

## 研究简报

# 包钴型 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉的穆斯堡尔谱研究

夏元复 刘荣川 王述新<sup>1)</sup>

(南京大学物理系)

夏诚忠 沈德芳

(中国科学院上海冶金研究所)

1984年5月3日收到

### 提 要

用穆斯堡尔谱学并配合宏观手段,研究不同工艺条件下的包钴型  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  磁粉以及扩样试验磁粉,将不同工艺下磁粉矫顽力的变化与微观结构联系起来。

## 一、引 言

包钴型磁粉是将  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  磁粉外包以  $\text{Co}^{2+}$  或  $\text{CoFe}$ , 形成外层为  $\text{Co}(\text{OH})_2$  或  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ , 包裹于内层  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  上. 其矫顽力大大提高,成为高密度记录的录象录音的重要材料. 鉴于穆斯堡尔谱学是研究磁性材料微观结构方面的有力工具,我们以此为主,配合化学分析、磁性测量等手段,对不同工艺的包钴型磁粉的微观结构进行了研究,并与其宏观性能进行了对比. 无疑,通过这样的研究,对提高这种磁记录材料的宏观性能有着重要的作用.

## 二、实 验

样品 1—3 组分别来自包钴型磁粉的原材料: 纯度大于 98% 的  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  磁粉,  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的贝陀印体,以及外延包覆后的  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ .

样品 4 组是在  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  外包覆 3wt%  $\text{Co}^{2+}$ , 包覆材料为  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , 然后用以下不同工艺进行热处理: 样品 4-1 未进行热处理, 4-2 在  $\text{N}_2$  气中 350°C 处理 30min, 4-3 在  $\text{H}_2$  气中 350°C 处理 5min.

样品 5 组是 20kg 扩样试验的有较高矫顽力的样品,均为  $\text{CoFe}-\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  磁粉,其

$$\text{Co}^{2+}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 = 3\text{wt}\%, \quad \text{Fe}^{2+}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 = 20\text{wt}\%.$$

其中样品 5-1 是未经处理的磁粉,矫顽力  $H_c = 600\text{Oe}$ . 5-2 为在  $\text{N}_2$  气中经 200°C 处理 2h 后的磁粉,  $H_c = 650\text{Oe}$ . 5-3 为在  $\text{N}_2$  气中经 270°C 处理 1h 后的磁粉,  $H_c = 700\text{Oe}$ .

样品 6 组对比两个样品,它们具有不同量的  $\text{Fe}^{2+}$ , 因而矫顽力不同. 其中样品 6-1 的

1) 现在南京邮电学院计算中心工作.

