文章编号：1000-5773(2013)01-0029-05

压力对纳米 $CoFe_2O_4/SiO_2$ 复合材料结构的影响*

李　季[1]，王　丽[1]，贾晓鹏[2]，李海波[1]

（1.吉林师范大学功能材料物理与化学教育部重点实验室，吉林四平　136000；
2.吉林大学超硬材料国家重点实验室，吉林长春　130012）

摘要：采用溶胶-凝胶工艺和高温高压实验技术，制备了纳米 $CoFe_2O_4/SiO_2$ 复合材料。利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜和振动样品磁强计，对样品的结构、微观形貌和磁性进行了研究，并对 $CoFe_2O_4$ 中阳离子的占位情况进行了讨论。结果表明，随着处理压力的升高，样品的晶粒尺寸增大，晶格常数减小，比饱和磁化强度增大。通过计算结果可以推断，压力的升高导致 $CoFe_2O_4$ 中的部分 Fe^{3+} 从 A 位移向了 B 位，而部分 Co^{2+} 则从 B 位移向了 A 位。

关键词：$CoFe_2O_4/SiO_2$；溶胶-凝胶；高温高压；阳离子占位

中图分类号：O521.2　　**文献标识码**：A

1　引　言

尖晶石型铁氧体具有非常优越的磁学性能，在高密度信息存储、微波器件和磁流体等方面具有非常广泛的应用[1]。在铁氧体材料中，$CoFe_2O_4$ 因具有较高的矫顽力、适中的饱和磁化强度、优异的化学稳定性以及较高的机械硬度，一直受到人们的特别关注[2-4]。在 $CoFe_2O_4$ 中加入 SiO_2，可提高其分散性，消除硬团聚，抑制晶粒尺寸的生长[5-7]。虽然人们已对纳米铁氧体/SiO_2 做了大量的研究工作，但是利用高温高压技术对纳米铁氧体/SiO_2 进行处理，并对其结构和性质进行研究，还未见报告。本研究采用溶胶-凝胶工艺制备纳米 $CoFe_2O_4/SiO_2$ 复合材料，利用六面顶压机对样品在高温（1 000 ℃）、不同压力下进行处理，利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜（Scanning Electron Microscope，SEM）和振动样品磁强计（Vibrating Sample Magnetometer，VSM）对样品的结构、微观形貌和磁性进行分析，研究压力对样品的结构、磁性及铁氧体中 A、B 位阳离子占位的影响。

2　实验方法

以 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 为原料，按 Co^{2+} 和 Fe^{3+} 的摩尔比为 1∶2 进行称量，采用溶胶-凝胶法，制备纳米 $CoFe_2O_4/SiO_2$ 复合粉末[8]。样品中，$CoFe_2O_4$ 和 SiO_2 的质量比为 7∶3。将粉末样品预压成块体，采用旁热式组装方法进行组装[9]，然后在六面顶压机上对样品进行高温高压处理，处理温度为 1 000 ℃，处理压力为 4.3～5.5 GPa，保温保压 10 min。利用 Rigaku D/max-2500 型 X 射线衍射仪对样品的微观结构进行分析，测试条件为 Cu 靶 K_α 辐射，石墨晶体单色器，电压 40 kV，电流

* **收稿日期**：2011-08-25；**修回日期**：2012-03-14

基金项目：吉林省科技发展计划项目(201205075)

作者简介：李　季(1980－)，男，硕士，实验师，主要从事无机纳米材料研究. E-mail：liji_7@126.com

通讯作者：李海波(1962－)，男，博士，教授，博士生导师，主要从事无机纳米材料和磁性材料研究. E-mail：lihaibo@jlnu.edu.cn

200 mA。采用 S-570 型扫描电子显微镜，对样品的微观形貌进行观察。利用 Lake Shore M-7407 型振动样品磁强计，对样品的磁性进行测试，根据实验测得的样品比饱和磁化强度，计算样品的分子磁矩，从而确定 $CoFe_2O_4$ 的阳离子分布情况。

