

# Ni-Zn 铁氧体纳米晶的机械化学合成\*

姜继森 高 谦 郭景坤

(中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷与超微结构国家重点实验室 上海 200050)

杨燮龙

(华东师范大学物理系 上海 200062)

## 摘 要

以  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$  及  $\text{NiO}$  粉体为原料, 在高能球磨的作用下, 通过机械化学反应合成了 Ni-Zn 铁氧体纳米晶. 用 XRD、TEM 及 Mössbauer 谱学方法对样品进行了表征. 结果表明, 球磨所得纳米晶的晶粒尺寸为 5~20 nm, 表现为超顺磁性. 经 800 °C 热处理后, 晶粒长大到约 50 nm, 表现为亚铁磁性.

**关 键 词** 机械化学合成, 纳米晶 Ni-Zn 铁氧体

**分 类 号** TF 123

## 1 引言

作为制备纳米材料的重要方法之一, 高能球磨方法以其所需设备较简单、制备材料的量大以及可以制备出一些在常规条件下难以合成的新型材料的特点, 而受到材料科学研究工作者的高度重视<sup>[1]</sup>. 目前, 该方法最主要的是用以进行机械合金化, 即通过高能球磨的作用使不同的金属元素相互作用形成纳米合金或纳米金属间化合物<sup>[2,3]</sup>. 近年来, 又发现在高能球磨的作用下, 还可以导致某些金属化合物与某些金属发生机械化学反应合成金属-化合物纳米复合材料<sup>[4]</sup>. 然而, 对于在高能球磨过程中无机非金属材料之间直接通过机械化学反应合成纳米材料的研究工作甚少报道.

Ni-Zn 铁氧体是在高频范围内具有广泛用途的一类重要的软磁材料. 其制备及性质研究一直是令人感兴趣的课题. 目前, 已利用化学共沉淀<sup>[5]</sup>及溶胶-凝胶<sup>[6]</sup>等湿化学方法成功地合成了 Ni-Zn 铁氧体纳米晶材料. 本文报道了在高能球磨的作用下, 通过  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZnO}$  及  $\text{NiO}$  粉体之间的机械化学反应合成 Ni-Zn 铁氧体纳米晶的结果.

## 2 实验

### 2.1 样品的制备

所用原料为  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (纯度 >99.5%)、 $\text{ZnO}$  (纯度 >99.5%) 和  $\text{NiO}$  (纯度 >99%) 粉体. 将三种粉体分别过 200 目筛, 按 1:0.5:0.5 的摩尔比, 将三者在玛瑙研钵中混合均匀. 合成反应在 100 mL 的不锈钢球磨罐中进行, 用直径为 8mm 的硬质钢球, 钢球与原料的质量比为

\* 1997-09-01 收到初稿, 1997-09-26 收到修改稿

20:1. 所用高能球磨机为 QM-1F 行星式球磨机. 球磨过程在室温和空气气氛中进行. 球磨机转速为 200 转 / 分.

将球磨所得样品放入煅烧炉进行热处理. 升温速度为  $10^{\circ}\text{C} / \text{min}$ , 在  $800^{\circ}\text{C}$  恒温 2h, 自然冷却.

## 2.2 样品表征

对球磨所得样品及其热处理后所得样品, 用 XRD 分析法确定物相, 所用靶为  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda=1.54 \text{ nm}$ ; 用透射电镜观测样品晶粒的大小及形貌; 用等加速电磁驱动型 Mössbauer 谱仪测定物相及磁结构, 放射源为  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ , 用  $25\mu\text{m}$  厚的  $\alpha\text{-Fe}$  箔进行速度定标.

## 3 结果和讨论

图 1(a) 为球磨 100h 所得样品的 XRD 图谱. 该图表明,  $\text{ZnO}$  的特征衍射峰已消失. 除了在  $2\theta = 37.2^{\circ}$  处存在着极微弱的  $\text{NiO}$  的 (101) 晶面的衍射峰及  $2\theta$  分别为  $33.3^{\circ}$ 、 $40.5^{\circ}$  及  $49.5^{\circ}$  处存在着极微弱的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的 (104)、(113) 及 (024) 晶面的衍射峰外, 其余各衍射峰的位置与标准的、具有尖晶石结构的铁氧体  $(\text{Ni,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$  的特征衍射峰相对应. 同时可见, 在  $2\theta = 62.3^{\circ}$  处的衍射峰强度大, 且明显地不对称, 这是由于此角度附近同时存在着  $(\text{Ni,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$  的 (440)、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的 (214) 及  $\text{NiO}$  的 (110) 衍射叠加所致. 这一结果表明, 在高能球磨的作用下, 通过 100h 研磨, 绝大多数的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  与  $\text{NiO}$  和  $\text{ZnO}$  已发生了机械化学反应, 生成了  $(\text{Ni,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ . 即

