

SmCo₅ 纳米颗粒和纳米薄片的制备、结构和磁性能 *

刘荣明^{1,2)} 岳明¹⁾ 张东涛¹⁾ 刘卫强¹⁾ 张久兴¹⁾

1) 北京工业大学教育部新型功能材料实验室, 北京 100124

2) 中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室, 北京 100190

摘要 采用表面活性剂增强高能球磨技术及颗粒清洗、分级筛选工艺, 制备了具有较高矫顽力、颗粒尺寸分布狭窄的 SmCo₅ 纳米颗粒与纳米薄片, 利用 XRD, SEM, TEM, 激光粒径分析 (LPSA) 和振动样品磁强计 (VSM) 等手段分别对其相结构、微观形貌、颗粒尺寸分布及磁性进行了表征. 结果表明, 平均颗粒尺寸分别为 9.8 和 47.5 nm 的 SmCo₅ 纳米颗粒, 其室温矫顽力分别为 6.8×10^4 和 7.3×10^5 A/m; SmCo₅ 纳米薄片的平均颗粒尺寸为 1.4 μm , 平均厚度为 75 nm, 具有明显的 c 轴织构和较强的磁各向异性, 其难磁化轴和易磁化轴上的室温矫顽力分别可达 5.5×10^5 和 1.6×10^6 A/m; SmCo₅ 纳米颗粒和纳米薄片的矫顽力表现出显著的颗粒尺寸依赖性.

关键词 SmCo₅, 纳米颗粒, 纳米薄片, 表面活性剂, 高能球磨, 磁性能

中图分类号 TM277

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2012)04-0475-05

PREPARATION, STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF SmCo₅ NANOPARTICLES AND NANOFILMS

LIU Rongming^{1,2)}, YUE Ming¹⁾, ZHANG Dongtao¹⁾, LIU Weiqiang¹⁾, ZHANG Jiuxing¹⁾

1) Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education, Beijing University of Technology, Beijing 100124

2) State Key Laboratory of Magnetism, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190

Correspondent: YUE Ming, Tel: (010)67391760, E-mail: yueming@bjut.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50871003)

Manuscript received 2011-10-17, in revised form 2012-03-27

ABSTRACT Surfactant-assisted high energy ball milling technique is a new method of producing magnetic nanoparticles. In this study, permanent magnetic SmCo₅ nanoparticles and nanoflakes with high room-temperature coercivity values and narrow particle size distributions were produced by this technology and a subsequent size-selection process. The SmCo₅ nanoparticles with average particle sizes of 9.8 and 47.5 nm, exhibited room-temperature coercivity values of 6.8×10^4 and 7.3×10^5 A/m, respectively, while the SmCo₅ nanoflakes, with the mean particle size of about 1.4 μm and average thickness of 75 nm, showed excellent permanent magnetic properties with an obvious c-axis crystal texture, a strong magnetic anisotropy and high coercivity values of 5.5×10^5 and 1.6×10^6 A/m in their easy-axis and hard-axis directions, respectively. The coercivity values of SmCo₅ nanoparticles and nanoflakes exhibited a significant particle size dependence effect.

KEY WORDS SmCo₅, nanoparticle, nanoflake, surfactant, high energy ball milling, magnetic property

近年来, 表面活性剂辅助高能球磨技术开始被用于制备稀土-过渡族金属基永磁纳米颗粒^[1-4], 并引起了广泛的关注^[5-12]. 最近, 这项技术由于能够提供纳米永磁复合材料所必须的纳米硬磁相, 而被认定为制备具有高磁

能积的交换耦合纳米复合永磁材料的关键环节^[13]. 在这项技术中, 首先将稀土-过渡族金属基化合物铸锭置入充满有机溶剂并含有少量表面活性剂的球磨罐中进行高能球磨, 然后, 通过对球磨产物进行颗粒尺寸的筛选处理, 获得具有较窄颗粒尺寸分布的 SmCo₅, PrCo₅, Sm₂Co₁₇ 和 Nd-Fe-B 等纳米颗粒材料^[1-4]. 但上述纳米颗粒的室温矫顽力均未超出 2.5×10^5 A/m. 最近, Cui 等^[9,11] 利用此项技术获得了具有高比表面积, 厚度为纳米级或亚微米级, 且为磁各向异性的 PrCo₅ 和 SmCo₅ 纳米薄片

