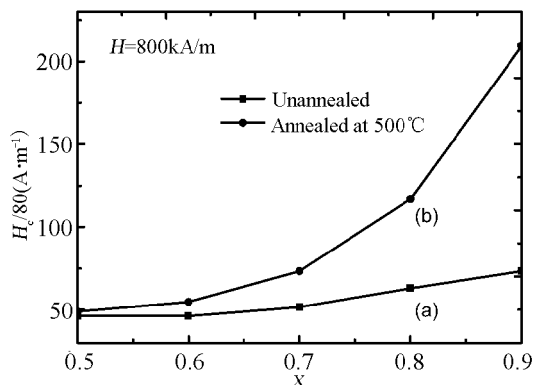


图 5 $H_C - x$ 曲线 (a) 未退火样品 (b) 500°C 退火样品
Fig. 5 $H_C - x$ curves for (a) unannealed samples (b) sample annealed at 500°C

氧化而增大.

如图 6 所示, 未退火的样品随着 Mn 含量的增加 M_S 先增加后减小, $x=0.8$ 的样品有最大的 M_S . 因为随着 Mn 含量的增加, 样品中 A-B 位的超交换作用增强, $x=0.8$ 时达到最大. 对于退火的样品来说, 随着 Mn 含量的增加 M_S 并非线性增加, $x=0.8$ 的样品有最大的 M_S . 因为样品的颗粒尺寸只有几十纳米, 颗粒表面自旋随机翻转的存在^[18] 和在尖晶石结构中亚稳态和随机分布的阳离子影响了 M_S . 例如, 在尖晶石结构中, Mn^{3+} 离子比 Fe^{3+} 离子更倾向于占据八面体位. Mn^{3+} 替代 Fe^{3+} 是随机的, 并且, Fe^{3+} 离子的磁矩是 $5\mu_B$, 而 Mn^{3+} 的磁矩是 $4\mu_B$. 另外, 颗粒尺寸的变化也会影响 M_S . 除了 $x=0.7$ 的样品外, 样品的 M_S 在退火后增大 (图 6), 可能是由于退火使得阳离子的分布趋向于正常占位. 对于样品中的阳离子占位的信息还有待进一步研究.

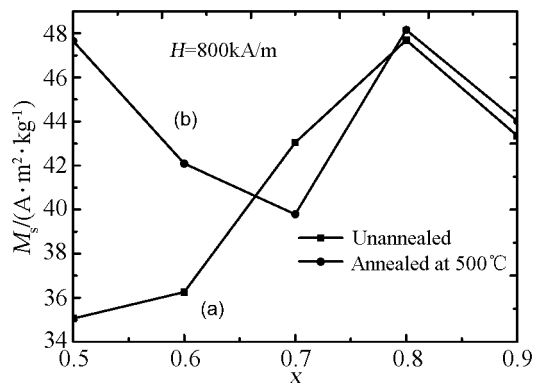


图 6 $M_S - x$ 的曲线 (a) 未退火的样品 (b) 500°C 退火的样品

Fig. 6 $M_S - x$ curves for (a) unannealed samples (b) sample annealed at 500°C

4 结论

1. 具有尖晶石结构的 $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ ($x=0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$) 纳米颗粒能够用溶胶 - 凝胶自燃法直接合成. 在空气中 500°C 退火后, 颗粒仍具有尖晶石结构, 颗粒尺寸变化不大, 晶格常数有些减小.

2. 在用溶胶 - 凝胶自燃法制备样品的过程中, 金属离子 (Mn 和 Fe) 的价态会发生变化. 原料中的 Mn^{2+} 和 Fe^{3+} 离子, 在样品中大部分 Mn^{2+} 变为 Mn^{3+} 存在, 而部分 Fe^{3+} 则变为 Fe^{2+} 存在. 在 500°C 退火后, 部分 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} .

3. 样品的 M_S 随着 Mn 含量的增加先增大后减小, $x=0.8$ 时最大. 500°C 退火对不同分配比样

品的 M_S 的影响不同, 而退火使得样品的 H_C 随着 Mn 含量的增加而迅速地增大.

参考文献

- [1] Kodama R H, Berkowitz A E, McNiff E J, *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**: 394–397.
- [2] Chen J P, Sorensen C M, Klabunde K J, *et al.* *Phys. Rev. B*, 1996, **54**: 9288–9296.
- [3] Pal M, Brahma P, Chakravorty D, *et al.* *J. Magn. Magn. Mater.*, 1996, **164**: 256–260.
- [4] 姜继森, 高 濂, 郭景坤 (JIANG Ji-Sen, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1998, **13 (3)**: 415–418.
- [5] 张栋杰, 都有为 (ZHANG Dong-Jie, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19 (1)**: 196–200.
- [6] Yue Z X, Zhou J, Li L T, *et al.* *J. Magn. Magn. Mater.*, 2000, **208**: 55–66.
- [7] 钟世安, 胡启明, 古映莹. 电子元件与材料, 2006, **25 (4)**: 44–46.
- [8] Gillot B, Buguet S, Kester E, *et al.* *Thin Solid Films*, 1999, **357**: 223–231.
- [9] Apte S K, Naik S D, Sonawane R S, *et al.* *Materials Research Bulletin*, 2006, **41**: 647–654.
- [10] Iwanowski R J, Heinonen M H, Janik E. *Chemical Physics Letters*, 2004, **387**: 110–115.
- [11] Bocquet A E, Mizokawa T, Saitoh T, *et al.* *Phys. Rev. B*, 1992, **46**: 3771–3784.
- [12] Tabata Kenji, Hirano Yuka, Suzuki Eiji. *Applied Catalysis A: General*, 1998, **170**: 245–254.
- [13] Miyakoshi Akihiko, Ueno Akifumi, Ichikawa Masaru. *Applied Catalysis A: General*, 2001, **219**: 245–254.
- [14] Ruby C, Humbert B, Fusy J. *Surf. Interface Anal.*, 2000, **29**: 377–380.
- [15] Tronc E, Ezzir A, Cherkaoui R, *et al.* *J. Magn. Magn. Mater.*, 2000, **221**: 63–79.
- [16] Gillot Bernard, Tailhades Philippe. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2000, **208**: 181–187.
- [17] Kester E, Perriat P, Gillot B, *et al.* *Solid State Ionics*, 1997, **101-103**: 457–463.
- [18] Coey J M D. *Phys. Rev. Lett.*, 1971, **27**: 1140–1142.