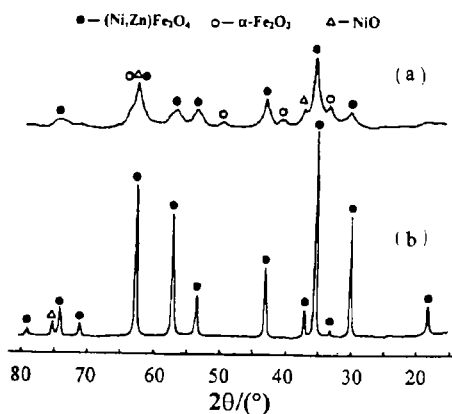
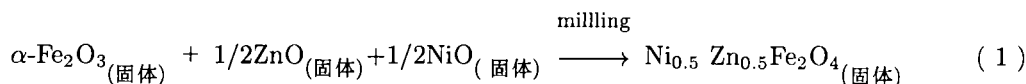


图 1 样品 A (a) 与样品 B (b) 的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of sample A (a) and sample B (b)

图 1(a) 还表明对应于  $(\text{Ni,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$  的各衍射峰均显著地宽化. 说明所生成的铁氧体的晶粒应是很小的, 且其结晶程度不是很好.

图 2(a) 为样品 A 的 TEM 照片. 从照片上可见, 球磨所得铁氧体的晶粒近似为球形, 晶粒尺寸约为  $5\sim 20 \text{ nm}$ . 这一结果说明球磨所得的样品为纳米晶.

图 3(a) 为样品 A 的室温 Mössbauer 谱. 这是一个典型的弛豫谱形.  $\text{Ni-Zn}$  铁氧体是具有亚铁磁性的磁性材料, 在室温下具有磁有序结构. 因此其室温 Mössbauer 谱应为具有磁分裂结构的六线峰<sup>[7]</sup>. 但根据超顺磁性理论公式<sup>[8]</sup>

$$\tau_R = \tau_0 \exp(KV/kT) \quad (2)$$

式中  $\tau_R$  为超顺磁弛豫时间,  $\tau_0$  为数量级为  $10^{-9} \sim 10^{-11} \text{ s}$  的常数,  $K$  和  $V$  分别为晶粒的各向异性常数和体积,  $k$  为 Boltzmann 常数,  $T$  为温度. 当晶粒很小 ( $\text{Ni-Zn}$  铁氧体晶粒约小

于十几纳米) 时,  $\tau_R$  将远远小于原子核的 Larmor 进动时间  $\tau_L$  (即  $\tau_R \ll \tau_L$ ), 其磁分裂结构的 Mössbauer 谱将发生“崩溃”, 而成为类似于顺磁性的吸收谱形, 即表现为所谓的超顺磁

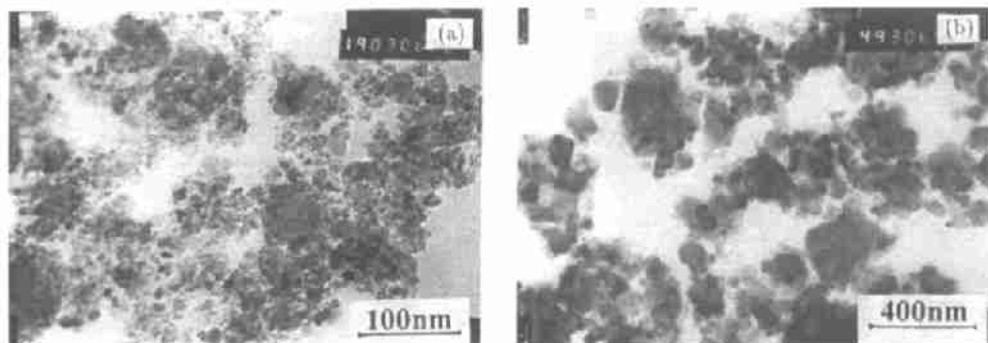


图 2 样品 A (a) 与样品 B (b) 的 TEM 照片

Fig. 2 Transmission electron micrograph (TEM) of (a) sample A and (b) sample B

性. 图 3(a) 的谱形说明样品 A 主要为超顺磁性, 即样品的晶粒尺寸基本上是小于是十几纳米的. 这与 TEM 的结果是相吻合的.

