

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20170609.003

CoFe₂ 与 CoFe₂O₄ 质量比及 MgO 稀释 对 CoFe₂@CoFe₂O₄ 磁性的影响

马永青^{*}, 刘畅, 王敏

(安徽大学 物理与材料科学学院, 合肥 230601)

摘要: 采用金属有机盐热分解方法制备了 MgO 包覆的 CoFe₂O₄ 纳米粒子 (CoFe₂O₄@MgO), 然后将 CoFe₂O₄@MgO 在 H₂ 中还原, 接着在空气中氧化制备了另一组 CoFe₂@CoFe₂O₄@MgO 样品; 用盐酸溶液溶解 CoFe₂@CoFe₂O₄@MgO 中的 MgO 获得另一组样品 (CoFe₂@CoFe₂O₄)。测量并绘制了 CoFe₂@CoFe₂O₄@MgO 和 CoFe₂@CoFe₂O₄ 的磁化强度随外磁场及温度变化的关系曲线。随着氧化温度升高, CoFe₂@CoFe₂O₄@MgO 和 CoFe₂@CoFe₂O₄ 的矫顽力 H_c 、饱和磁化强度 M_s 、剩磁比 M_r/M_s 及磁有序状态发生显著变化, 这些变化强烈依赖于磁性粒子的各向异性及粒子间的偶极相互作用。

关键词: CoFe₂@CoFe₂O₄; 复合磁体; 磁性材料; 磁性质; 各向异性; 偶极相互作用

中图分类号: TM27 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2018)04-0903-07

Effects of mass ratio of CoFe₂ to CoFe₂O₄ and the dilution by MgO on the magnetic properties of CoFe₂@CoFe₂O₄

MA Yongqing^{*}, LIU Chang, WANG Min

(School of Physics and Materials Science, Anhui University, Hefei 230601, China)

Abstract: MgO coated CoFe₂O₄ nanoparticles (CoFe₂O₄@MgO) were synthesized by the thermal decomposition of a metal-organic salt. CoFe₂O₄@MgO was reduced in H₂ and then oxidized in air to prepare a group of CoFe₂@CoFe₂O₄@MgO samples. Then MgO was dissolved by the HCl solution to obtain the other group of samples (CoFe₂@CoFe₂O₄). The magnetic field and temperature dependent magnetization curves were measured on CoFe₂@CoFe₂O₄ and CoFe₂@CoFe₂O₄@MgO samples. The significant changes of coercivity H_c , saturation magnetization M_s and remanence ratio M_r/M_s as well as the magnetic ordering states with the oxidation temperature are observed for CoFe₂@CoFe₂O₄ and CoFe₂@CoFe₂O₄@MgO samples, which strongly depend on the anisotropy of the magnetic particles and interparticle dipolar interaction.

Keywords: CoFe₂@CoFe₂O₄; composite magnets; magnetic materials; magnetic properties; anisotropy; dipolar interaction

尖晶石结构的钴铁氧体 (CoFe₂O₄) 是铁氧体族中的重要一员, 它在磁存储、磁记录、磁流体、生物医学及光催化等领域具有广阔的应用前景^[1-3]。CoFe₂O₄ 具有亚铁磁性, 其矫顽力 H_c 较大, 呈硬磁材料特征, 然而其饱和磁化强度 M_s 较低^[4-6]。高密度存储和器件小型化需要磁性材料具有高 H_c 、 M_s 和剩磁比 M_r/M_s , 而单相硬磁材料很难同时实现这几个参数都具有很高的值。理论预言, 通过硬磁/软磁复合材料中两相间的交换耦合有望实现磁性能的提高, 即复合磁体兼具硬磁材料的高 H_c 和软磁材料的高 M_s 。

CoFe₂ 合金是典型的软磁材料, 其 M_s 值在所

收稿日期: 2017-04-05; 录用日期: 2017-05-18; 网络出版时间: 2017-06-09 14:46

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170609.003>

基金项目: 国家自然科学基金(51471001)

通讯作者: 马永青, 博士, 教授, 研究方向为纳米磁性材料 E-mail: yqma@ahu.edu.cn

引用格式: 马永青, 刘畅, 王敏. CoFe₂ 与 CoFe₂O₄ 质量比及 MgO 稀释对 CoFe₂@CoFe₂O₄ 磁性的影响[J]. 复合材料学报, 2018, 35(4): 903-909.

MA Yongqing, LIU Chang, WANG Min. Effects of mass ratio of CoFe₂ to CoFe₂O₄ and the dilution by MgO on the magnetic properties of CoFe₂@CoFe₂O₄[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(4): 903-909 (in Chinese).

有二元合金中最大, 为 230 emu/g。因此, 近些年来, 很多报道将 CoFe_2O_4 纳米粒子进行部分还原, 制备 $\text{CoFe}_2\text{O}_4 @ \text{CoFe}_2$ 复合磁体, 即 $\text{CoFe}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CoFe}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ ^[7]。很多研究结果表明, 这种复合体系并没有真正实现交换耦合效应。报道的结果千差万别, 甚至给出了相互矛盾的结论。通过分析以前的报道可以注意到, 在复合体系中, 影响磁性的因素众多, 除了两相间的交换耦合作用外, 粒子间的偶极相互作用、磁各向异性也会显著影响磁性质和磁有序状态^[8-9], 这些问题值得进一步研究。

