

# 高温改性锌铁尖晶石的晶体化学与磁性研究

黎晏彰<sup>1</sup>, 李艳<sup>1</sup>, 丁聪<sup>1</sup>, 鲁安怀<sup>1</sup>, 丁竑瑞<sup>1</sup>, 姜政<sup>2</sup>

(1. 造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871;

2. 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201204)

**摘要:** 尖晶石型矿物因其阳离子在氧四面体和氧八面体中所占比例的不同而分为正尖晶石、反尖晶石和过渡的无序结构尖晶石。本文以微米级锌铁正尖晶石( $ZnFe_2O_4$ )为初始研究对象,通过扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、X射线吸收精细结构谱(XAFS)、差热-热重分析(DTA-TGA)、磁性测试(M-H、ZFC-FC)等矿物学、热学和磁学测试手段综合分析了温度对其阳离子配位的影响。结果显示,随着温度的升高,原正尖晶石结构中四面体的 $Zn^{II}$ 会逐渐与八面体中的 $Fe^{III}$ 发生交换,910℃左右时阳离子的交换速率出现最大值,并在1200℃加热24h后达到热动力学平衡,此时晶胞参数 $a$ 从8.4407 Å减小到了8.4372 Å;同时尼尔温度( $T_N$ )由13 K升到了27 K,反映了由反铁磁性向亚铁磁性过渡的磁结构变化。本文研究认为,由粒径不同带来的体系能量的差异是造成微米级 $ZnFe_2O_4$ 在高温下阳离子交换行为与纳米级颗粒截然相反的根本原因。

**关键词:** 高温; 锌铁尖晶石; 阳离子配位; 磁性; 粒径

中图分类号: P579; P578.4<sup>+</sup>6

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2017)01-0080-09

## Researches on crystal chemistry and magnetic property of high-temperature modified franklinite

LI Yan-zhang<sup>1</sup>, LI Yan<sup>1</sup>, DING Cong<sup>1</sup>, LU An-huai<sup>1</sup>, DING Hong-rui<sup>1</sup> and JIANG Zheng<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201204, China)

**Abstract:** Spinel-type minerals can be classified into normal, inverse and disordered structure according to the different proportions of cation site occupancy at metal-oxygen tetrahedron and octahedron. In this paper, the authors chose micron-scale franklinite ( $ZnFe_2O_4$ ) as the original research object. Mineralogical, thermal and magnetic measurements, such as SEM, XRD, XAFS, DTA-TGA, M-H, ZFC-FC, were employed to investigate the influence and mechanism of high temperature on the cation site occupancy. The results show that the cationic exchange occurs between  $Zn^{II}$  and  $Fe^{III}$  in tetrahedral and octahedral sites, respectively, along with the increasing temperature. The maximum exchange rate appears at around 910°C. Thermodynamic and kinetic equilibrium is realized after the sample is heated at 1200°C for 24 hours. The cell parameter ( $a$ ) decreases from 8.4407 Å to 8.4372 Å, and the Neel temperature ( $T_N$ ) increases from 13 K to 27 K, changing antiferromagnetic order into the ferrimagnetic one. The particle size influences the energy of system, causing the completely opposite performance of cationic exchange for micro- $ZnFe_2O_4$  and nano- $ZnFe_2O_4$  at high temperature.

**Key words:** high temperature; franklinite; cation site occupancy; magnetism; particle size

收稿日期: 2016-10-02; 接受日期: 2016-11-15

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2014CB846001); 国家自然科学基金重点项目(41230103); 国家自然科学基金项目(41272003&41522201)

作者简介: 黎晏彰(1993-), 男, 硕士研究生, 材料及环境矿物学专业, E-mail: yzlee@pku.edu.cn; 通讯作者: 李艳(1982-), E-mail: liyan-pku@pku.edu.cn

**Fund support:** National Basic Research Program of China(2014CB846001); Key Project of National Natural Science Foundation of China(41230103); National Natural Science Foundation of China(41272003, 41522201)

尖晶石结构是最常见的矿物晶体结构类型之一,其晶体结构化学式可用 $(A_{1-x}B_x)[A_xB_{2-x}]O_4$ 表示,式中圆括号和方括号里的阳离子分别占据氧四面体空隙和氧八面体空隙。因阳离子占位的不同而分为正尖晶石( $x=0$ )、反尖晶石( $x=1$ )和过渡的无序结构( $0 < x < 1$ )尖晶石,待定系数  $x$  称为反转系数。锌铁尖晶石( $ZnFe_2O_4$ )作为尖晶石系列的一员,因其独特的磁学、电学和光学性质而备受关注,可用于制造高密度磁记录材料、磁流体、核磁共振成像材料、气体传感器等等(Li *et al.*, 2011; Sun *et al.*, 2013)。并且  $ZnFe_2O_4$  是一种优良的光催化剂,具有约 2.0 eV 的禁带宽度,能够吸收绝大部分可见光波段,常常与  $TiO_2$ (Xu *et al.*, 2009)、 $ZnO$ (Qin and Tao, 2014)、 $Fe_2O_3$ (McDonald and Choi, 2011)、石墨烯(Fu and Wang, 2011)等一起形成复合半导体进行光催化反应。

在  $ZnFe_2O_4$  的晶格中,最外层电子全满的  $Zn^{II}$  ( $[Ar]3d^{10}$ )更容易发生  $sp^3$  杂化而与四个氧原子结合形成四面体结构(Oliver *et al.*, 1999),当其全部占据四面体位置即形成正尖晶石结构的时候体系能量最低。当  $ZnFe_2O_4$  受到机械研磨(Chinnasamy *et al.*, 2000; Šepelák and Becker, 2004)、在低氧气氛下煅烧(Li *et al.*, 2011; Torres *et al.*, 2014)达到纳米尺寸或氧空位增加时,体系能量的升高会使得部分  $Zn^{II}$  被迫进入八面体位置而相同数量的  $Fe^{III}$  进入四面体位置,形成非稳态的无序结构。尽管阳离子这种无序、随机的分布并未根本改变尖晶石的结构,但因此造成的电荷密度的迁移足以影响材料整体的电子结构与磁学性质(Mo and Ching, 1996; Szotek *et al.*, 2006)。