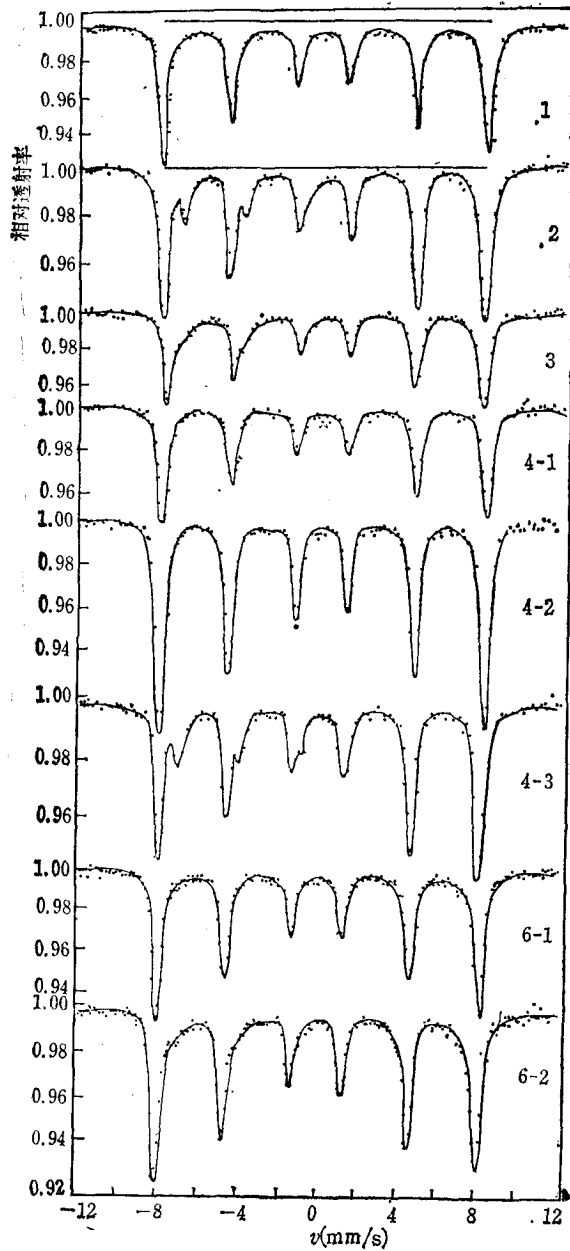


图1 包钴型磁粉材料及不同工艺包钴型磁粉室温穆斯堡尔谱

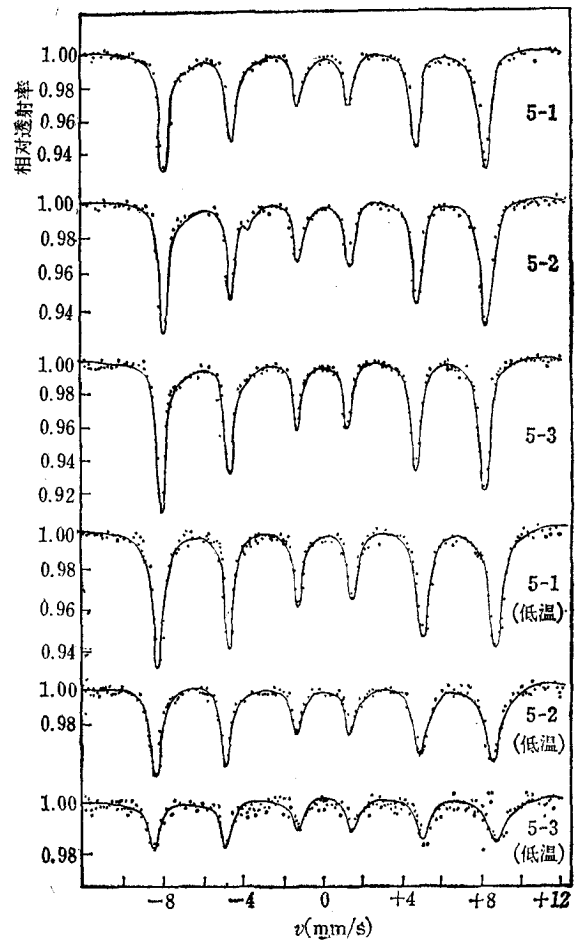


图2  $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  扩样试验磁粉在室温及80K低温下的穆斯堡尔谱

$\text{Co}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 = 3\text{wt}\%$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 = 15\text{wt}\%$ ,  $H_c = 502\text{Oe}$ , 样品6-2的  $\text{Co}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 = 3\text{wt}\%$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 = 25\text{wt}\%$ ,  $H_c = 655\text{Oe}$ .

上述样品的部份化学分析结果、工艺和性能见表1。

穆斯堡尔谱在 pH-801 型等加速穆斯堡尔谱仪上测量。所用穆斯堡尔源为约 40mCi 以 Pd 为基体的  $^{57}\text{Co}$ 。用  $25\mu\text{m}$  厚  $\alpha\text{-Fe}$  箔校准速度。所得数据在 ES-1022 电子计算机

表 1

样品编号	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	FeO (%)	Co (%)	处 理 工 艺			H <sub>c</sub> (Oe)
				气氛	温度(°C)	时间 min	
4-1	94.06	0.33	2.85				375
4-2	94.06	0.33	2.85	N <sub>2</sub>	350	30	460
4-3	79.16	15.23	2.85	H <sub>2</sub>	350	5	670
5-1	82.82	11.41	2.37				600
5-2	82.82	11.41	2.37	N <sub>2</sub>	200	120	650
5-3	84.39	10.79	2.56	N <sub>2</sub>	270	60	700
6-1	89.50	5.67	2.30				520
6-2	81.36	12.19	2.20				655

表 2 包钴型磁粉材料及不同工艺包钴型磁粉室温穆斯堡尔参数

样品编号	晶位	同质异能移 $\delta$ (mm/s)	四极裂距 $\varepsilon$ (mm/s)	有效磁场 H <sub>eff</sub> (kOe)	相应组份
1		0.34	0.04	502	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2	A	0.32	0.00	497	Fe <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub>
	B	0.75	0.07	466	
3	A	0.31	0.00	489	Co <sub>0.80</sub> Fe <sub>2.20</sub> O <sub>4</sub>
	B	0.60	0.04	468	
4-1		0.34	0.02	502	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
4-2		0.34	0.01	504	少量 Co <sup>2+</sup> 进入 $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 晶格
4-3	A	0.32	0.00	496	(γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )- Co <sub>x</sub> Fe <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub>
	B	0.72	0.07	466	
6-1		0.33	0.01	502	少量 Co <sup>2+</sup> 进入晶格
6-2		0.33	0.00	499	Co <sub>0.74</sub> Fe <sub>2.46</sub> O <sub>4</sub>
		0.77	0.10	466	