对于 $\text{CoFe}_2\text{O}_4 @ \text{CoFe}_2$ 复合磁体, CoFe_2 合金位于粒子的外表面。可以想象, 两相的分布对磁性也会产生影响, 也就是将 CoFe_2 合金进行部分氧化, 制备 $\text{CoFe}_2 @ \text{CoFe}_2\text{O}_4$ 复合磁体, CoFe_2O_4 位于粒子的外表面。从应用的角度来说, 这种具有氧化物壳层的复合结构可以保护粒子磁矩的稳定性, 由于裸露的金属或合金容易被氧化和腐蚀; 同时, 氧化物壳层具有生物兼容性, 因此这种结构的材料在生物传感领域有应用价值^[10-12]。本研究中, 先制备 CoFe_2O_4 纳米粒子, 将其分散于非磁性 MgO 基质中, 然后在 H_2 中还原, 制备出 $\text{CoFe}_2 @ \text{MgO}$ 样品。接着将 $\text{CoFe}_2 @ \text{MgO}$ 在空气中氧化, 制备 $\text{CoFe}_2 @ \text{CoFe}_2\text{O}_4 @ \text{MgO}$ 。 MgO 的作用是尽量抑制磁性粒子在高温还原和氧化过程中的聚集程度。同时 MgO 可以用盐酸溶液溶解去除, 通过改变 MgO 的量, 改变磁性粒子的浓度, 从而调节磁性粒子的偶极相互作用。

1 实验材料及方法

用乙酰丙酮铁和乙酰丙酮钴在二苯醚、油胺和油酸混合有机溶剂中加热分解的方法制备 CoFe_2O_4 纳米粒子^[13]。接着, 将 CoFe_2O_4 纳米粒子分散于非磁性的 MgO 基质中。具体过程如下: 将乙酰丙酮镁、二苯醚、油胺和油酸混合溶液加热至 80℃, 然后将 CoFe_2O_4 纳米粒子加入到溶液中, 加热至 29℃后反应 1 h, 即获得 $\text{CoFe}_2\text{O}_4 @ \text{MgO}$ 。

表 1 $\text{CoFe}_2 @ \text{CoFe}_2\text{O}_4 @ \text{MgO}$ 样品和 $\text{CoFe}_2 @ \text{CoFe}_2\text{O}_4$ 样品

Table 1 $\text{CoFe}_2 @ \text{CoFe}_2\text{O}_4 @ \text{MgO}$ and $\text{CoFe}_2 @ \text{CoFe}_2\text{O}_4$ samples

将 $\text{CoFe}_2\text{O}_4 @ \text{MgO}$ 在 800℃的 H_2 与 N_2 的混合气体中(气体流量为 500 mL/min, 96% N_2 + 4% H_2)还原 6 h, 获得 $\text{CoFe}_2 @ \text{MgO}$ 样品。 $\text{CoFe}_2 @ \text{CoFe}_2\text{O}_4 @ \text{MgO}$ 的制备过程如下: 将 $\text{CoFe}_2 @ \text{MgO}$ 在马弗炉中进行氧化, 氧化温度分别是 500℃和 900℃, 氧化时间均为 1 h, 并对烧结后的样品 $\text{CoFe}_2 @ \text{CoFe}_2\text{O}_4 @ \text{MgO}$ 按表 1 中顺序进行编号。

将 800 mg $\text{CoFe}_2 @ \text{MgO}$ 、 $\text{CoFe}_2 @ \text{CoFe}_2\text{O}_4 @ \text{MgO}$ 样品 A 和 $\text{CoFe}_2 @ \text{CoFe}_2\text{O}_4 @ \text{MgO}$ 样品 B 分别加入到 20 mL 稀盐酸溶液中, 溶解这些粒子中的 MgO , 然后经过清洗、干燥获得 CoFe_2 样品, 对样品 A 和样品 B 酸洗后的样品 $\text{CoFe}_2 @ \text{CoFe}_2\text{O}_4$ 按表 1 中顺序进行编号。样品制备过程如图 1 所示。

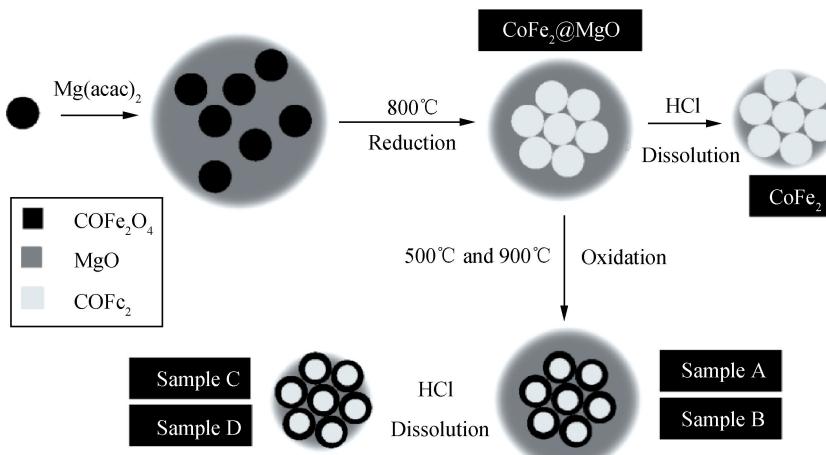
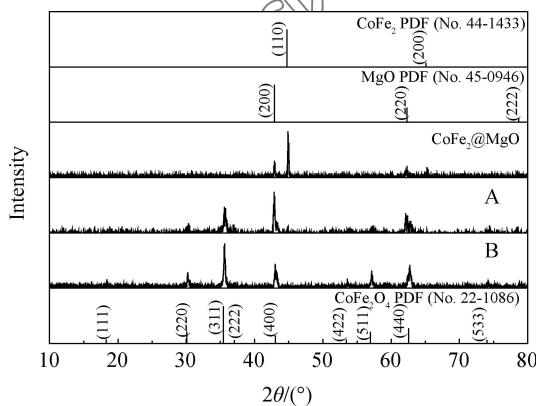
样品的晶体结构用 X 射线衍射仪 (DX-2000 SSC) 进行表征, 扫描范围为 20°~80°, 步长为 0.02°, 用铜的 $\text{K}\alpha$ 辐射 (波长为 1.5406 Å) 作为 X 射线源。用超导量子干涉仪物理性质测量系统 (Quantum Design, PPMS EC-II) 对样品磁性进行表征。