目前对纳米粒径的  $ZnFe_2O_4$  在高温下阳离子配位变化的研究已有不少进展:利用溅射法和溶胶-凝胶法制备的  $ZnFe_2O_4$  纳米微晶粉末或薄膜都具有无序结构,高温加热后无序度降低趋向于形成正尖晶石(Nakashima *et al.*, 2007; Šutka *et al.*, 2013)。但目前对微米级  $ZnFe_2O_4$  在高温下阳离子配位变化的研究还鲜有报道。微米级材料属于常规块体材料,其物理化学性质与纳米材料存在较大差别。由于纳米颗粒量子尺寸效应的存在,使得其禁带宽度比常规块体材料更宽,因此不可避免地减少了对可

见光的吸收响应(Buuren *et al.*, 1998; Lin *et al.*, 2005),在一定程度上限制了其可见光催化活性;另一方面,常规块体材料结晶度更高,缺陷和空位相对较少,因此当其作为光催化剂时可减少光生电子和光生空穴复合的几率,有助于两者的分离传输和分别进行氧化还原反应。

除此以外,对于天然尖晶石结构的矿物而言,如磁铁矿(Pearce *et al.*, 2006)和常产出于高温接触交代变质矿床的锌铁尖晶石(Lucchesi *et al.*, 1999),均为非纳米级块体材料。当其形成温度的不同、后期主岩冷却历史的差异以及成分上的差别都会造成晶体中阳离子配位的变化,形成无序的尖晶石结构,而结构的变化势必对元素的赋存状态和矿物的物理化学性质造成影响。因此本文对微米级  $ZnFe_2O_4$  的研究对于深入认识尖晶石类矿物的晶体结构与物理化学性质具有重要的矿物学和地质学意义;同时在实际应用中提出依据阳离子配位形式对尖晶石类矿物催化剂进行筛选与优化,可大大提高材料的应用价值。

本文通过高温固相合成法和不同温度下淬火的方法制备一系列微米尺寸且具有不同反转系数的  $ZnFe_2O_4$ ,利用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射光谱(XRD)、X射线吸收精细结构谱(XAFS)等手段对样品的形貌、粒径、物相和原子配位进行了系统分析,利用差热-热重(DTA-TGA)分析手段获得了样品在高温下的相变信息和热稳定性,通过磁滞回归分析(M-H)和变温静态磁场测试(ZFC-FC)探讨了样品的磁学性质,在此基础上深入研究了高温对  $ZnFe_2O_4$  阳离子配位变化、晶体结构和磁结构的影响机制。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验材料

称量摩尔比为 1:1 的  $ZnO$ (分析纯,国药集团化学试剂有限公司)与  $Fe_2O_3$ (分析纯,西陇化工股份有限公司),用研钵轻微研磨混匀,在空气气氛中放置于高温马弗炉内以 1100℃ 煅烧 9 h 后自然缓慢冷却至室温,经研磨过 400 目筛后备用,命名为 ZFO-0。将 ZFO-0 在空气气氛中放置于高温马弗炉内以

600℃、800℃、1 000℃煅烧 24 h, 1 200℃煅烧 24 h 和 48 h 后于冷水中淬火, 经研磨过 400 目筛后备用, 分别命名为 ZFO-600、ZFO-800、ZFO-1000、ZFO-1200-1 和 ZFO-1200-2。

## 1.2 测试表征方法

样品的微形貌在 Quanta 200FEG 型环境扫描电子显微镜(FEI 公司, 美国)中在高真空模式下观测, 工作电压 15 kV, 工作距离为 6~7 mm。

X 射线衍射分析在 X'pert Pro MPD 型衍射仪(帕纳科公司, 荷兰)上进行, Cu 靶的工作电压为 40 kV, 工作电流为 100 mA。常温测试时  $2\theta$  扫描范围为  $25^\circ\sim 72^\circ$ , 步长  $0.017^\circ$ , 速度为  $2^\circ/\text{min}$ 。用 GSAS 软件进行晶胞参数的精修。

室温下样品的 Zn(9 659 eV)与 Fe(7 112 eV)原子 K 边 XAFS 光谱在上海同步辐射光源 BL14W1 线站中利用透射模式采集, 配备 Si(111)晶体单色仪, 狭缝宽度为 0.3 mm。采集到的  $\mu(E)$  信号利用 Athena 软件进行分析。

样品的热稳定性分析在 Q600SDT 型差热重同步测定仪(Thermal 公司, 美国)上测试完成, 以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率在空气气氛中从室温下升至 1 200℃, 测量其热损失量及吸放热量随温度的变化关系。

样品室温的磁滞曲线(M-H)在 VSM 7410 型振动样品磁强计(Lake Shore 公司, 美国)上采集, 外加磁场  $\pm 2$  T。静态磁场零场冷却(ZFC)、加场冷却(FC)磁化强度和低温磁滞曲线(M-H)测试在 SQUID MPMS XL-7 Tesla 型量子扰动超导探测器(Quantum Design Inc 公司, 美国)上完成, 使用液氮降温使达到 2 K; ZFC/FC 测试温度范围为 2~300 K, 外加磁场为 100 Oe; M-H 测试在 2 K 中进行, 外加磁场  $\pm 6.4$  T。

## 2 结果与讨论

### 2.1 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的阳离子配位结构变化

#### 2.1.1 尺寸和微形貌特征

图 1a~1f 分别为 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 原样(ZFO-0)及其在 600℃(ZFO-600)、800℃(ZFO-800)、1 000℃(ZFO-1000)下加热 24 h、1 200℃下加热 24 h(ZFO-1200-1)和 48 h(ZFO-1200-2)样品的 SEM 形貌图。结果显示, 所有样品均为微米级块体材料。随着淬火温度的增加, 晶体颗粒逐渐变大。ZFO-0(图 1a)的粒径在 1  $\mu\text{m}$  左右, 且多呈圆球粒状。600℃(图 1b)时

已经有一定的晶体形状, 部分颗粒呈现八面体晶形, 这与 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 特殊的晶体结构与结晶习性有关(Sun *et al.*, 2013)。1 000℃以上的样品(图 1d、1e、1f)尺寸多为 5  $\mu\text{m}$  左右, 说明了高温有助于晶体的生长, 同时高温样品颗粒大多为不规则的形状, 晶棱交界处均呈现圆化, 表明晶体生长过程源于固体颗粒间的直接接触反应, 并发生了高温熔蚀作用。