图 1(b) 为样品 A 在 800 °C 热处理 2 h 所得样品 (样品 B) 的 XRD 图谱. 该图表明, 除在  $2\theta = 75.2^\circ$  处的一极小的衍射峰外, 其余均为标准 (Ni,Zn)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的衍射峰, 且各衍射峰均很尖锐, 表明经过热处理后, 铁氧体纳米晶的结晶程度已大大提高, 同时晶粒也相应地增大了. 图 2(b) 为样品 B 的 TEM 照片. 与图 2(a) 相比样品的粒径明显增大. 此时样品的晶粒尺寸约为 40~100 nm, 但绝大多数样品的粒径在 50 nm 左右.  $2\theta = 75.2^\circ$  处的衍射峰与 NiO 的 (113) 晶面的衍射峰相近, 此外 NiO 的另几个主要衍射峰的角度也与 (Ni,Zn)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的有关衍射峰角度相近. 这些结果表明, 可能尚有极少量的 NiO 残留在存在.

图 3(b) 为样品 B 的室温 Mössbauer 谱. 除了图中箭头所标出的两个极小的吸收峰外, 其余谱形与用高温烧结法所制得的 Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的 Mössbauer 谱<sup>[9]</sup> 完全相同, 为具有磁分裂的六线峰. 表明样品 A 经热处理后已由超顺磁性转变为亚铁磁性. 这一结果是与热处理后晶粒长大相一致的. 图中两箭头所标出的吸收峰经分析为  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 磁分裂谱的第一、六峰, 表明在样品中有少量的  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 残留在存在. 结合上述 XRD 的分析结果, 说明在高能球磨过程中, 还有极少量的原料没有发生机械化学反应.

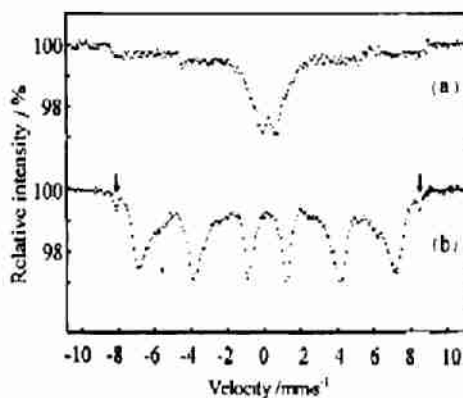


图 3 样品 A(a) 与样品 B(b) 的室温 Mössbauer 谱

Fig. 3 Mössbauer spectra of sample A (a) and sample B (b) at room temperature

## 4 结论

1.  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$  及  $\text{NiO}$  粉体在高能球磨的作用下, 可以通过机械化学反应合成  $\text{Ni-Zn}$  铁氧体纳米晶, 晶粒尺寸为  $5\sim 20\text{nm}$ , 具有超顺磁性.
2. 适当的热处理可以提高纳米晶的结晶度, 使纳米晶增长到约  $50\text{ nm}$ , 呈现出亚铁磁性.

## 参 考 文 献

- 1 Kear B H, Skandan G. *Nanostructured Materials*, 1996, **7**: 913-917
- 2 Koch C C. *Nanostructured Materials*, 1993, **2**: 109-129
- 3 Reza Yavari A. *Mater. Trans., JIM*, 1995, **36**: 228-239
- 4 Matteazzi P, Basset D, Miani F, et al. *Nanostructured Materials*, 1993, **2**: 217-229
- 5 Chen C J, Bridger K, Winzer S R, et al. *J. Appl. Phys.*, 1988, **63**: 3786-3788
- 6 Chatterjee A, Das D, Pradhan S K, et al. *J. Magn. Mater. Magn.*, 1993, **127**: 214-218
- 7 Dooling T A, Cook D C. *J. Appl. Phys.*, 1991, **69**: 5352-5354
- 8 Roggwiller P, Kundig W. *Solid State Commun.*, 1973, **12**: 901-903
- 9 Arshed M, Siddique M, Anwar-ul-Islam M, et al. *Solid State Commun.*, 1995, **93**: 599-602

## Mechanochemical Synthesis of Nanocrystalline Ni-Zn Ferrite

JIANG Ji-Sen   GAO Lian   GUO Jing-Kun

(State Key Lab on High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences   Shanghai 200050   China )

YANG Xie-Long

(Department of Physics, East China Normal University   Shanghai 200062   China )

### Abstract

Nanocrystalline Ni-Zn ferrite was synthesized by mechanochemical reaction from  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  and  $\text{NiO}$  powders through high energy ball milling. The synthesized samples were characterized by XRD, TEM and Mössbauer spectroscopy. The results showed that the as-milled nanocrystalline size was about  $5\sim 20\text{ nm}$ , which exhibited superparamagnetism, and the size of the nanocrystallite after annealed at  $800^\circ\text{C}$  for 2h increased to about  $50\text{ nm}$ , which exhibited ferrimagnetism.

**Key words** mechanochemical synthesis, nanocrystalline, Ni-Zn ferrite