2 结果与讨论

2.1 $\text{CoFe}_2 @ \text{CoFe}_2\text{O}_4 @ \text{MgO}$ 的结构与磁性

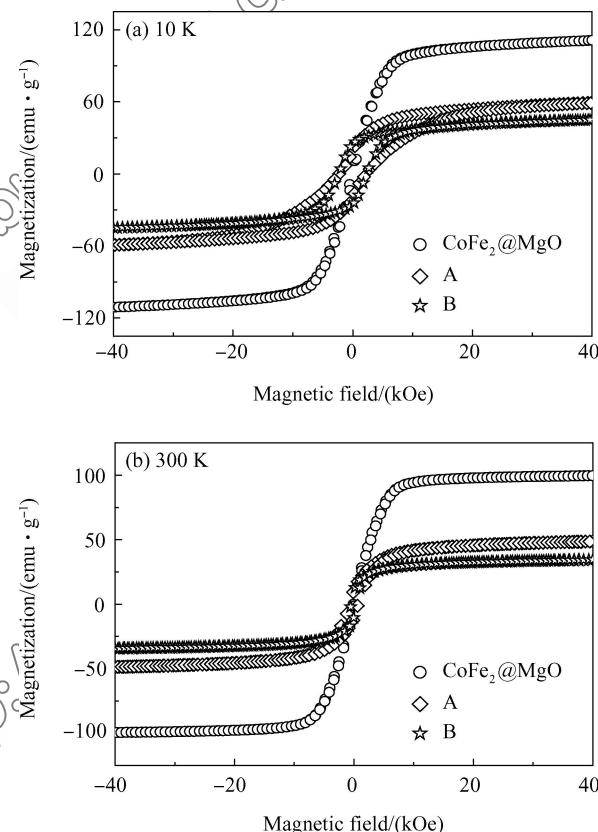
图 2 为 $\text{CoFe}_2 @ \text{CoFe}_2\text{O}_4 @ \text{MgO}$ 的 XRD 图谱。对照 PDF 卡片可见, $\text{CoFe}_2 @ \text{MgO}$ 样品的衍射峰来自 CoFe_2 合金和 MgO 。 $\text{CoFe}_2 @ \text{MgO}$ 样品在空气中 500℃氧化后, 该样品中的 CoFe_2 合金的衍射峰显著减弱, 同时样品中出现尖晶石 CoFe_2O_4 的衍射峰。这是由于 CoFe_2 被氧化为 CoFe_2O_4 ; 氧化反应所遵循的反应式为 $\text{CoFe}_2 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CoFe}_2\text{O}_4$ 。 $\text{CoFe}_2 @ \text{MgO}$ 在空气中 900℃氧化后, CoFe_2 合金的衍射峰几乎观察不到, 样品中仅出现 CoFe_2O_4 和 MgO 的衍射峰。根据谢乐公式, 可计算 $\text{CoFe}_2 @ \text{CoFe}_2\text{O}_4 @ \text{MgO}$ 样品 A 和 $\text{CoFe}_2 @ \text{CoFe}_2\text{O}_4 @ \text{MgO}$ 样品 B 中 CoFe_2O_4 的晶粒尺寸为 18.3 nm 和 23.6 nm。从透射电子显微的结果, 最初制备的 CoFe_2O_4 纳米粒子的大小约 16 nm, 而从 XRD 的结果得出的晶粒尺寸大于粒子大小, 说明尽管用

Samples	Processing conditions	Chemical formula
A	$\text{CoFe}_2 @ \text{MgO}$ oxidized at 500℃	$\text{CoFe}_2 @ \text{CoFe}_2\text{O}_4 @ \text{MgO}$
B	$\text{CoFe}_2 @ \text{MgO}$ oxidized at 900℃	$\text{CoFe}_2 @ \text{CoFe}_2\text{O}_4 @ \text{MgO}$
C	Sample A dissolved in HCl	$\text{CoFe}_2 @ \text{CoFe}_2\text{O}_4$
D	Sample B dissolved in HCl	$\text{CoFe}_2 @ \text{CoFe}_2\text{O}_4$

图 1 $\text{CoFe}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{MgO}$ 及 $\text{CoFe}_2@ \text{CoFe}_2\text{O}_4$ 样品合成过程示意图Fig. 1 Schematic illustration of the synthesis process of $\text{CoFe}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{MgO}$ and $\text{CoFe}_2@ \text{CoFe}_2\text{O}_4$ samples图 2 $\text{CoFe}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{MgO}$ 的 XRD 图谱Fig. 2 XRD patterns of $\text{CoFe}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{MgO}$