#### 2.1.2 晶胞参数与晶体结构特征

图 2 为不同淬火温度下样品的 XRD 实验及拟合谱图, 3 个最强衍射峰的  $2\theta$  角为  $29.9^\circ$ ,  $35.2^\circ$  和  $62.1^\circ$ , 分别对应于(220)、(311)和(440)晶面, 指示了样品属于标准等轴晶系的 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(JCPDS 89-4926)。表 1 和图 3 分别为拟合后得到的晶胞参数及其变化曲线。可计算得到随着温度的升高, 晶胞逐渐减小, 在 600℃、800℃、1 000℃、1 200℃加热 24 h 后  $a$  的值分别由 8.440 7 Å 减小到 8.439 5 Å、8.439 0 Å、8.437 4 Å 和 8.437 2 Å。由于氧四面体在尖晶石的晶胞中沿着对角线分布, 因此填充在氧四面体的金属阳离子大小在一定程度上控制着晶胞的相对大小(Philip *et al.*, 2007)。对于 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 而言, Zn<sup>II</sup> 和 Fe<sup>III</sup> 的离子半径分别是 0.82 Å 和 0.67 Å, 而 ZFO-0 被认为具有正尖晶石结构(Nakashima *et al.*, 2007), 即 Zn<sup>II</sup> 全分布在氧四面体位置, 故其晶胞应该是最大的; 当 Zn<sup>II</sup> 与 Fe<sup>III</sup> 发生了交换, 即变为无序的结构时, 晶胞会缩小。因此, 晶胞参数的减小是晶格中原四面体中的 Zn<sup>II</sup> 与八面体中的 Fe<sup>III</sup> 发生了部分交换所致, 也间接证明了 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 中的阳离子配位会在温度的影响下发生变化。同时, 温度越高, 四面体中的 Zn<sup>II</sup> 与八面体中的 Fe<sup>III</sup> 交换的量越大、反转程度越高。0~800℃、800~1 000℃ 和 1 000~1 200℃ 三个温度范围内加热 24 h 后在常压下的状态方程分别为:

$$\begin{aligned} a_1(\text{\AA}) &= -2.17 \times 10^{-6}t + 8.4408 \quad (25^\circ\text{C} \leq t < 800^\circ\text{C}) \\ a_2(\text{\AA}) &= -8.00 \times 10^{-6}t + 8.4454 \quad (800^\circ\text{C} \leq t < 1000^\circ\text{C}) \\ a_3(\text{\AA}) &= -1.00 \times 10^{-6}t + 8.4384 \quad (1000^\circ\text{C} \leq t < 1200^\circ\text{C}) \end{aligned}$$

此时观察到两个特殊的现象: 其一是在 ZFO-800 和 ZFO-1 000 之间晶胞大小有一个较大的突变,  $a$  值急剧减小, 减小速率约是 800℃ 前的 4 倍; 比起样品 ZFO-0, ZFO-1 000 的  $a$  值的减少量是 ZFO-800 的 2 倍, 推测 800℃ 与 1 000℃ 之间存在一个阳离子交换速率的最大值, 在该温度范围内, Zn<sup>II</sup> 与 Fe<sup>III</sup> 的交换迅速而剧烈; 其二是 1 000℃ 以后, 晶胞的缩小速率减慢了近 90%, 使得样品 ZFO-1000、ZFO-