* 国家自然科学基金资助项目 50871003

收到初稿日期: 2011-10-17, 收到修改稿日期: 2012-03-27

作者简介: 刘荣明, 男, 1982 年生, 博士

DOI: 10.3724/SP.J.1037.2011.00643

材料, 经过 8.0×10^6 A/m 磁场取向处理后, 其室温矫顽力分别达到了 5.4×10^5 和 1.4×10^6 A/m. 这对于进一步研制新型高温磁体以及纳米复合磁体奠定了基础. 目前, 国内对磁性纳米颗粒制备方面也有一些研究^[14-18], 但是, 在利用表面活性剂增强高能球磨的方法制备稀土永磁纳米颗粒或纳米薄片材料方面, 鲜见报道^[19-21]. 本文选用具有所知磁性材料中最高室温各向异性场 (达到 3.6×10^7 A/m) 的 SmCo_5 作为研究对象, 研制了具有较高矫顽力的 SmCo_5 纳米颗粒和纳米薄片, 研究了其颗粒尺寸、相结构、磁性能等之间的关联性.

1 实验方法

实验采用纯度为 99.5% 的 Sm 和 Co 作为原料, 利用中频感应熔炼炉, 在高纯 Ar 气保护下熔炼出 Sm 和 Co 的原子比为 1 : 5 的母合金, 其中, Sm 多加 7% (质量分数) 的补偿量, 以弥补熔炼时的烧损. 将所得铸锭机械破碎后, 手工研磨成尺寸在 $38 \mu\text{m}$ 以下的粉末. 物料的高能球磨在 Vario-Planetary Pulverisette 7 型行星式高能球磨机上完成, 采用容量为 200 mL 的硬质合金球磨罐与直径为 6.7 mm 的硬质合金磨球. 加入纯度分别为 99.8% 和 90% (体积分数) 的油酸和正庚烷作为球磨助剂和表面活性剂, 表面活性剂的加入量为初始粉末的 15% (质量分数). 球磨过程采用经过优化的参数组合, 球料比为 15 : 1, 球磨转速为 250 r/min, 球磨时间为 4.0 h. 球磨产物

由球磨罐底部的沉积物和其上部的悬浮液组成, 沉积物表面吸附着表面活性剂和纳米颗粒, 悬浮物主要由纳米颗粒组成. 使用乙醇对沉积物反复冲洗 6 次以上, 去除表面吸附物后获得 SmCo_5 纳米片; 悬浮液静置沉降 20 min 后, 在其顶部和底部各自吸取 10 mL 悬浮液, 分别进行离心速度为 8000 r/min、离心时间为 30 min 和离心速度为 3000 r/min、离心时间为 10 min 的高速离心处理, 获得 2 种不同颗粒尺寸的 SmCo_5 纳米颗粒.

采用 Rigaku D/max-3c 型 X 射线衍射仪 (XRD, $\text{CuK}\alpha$) 对样品进行物相分析, 扫描范围为 15° — 85° ; 利用 JEOL JEOL-300 型透射电镜 (TEM) 观察纳米颗粒样品的形貌与颗粒尺寸; 用 Nova-Nano200 型扫描 (SEM) 电镜观察纳米薄片的形貌和颗粒尺寸; 用 Malvern Zetasizer Nano S90 型激光粒度仪 (LPSA) 检测样品的颗粒尺寸分析情况; 利用 Lakeshore 7410 型振动样品磁性测量仪 (VSM) 测试样品的室温磁性能, 实验中采用的应用磁场不超过 1.8×10^6 A/m.

