

溶胶-凝胶法制备 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 纳米复合薄膜及其磁性能研究

田晓霞, 裴志斌, 屈绍波, 王斌科
(空军工程大学 理学院, 陕西 西安 710051)

摘要:以钛酸丁酯和金属盐酸盐为原料,采用溶胶-凝胶工艺成功制备了磁性 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合薄膜。通过 X 射线衍射仪(XRD)、拉曼光谱(Raman)、扫描电镜(SEM)分析探讨了复合薄膜相结构和表面形貌,使用振动样品磁场计(VSM)测试样品磁性能。研究发现:复合薄膜中两相组分晶体各自析出长大,没有生成新的物相,薄膜生长过程中 TiO_2 网状结构起到控制 CoFe_2O_4 的晶粒大小的作用。对比不同温度下薄膜的形貌,得出薄膜的形貌对热处理温度依赖性较大,前驱液为 $\text{pH} = 2-3$ 、热处理温度为 800°C 时,可得到平整的纳米 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 磁性复合薄膜。随着热处理温度的升高,复合薄膜的磁性增强。

关键词: $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$; 纳米复合薄膜; 磁性; 溶胶-凝胶

中图分类号: O484.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-3516(2008)03-0087-04

钴铁氧体是有尖晶石结构的亚铁磁性氧化物,具有高的饱和磁化强度、高的磁晶各向异性和大的磁光偏转角以及极好的互相稳定性和耐磨性,它作为高密度磁光记录薄膜材料备受人们的关注^[1-6]。晶粒的细化可以使磁性 CoFe_2O_4 薄膜具有更好的磁光性能,细化晶粒通常采用非磁性的介质来控制磁性粒子的大小^[7-8],非磁性的二氧化钛薄膜具有多孔结构^[9],与磁性材料复合,不仅能控制磁性粒子的大小、减少 CoFe_2O_4 团聚的几率,而且能有效降低磁性材料的涡流损耗,是多种纳米材料的优良载体^[10]。曾有使用 SiO_2 做基体来控制钴铁氧体薄膜晶粒大小的报道^[7,11-13],但以 TiO_2 为载体制备 CoFe_2O_4 薄膜还未曾出现报道,本实验通过溶胶-凝胶法制备了 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 纳米复合薄膜,并通过拉曼光谱以及 X 射线衍射、扫描电镜等分析探讨了该复合薄膜的合成机理和形貌,并探讨了溶胶凝胶工艺中各种工艺参数对复合体中 CoFe_2O_4 颗粒大小及磁性大小的影响。

1 实验

1.1 试剂

主要包括钛酸丁酯($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}]_4\text{Ti}$)、无水乙醇(EtOH)、盐酸(HCl)、氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)及氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$),以上试剂皆为分析纯。

1.2 复合溶胶的制备

钛酸丁酯 6.8 mL 溶于无水乙醇中制得溶液 A;按 $n[\text{C}_0^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}] = 1/2$ 将 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于蒸馏水中,磁力搅拌,得到总离子浓度为 0.12 mol/L 的棕褐色透亮溶液 B;将溶液 B 缓慢滴加到溶液 A 中,再滴加适量 HCl 调节混合液的 pH 值,室温下陈化 3-4 天,得到稳定的 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 溶胶,部分溶胶置于烘箱,在 110°C 下干燥 48 h 得到干凝胶样品。

收稿日期:2007-09-04

基金项目:陕西省自然科学基金资助项目(2006E.35)

作者简介:田晓霞(1971-),女,陕西扶风人,讲师,博士生,主要从事复合材料研究;E-mail: xiaoxiatian@126.com

裴志斌(1959-),男,河南武陟人,教授,主要从事电子材料及器件研究;

屈绍波(1965-),男,安徽亳县人,教授,博士生导师,主要从事左手材料及超材料研究。

1.3 复合薄膜的制备方法

采用多次旋涂法:将稳定的溶胶以 4 000 r/min 的转速旋涂到 Si(100) 衬底上,每旋涂一层,放置烘板上烘 2 min - 3 min,然后在 200℃ 和 300℃ 下依次烧结 5 min,重复上面的步骤多次旋涂,直至需要的厚度,最后在所需温度下集中退火 30 min。

1.4 样品测试

采用 Rigaku D/max 2500V PCX 型 X 射线衍射仪(XRD)分析不同热处理温度样品的相结构;用美国 Nicolet 公司 ALMEGA - D 型激光拉曼系统测试样品的 Raman 谱;用日本 JSM - 6360 型扫描电镜观察薄膜表面的形貌;使用振动样品磁场计测试样品磁性能。