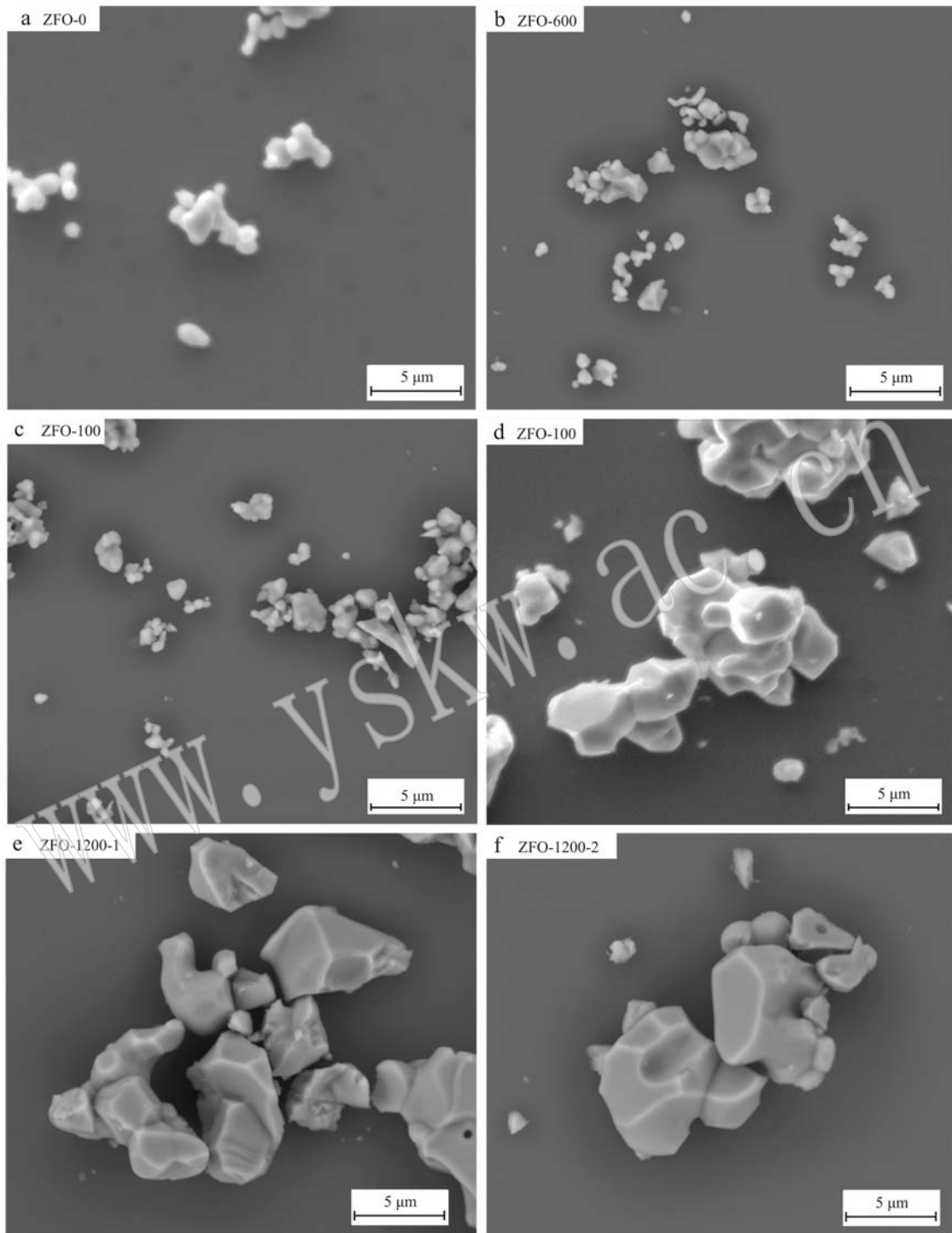


图 1 加热淬火的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  样品的 SEM 显微形貌

Fig. 1 Micromorphology of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  for original sample and samples quenched after 24 h annealing at different temperatures

1200-1 和 ZFO-1200-2 三者拥有非常相近的晶胞参数, 分别为  $8.4374 \text{ \AA}$ 、 $8.4372 \text{ \AA}$  和  $8.4373 \text{ \AA}$ , 在误差范围内是一致的, 说明了高温下延长长时间不利于更多的  $\text{Zn}^{II}$  进入氧八面体,  $1000^\circ\text{C}$  后可能已经达到

了热动力学的平衡。

### 2.1.3 热稳定性及热相变特征

为了进一步探究  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  材料在高温下的行为, 揭示其阳离子配位变化的规律, 采用示差扫描量

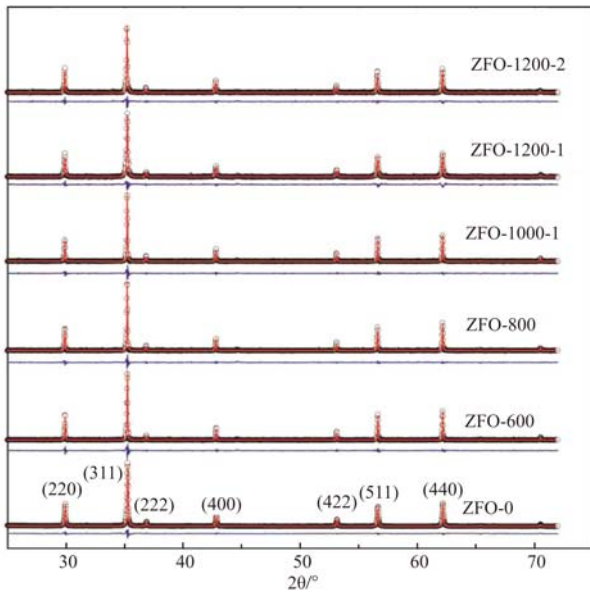


图 2 样品 ZFO-0 及其不同温度下淬火样品的粉晶 XRD 谱图(黑色空心圆点为实验数据,红色实线为最佳拟合结果,蓝色实线为两者的残差)

Fig. 2 The powder XRD patterns of ZFO-0 and samples quenched at different temperatures (black empty circles represent experimental data, red solid lines are the best fit results, and blue curves represent the difference between the observed and calculated profiles)

表 1 样品 ZFO-0 及其不同温度下淬火样品晶胞参数拟合结果

Table 1 Fitted lattice parameters of ZFO-0 and samples quenched at different temperatures

拟合参数	ZFO-0	ZFO-600	ZFO-800	ZFO-1000	ZFO-1200-1	ZFO-1200-2
$a/\text{Å}$	8.440 7	8.439 5	8.439 0	8.437 4	8.437 2	8.437 3
$\chi^2$	2.189	1.189	1.202	1.281	0.961 8	0.911 6
$R_p/\%$	1.68	4.21	3.94	4.03	3.50	3.55
$R_{wp}/\%$	1.12	2.67	2.61	2.62	2.45	2.49

注:  $\chi^2$ 、 $R_p$  和  $R_{wp}$  分别为拟合度因子、图形残差  $R$  因子和图形加权残差  $R$  因子。

热法(DSC)对样品进行加热,进行差热热重分析(DTA-TGA)。测试温度范围从室温到1 200℃,最大程度地还原淬火样品的加热过程。根据体系重量和热量随温度的变化,可以获得材料相变、分解、脱水等一系列关于其物理化学性质的热、动力学反应的信息。

图 4 为 ZFO-0 的 DTA-TGA 曲线,由黑色的热重线可以知道,样品加热过程几乎没有太大的损失,

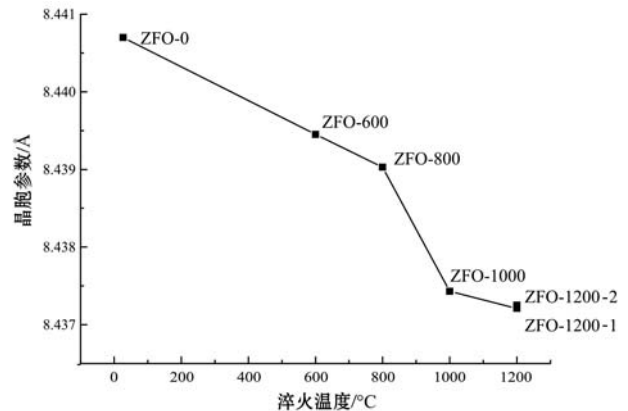


图 3 样品 ZFO-0 及其不同温度下淬火样品的晶胞参数与温度变化对应关系

Fig. 3 Variation in the lattice parameter with temperature of ZFO-0 and samples quenched at different temperatures