2 实验结果

图 1 给出了 SmCo_5 纳米颗粒的 TEM 像和纳米薄片的 SEM 像及其相应的激光粒径分析结果. 可见, 通过表面活性剂辅助高能球磨技术和随后的颗粒尺寸筛选处理工艺, 获得了平均颗粒尺寸为 9.8 和 47.5 nm 的 2 种 SmCo_5 纳米颗粒. 由其相应的激光粒径分析结果可知,

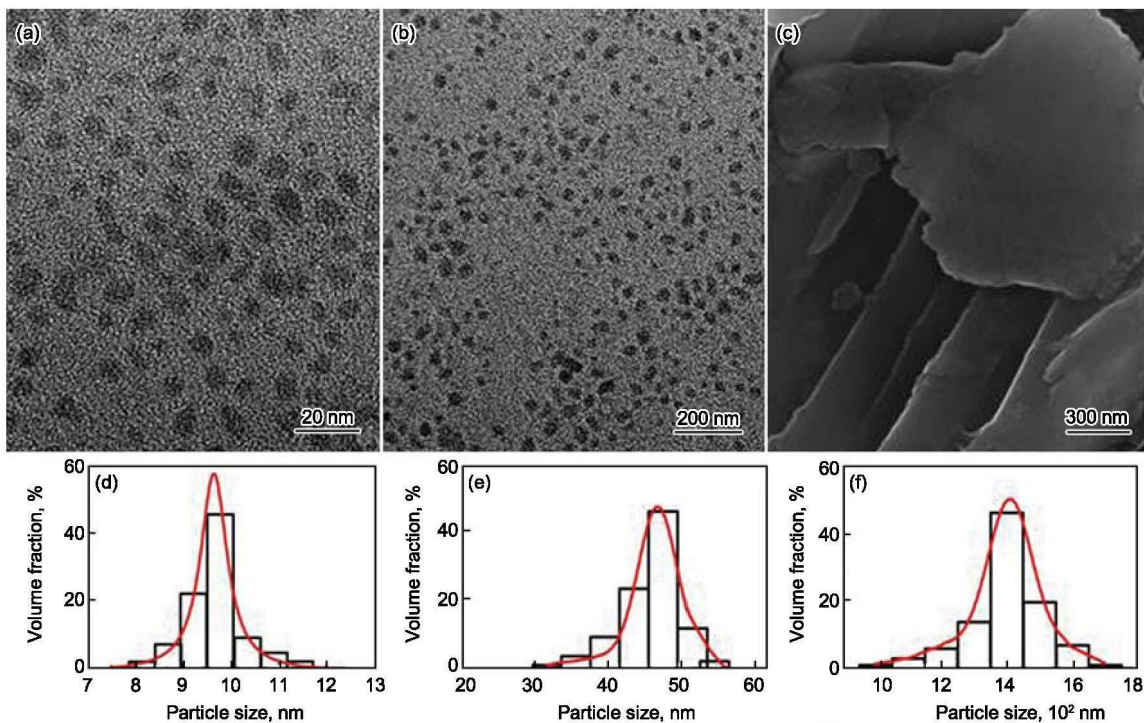


图 1 SmCo_5 纳米颗粒的 TEM 像和纳米薄片的 SEM 像及其相应的激光粒径分析结果

Fig.1 TEM images of SmCo_5 nanoparticles (a, b) and SEM image of nanoflakes (c), which were separated by a size-selection process from the surfactant-assisted ball milled products, and their corresponding laser particle size analysis results (d-f)

这 2 种纳米颗粒均呈现较好的单分散特征,基本上没有团聚现象,颗粒形貌均呈现不规则但近似等轴形貌. 用 TEM 标尺对 2 种纳米颗粒进行测量,粒径分布范围分别在 7—10 和 15—60 nm,与其相应的激光粒径分析结果基本一致,而且,颗粒尺寸也呈现比较明显的集中分布. 同时,通过对球磨沉积物的清洗和颗粒尺寸筛选处理,获得了颗粒尺寸集中在 1.4 μm 左右,厚度约为 75 nm 的 SmCo₅ 纳米薄片,并且这种纳米薄片具有非常高的比表面和非常明显的形状各向异性.