注: (1) 同质异能移相对于  $\alpha$ -Fe 而言。

(2) 同质异能移和四极裂距误差为  $\pm 0.02$ mm/s, 有效磁场误差为  $\pm 2$ kOe。

表 3 CoFe- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 扩样试验磁粉 80K 低温下穆斯堡尔参数

样品编号	同质异能移 $\delta$ (mm/s)	四极裂距 $\varepsilon$ (mm/s)	有效磁场 H <sub>eff</sub> (kOe)	谱线宽度 $\Gamma$ (mm/s)
5-1	0.46	0.00	523	0.59
5-2	0.45	0.00	525	0.62
5-3	0.45	-0.01	536	0.67

注: (1) 同质异能移相对于  $\alpha$ -Fe 而言。

(2) 同质异能移和四极裂距误差为  $\pm 0.02$ mm/s, 谱线宽度误差为  $\pm 0.015$ mm/s, 有效磁场误差为  $\pm 2$ kOe。

上以最小二乘法按洛仑兹曲线拟合, 得出穆斯堡尔参数(见表 2 和表 3)。穆斯堡尔谱见图 1 和图 2。

### 三、讨 论

样品 1—3 组为生产包钴型磁粉的材料。样品 1 宏观矫顽力  $H_c = 350\text{Oe}$ , 在穆斯堡尔谱上具有  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的典型参数: 同质异能移(均指相对于  $\alpha\text{-Fe}$  而言, 以下同)  $\delta = 0.34\text{mm/s}$ , 四极裂距  $\varepsilon = 0.04\text{mm/s}$ , 内磁场  $H = 502\text{kOe}$ 。样品 2 宏观矫顽力  $H_c = 390\text{Oe}$ , 在穆斯堡尔谱上显示为非化学计量四氧化三铁 ( $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ), 其中四面体位置 ( $A$ ) 内磁场  $H_A = 466\text{kOe}$ , 八面体位置 ( $B$ ) 内磁场  $H_B = 497\text{kOe}$ 。这种非化学计量四氧化三铁应与化学计量四氧化三铁有相同的晶体结构, 但是其组成范围应从单位晶胞的四面体位置上有 8 个  $\text{Fe}^{3+}$ , 八面体位置上有  $8\text{Fe}^{2+} + 8\text{Fe}^{3+}$  的化学计量  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  到单位晶胞四面体位置上有  $8\text{Fe}^{3+}$ , 八面体位置上有  $13\frac{1}{3}\text{Fe}^{3+}$  的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。由第一条亚谱线算出, 其  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  之比为 1.5:1。在穆斯堡尔谱上还可看到其  $B$  位置第一条亚谱线线宽  $\Gamma_{1B} = 0.66\text{mm/s}$ , 大于通常化学计量  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 表明由于结构中不均匀地分布着空位、间隙和杂质, 导致增宽, 而这些空位和杂质正离子优先占据八面体位置<sup>[1]</sup>。

样品 3 呈现两组六线谱, 一组来自  $\text{Fe}^{3+}$ , 内场  $H_I = 489\text{kOe}$ , 另一组来自  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  快速交换,  $H_{II} = 468\text{kOe}$ 。其同质异能移  $\delta_I = 0.31\text{mm/s}$ ,  $\delta_{II} = 0.60\text{mm/s}$ ; 四极裂距均接近零。由这些参数表明为典型  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  的特征, 并与其他作者的结果相一致<sup>[2]</sup>。由于 Co 的替代使  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$  间电子交换速率变慢, 因此使第二组六线谱谱宽  $\Gamma_{II}$  增宽, 以第一条亚谱线为例,  $\Gamma_{1II} = 1.23\text{mm/s}$ 。在文献 [2] 中详细讨论了这一模型, 并根据此假设解释了  $\Gamma_{1II}$  与  $x$  之间的关系。根据这一关系, 我们可以求得此样品  $x = 0.80$ 。显然, 这一微观结构可以解释宏观上电导减小的现象。

对第 4 组(不同工艺包钴型磁粉)的样品, 可以看到, 样品 4-1 的穆斯堡尔参数与样品 1 极为接近, 仍呈现  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的穆斯堡尔谱。说明  $\text{Co}(\text{OH})_2$  仅停留在原粉表面而未进入晶格, 因而在 Fe 的穆斯堡尔谱上仅反映出  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的特征谱线。由此我们可以认为其矫顽力的略有增加(仅数十奥斯特)只是表面效应贡献的结果。这一推断也与其他作者通过其他宏观手段得出的推断<sup>[3]</sup>相一致。样品 4-2 的谱线仍呈现一组六线谱, 我们认为这时虽然  $\text{Co}^{2+}$  进入晶格, 但由于不与  $\text{Fe}^{3+}$  交换电子所致, 由此推断其宏观矫顽力只提高 80Oe 是因为缺少  $\text{Fe}^{2+}$  耦合作用所致。样品 4-3 明显可见二组六线谱, 按面积比可得  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4 = 1/1$ , 与化学分析结果  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4 = 1.1/1$  相接近。此样在宏观上较原粉矫顽力增加 340Oe 之多。结合穆斯堡尔测量结果与宏观结果, 可以推断矫顽力增加的来源可能有以下三点: 一是由于表面效应而产生表面各向异性<sup>[4]</sup>, 二是来源于钴铁氧体的磁晶各向异性增加, 从而使表面效应加强<sup>[5,6]</sup>, 三可能是来源于八面体中  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  电子交换有利于对内层  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的耦合。