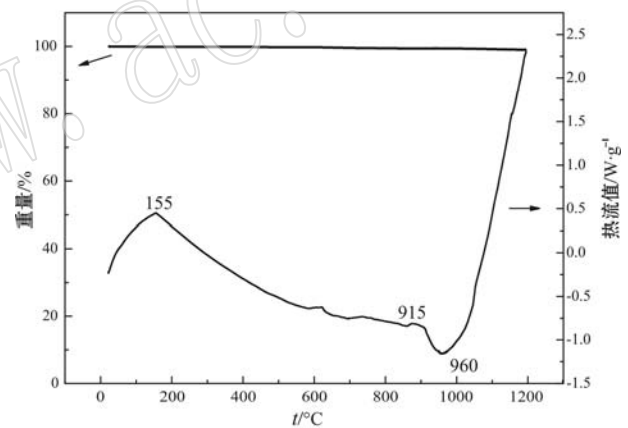


图 4  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的差热热重分析曲线

Fig. 4 The DTA-TGA curves of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  sample

稍微的热亏损可能是表面吸附的水分子挥发和样品轻微的热挥发所致,说明其具有很高的热稳定性。在蓝色的差热线中,出现了 3 个突变点:155℃ 温度后开始持续平稳地吸热可能与其阳离子  $\text{Zn}^{\text{II}}$  与  $\text{Fe}^{\text{III}}$  发生了持续地交换作用相关,这与 XRD 测试分析中得到的温度升高使晶胞参数直线下降的结论是一致的,说明了 155℃ 可能是一个阳离子发生交换的温度启动节点;915~960℃ 期间,出现了一个吸热峰,说明样品发生了突变,由之前的分析可知, $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  在 800~1 000℃ 间存在一个阈值,期间阳离子的交换变得剧烈,因此推断该阈值就存在于这一温度区间内;960℃ 后,样品开始持续放热,差热线变得平直且陡峭,此时可能持续发生着某一反应导致状态的变化。根据物相鉴定结果可知,该过程不可能是样品的分

解,可能与样品高温下的热升华和晶体的快速生长有关,对这一现象的解释仍需要后续进一步的实验探究。

#### 2.1.4 阳离子配位变化特征

当阳离子的配位发生变化时,由于局域环境的差异,周围配位原子对光电子的散射导致其对 X 射线的吸收情况也必然发生改变,因此利用 X 射线吸收精细结构谱(XAFS)可以精确判断局域结构的变化。将 E 空间的能量吸收振荡函数通过  $k^3$  权重的傅立叶变换成 R 空间的径向分布函数,能够较直接地反映不同壳层对于散射振幅的影响,如图 5 所示。在 R 空间中,大于  $4 \text{ \AA}$  的峰被认为是距中心原子较远的原子壳层的光电子背散射形成的; $1.5 \text{ \AA}$  附近处的强峰与最近邻氧原子壳层密切相关,代表中心原子占据着氧离子格架中的空隙; $2 \sim 4 \text{ \AA}$  范围内的峰则源自第二近邻壳层原子的背散射,峰形与峰强因中心阳离子配位情况而异,一般来说, $2.5 \sim 2.6 \text{ \AA}$  处的强峰指示中心原子占据着八面体位置(见图 5 中“O”),而  $3.1 \sim 3.2 \text{ \AA}$  处的强峰代表该中心原子占据四面体位置(见图 5 中“T”)(Oliver *et al.*, 2000)。因此,通过比较相应峰位(O 与 T)峰面积的变化,可以在较大程度上判断阳离子的配位情况。

图 5 中两个中心原子的径向分布函数均有以上特点,说明阳离子的占位方式主要有四面体和八面体两种形式。在 Zn 的 K 边径向分布函数图中(图 5a),可以清晰看出,随着淬火温度的升高,在 O 峰位置逐渐隆起,T 峰逐渐减弱,而对 Fe 而言则恰恰相反(图 5b)。为了更直观地反映 Zn 与 Fe 局域结构随温度变化的趋势,对各个样品 O 峰与 T 峰面积的比值作了比较,见表 2。 $A_O/A_T$ (O 峰与 T 峰面积之比)值在 Zn 的 K 边径向函数中是随着温度升高增大的,从 0.12 增加到 0.19;但对于 Fe 的 K 边径向函数中则相反,从 3.87 减小到了 2.83。说明了随着温度升高有更多的  $\text{Zn}^{II}$  从四面体位置迁移到了八面体位置,同样地,有更多的  $\text{Fe}^{III}$  从八面体位置迁移到了四面体位置。同时,比起 ZFO-1200-1, ZFO-1200-2 中 Zn 的  $A_O/A_T$  更低而 Fe 的  $A_O/A_T$  更高,说明了  $1200^\circ\text{C}$  加热 48 h 的样品表现出了比加热 24 h 样品更有序的结构,反转程度降低,有  $\text{Zn}^{II}$  与  $\text{Fe}^{III}$  开始回归原位的迹象。结合 XRD 的结果,推测对于常规块体  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  而言,在  $1200^\circ\text{C}$  的高温下加热 24 h 后达到了该温度下的平衡,延长加热时间有助于阳离子的重新调整和结构的优化,使其往有序的结构演化。

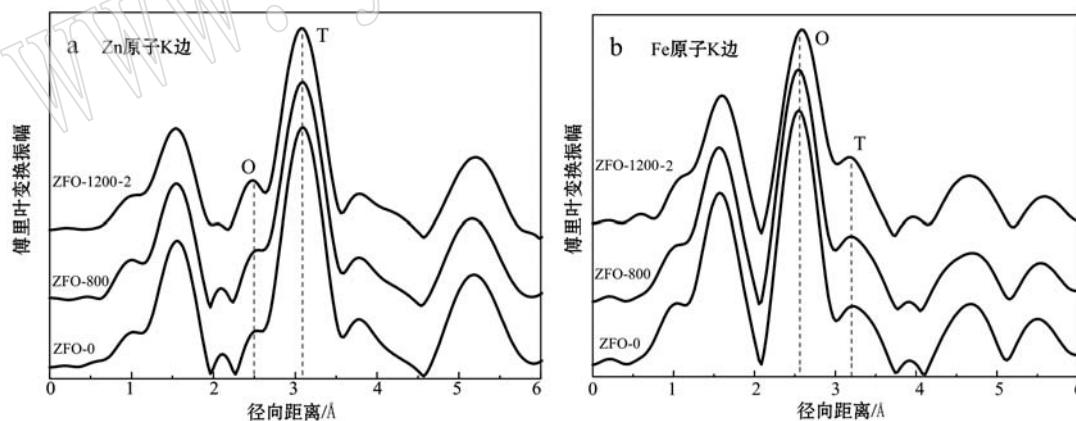


图 5  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  原样及淬火样品的 Zn 原子(a)与 Fe 原子(b)K 边傅里叶变换径向分布函数