图 2 给出了 SmCo₅ 自由分布的各向同性纳米颗粒和磁场取向前后纳米薄片的 XRD 谱. 所有磁场取向前 SmCo₅ 纳米薄片主要的 XRD 衍射峰的位置和相对强度均与其 JCPDS 标准图谱非常一致,说明从球磨产物中获得的 SmCo₅ 纳米薄片基本上由 SmCo₅ 主相组成;另一方面,经过 2.4×10^6 A/m 脉冲磁场取向处理后的 SmCo₅ 纳米薄片,其 (001) 衍射峰的相对强度显著增强,而其它衍射峰的强度则相对较低,表明 SmCo₅ 纳米薄片几乎晶粒被外加的取向磁场沿着其磁晶的易磁化方向排列,说明 SmCo₅ 纳米薄片存在 c 轴织构. 同时,相对于纳米薄片,较大和较小尺寸纳米颗粒的 XRD 衍射峰的宽度则相对变大,说明随着颗粒度的下降,内部晶粒的尺寸不断减小. 这也与图 1 中相应的 TEM 像对应.

图 3 给出了 2 种 SmCo₅ 纳米颗粒的室温磁滞回线. 可见,对于平均颗粒尺寸为 9.8 和 47.5 nm 的 2 种纳米颗粒,在 1.8×10^6 A/m 最大测试磁场的条件下,获得的矫顽力 H_{ci} 分别为 6.8×10^4 和 7.3×10^5 A/m,说明尺寸较大的 SmCo₅ 纳米颗粒仍然保持永磁材料的磁特性,这也与其相应的 XRD 结果相一致;而尺寸较小的 SmCo₅ 纳米颗粒,可能因为其粒径已经非常小,而呈现出了较强的超顺磁特征^[18].

图 4 为经过 2.4×10^6 A/m 脉冲磁场取向后 SmCo₅ 纳米薄片的磁化曲线和磁滞回线. 可见,对于经过磁场取向后的 SmCo₅ 纳米薄片样品,在 1.8×10^6 A/m 最大测试磁场下,在其易磁化轴和难磁化轴方向上,所获得的矫顽力 H_{ci} 分别达 1.6×10^6 和 5.5×10^5 A/m. 脉冲磁场的取向作用使样品的剩磁增强,其优异的磁性潜力也得以呈现. 此外,对比其易磁化轴和难磁化轴的起始磁化曲线可见,SmCo₅ 纳米薄片具有较高的磁各向异性,而且在较低的外磁场时,矫顽力随着外加磁场的增加而快速增加,在外磁场超过 3.0×10^5 A/m 时增加趋缓,矫顽力表现出较强的形核机制特征;但在 1.8×10^6 A/m 的最大测试磁场范围内,易磁化轴和难磁化轴的矫顽力,均远未达到饱和,其磁性能仍有较大的提升空间.

本文所研制 SmCo₅ 纳米颗粒的室温矫顽力达到 1.6×10^6 A/m,相比文献 [2] 所制备的 SmCo₅ 纳米颗粒的矫顽力 (2.5×10^5 A/m) 有了较大提高;相比文献 [5,

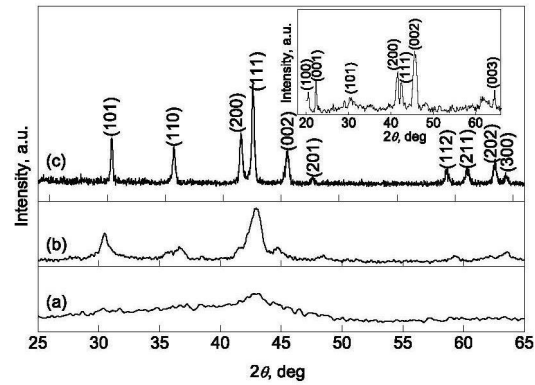


图 2 SmCo₅ 纳米颗粒与磁场取向前后纳米薄片的 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of SmCo₅ nanoparticles with average particle sizes of 9.8 nm (a) and 47.5 nm (b), random nanoflakes (c) and aligned nanoflakes in a 2.4×10^6 A/m magnetic field (inset), which were separated by a size-selection process from the surfactant-assisted ball milled products, respectively

