

铁酸锶纳米晶的合成、谱学特性及磁学性能

李新勇 吴鸣 李文钊

中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023

【摘要】具有磁铅石结构的铁酸锶纳米晶利用PVA凝胶法可在较低的温度下合成, 较常规陶瓷法合成温度降低900℃左右。铁酸锶纳米晶的晶粒尺寸与热处理温度密切相关。在二阶段不同温度范围内, 其粒子长大动力学均符合Arrhenius方程。纳米晶样品的比饱和磁化强度及矫顽力随其粒径的减小呈现规律性的变化。

【关键词】铁酸锶, 聚乙烯醇凝胶法, 磁学性能, 谱学特性

Preparation, Spectral Features and Magnetic Properties of Strontium Ferrite Nanocrystalline

Li Xinyong Wu Ming Li Wenzhao

Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian, 116023

【Abstract】 It has been found that strontium ferrite nanocrystalline could be produced by using the PVA gel method, which lowering the preparation temperature 900℃ compared to the conventional ceramic method. The kinetics of grain growth for strontium ferrite nanoparticles accorded with Arrhenius equation and showed two stage characteristics. Furthermore, the low saturation moment and coercivity of the above-mentioned samples showed a crystallite size effect.

【Key words】 Strontium ferrite, PVA gel method, Magnetic properties, Spectral features

一. 前言

铁酸盐复合氧化物纳米材料的磁学性能研究是现代科学的前沿研究领域^[1]。本文尝试采用聚乙烯醇凝胶法在低温下合成了锶铁氧体纳米粒子, 考察了粒径大小对于超精细相互作用参数以及磁学性质的影响^[2], 得出了一些有意义的结果。

二. 实验部分

1. 铁酸锶纳米晶的合成

铁酸锶($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$)纳米晶的合成采用文献方法^[3]。其基本过程如下, 首先按一定化学计量比(1:12)称取一定量的 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (A·R)和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (A·R), 溶于少许二次去离子水中, 并搅拌均匀, 得红色透明混合溶液。向该混合溶液中加入一定量的聚乙烯醇溶液, 充分搅拌约0.5h, 得到聚合物-金属离子溶液。该溶液于50℃~70℃缓慢蒸发水分10h后, 得到具有一定粘

度和流动性的棕红色透明溶胶。于 $50^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ 下继续蒸发水分4h, 得到棕红色粘滞的透明凝胶。该凝胶于 $100^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 下加热脱水1~2h, 得到棕红色干燥的凝胶, 将干凝胶在不同热处理温度下处理2h后缓慢冷却, 便可制备出棕红色纯相的 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 纳米粒子。

2. 仪器与测试条件

物相分析采用日本理学D/Max- γ B X 射线衍射仪, 测试条件为: 石墨单色器结合PHA单色化, 辐射源 $\text{CuK}\alpha$, 衍射角 2θ 从 15° 到 65° , 扫描速率 $2^{\circ}/\text{min}$, 电压40kV, 管流20mA。样品的磁学性能分析采用美国PAR4500(VSM)振动样品磁强计进行。

三. 结果与讨论

1. 铁酸锶纳米粒子的晶体结构及晶粒长大动力学

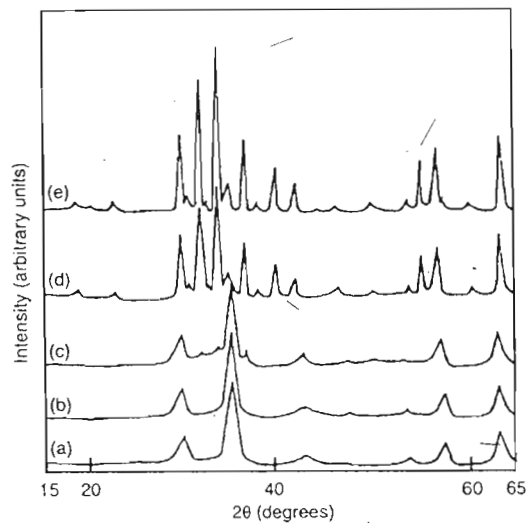


图1. 不同温度合成的铁酸锶纳米晶样品的 X-射线衍射图

(a) 400°C (b) 500°C (c) 600°C (d) 700°C (e) 800°C

图1是不同温度热处理后纳米粉体的X-射线衍射谱, 与JCPDS标准谱图(24-1207)比较可知, 所得纳米微晶为磁铅石结构, 没有杂相 α 或 γ - Fe_2O_3 生成。同常规陶瓷方法相比(1300°C), 该方法可使合成温度降低 900°C 左右。由图1可以看出, 焙烧温度低于 600°C 时, 样品的XRD衍射峰较为宽化, 这种衍射峰的宽化可归结于两方面的因素, 其一是由于粒子的超细化而致的衍射峰的展宽, 另一方面因素是由于晶胞中存在大量的缺陷, 无序的晶间结构造成衍射峰的展宽。当焙烧温度高于 600°C 时, 随着热处理温度的升高, 可观察到衍射峰强度增加, 而其半高宽的增大值趋于减小, 表明铁酸锶晶形趋于完整, 非晶成分减少。在导致衍射峰宽化的两方