Fig. 5 Fourier transforms of XAFS data at the Zn (a) and Fe (b) K-edges for original and quenched  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$

表 2  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  原样及淬火样品傅里叶变换径向分布函数 O 峰与 T 峰面积的比值

Table 2 The area ratio between peak O and peak T of Fourier-transformed XAFS data for original and quenched  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$

$A_O/A_T$	ZFO-0	ZFO-800	ZFO-1000	ZFO-1200-1	ZFO-1200-2
Zn 原子 K 边	0.12	0.15	0.17	0.19	0.17
Fe 原子 K 边	3.87	3.27	3.05	2.83	2.91

注:  $A_O/A_T$  代表图 5 中 O 峰和 T 峰面积的比值。

#### 2.1.5 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 的磁性研究

以尖晶石铁氧体为代表的大多数过渡金属氧化物的磁性起源于晶格间离子的超交换相互作用,因此能够通过调节阳离子的占位来实现对磁性的调控,同时根据磁结构的变化可以进一步分析阳离子的交换行为。由于  $\text{Zn}^{II}$  的 3d 轨道被电子全部占满而没有磁矩,因而  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的磁性由晶格中分布的

$\text{Fe}^{\text{III}}$  ( $[\text{Ar}]3d^5$ )的净磁矩矢量(包括方向和大小)所决定。对于具有稳定正尖晶石结构的常规块体  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  材料而言,仅有分布在氧八面体位置的  $\text{Fe}^{\text{III}}$  间的相互作用,而此时磁矩正好呈反平行排列故净磁矩为零,因此不显宏观磁性(Torres *et al.*, 2011)。但是当其四面体中的  $\text{Zn}^{\text{II}}$  与八面体中的  $\text{Fe}^{\text{III}}$  发生互换而呈现无序的结构时,氧四面体、八面体中的  $\text{Fe}^{\text{III}}$  间会发生强烈的超交换作用而出现净磁矩(Philip *et al.*, 2007)。值得注意的是,材料的磁性行为受到温度的影响很大,磁矩在一定温度以上由于分子热运动会呈现无规则排列,发生磁结构相变,使得磁矩整体抵消,呈现出顺磁性。在相变温度下,根据磁距是否能抵消,正尖晶石和无序的尖晶石分别表现为反铁磁性和亚铁磁性,对应的相变温度称为尼尔温度  $T_N$  和居里温度  $T_C$ ,而在相变温度上两者均为顺磁性,因此通过测试不同温度(特别是低温)磁化强度可在很大程度上判断材料的磁结构,并反演出阳离子的配位情况。

### 2.2.1 变温静态磁场测试

为了精确判断高温改性对  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  磁结构的影响,有必要对其进行变温磁性测试。静态磁场中磁化强度与温度的关系可通过 ZFC(零场冷却)与 FC(加场冷却)测试来说明。在零磁场的降温过程中,材料的磁畴将重新发生排列。因此,在升温过程中,若 ZFC 与 FC 曲线在相变温度点( $T_N$  或  $T_C$ )前后均能够完全重合,说明样品的磁相变是可逆的,相变前后为反铁磁性与顺磁性,两者的共同点是均无净磁矩,因而材料可以被附加外磁场进行反复磁化而无磁滞现象。若 ZFC 与 FC 曲线仅在相变点以上能够

部分重合而相变点以下两者出现了分离,说明材料在磁化过程中出现了不可逆性,有磁滞现象发生,相变前后为(亚)铁磁性与顺磁性,前者有净磁矩而后者没有。但无论 ZFC 与 FC 曲线在整个温度区间内重合与否,在  $T_N$  或  $T_C$  处均有一个峰的形成,代表相变的发生,反映了磁性材料的磁化强度对温度具有很强的依赖性。

图 6a、图 6b 分别是样品 ZFO-0 和 ZFO-1200-1 的 ZFC 与 FC 曲线。ZFO-0 的 ZFC/FC 几乎重合(非完全重合,存在少量的净磁),说明样品在尼尔温度  $T_N$  下为反铁磁而  $T_N$  上具有顺磁性,  $T_N$  为 13 K, 与前人的研究结果相近(Nakashima *et al.*, 2007; Torres *et al.*, 2011)。而高温淬火样的 ZFC/FC 曲线发生了分离,说明相变温度下样品出现了净磁矩,为亚铁磁性,且相变过程是不可逆的;磁化强度的增强反映了磁化率的增加;同时,居里温度  $T_C$  为 27 K,相变温度的提高在一定程度上反映了磁化效率的提升。

### 2.2.2 磁滞回归性质测试

相变温度下样品的磁学性质可通过测试低温磁滞回归曲线(M-H)获得。低温下(2 K)采集的样品 ZFO-0 与 ZFO-1200-1 的 M-H 曲线如图 7 所示。ZFO-0 的 M-H 曲线近乎是一条直线,即磁化强度随着外加磁场的增加而增大,尽管存在少量的磁滞现象(与 ZFC-FC 测试的结果一致),但强度极低可忽略,说明其不具有显著的净磁矩。而 ZFO-1200-1 的 M-H 曲线环形闭合,有较明显的磁滞现象,说明其含有净磁矩。值得注意的是,尽管 ZFO-1200-1 在低温下有亚铁磁的成分,但 M-H 曲线在高磁场处并不收