第 6 组的两个样品(6-1)和(6-2)有不同量的  $\text{Fe}^{2+}$ , 宏观上反映为  $H_c$  有很大差别。在穆斯堡尔谱上, 样品 (6-1) 主要呈一组六线谱, 仅有第二组六线谱的痕迹呈现, 表示  $\text{Co}^{2+}$

进入晶格甚少, 而样品 (6-2) 的谱线为二组六线谱, 参数分别为  $\delta_I = 0.33\text{mm/s}$ ,  $\epsilon_I = 0.00\text{mm/s}$ ,  $\Gamma_{II} = 0.47\text{mm/s}$ ,  $H_I = 499\text{kOe}$ , 而  $\delta_{II} = 0.77\text{mm/s}$ ,  $\epsilon_{II} = 0.10\text{mm/s}$ ,  $\Gamma_{III} = 1.22\text{mm/s}$ ,  $H_{II} = 466\text{kOe}$ , 明显表明  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  进入磁粉表层晶格, 并由  $\Gamma_{III}$  推断  $x \approx 0.54$ . 由以上分析可以解释为什么在选择配方时一般要使  $\text{Fe}^{2+}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 > 15\text{wt}\%$ , 这是因为  $\text{Fe}^{2+}$  进入或不进入磁粉表层晶格, 对磁粉矫顽力起着重要影响.

在本工作中, 我们也对比了三个  $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉扩样试品 (即第 5 组样品), 三者的谱线较为接近, 由谱线面积计算样品 (5-1), (5-2) 和 (5-3) 中,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  比值分别为 83%, 75% 和 47%, 而所得  $x$  是接近的 (分别为 0.40, 0.52 和 0.47), 表明样品 (5-3) 较前二者而言,  $\text{Co}^{2+}$  有较大的扩散, 再看第二套六线谱的第一条谱线宽度  $\Gamma_{III}$ , 经扩散处理的样品 (5-2) 和 (5-3) 显然大于样品 (5-1). 在 80K 低温下它们都呈现一组六线谱, 对样品 (5-1),  $\Gamma_I = 0.59\text{mm/s}$ ,  $H = 523\text{kOe}$ ; 样品 (5-2),  $\Gamma_I = 0.62\text{mm/s}$ ,  $H = 525\text{kOe}$ ; 样品 (5-3),  $\Gamma_I = 0.67\text{mm/s}$ ,  $H = 536\text{kOe}$ . 再次证实了以上推断. 而低温下它们的同质异能移和四极裂距彼此相同.

#### 四、结 论

不同工艺条件下以及工业生产条件下包钴型  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉宏观性能上的差异可以通过穆斯堡尔谱学与微观结构联系起来, 从而为提高质量直接服务. 本工作表明,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  进入晶格的多少, 扩散程度, 以及矫顽力的增加等都可在穆斯堡尔谱上有明显的反映.

#### 参 考 文 献

- [1] J. Daniels *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids*, **30**(1969), 1561.
- [2] P. J. Murray and J. W. Linnett, *J. Phys. Chem. Solids*, **37**(1976), 619.
- [3] 李士、章佩群、计桂泉、罗河烈、孙克, *物理学报*, **30**(1981), 642.
- [4] A. R. Corradi, *J. Mag. Mag. Mater.*, **7**(1978), 299.
- [5] M. Kishimoto *et al.*, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-17**(1981), 3029; L. R. Bickford *et al.*, *Proc. Inst. Elec. Eng.*, **104B**(1957), 238.

## A MÖSSBAUER STUDY OF $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MAGNETIC POWDER WITH Co-DOPING

XIA YUAN-FU   LIU RONG-CHUAN   WANG SHU-XIN

*(Department of Physics, Nanjing University)*

XIA CHENG-ZHONG   SHEN DE-FANG

*(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)*

### ABSTRACT

The  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> magnetic powder samples with Co-doping prepared by different technological process and some other magnetic powder products were studied by means of Mössbauer effect of <sup>57</sup>Fe, magnetism measurements and chemical analysis. The experimental results indicate that the changes of coercivity are related to microstructure, this is shown in the Mössbauer spectra.