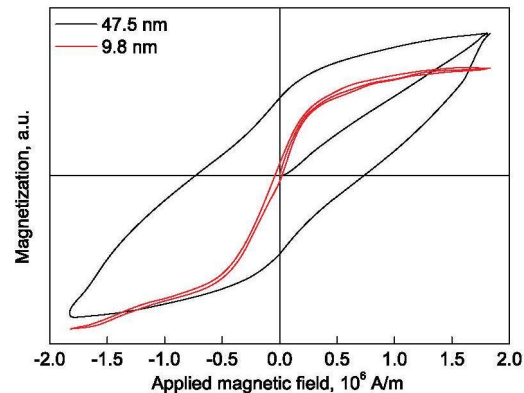


图 3 平均颗粒尺寸为 9.8 和 47.5 nm 的 SmCo₅ 纳米颗粒的磁化曲线和磁滞回线
Fig. 3 Magnetization curves and magnetic hysteresis loops for SmCo₅ nanoparticles with mean particle-sizes of 9.8 and 47.5 nm, are of 6.8×10^4 和 7.3×10^5 A/m coercivity values, respectively

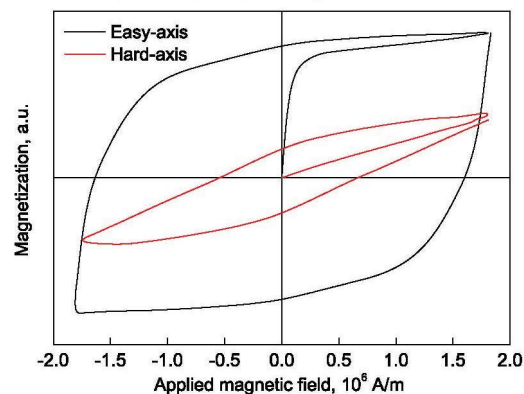


图 4 磁场取向处理后 SmCo₅ 纳米薄片的磁化曲线和磁滞回线
Fig. 4 Magnetization curves and magnetic hysteresis loops for nanoflakes with the applied magnetic field parallel to (easy-axis) and perpendicular to (hard-axis) the nanoflakes alignment direction of SmCo₅ nanoflakes aligned into solidified epoxy in a 2.4×10^6 A/m magnetic field, are of 1.6×10^6 and 5.5×10^5 A/m coercivity values, respectively

6, 9], 本研究获得的纳米薄片的比表面积更大, 片状形貌更加鲜明, 且薄片的颗粒尺寸更加均匀. 更为重要的是, 由于本研究获得的纳米薄片的磁各向异性更佳, 所以, 经过 2.4×10^6 A/m 的脉冲磁场取向处理后, 其矫顽力即达到 1.6×10^6 A/m, 高于文献 [9, 19] 所获得的 1.4×10^6 A/m 的矫顽力.

3 分析与讨论

永磁纳米颗粒矫顽力的颗粒尺寸依赖性一直是研究要点, 在单畴磁学理论 [22] 中, 颗粒的矫顽力首先随着颗粒尺寸的减小而增大, 在单畴尺寸附近获得最大值, 然后随着颗粒尺寸的进一步减小而急剧减小, 并在颗粒尺寸减小到超顺磁尺寸时也减小为零.