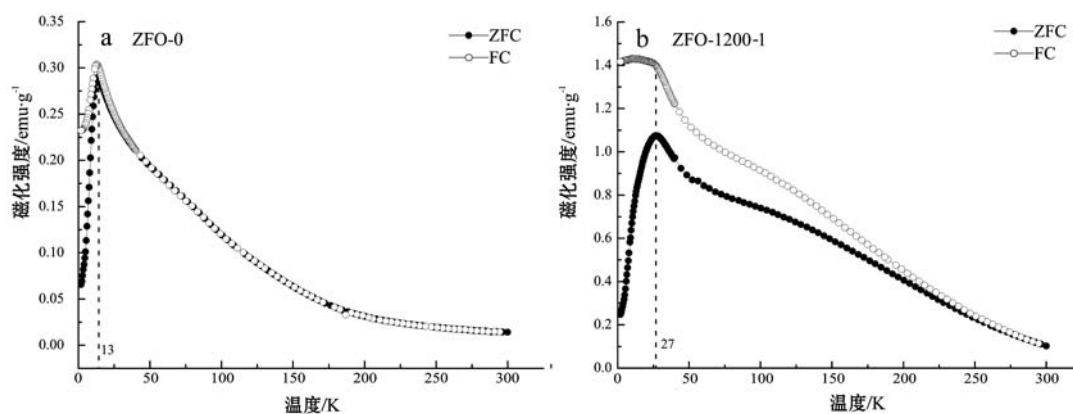


图 6 样品 ZFO-0(a)和 ZFO-1200-1(b)的 ZFC/FC 磁化强度与温度的相关性

Fig. 6 Temperature dependences of ZFC and FC magnetizations measured at an external magnetic field of 100 Oe for ZFO-0 (a) and ZFO-1200-1 (b)

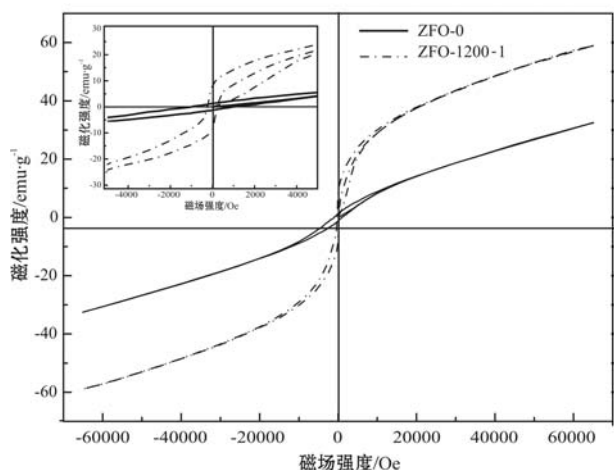


图 7 ZFO-0 与 ZFO-1200-1 在 2 K 下的磁滞回归曲线  
(内附插图为  $\pm 4\ 500$  Oe 磁场范围内的放大图)

Fig. 7 Hysteresis loops of ZFO-0 and ZFO-1200-1 at 2 K  
(inset shows these loops with a field range from  $-4\ 500$  to  $+4\ 500$  Oe)

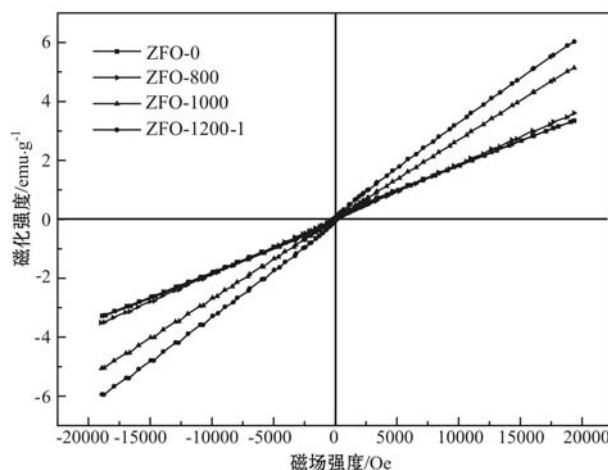


图 8  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  样品室温磁滞回归曲线

Fig. 8 Hysteresis loops of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  samples at room temperature

敛,即没有饱和磁矩的存在,说明还是反铁磁成分占主导,反映了在 $1\ 200^\circ\text{C}$ 温度下加热 24 h 的样品中,Zn 与 Fe 的互换程度还较低。

图 8 是样品室温下的磁滞回归曲线,随着外加磁场的增加,样品的磁化强度也呈线性增加,剩磁和矫顽力均为零,无饱和现象,说明样品在室温下没有净磁矩,属于顺磁性材料。同时,样品的磁化率(磁化强度与外加磁场的比值)是随着制备过程中淬火温度的升高而增加的,说明高温处理后的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  变得易于发生磁化。虽然淬火前后的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  在无外加磁场时均无宏观磁性,但材料的磁结构明显发生了改变,并且温度越高,这种改变越显著。

根据以上样品磁化强度与温度相关性的测试,可知  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  原样 ZFO-0 在低温下(13 K)具有反铁磁性,即具有有序的、磁距相互抵消的磁结构,发生可逆的磁相变后为磁无序且仍无净磁矩的顺磁性。而其经过高温处理后,由于  $\text{Fe}^{\text{III}}$  进入四面体造成了净磁矩的出现,形成了磁距有序但无法相互抵消的似亚铁磁结构,发生在 27 K 左右的非可逆相变同样使得其向顺磁结构转换。因此,高温对  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  样品的磁结构进行了调整,同时温度越高调整的强度越大,这与高温相的阳离子配位有很大的关系。

### 3 讨论

本文研究发现,合成之初的微米级  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  呈

现正尖晶石结构,低温下为反铁磁性,但随着温度的升高会使得无序度增加,同时出现净磁距。而前人研究认为,对于纳米级  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  而言,其合成之初通常无序度较高,呈现亚铁磁性,高温下则会趋向形成正尖晶石(Nakashima *et al.*, 2007; Šutka *et al.*, 2013),表现出了与常规块体材料完全相反的行为。影响两者本质因素是粒径。由于纳米颗粒的小尺寸效应,使得矿物结晶度差、氧空位多和比表面积大,造成体系处于能量较高的非稳、非平衡态,因此晶格中的  $\text{Zn}^{\text{II}}$  与  $\text{Fe}^{\text{III}}$  杂乱分布(Yao *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2011);当温度提高时,不仅促进了晶体的生长,还修复了晶格中的缺陷,整体上使得体系能量降低,因此往正尖晶石结构演化。而微米级的大块体材料本身结晶度较好,体系的能量已经最低,当受到温度扰动时,阳离子开始逐渐无序地分布,形成一种能量高的状态,但由于尖晶石结构本身的稳定性,这种无序的状态并不会随温度升高而不断增加,而是在高温下达到平衡,甚至开始有  $\text{Zn}^{\text{II}}$  回到氧四面体、 $\text{Fe}^{\text{III}}$  回到氧八面体的趋势。综上分析,粒径与温度可以对  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的晶体结构、阳离子配位和磁性进行选择调控。