3 实验结果与讨论

图 1 为经 1 000 ℃、不同压力处理后样品的室温 X 射线衍射(X-Ray Diffraction，XRD)谱。通过比对标准 PDF 卡片，可以确定 XRD 谱中主要的衍射峰对应于 $CoFe_2O_4$ 的(111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511)和(400)晶面衍射峰。而图 1 中另一组衍射峰对应于 α-石英的特征峰，这是由于非晶态的 SiO_2 在 0.8～2.4 GPa、700～1 000 ℃条件下发生向 α-石英的转变[10]。另外，从图 1 中还观察到了一个很弱的衍射峰，对应于 Fe_2O_3，说明经高温高压处理后，样品中还有少量的 Fe_2O_3 相存在。因为 Fe_2O_3 的含量相对较少，所以它对本研究最终的理论计算结果不会产生明显的影响。

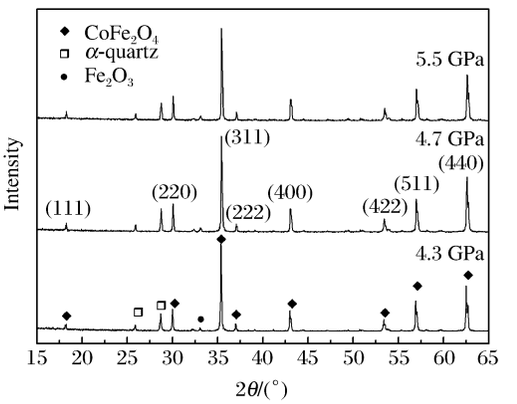


图 1 1 000 ℃、不同压力处理后样品的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of samples heat-treated at 1 000 ℃ under different pressures

根据所测样品的 XRD 谱，利用日本理学公司的 Rigaku D/max-2500 型 X 射线衍射仪自带的 Jade 6.0 数据处理与分析软件，对仪器宽化曲线和角度补正曲线进行了校正处理，计算得到样品中 $CoFe_2O_4$ 铁氧体的晶粒尺寸 D、晶格常数 a 和微观应变 ε，结果列于表 1。从实验结果中可以看出：随着处理压力的升高，样品中 $CoFe_2O_4$ 的晶粒尺寸不断增大，而晶格常数逐渐减小，说明较高的处理压力在促进 $CoFe_2O_4$ 晶粒尺寸长大的同时，又导致晶格常数下降；$CoFe_2O_4$ 晶粒的微观应变随着处理压力的升高而增大，表明其晶格畸变程度增加。

表 1 1 000 ℃、不同压力处理后样品的晶粒尺寸、晶格常数和微观应变

Table 1 Grain size, lattice constant and microstrain of samples heat-treated at 1 000 ℃ under different pressures

Pressure/(GPa)	D/(nm)	a/(nm)	ε/(%)
4.3	120±6	0.840 1±0.001 1	0.020±0.021
4.7	142±6	0.839 0±0.001 1	0.032±0.022
5.5	264±8	0.838 7±0.001 2	0.062±0.023

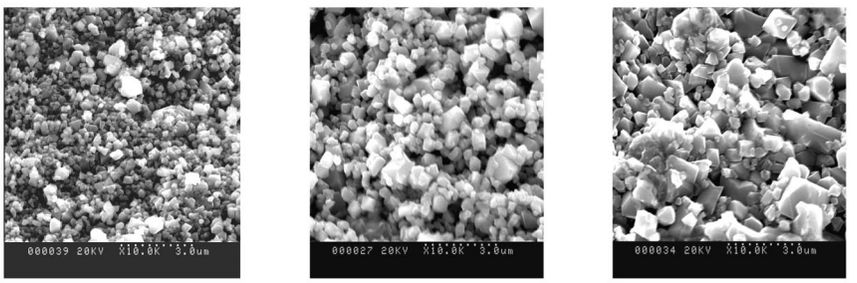
图 2 为经 1 000 ℃、不同压力处理后样品的 SEM 图像。从图 2 中可以看到：样品颗粒大小比较均一，分布均匀，几乎没有发生严重的团聚现象；随着样品处理压力的升高，样品的颗粒尺寸明显变大，与利用 XRD 谱计算得到的晶粒尺寸 D 随样品处理压力的变化趋势一致，表明升高处理压力不仅促使晶粒尺寸长大，同时也导致样品颗粒尺寸显著增大。