2 结果与讨论

图 1 分别是 400℃、600℃、700℃、800℃ 热处理的样品 X 射线衍射(XRD)图谱,从图 1 可看出复合薄膜 400℃ 的 XRD 图谱在衍射角为 25.1° 和 48.0° 时,有一个宽化的弥散衍射峰,属于无定型材料衍射,表明材料以非晶形式存在^[13]。当温度达到 600℃ 以上,XRD 图谱中出现了两个明显的 TiO₂ 和 CoFe₂O₄ 典型的衍射峰,各自与标准卡片相吻合,除此之外没有出现其它晶相的衍射峰,由此得出复合薄膜中 TiO₂ 和 CoFe₂O₄ 各自生长,没有发生反应生成新的物相。700℃、800℃ 热处理的样品 XRD 谱与 600℃ 的 XRD 谱峰型相似,峰值增高,800℃ 样品的 XRD 图谱中 TiO₂ 和 CoFe₂O₄ 特征峰,峰型变得尖锐。以上分析说明复合薄膜中,600℃ 热处理的样品中尖晶石结构的 CoFe₂O₄ 已经形成,随热处理温度的升高,晶粒逐渐长大,800℃ 结晶趋于完整。热处理过程中 CoFe₂O₄ 嵌埋在 TiO₂ 网络基体中,减少了发生团聚的几率。根据 XRD 谱,样品的晶粒尺寸用 Scherrer 公式计算得出晶粒的平均尺寸,在 pH 值为 2 - 3,800℃ 热处理后得到的复合薄膜中磁性粒子 CoFe₂O₄ 平均粒径为 19 nm。

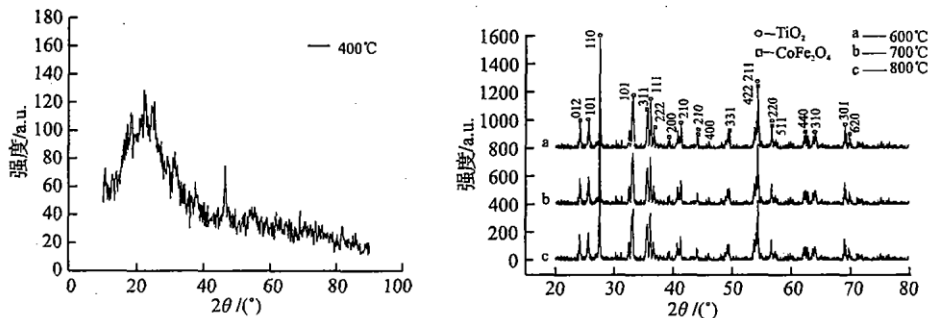


图 1 不同温度热处理后复合薄膜的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of the composite films at different heat treatment temperatures

CoFe₂O₄ 和 γ -Fe₂O₃ 均为尖晶石结构,当晶粒细化而造成衍射峰宽化时,二者仅凭 XRD 分析无法有效鉴别^[8],为了确定样品中生成的磁性颗粒为 CoFe₂O₄,用拉曼光谱对样品做进一步的分析。图 2 是 600℃、700℃ 热处理后样品的拉曼光谱图。对比两条图谱可知,随热处理温度升高,峰的强度增大。图谱中在 149 cm⁻¹、394 cm⁻¹、509 cm⁻¹、633 cm⁻¹ 左右出现了 TiO₂ 的特征峰;在 349 cm⁻¹、478 cm⁻¹、693 cm⁻¹ 左右出现了 CoFe₂O₄ 的特征峰,而 γ -Fe₂O₃ 在 1 378 cm⁻¹ 和 1 576 cm⁻¹ 处的特征峰在图中并未出现,由此说明复合薄膜中生成的磁性粒子为 CoFe₂O₄ 而不是 γ -Fe₂O₃。

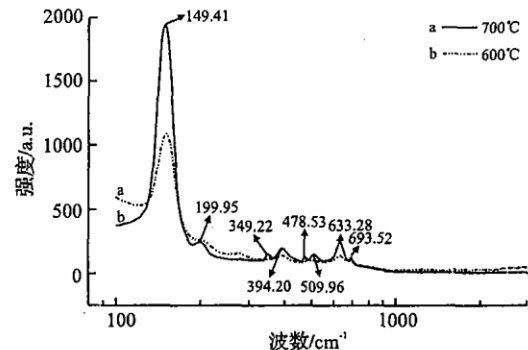


图 2 600℃、700℃ 热处理后复合薄膜的拉曼光谱
Fig. 2 Raman spectra of the composite films heat treated at 600℃ and 700℃