对于强磁各向异性的 SmCo_5 化合物, 其单畴颗粒尺寸 D_c 可用下式获得 [23]:

$$D_c = 1.4\gamma_w/M_s^2 \quad (1)$$

式中, γ_w 为畴壁能, $\gamma_w = 4(A \times K_\mu)^{1/2}$, 其中 A 和 K_μ 分别为交换积分常数和磁晶各向异性常数; M_s 为饱和磁化强度. 代入 $A = 12 \times 10^{-12}$ J/m, $K_\mu = 1.7 \times 10^7$ J/m³ [22], 得到 $\gamma_w = 57.1 \times 10^{-3}$ J/m², 再由 $\mu_0 M_s = 1.04T$ (μ_0 为真空磁导率, T 为热力学温度) [22], 可得 $D_c = 0.93$ μm , 这与文献 [23, 24] 中所计算的 $D_c = 0.71 - 0.96$ μm 一致.

同时, 超顺磁临界尺寸 D_s 可以通过假定颗粒为球形由下式获得 [25]:

$$D_s = \left(\frac{114k_B T}{K_\mu} \right)^{1/3} \quad (2)$$

式中, k_B 为 Boltzman 常数. 取 $T = 300$ K, 可得 $D_s = 2.4$ nm. 理论上颗粒尺寸不大于超顺磁临界尺寸时, 其矫顽力为 0, 本研究所研制的平均颗粒尺寸为 9.8 nm 的 SmCo_5 纳米颗粒的矫顽力较低, 接近理论结果.

本研究所研制的 2 种 SmCo_5 纳米颗粒, 其平均颗粒尺寸分别为 9.8 和 47.5 nm, 均处于单畴临界尺寸和超顺磁临界尺寸范围内, 而理论上计算单畴尺寸时采用了完美晶粒且颗粒为球形的理论假设, 会使相应的矫顽力略高, 而理论单畴临界尺寸略小, 如图 5 所示. 因此, 纳米结构化 SmCo_5 颗粒的矫顽力随着尺寸增加而降低的现象与基于单畴磁学理论推算结果非常一致. 此外, 除了颗粒尺寸效应外, 纳米颗粒的非晶化作用也在一定程度上影响磁各向异性纳米颗粒的微结构和磁性能, 并可能导致其矫顽力较低. 因此, 本研究从实验上证实了稀土永磁材料矫顽力的颗粒尺寸依赖效应 [25].

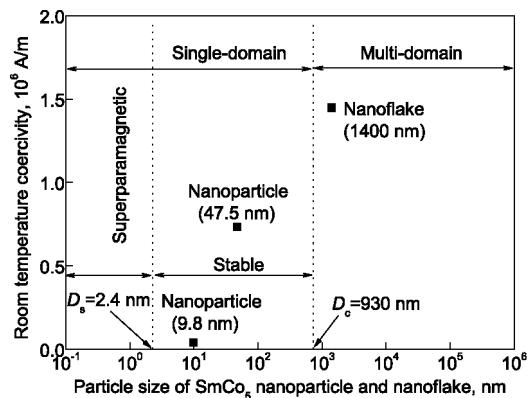


图 5 SmCo_5 纳米颗粒和纳米薄片的矫顽力的颗粒尺寸依赖性

Fig.5 Particle size-dependence of the coercivity of SmCo_5 nanoparticles and nanoflakes prepared by the surfactant-assisted ball milling technology, respectively

4 结论

通过表面活性剂辅助高能球磨的方法, 同时获得了具有高矫顽力、强各向异性、单分散且颗粒尺寸分布狭窄的 SmCo_5 纳米颗粒和纳米薄片; SmCo_5 纳米颗粒的平均颗粒尺寸分别为 9.8 和 47.5 nm, 室温矫顽力为 6.8×10^4 和 7.3×10^5 A/m; SmCo_5 纳米薄片的平均颗粒尺寸为 1.4 μm , 平均厚度约为 75 nm, 具有较高的比表面积、较为明显的 c 轴织构和较强的磁各向异性, 经过磁场取向后, 其易磁化轴和难磁化轴方向上的室温矫顽力分别达到 1.6×10^6 和 5.5×10^5 A/m; 所制备的 SmCo_5 纳米颗粒和纳米薄片表现出明显的尺寸依赖效应.