MgO 将 CoFe_2O_4 粒子隔开, 但在还原和氧化过程中仍难免有聚集现象。

图 3 为 $\text{CoFe}_2@ \text{MgO}$ 、 $\text{CoFe}_2@ \text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{MgO}$ 样品 A 和 $\text{CoFe}_2@ \text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{MgO}$ 样品 B 在 10 K 和 300 K 的磁化强度 M 与外加磁场强度 H 之间的关系曲线, 即磁滞回线。从回线中可以得到样品矫顽力 H_c (对应 M 为零时所加的反向磁场强度的值)、剩余磁化强度 M_r (对应 H 等于零时的 M 值) 以及饱和磁化强度 M_s 的值。 H_c 、 M_s 和 M_r/M_s 的值列在表 2 中。与其他两个样品相比, $\text{CoFe}_2@ \text{MgO}$ 样品的 H_c 小得多, 而 M_s 值很大, 这是由于 $\text{CoFe}_2@ \text{MgO}$ 样品中的 CoFe_2 合金是典型的软磁材料, 它的 M_s 值在所有二元合金中是最大的。纯 CoFe_2 合金 10 K 时的 M_s 值为 228 emu/g , 因此可以估算 $\text{CoFe}_2@ \text{MgO}$ 样品中 CoFe_2 与 MgO 的质量比为 $1:1.04$ 。对于样品 A 和样品 B: 与 $\text{CoFe}_2@ \text{MgO}$

图 3 $\text{CoFe}_2@ \text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{MgO}$ 在 10 K (a) 和 300 K (b) 的磁滞回线Fig. 3 Magnetic hysteresis loops (M - H) of $\text{CoFe}_2@ \text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{MgO}$ measured at 10 K (a) and 300 K (b)

相比, H_c 大而 M_s 小; 原因是样品中存在 CoFe_2O_4 , 它具有亚铁磁性^[14-15], 其 M_s 值比 CoFe_2 合金要小。从表 2 中可以看出, 10 K 时 H_c 随氧化温度升高而增加。样品中的磁性物质由亚铁磁的 CoFe_2O_4 和软铁磁的 CoFe_2 合金两相组成,

有效各向异性常数 K_{eff} 可表示为

$$K_{\text{eff}} = f_s K_s + f_h K_h$$

其中: f_s 和 f_h 分别为软磁和硬磁相的体积分数; K_s 和 K_h 分别为软磁和硬磁相的磁晶各向异性常数。 CoFe_2O_4 具有硬磁特征, 因此 K_h 远大于 K_s 。氧化温度升高使硬磁 CoFe_2O_4 含量增加, K_{eff} 趋于上升。由于 $H_c \propto K_{\text{eff}}$, 因此 H_c 会增加。此外, 晶粒尺寸 D 变化对 H_c 的影响不可忽略。由于对于每种磁性材料而言, 在单畴临界尺寸 D_c 以下, H_c 随 D 的增大而升高。对 CoFe_2O_4 , 其临界尺寸小于 10 nm。但是从图 2 可知, 样品 A 和样品 B 中, CoFe_2O_4 的晶粒尺寸均大于临界尺寸, 并且样品 B 中 CoFe_2O_4 的晶粒尺寸更大, 导致 H_c 更小。因此, 样品 B 更大的 H_c 主要取决于 CoFe_2O_4 和 CoFe_2 两相的比例。300 K 时, 样品 B 的 H_c 小于样品 A 的值, 这与 10 K 时的情况相反, 因此不能用晶粒的大小和两相的比例来解释。这些样品中的磁性粒子可以近似认为是非相互作用的类球形粒子^[8], 因此矫顽力:

$$H_c = 0.04 K/M_s$$

其中, K 为各向异性常数。相对于样品 A, 300 K 时, 样品 B 的 M_s 值更小, 其矫顽力应该更大, 但事实并非如此。因此可以认为, 样品 B 中含有更多 CoFe_2O_4 成分, 且 CoFe_2O_4 各向异性随温度升高而迅速减小, 导致样品 B 的 H_c 更小。10 K 和 300 K 时, 剩磁比 M_r/M_s 的值都是单调增加。剩磁比主要取决于各向异性和粒子间偶极相互作用。在磁性粒子体系中, 粒子间偶极相互作用是普遍存在的。偶极相互作用的强弱可以用最大偶极场 H_{dip} 来描述:

$$H_{\text{dip}} = 2\mu/d^3$$

其中: $\mu = M_s V$, V 是粒子体积)为粒子的磁矩, d 为粒子间的距离(中心到中心的距离)。随着氧化温度升高, 粒子磁矩减小, 偶极相互作用减弱, 会导致 M_r/M_s 增加^[16]。各向异性增强也会使 M_r/M_s 增加。因此, M_r/M_s 的变化是各向异性与偶极相互作用的协同效应决定的。

图 4 为 $\text{CoFe}_2 @ \text{CoFe}_2\text{O}_4 @ \text{MgO}$ 样品在场冷(FC)和零场冷(ZFC)条件下测量的磁化强度 M 随温度 T 变化的曲线(外场强度为 3 kOe)。

由图 4(a)可见: (1) 随着温度上升, $\text{CoFe}_2 @ \text{MgO}$ 样品的场冷 FC 和零场冷 ZFC 磁化强度整体上呈减小趋势, 且形状呈凹形, 这些特征与 $\text{Ni}/$