面因素中, 第一种因素起主要作用, 若忽略第二种因素, 微晶的粒径可由Scherrer方程求出, 利用Arrhenius方程对其进行拟合, 可得到LnD与1/T的关系, 如图2所示。由图可见, 在不同的温度范围内, LnD与1/T之间不能满足单一的线性关系, 在 $T \geq 773\text{K}$ 或 $T \leq 773\text{K}$ 范围内分别满足不同的线性方程, 而且各坐标点分布线性较好, 表明铁酸锶的晶粒生长在不同的温度内, 均能较好地满足Arrhenius方程, 在IBM微机上分段拟合, 得到拟合方程, 求出不同温度范围内的晶粒长大活化能。低温区的晶粒长大倾向较慢, 表观活化能 Q_1 为 3.7KJ/mol ; 高温区晶粒急剧长大, 相应的 Q_2 为 36.0KJ/mol , 转折温度在 500°C 附近。

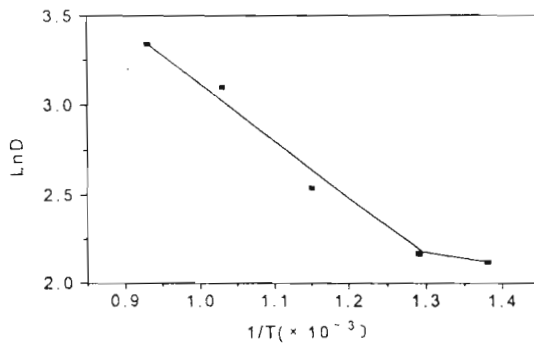


图2. 铁酸锶纳米粒子晶粒生长的动力学曲线。

2. 铁酸锶纳米粒子的磁学特性

对 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 纳米晶样品磁滞回线的研究表明, 在很高的磁场(10KOe)作用下, 纳米晶比饱和磁化强度仍未达到饱和。所有样品的比饱和磁化强度及矫顽力数值均列于表1中。

表1. 铁酸锶纳米晶样品的磁学性质。

Sample number	Magnetization (emu g^{-1}) at $H = 16 \text{ KOe}$	Coercivity (KA m^{-1})	Crystallite Size (nm)
1	42.29	1.592 (20)	8.4
2	48.51	11.937 (150)	8.8
3	51.60	71.622 (900)	12.7
4	53.22	433.711 (5450)	25.5
5	55.15	429.732 (5400)	28.2

由表1中可以看出, 随着纳米粒子尺寸的增加, 相应样品的比饱和磁化强度及矫顽力均呈现增大的规律性变化。根据D.Chakravorty^[3]等人的观点, 铁磁性纳米粒子的矫顽力与测量温度之间有如下关系:

$$H_c = H_{c0}[1 - (T/T_B)^{1/2}] \quad (2)$$

式中 T 是测量温度, T_B 为超顺磁“截止”温度(blocking temperature), 它与磁各向异性能量 kV 成正比, V 是微粒的颗粒体积, K 为磁各向异性常数。由(2)式可以看出, 当测量温度一定时, 随着粒子尺寸的增大, T_B 亦增大, 从而导致纳米晶样品矫顽力增大。造成铁磁性纳米粒子比饱和磁化强度 σ_s 随粒径的减小而降低的原因很多, 归纳起来有以下几点: (1) 纳米晶表面的缺陷, (2) 表面吸附水特性, (3) 表面效应。其中样品的表面效应是一个较为重要的影响因素。Berkowitz^[4]等人认为, 在铁磁性超细粒子表面有一非磁性层, 由于粒径的减小, 非磁性层占的比重随之增大, 因此可使样品的比饱和磁化强度 σ_s 降低。此外, 我们注意到铁酸锶纳米晶的比饱和磁化强度(见表1)略低于体相铁酸锶晶体($\sigma_s=67.7\text{emu/g}$), 且二者的比值($\sigma_s/\sigma_{\text{bulk}}$)随粒子尺寸的减小而趋于降低(图3), 这可归结为纳米晶的表面界面效应及其表面吸附水特性^[5]。

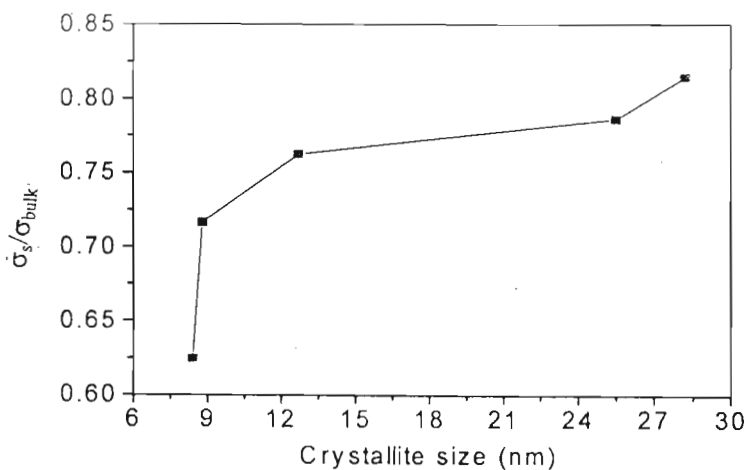


图3. 铁酸锶纳米晶体中 $\sigma_s/\sigma_{\text{bulk}}$ 与晶粒尺寸之间的关系

参 考 文 献

- 1 V. L. Colvin, M. C. Schlamp, A. P. Alivisatos, Nature, 1994, 370, 354。
- 2 Xinyong Li, Gongxuan Lu and Shuben Li, J. Alloys and Compounds, 1996, 235, 150。
- 3 A. Chatterjee, D. Das, S. K. Pradhan, D. Chakravorty, J. Mag. Mat, 1993, 127, 214。
- 4 A. E. Berkowitz, J. Schuele, P. J. Flanders, J. Appl. Phys, 1968, 39, 1261。
- 5 夏元复, 物理学进展, 1993, 13, 132。