### 4 结论

(1) 通过高温固相合成与淬火方法制备了一系列成分单一、结晶度好的微米级  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 。随着温度的上升,原四面体中的  $\text{Zn}^{\text{II}}$  会与原八面体中的  $\text{Fe}^{\text{III}}$



发生交换,使晶胞参数减小。910℃左右  $Zn^{II}$  与  $Fe^{III}$  的交换速率最大,晶胞迅速减小。1 200℃后,速率减慢,此时达到了热动力学的平衡,持续加热有  $Zn^{II}$  回到四面体、 $Fe^{III}$  回到八面体的趋势。

(2)  $Zn^{II}$  与  $Fe^{III}$  的互换使得  $ZnFe_2O_4$  磁结构发生了变化, $Fe^{III}$  在四面体和八面体中的相互作用造成了低温下净磁距的出现,整体的磁学行为由反铁磁性过渡为亚铁磁性,使得相变温度的提升和磁滞现象的出现。

(3) 温度对常规块体  $ZnFe_2O_4$  晶体结构的影响机制归因于其拥有相对低的能量和稳定的体系,因此可以通过调节粒径和温度来对  $ZnFe_2O_4$  材料进行选择和优化。

**致谢** XAFS 测试得到中国科学院上海应用物理研究所同步辐射光源 BL14W1 线站各位老师的大力支持和指导,在此表示衷心感谢!

## References

- Chinnasamy C N, Narayanasamy A, Ponpandian N, *et al.* 2000. Magnetic properties of nanostructured ferrimagnetic zinc ferrite[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12(35): 7 795~7 805.
- Fu Y and Wang X. 2011. Magnetically separable  $ZnFe_2O_4$ -graphene catalyst and its high photocatalytic performance under visible light irradiation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(12): 7 210~7 218.
- Li X, Hou Y, Zhao Q, *et al.* 2011. A general, one-step and template-free synthesis of sphere-like zinc ferrite nanostructures with enhanced photocatalytic activity for dye degradation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 358(1): 102~108.
- Lin K F, Cheng H M, Hsu H C, *et al.* 2005. Band gap variation of size-controlled ZnO quantum dots synthesized by sol-gel method[J]. *Chemical Physics Letters*, 409(4): 208~211.
- Lucchesi S, Russo U and Giusta A D. 1999. Cation distribution in natural Zn-spinels: franklinite[J]. *European Journal of Mineralogy*, 501~512.
- McDonald K J and Choi K S. 2011. Synthesis and photoelectrochemical properties of  $Fe_2O_3/ZnFe_2O_4$  composite photoanodes for use in solar water oxidation[J]. *Chemistry of Materials*, 23(21): 4 863~4 869.
- Mo S D and Ching W Y. 1996. Electronic structure of normal, inverse, and partially inverse spinels in the  $MgAl_2O_4$  system[J]. *Physical Review B*, 54(23): 16 555~16 561.
- Nakashima S, Fujita K, Tanaka K, *et al.* 2007. First-principles XANES simulations of spinel zinc ferrite with a disordered cation distribution[J]. *Physical Review B*, 75(17): 174~443.
- Oliver S A, Hamdeh H H and Ho J C. 1999. Localized spin canting in partially inverted  $ZnFe_2O_4$  fine powders[J]. *Physical Review B*, 60(5): 3 400~3 405.
- Oliver S A, Harris V G, Hamdeh H H, *et al.* 2000. Large zinc cation occupancy of octahedral sites in mechanically activated zinc ferrite powders[J]. *Applied Physics Letters*, 76(19): 2 761~2 763.
- Pearce C I, Henderson C M B, Patrick R A D, *et al.* 2006. Direct determination of cation site occupancies in natural ferrite spinels by L<sub>2,3</sub> X-ray absorption spectroscopy and X-ray magnetic circular dichroism[J]. *American Mineralogist*, 91(5~6): 880~893.
- Philip J, Gnanaprakash G, Panneerselvam G, *et al.* 2007. Effect of thermal annealing under vacuum on the crystal structure, size, and magnetic properties of  $ZnFe_2O_4$  nanoparticles[J]. *Journal of Applied Physics*, 102(5): 54 305~54 305.
- Qin D D and Tao C L. 2014. A nanostructured ZnO-ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> heterojunction for the visible light photoelectrochemical oxidation of water[J]. *RSC Advances*, 4(33): 16 968~16 972.
- Šepelák V and Becker K D. 2004. Comparison of the cation inversion parameter of the nanoscale milled spinel ferrites with that of the quenched bulk materials[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 375: 861~864.
- Sun Y, Wang W, Zhang L, *et al.* 2013. Magnetic  $ZnFe_2O_4$  octahedra: synthesis and visible light induced photocatalytic activities[J]. *Materials Letters*, 98: 124~127.
- Šutka A, Pärna R, Zamovskis M, *et al.* 2013. Effect of antisite defects on the magnetic properties of  $ZnFe_2O_4$ [J]. *Physica Status Solidi (a)*, 210(9): 1 892~1 897.
- Szotek Z, Temmerman W M, Ködderitzsch D, *et al.* 2006. Electronic structures of normal and inverse spinel ferrites from first principles[J]. *Physical Review B*, 74(17): 174~431.
- Torres C E R, Golmar F, Ziese M, *et al.* 2011. Evidence of defect-induced ferromagnetism in  $ZnFe_2O_4$  thin films[J]. *Physical Review B*, 84(6): 64~404.
- Torres C E R, Pasquevich G A, Zélis P M, *et al.* 2014. Oxygen-vacancy-induced local ferromagnetism as a driving mechanism in enhancing the magnetic response of ferrites[J]. *Physical Review B*, 89(10): 104~411.
- Van Buuren T, Dinh L N, Chase L L, *et al.* 1998. Changes in the electronic properties of Si nanocrystals as a function of particle size[J]. *Physical Review Letters*, 80(17): 3 803~3 806.
- Xu S, Feng D and Shangguan W. 2009. Preparations and photocatalytic properties of visible-light-active zinc ferrite-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(6): 2 463~2 467.
- Yao C, Zeng Q, Goya G F, *et al.* 2007.  $ZnFe_2O_4$  nanocrystals: synthesis and magnetic properties[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(33): 12 274~12 278.