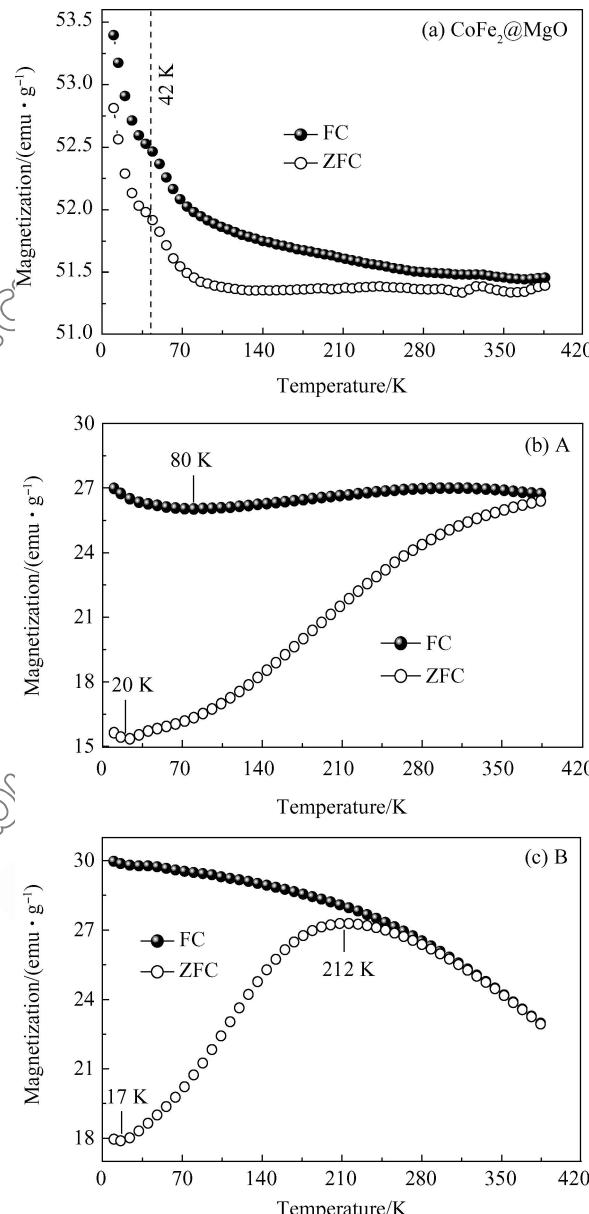


图 4 $\text{CoFe}_2 @ \text{CoFe}_2\text{O}_4 @ \text{MgO}$ 样品的场冷(FC)和零场冷(ZFC)磁化强度曲线

Fig. 4 Field cooling (FC) and zero field cooling (ZFC) magnetization curves for $\text{CoFe}_2 @ \text{CoFe}_2\text{O}_4 @ \text{MgO}$ samples

NiO 的行为相似^[17], 类似于朗之万顺磁行为, 即磁化率:

$$\chi = M/H = C/T$$

其中, C 为居里常数, M 与 T 的关系曲线呈双曲线形状; (2) FC 和 ZFC 磁化强度曲线在整个温区都不重合, 是不可逆磁化的表现。此现象表明, 样品虽然具有顺磁行为, 但粒子的磁矩间并非完全没有相互作用。 $\text{CoFe}_2 @ \text{MgO}$ 样品中的 CoFe_2 合金具有很强的磁性, 因此偶极相互作用很强, 这是产生

不可逆行为的原因; (3) FC 和 ZFC 曲线在 42 K 附近有一个弯折。强偶极相互作用会导致粒子间磁矩散乱取向, 破坏粒子磁矩的长程序, 体系呈超自旋玻璃(SSG)态的特征, 这是出现弯折的可能原因。由图 4(b)可见, $\text{CoFe}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MgO}$ 样品 A 的 FC 曲线在 80 K 附近出现最小值, 这种现象也只能在 SSG 体系中才能观察到^[18], 说明粒子间仍存在较强的偶极相互作用。对于 $\text{CoFe}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MgO}$ 样品 B, FC 曲线呈凸形, 并且随着温度升高而单调下降, 说明粒子间偶极相互作用弱, 表现为以交换为主要相互作用的居里-外斯铁磁行为。其原因为, 从 XRD 图谱可以看到, 样品中的磁性物

质几乎全部是 CoFe_2O_4 , 而强磁性的 CoFe_2 几乎探测不到, 因此粒子的磁矩变小, 偶极相互作用减弱, 交换作用占主导地位。

对于样品 A 和样品 B 的 ZFC 曲线, 它们在 20 K 和 17 K 分别出现最小值, 这是由于 CoFe_2 和 CoFe_2O_4 两相 ZFC 曲线叠加的结果。由于随温度下降, CoFe_2 的 ZFC 磁化强度在 20 K 以下呈上升趋势, 如图 4(a)所示; 而 CoFe_2O_4 的 ZFC 磁化强度却呈减小趋势。需要指出的是, 尽管样品 B 的 XRD 结果中探测不到 CoFe_2 的存在, 样品中仍有可能存在极少量的 CoFe_2 , 这是仪器探测灵敏度所决定的。

表 2 $\text{CoFe}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MgO}$ 和 $\text{CoFe}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 样品 10 K 和 300 K 的 H_c 、 M_s 和 M_r/M_s 的值

Table 2 Values of H_c , M_s and M_r/M_s at 10 K and 300 K of $\text{CoFe}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MgO}$ and $\text{CoFe}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ samples

Samples	10 K			300 K		
	H_c /Oe	M_s /(emu \cdot g $^{-1}$)	M_r/M_s	H_c /Oe	M_s /(emu \cdot g $^{-1}$)	M_r/M_s
$\text{CoFe}_2@\text{MgO}$	108	111	0.02	80	99	0.03
A	2 290	59	0.34	631	48	0.21
B	2 296	45	0.56	451	34	0.30
CoFe_2	87	148	0.02	26	150	0.01
C	3 519	54	0.40	620	52	0.19
D	2 489	66	0.39	394	38	0.29

Notes: H_c —Coercivity; M_s —Saturation magnetization; M_r/M_s —Remanence (M_r) to saturation magnetization (M_s) ratio.