图 3 为室温下样品的比饱和磁化强度 M_s(emu/g)随压力的变化曲线。从图 3 中可以看出，随着压力的升高，样品的比饱和磁化强度 M_s 逐渐增大。当处理压力从 4.3 GPa 升高到 5.5 GPa 时，样品的比饱和磁化强度 M_s 从 62.8 emu/g 增大到 65.7 emu/g。比饱和磁化强度的变化来源于 $CoFe_2O_4$ 的晶粒尺寸及阳离子占位情况的不同。

为了确定样品中 $CoFe_2O_4$ 的阳离子分布情况，根据实验测得的样品的 M_s，计算样品的分子磁矩 M，具体关系如下

$$M = \frac{M_s A}{\mu_B N_A} = 1.790\,529\,6 \times 10^{-4} M_s A \tag{1}$$

式中:μ_B 为波尔磁子,N_A 为阿伏伽德罗常数,A 为样品的分子量。本实验中,$CoFe_2O_4/SiO_2$ 样品中 $CoFe_2O_4$ 与 SiO_2 的质量比为 7∶3,则二者的分子比为 1∶1.67,因此纳米 $CoFe_2O_4/SiO_2$ 复合材料的分子量 A 为:$A=234\times1+60\times1.67=334$。通过(1)式计算得到,处理压力为 4.3、4.7 和 5.5 GPa 时,样品的分子磁矩 M 分别为 $3.756\mu_B$、$3.798\mu_B$ 和 $3.929\mu_B$。



(a) 4.3 GPa (b) 4.7 GPa (c) 5.5 GPa

图 2 1 000 ℃、不同压力处理后样品的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of samples heat-treated at 1 000 ℃ under different pressures

对于具有尖晶石结构的钴铁氧体,其分子式可以写为 $(Co_xFe_{1-x})_A(Co_{1-x}Fe_{1+x})_BO_4$,其中第 1 个圆括号内为占据四面体 A 位的阳离子,第 2 个圆括号内为占据八面体 B 位的阳离子。由于尖晶石型铁氧体的分子磁矩为 A、B 两个次晶格中离子的自旋反平行耦合的净磁矩,Co^{2+} 的磁矩为 $3\mu_B$,Fe^{3+} 的磁矩为 $5\mu_B$,所以尖晶石型钴铁氧体的分子磁矩为

$$M = M_B - M_A = [3(1-x)+5(1+x)]\mu_B - [3x+5(1-x)]\mu_B = (4x+3)\mu_B \tag{2}$$

将不同压力下的分子磁矩代入(2)式中,可以得到不同压力下 $CoFe_2O_4$ 中阳离子的占位情况,计算结果列于表 2。根据表 2 中阳离子的分布,可进一步估算出样品中 $CoFe_2O_4$ 的晶格常数理论值 a_t[11],即

$$a_t = \frac{8}{3\sqrt{3}}(r_A + r_O) + \sqrt{3}(r_B + r_O) \tag{3}$$

$$r_A = (1+x)r^{3+}_{tet,Fe} + (1-x)r^{2+}_{tet,Co} \tag{4}$$

$$r_B = (x-1)r^{3+}_{oct,Fe} + xr^{2+}_{oct,Co} \tag{5}$$

式中:r_A、r_B 分别表示 A 位离子和 B 位离子半径;$r_O=0.148$ nm,为氧离子半径;$r^{3+}_{tet,Fe}$ 和 $r^{2+}_{tet,Co}$ 分别表示分布在 A 位的 Fe^{3+} 和 Co^{2+} 半径;$r^{3+}_{oct,Fe}$ 和 $r^{2+}_{oct,Co}$ 分别表示分布在 B 位的 Fe^{3+} 和 Co^{2+} 半径。将 Co^{2+} 的离子半径(0.082 nm)和 Fe^{3+} 的离子半径(0.067 nm)代入(3)式~(5)式,得到 r_A、r_B 和 a_t,结果见表 3。