图 3 所示是在前驱液的 pH = 2 - 3 的范围内,经过不同温度热处理所得样品的表面形貌。如图 3(a) 所示 400℃ 处理的样品,钴铁组分嵌埋于含钛组分基体中,薄膜表面有很多凸起,宏观上表现为晶体表面不平整,由 400℃ 的 XRD 图谱可知,此温度下材料以非晶形式存在。如图 3(b) 所示,600℃ 热处理得到的薄膜晶界越来越小;如图 3(c) 所示 700℃ 热处理得到的薄膜表面明显比 600℃ 平整。如图 3(d) 所示,经 800℃ 热处

理的样品,宏观上晶粒分布均匀、结构致密平整。由于 TiO_2 基体的存在控制了 CoFe_2O_4 晶粒的大小,对比不同条件下得到的样品形貌可知,薄膜的生长对反应的热处理温度依赖性较大。



图3 不同温度热处理的样品表面形貌 SEM 图

Fig. 3 SEM micrographs of the composite films at different heat treatment temperatures

图4是 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合薄膜的磁滞回线。600°C、700°C、800°C 热处理的样品,其最大磁化强度分别为 50.0 emu/cm^3 、 82.6 emu/cm^3 、 150.0 emu/cm^3 ,比较不同温度热处理后的薄膜的磁滞回线可以看出,在 1T 的磁场下,薄膜的最大磁化强度随热处理温度升高而升高,说明随着热处理温度的升高,复合薄膜中磁性粒子的尺寸逐渐增长^[6,8,11],薄膜的磁性增强。 CoFe_2O_4 具有反尖晶石结构,块体钴铁氧体是传统的硬磁材料^[7], $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合薄膜与其比较磁性减弱,这一方面是 TiO_2 的存在对 CoFe_2O_4 有稀释作用;另一方面钴铁氧体中 Co^{2+} 随热处理温度不同,既可以位于四面体位置(A位),也可以位于八面体位置(B位),净磁矩 M 与 Co^{2+} 离子占据四面体位置的含量密切相关, Co^{2+} 离子占据四面体的数量越多,则磁化强度越大^[11]。因此可以认为, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合薄膜的磁性和最大磁化强度随热处理温度的变化主要是由于 Co^{2+} 离子分布的变化和 TiO_2 的稀释作用引起^[6,11]。

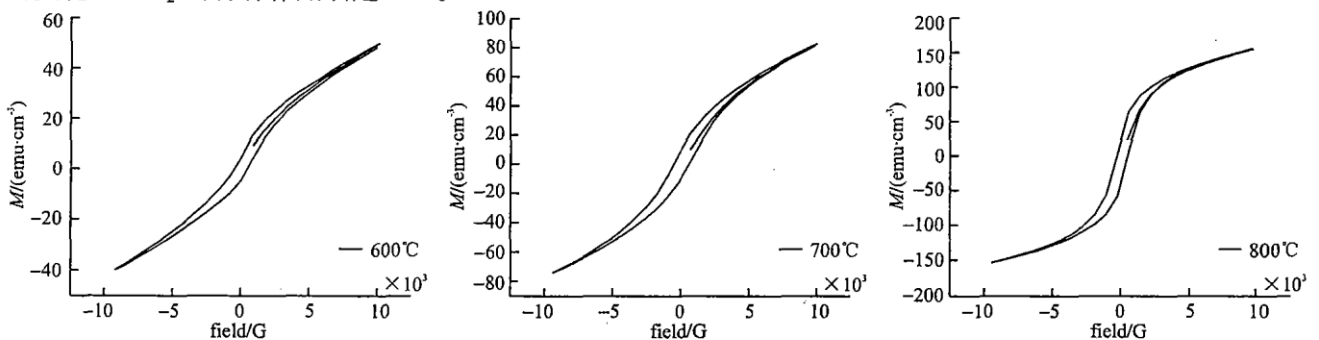


图4 经过不同温度处理后的复合薄膜磁滞回线

Fig. 4 Magnetic hysteresis loops of the composite films obtained after heat treatment at different temperature

3 结论

1) 以钛酸丁酯和三氯化铁、氯化钴制备了前驱体,通过溶胶凝胶工艺可制得磁性 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 纳米复合薄膜;

2) 热处理温度较低,材料以非晶态存在,当热处理温度达到 600°C 时, TiO_2 基体中已经有 CoFe_2O_4 晶体形成,随热处理温度升高,晶粒逐渐长大。800°C 可得到表面平整, CoFe_2O_4 晶粒平均粒径约为 19 nm 的纳米复合薄膜;

3) 随着热处理温度的升高,复合薄膜最大磁化强度增大,磁性增强。

参考文献:

- [1] Gall Le H, Sbiaa R, Pogossian S. Present and Future of Magneto-optical Recording Materials And Technology [J]. *Alloys Compd*, 1998, 275: 677 - 684.
- [2] Bursik J, Simsa Z, Stichauer L, et al. Magneto-optical Properties of Co- and Ti-substituted Hexagonal Ferrite Films Prepared By the Sol-gel Method [J]. *Magn Magn Mater*, 1996, 157: 311 - 312.
- [3] Laurence B, Philippe T, Abel R, et al. Relations Between Magneto-optical Properties and Reactivity in Cobalt-manganese Ferrite Thin Films and Powders [J]. *Magn Magn Mater*, 1996, 153: 389 - 396.