2.2 CoFe_2 和 $\text{CoFe}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 结构与磁性

图 5 为 CoFe_2 和 $\text{CoFe}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 样品 C 和 $\text{CoFe}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 样品 D 的 XRD 图谱。可见, 所有样品中均存在 MgO 相, 说明经过盐酸溶液洗涤后, 很难完全将 MgO 去除。但比较 CoFe_2 与图 2 中的 $\text{CoFe}_2@\text{MgO}$ 的结果可以观察到, CoFe_2 样品中 MgO 与 CoFe_2 的衍射强度比减小, 说明经过盐酸洗涤后, 样品中 MgO 的相对含量略有减小。

图 6 为 CoFe_2 、 $\text{CoFe}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 样品 C 和 $\text{CoFe}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 样品 D 在 10 K 和 300 K 时的磁滞回线。从回线中获得的 H_c 、 M_s 和 M_r/M_s 的值也列于表 2 中。总体上来看, 经过盐酸洗涤后的样品, 其 M_s 值比未经洗涤的样品的值要大, 说明样品中 MgO 的相对含量有所减少。10 K 时, 样品 C 和样品 D 的 M_r/M_s 值稍大于对应的 $\text{CoFe}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MgO}$ 样品 A 和 $\text{CoFe}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MgO}$ 样品 B 的值。洗涤后的样品中, 粒子具有更大的磁矩, 因此偶极相互作用应该更强, 剩磁比 M_r/M_s 会减小^[16], 然而事实正好相反。原因从表 2 中可以看到, 这两个样品的矫顽力 H_c 比样品 A 和样品 B 更大, 由于 $H_c \propto K_{\text{eff}}$, 说明它们的各向异性

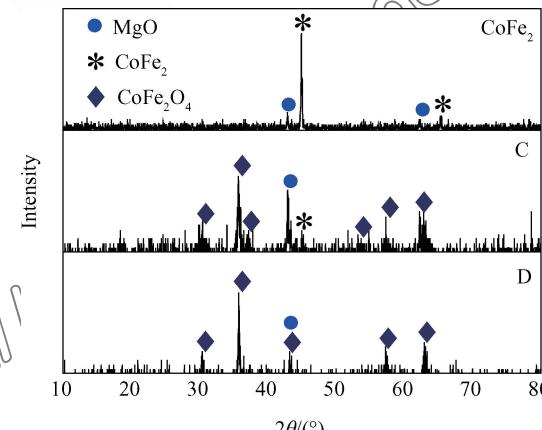


图 5 CoFe_2 和 $\text{CoFe}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of CoFe_2 and $\text{CoFe}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$

能更大, 抑制了偶极相互作用的效应。也就是说, M_r/M_s 主要是由各向异性决定的。此外, 可以注意到样品 C 的 H_c 最大, 但它的 M_r/M_s 却不是最大, 说明在 CoFe_2 、 CoFe_2O_4 和 MgO 三相存在的体系中, 影响剩磁比的因素很复杂, 除了各向异性能和偶极相互作用能之外, 硬磁 CoFe_2O_4 和软磁 CoFe_2 之间的相互作用、非磁的 MgO 基质对磁性

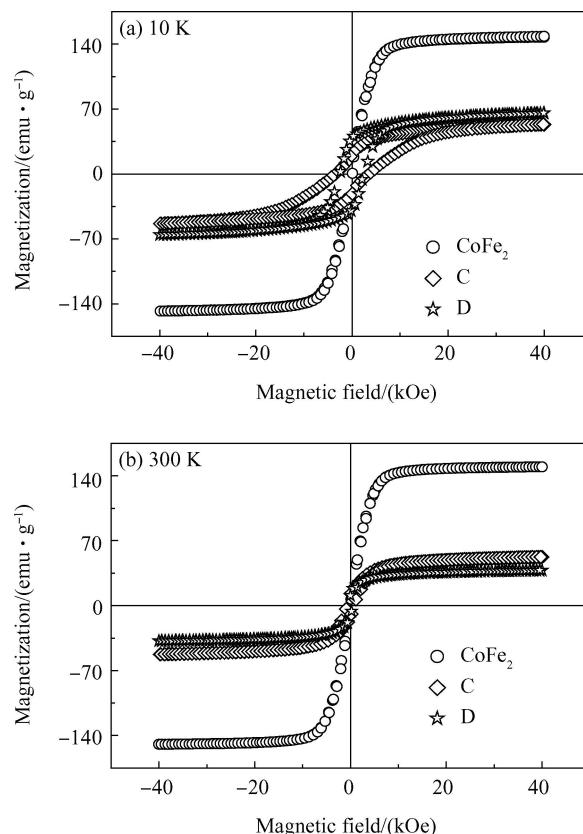


图 6 CoFe₂ 和 CoFe₂@CoFe₂O₄ 在 10 K (a) 和 300 K (b) 的磁滞回线

Fig. 6 $M(H)$ loops of CoFe₂ and CoFe₂@CoFe₂O₄ measured at 10 K (a) and 300 K (b)