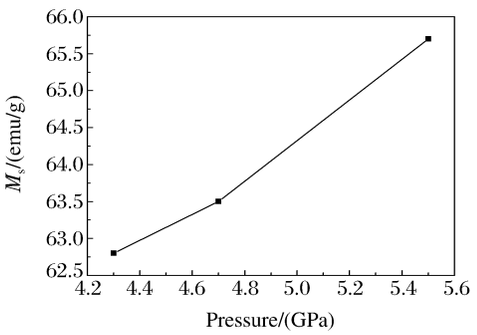


图 3 室温下样品的比饱和磁化强度随压力的变化曲线

Fig. 3 Variation of the specific saturation magnetization with pressure at room temperature

表 2 经不同压力处理后 $CoFe_2O_4$ 中阳离子的占位情况

Table 2 Cation occupation of $CoFe_2O_4$ under different pressures

Pressure/(GPa)	x	$(Co_xFe_{1-x})_A(Co_{1-x}Fe_{1+x})_BO_4$
4.3	0.19	$(Co_{0.19}Fe_{0.81})_A(Co_{0.81}Fe_{1.19})_BO_4$
4.7	0.20	$(Co_{0.20}Fe_{0.80})_A(Co_{0.80}Fe_{1.20})_BO_4$
5.5	0.23	$(Co_{0.23}Fe_{0.77})_A(Co_{0.77}Fe_{1.23})_BO_4$

从表 3 可以看出:晶格常数的理论计算值 a_t 与实验值 a(见表 1)符合较好,而且变化趋势完全一

致;随着压力的增加,r_A 增大,而 r_B 逐渐减小,这是由于随着处理压力的增大,离子半径较大的 Co^{2+} 从 B 位移向了 A 位,而离子半径较小的 Fe^{3+} 则从 A 位移向了 B 位。

表 3 经不同压力处理后样品的 r_A、r_B 和 a_t

Table 3 Theoretical values of r_A, r_B and a_t of the sample treated under different pressures

Pressure/(GPa)	r_A/(nm)	r_B/(nm)	a_t/(nm)
4.3	0.069 85	0.146 15	0.842 78
4.7	0.070 00	0.146 00	0.842 75
5.5	0.070 45	0.145 50	0.842 66

4 结 论

利用溶胶-凝胶法制备了纳米 $CoFe_2O_4/SiO_2$ 复合材料,在六面顶压机上对制备的样品进行高温高压处理,并对处理后样品的微观结构和磁学性能进行了分析。根据实验数据,对样品的分子磁矩进行了计算,确定了样品中 $CoFe_2O_4$ 的阳离子分布情况。结果表明,在 1 000 ℃条件下,随着处理压力的增加,A 位的 Fe^{3+} 和 B 位的 Co^{2+} 发生相互移动。这种阳离子之间的运动促使 A 位离子半径增大、B 位离子半径减小,最终导致样品的晶格常数减小。

References:

[1] Ata-Allah S S, Kaiser M. Cation distribution, hyperfine parameters and conduction mechanism in the ferrimagnetic system $Cu_{0.5}Co_{0.5}Ga_xFe_{2-x}O_4$ [J]. Phys Status Solidi B, 2005, 242(6): 1324-1335.

[2] Wang Y C, Ding J, Yin J H, et al. Effects of heat treatment and magnetoannealing on nanocrystalline Co-ferrite powders [J]. J Appl Phys, 2005, 98(12): 124306.

[3] Singhal S, Singh J, Barthwal S K, et al. Preparation and characterization of nanosize nickel-substituted cobalt ferrites ($Co_{1-x}Ni_xFe_2O_4$) [J]. J Solid State Chem, 2005, 178(10): 3183-3189.