参考文献

- [1] Chakka V M, Altuncevahir B, Jin Z Q, Li Y, Liu J P. *J Appl Phys*, 2006; 99: 08E912
- [2] Wang Y P, Li Y, Rong C B, Liu J P. *Nanotechnology*, 2007; 18: 465701
- [3] Yue M, Wang Y P, Poudyal N, Rong C B. *J Appl Phys*, 2009; 105: 07A708
- [4] Shen Y, Huang M Q, Higgins A K, Liu S, Horwath J C, Chen C H. *J Appl Phys*, 2010; 107: 09A722
- [5] Akdogan N G, Hadjipanayis G C, Sellmyer D J. *IEEE Trans Magn*, 2009; 45: 4417
- [6] Akdogan N G, Hadjipanayis G C, Sellmyer D J. *J Appl Phys*, 2009; 105: 07A710
- [7] Cha H G, Kim Y H, Kim C W, Kwon H W, Kang Y S. *J Phys Chem*, 2007; C111: 1219
- [8] Gabay A M, Akdogan N G, Marinescu M, Hadjipanayis G C. *J Phys: Condens Matter*, 2010; 22: 164213
- [9] Cui B Z, Gabay A M, Li W F, Marinescu M, Liu J F, Hadjipanayis G C. *J Appl Phys*, 2010; 107: 09A721
- [10] Zheng L Y, Cui B Z, Akdogan N G, Marinescu M, Hadjipanayis G C. *J Alloy Compd*, 2010; 504: 391
- [11] Cui B Z, Li W F, Hadjipanayis G C. *Acta Mater*, 2011;

- 59: 563
- [12] Akdogan N G, Hadjipanayis G C, Sellmyer D J. *Nanotechnology*, 2010; 21: 295705
- [13] Jones N. *Nature*, 2011; 472: 22
- [14] Li S X, Zhang J C, Shen Y, Ni B, Zhang J G. *J Mater Sci Technol*, 2006; 22: 659
- [15] Jian Z G, Liu W Q, Cao A L, Zhang D T, Yue M, Zhang J X. *Chin J Rare Met*, 2009; 33: 821
(菅志刚, 刘卫强, 曹爱利, 张东涛, 岳明, 张久兴. 稀有金属, 2009; 33: 821)
- [16] Liu S L, Yu Y Y, Teng R H, Xu J R. *Acta Metall Sin*, 1998; 34: 1223
(刘思林, 于英仪, 滕荣厚, 徐教仁. 金属学报, 1998; 34: 1223)
- [17] Cao W M, Chen H, Shi X H, Zhu L J, Ji X B, Zhang L, Yin R H. *Acta Metall Sin*, 2008; 44: 445
(曹为民, 陈浩, 石新红, 朱律均, 姬学彬, 张磊, 印仁和. 金属学报, 2008; 44: 445)
- [18] Liu X M, Fu S Y, Xiao H M, Li Y Q. *Acta Metall Sin*, 2006; 42: 497
(刘献明, 付绍云, 肖红梅, 李元庆. 金属学报, 2006; 42: 497)
- [19] <http://zjyqyb.cn powder.com.cn/news/19378.html>
- [20] Liu R M, Yue M, Liu W Q, Zhang D T, Zhang J X. *Appl Phys Lett*, 2011; 99: 162510
- [21] Liu R M, Yue M, Liu W Q, Zhang D T, Zhang J X, Guo Z H, Li W. *IEEE Trans Nanotechnol*, doi: 10.1109/TNANO.2012.2184299
- [22] Coey J M D. *J Magn Magn Mater*, 1995; 140-144: 1041
- [23] Ding J, Mc Cormick P G, Street R. *J Alloy Compd*, 1993; 191: 197
- [24] Strnat K J. In: Wehfarth E P, Buschow K H eds., *Ferromagnetic Materials*. Elsevier: Amsterdam, 1988; 4: 131
- [25] Hadjipanayis G C. *J Magn Magn Mater*, 1999; 200: 373

(责任编辑: 肖素红)