粒子磁矩的钉扎作用对 M_r/M_s 的影响不可忽略。由于热涨落的缘故, 300 K 时的 H_c 、 M_s 和 M_r/M_s 的值比 10 K 时的值都相对减小。由于温度升高, 各向异性减弱, 磁矩也趋向无序排列。但对于 CoFe₂ 样品, 300 K 时的 M_s 值稍大于 10 K 时的值, 这是由于 CoFe₂ 样品中强的粒子间偶极相互作用引起的。

对于 CoFe₂ 样品, 它的 FC 和 ZFC 磁化强度行为(图 7(a))与图 4(a)所示的 CoFe₂@MgO 相比发生了显著变化: (1) 随着温度升高, 磁化强度 M 总体上呈减小趋势, 但曲线的形状呈凸形, 表现为铁磁行为; (2) FC 和 ZFC 曲线在 40 K 附近出现一个小的峰值, 原因仍是强偶极相互作用引起的 SSG 态所致。说明铁磁的 CoFe₂ 样品在低温区域磁矩存在局部无序状态, 即所谓的再入自旋玻璃行为^[19]。对于 CoFe₂@CoFe₂O₄ 样品 C(图 7(b)), 与图 4(b)中的 CoFe₂@CoFe₂O₄@MgO 样品 A 相比, FC 曲线在 80 K 附近没有出现最小值; 随着温度升

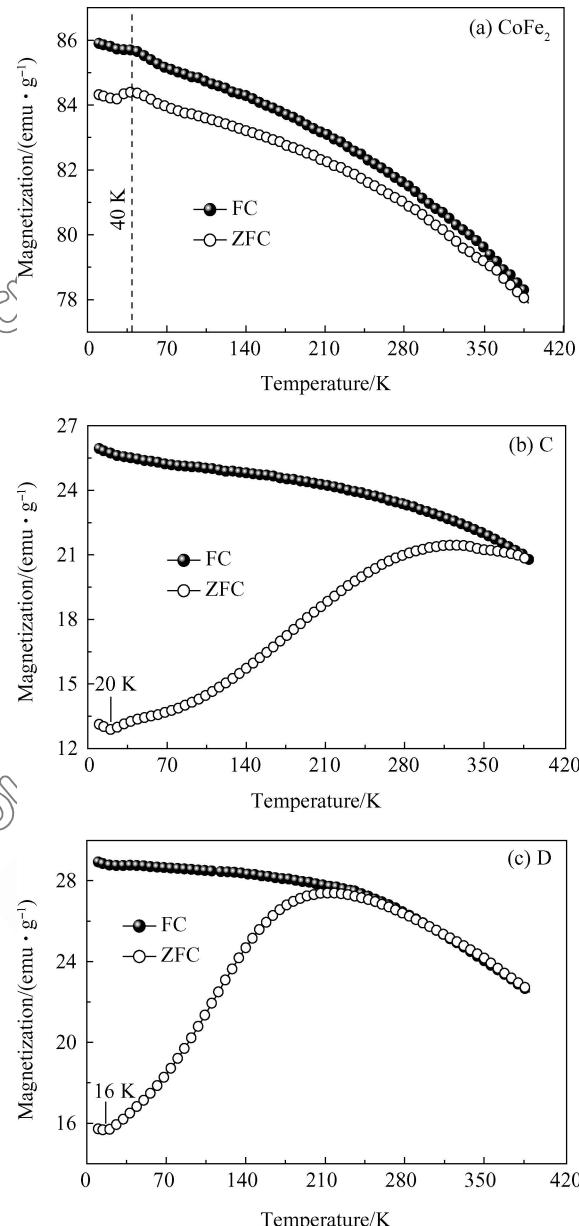


图 7 CoFe₂ 和 CoFe₂@CoFe₂O₄ 的场冷(FC)和零场冷(ZFC)磁化强度曲线

Fig. 7 Field cooling (FC) and zero field cooling (ZFC) magnetization curves for CoFe₂ and CoFe₂@CoFe₂O₄

高, FC 曲线呈单调减小趋势。对于 CoFe₂ @ CoFe₂O₄ 样品 D(图 7(c)), FC 曲线随着温度升高也是缓慢减小。CoFe₂@CoFe₂O₄ 样品 C 和 CoFe₂@CoFe₂O₄ 样品 D 的 FC 曲线的这些特征表明, 这两个样品中, 各向异性是决定磁性的主要能量, 粒子间的偶极相互作用处于次要地位。这两个样品的 ZFC 曲线在 20 K 和 16 K 处分别出现一个极小值, 与图 4(b)和图 4(c)中的现象相似, 本质原因也相同。

3 结 论

通过改变氧化温度, 制备了一组 $\text{CoFe}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MgO}$ 样品; 然后用盐酸溶液溶解这组样品中的 MgO , 制得第二组样品 $\text{CoFe}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 。

(1) 氧化温度升高, $\text{CoFe}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MgO}$ 和 $\text{CoFe}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 样品的饱和磁化强度 M_s 都减小, 原因是亚铁磁 CoFe_2O_4 相增加而软磁 CoFe_2 相减少。但矫顽力 H_c 的变化很复杂。

(2) 对于 $\text{CoFe}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MgO}$ 和 $\text{CoFe}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 样品, 氧化温度升高, 剩磁比 M_r/M_s 增加。