[4] Wang L, Wang H B, Wang T, et al. Structure, magnetic properties and atomic immigration of $CoFe_2O_4$ nanoparticles [J]. Acta Physica Sinica, 2006, 55(12): 6515-6521. (in Chinese)
王 丽, 王海波, 王 涛, 等. $CoFe_2O_4$ 纳米颗粒的结构、磁性以及离子迁移 [J]. 物理学报, 2006, 55(12): 6515-6521.

[5] Hua J, Liu M, Feng M, et al. Magnetic properties of $Co_{1-x}Ni_xFe_2O_4/SiO_2$ nanocomposites [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2009, 45(4): 119-124. (in Chinese)
华 杰, 刘 梅, 冯 明, 等. $Co_{1-x}Ni_xFe_2O_4/SiO_2$ 纳米复合材料的磁性 [J]. 金属学报, 2009, 45(4): 119-124.

[6] Chen D H, He X R. Synthesis of nickel ferrite nanoparticles by sol-gel method [J]. Mater Res Bull, 2001, 36(7/8): 1369-1377.

[7] He X H, Zhang Q Q, Ling Z Y. Kinetics and magnetic properties of sol-gel derived NiZn ferrite-SiO_2 composites [J]. Mater Lett, 2003, 57: 3031-3036.

[8] Li H B, Chen J Y, Liu M, et al. Preparation and magnetic properties of $CoFe_2O_4/SiO_2$ nano-composites [J]. Journal of Jilin University (Science Edition), 2007, 45(3): 455-457. (in Chinese)
李海波, 陈敬艳, 刘 梅, 等. $CoFe_2O_4/SiO_2$ 纳米复合材料的制备及其磁性 [J]. 吉林大学学报(理学版), 2007, 45(3): 455-457.

[9] Sun Z Y, Wang S, Deng Y D, et al. Effects of high pressure treatment on structures and luminescence properties of nano ZnO and composite ZnO/SnO_2 materials [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2009, 23(4): 299-304. (in Chinese)
孙振亚, 王 烁, 邓允棣, 等. 高压对纳米 ZnO 和 ZnO/SnO_2 复合材料的结构和发光性能的影响 [J]. 高压物理学

报,2009,23(4):299-304.

[10] Xiao W S,Li Y C,Liu J,et al. Transformations of amorphous silica under high pressure and high temperature [J]. High Energy Physics and Nuclear Physics,2005,29(Supplement):116-119. (in Chinese)
肖万生,李延春,刘　景,等. 非晶态 SiO_2 的高温高压转变研究 [J]. 高能物理与核物理,2005,29(增):116-119.

[11] Ravinder D. Composition dependence of the elastic moduli of mixed lithium-cadmium ferrites [J]. J Appl Phys, 1994,75(10):6121-6123.

Effects of Pressure on the Structure of $CoFe_2O_4/SiO_2$ Nanocomposites

LI Ji[1], WANG Li[1], JIA Xiao-Peng[2], LI Hai-Bo[1]

(1. *Key Laboratory of Functional Materials Physics and Chemistry of the Ministry of Education, Jilin Normal University, Siping* 136000, *China*;
2. *National Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun* 130012, *China*)

Abstract: Combined with sol-gel technology and high-pressure and high-temperature technique, $CoFe_2O_4/SiO_2$ nanocomposites are fabricated. The structure and magnetic property of the nanocomposites are monitored by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and vibrating sample magnetometer (VSM). The results show that the lattice constant of $CoFe_2O_4$ decreases but the grain size increases with increasing treatment pressure in the experiment. Moreover, the specific saturation magnetization increases gradually with increasing treatment pressure. According to the calculation results, it can be concluded that the increasing pressure leads to the Fe^{3+} ions transfer from A sites to B sites and the Co^{2+} ions transfer from B sites to A sites.

Key words: $CoFe_2O_4/SiO_2$; sol-gel; high pressure and high temperature; cation occupation