- [4] 干福熹. 信息材料[M]. 天津:天津大学出版社,2000.
GAN Fuxi, *Information Materials*[M]. Tianjin: Tianjin University Press,2000. (in Chinese)
- [5] Ponce Castaneda S, Martinez J R, Ruiz F. Synthesis of Fe_2O_3 Species Embedded in A Silica Xerogel Matrix: A Comparative Study [J]. *Sol - gel Sci Techol*, 2002, 25:29 - 36.
- [6] Chinnasamy C N, Jeyadevan B, Shinoda K, et al. Unusually High Coercivity and Critical Single - domain Size of Nearly Mono-dispersed CoFe_2O_4 Nanoparticles [J]. *Appl Phys Lett*, 2003, 83:2862 - 2864.
- [7] 邓联文,江建军. $\text{FeCoB} - \text{SiO}_2$ 磁性纳米颗粒膜的微波电磁特性[J]. 物理学报,2004,53(12):4359 - 4363.
DENG Lianwen,JIANG Jianjun. Microwave Electromagnetic Characteristics of $\text{FeCoB} - \text{SiO}_2$ Nano - granular Magnetic Films [J]. *J Acta Phys Sin*,2004,53(12):4359 - 4363. (in Chinese).
- [8] 黄祥卉,陈振华. 纳米 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 磁性复合体的制备与表征[J]. 科学通报,2006,6,(51):660 - 664.
HUANG Xianghui, CHEN Zhenhua. Preparation and Characterization of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ Nanocomposites[J]. *J Chin Sci Bull*, 2006,20(51):660 - 664. (in Chinese)
- [9] Diana Mardare, Alexandru Stancu. On the Optical Constants of TiO_2 Thin Films, Ellipsometric Studies [J]. *Materials Research Bulletin*,2000,35:2017 - 2025.
- [10] 陈祖熊,王 坚. 精细陶瓷——理论与实践[M]. 北京:化学工业出版社,2005.
CHEN Zuxiong, WANG Jian. *Fine Ceramic - heoretics and Practice*[M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2005. (in Chinese)
- [11] 汪金芝,方庆清. 纳米 $\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_x\text{Fe}_{2.4-x}\text{O}_4$ 晶粒的结构相变与磁性研究[J],物理学报,2004,53(9):3186 - 3190.
WANG Jinzhi, FANG Qingqing. Structure Phase Transition and Magnetic Properties of Nanocrystalline $\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_x\text{Fe}_{2.4-x}\text{O}_4$ [J]. *J Chin Phys Soc*,2004, 53(9): 3186 - 3190. (in Chinese)
- [12] Ponce Castaneda S, Martinez J R, Ruiz F. Synthesis of Fe_2O_3 Species Embedded in A Silica Xerogel Matrix: A Comparative Study [J]. *Sol - gel Sci Techol*, 2002, 25:29 - 36.
- [13] 王保国,王素梅,张金利,等. 纳米晶 TiO_2 半导体薄膜的制备和性能[J]. 化学工业与工程,2005,22(1):1 - 4.
WANG Baoguo,WANG Sumei, ZHANG Jinli,et al. Preparation and Characterization of Nano - crystalline TiO_2 Sensing Film [J]. *J Chemical Industry and Engineering*, 2005,22(1):1 - 4. (in Chinese)

(编辑:田新华,徐楠楠)

Preparation of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ Nano - composites Thin films by Sol - Gel Method and Study of Magnetic Properties

TIAN Xiao - xia, PEI Zhi - bin, QU Shao - bo, WANG Bin - ke
(Science Institute, Air Force Engineering University, Xi'an 710051, China)

Abstract: $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ nano - composite films were prepared using the sol - gel method with tetrabutyltitanate and metallic chlorates as starting materials. The phase structure and microstructure properties of the samples were studied by X - ray diffractometer, Raman spectrum, scanning electron microscopy. The magnetic properties of the composite films were characterized by vibrating sample magnetometry. The results show that crystals of different substances grow up independently without producing new phases, and the growth of composite films is dependent on the heat treatment temperature. The grain size of Cobalt ferrite is controlled by the titanium dioxide matrix in the prepared composite films, the average size of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ is 19nm in nano - composite film prepared at 800°C and $\text{pH} = 2 - 3$ of the precursor. The magnetism of the composite films is enhanced with an increase of the heat treatment temperature.

Key words: $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$; nano - composite films; magnetism; sol - gel