(3) 盐酸溶解和不同温度氧化对 $\text{CoFe}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MgO}$ 和 $\text{CoFe}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 样品的磁有序态也有显著影响。样品出现超顺磁、超自旋玻璃和铁磁序等有序态。

参 考 文 献:

- [1] OOI F, DUCHENE J S, QIU J J, et al. A facile solvothermal synthesis of octahedral Fe_3O_4 nanoparticles[J]. *Small*, 2015, 11(22): 2649-2653.
- [2] HU T, DE-MONTFERRAND C, LALATONNE Y, et al. Effect of cobalt doping concentration on the crystalline structure and magnetic properties of monodisperse $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanoparticles within nonpolar and aqueous solvents[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(7): 4349-4355.
- [3] LI H S, ZHANG Y P, WANG S Y, et al. Study on nanomagnets supported TiO_2 photocatalysts prepared by a sol-gel process in reverse microemulsion combining with solvent-thermal technique [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 169(1): 1045-1053.
- [4] 张伯军, 陈敬艳, 刘梅, 等. 热处理温度对纳米 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 复合材料结构和磁性的影响[J]. 复合材料学报, 2008, 25(3): 144-148.
- ZHANG B J, CHEN J Y, LIU M, et al. Influence of heat treat temperature on structure and magnetic properties of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanocomposite[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2008, 25(3): 144-148 (in Chinese).
- [5] 李亚, 代建清, 张瑞浩, 等. 添加助烧剂对 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ 复相多铁材料性能的影响[J]. 复合材料学报, 2017, 34(3): 632-637.
- LI Y, DAI J Q, ZHANG R H, et al. Effect of additive on properties of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ multiphase magnetoelectric material[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2017, 34(3): 632-637 (in Chinese).
- [6] 刘艳清, 吴钰涵, 张静, 等. 铁电相 BiFeO_3 对多铁复合薄膜 $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-BiFeO}_3$ 铁磁性能的影响[J]. 复合材料学报, 2013, 30(5): 132-137.
- LIU Y Q, WU Y H, ZHANG J, et al. Influence of the BiFeO_3 phase on ferromagnet properties of layered multiferroic $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-BiFeO}_3$ films[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2013, 30(5): 132-137 (in Chinese).
- [7] SOARES J M, CABRAL F A O, DE-ARAÚJO J H, et al. Exchange-spring behavior in nanopowders of $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-CoFe}_2$ [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(7): 072502.
- [8] XU S T, MA Y Q, ZHENG G H, et al. Simultaneous effects of surface spins: Rarely large coercivity, high remanence magnetization and jumps in the hysteresis loops observed in CoFe_2O_4 nanoparticles[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(15): 6520-6526.
- [9] VARGAS J M, NUNES W C, SOCOLOVSKY L M, et al. Effect of dipolar interaction observed in iron-based nanoparticles[J]. *Physical Review B*, 2005, 72: 184428.
- [10] XU C J, SUN S H. New forms of superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications[J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2013, 65(5): 732-743.
- [11] PENG S, WANG C, XIE J, et al. Synthesis and stabilization of monodisperse Fe nanoparticles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(33): 10676-10677.
- [12] ABBAS M, ISLAM M N, RAO B P, et al. Facile approach for synthesis of high moment Fe/ferrite and FeCo/ferrite core/shell nanostructures[J]. *Materials Letters*, 2015, 139: 161-164.
- [13] 马永青, 黄松, 徐士涛. 硬磁 CoFe_2O_4 /软磁 CoFe_2 复合物的磁性研究[J]. 安徽大学学报(自然科学版), 2016, 40(1): 37-41.
- MA Y Q, HUANG S, XU S T. Investigation on the magnetic properties of hard CoFe_2O_4 /soft CoFe_2 composites [J]. *Journal of Anhui University (Natural Science Edition)*, 2016, 40(1): 37-41 (in Chinese).
- [14] 皆芬莲, 马永青, 张贤, 等. 镍铁氧体矫顽力和剩磁增强的机理分析(英文)[J]. 安徽大学学报(自然科学版), 2014, 38(2): 45-50.
- ZAN F L, MA Y Q, ZHANG X, et al. Mechanism analyses of coercivity and remanence enhancement in strontium ferrites [J]. *Journal of Anhui University (Natural Science Edition)*, 2014, 38(2): 45-50.
- [15] 马倩, 马永青. Ni-Zn 铁氧体的制备与磁相互作用分析(英文)[J]. 安徽大学学报(自然科学版), 2013, 37(1): 44-49.
- MA Q, MA Y Q. Synthesis of Ni-Zn ferrites and analyses of magnetic interaction[J]. *Journal of Anhui University (Natural Science Edition)*, 2013, 37(1): 44-49.
- [16] GENG B Q, DING Z L, MA Y Q. Unraveling the correlation between the remanence ratio and the dipolar field in magnetic nanoparticles by tuning concentration, moment and anisotropy[J]. *Nano Research*, 2016, 9(9): 2772-2781.
- [17] JI J Y, SHIH P H, CHAN T S, et al. Magnetic properties of cluster glassy Ni/NiO core-shell nanoparticles: An investigation of their static and dynamic magnetization [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2015, 10(1): 925.
- [18] PETRACIC O, CHEN X, BEDANTA S, et al. Collective states of interacting ferromagnetic nanoparticles[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006, 300 (1): 192-197.
- [19] JIN J, SUN X, WANG M, et al. The magnetization reversal in $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2$ granular systems[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2016, 18(12): 383-392.