

# 电弧法磁性超细微粒分析

刘存业 王 跃 李 建

(西南师范大学物理系, 重庆 400715)

(1999 年 6 月 14 日收到; 1999 年 7 月 20 日收到修改稿)

利用 X 射线衍射分析、电子显微镜和 X 射线能谱分析技术, 研究了不同 Ar 气氛压强下以电弧法制备的铁磁超细微粒  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{FeC}$ . 发现超细微粒的粒径、微结构和化学组分对气氛压强的依赖性, 并对此作初步探索.

PACC: 6146; 8115G; 6110F

## 1 引 言

铁磁性超细微粒的制备技术、微结构和物性的研究一直受到科学与工程技术的广泛重视. 铁及其氧化物或合金超细微粒具有与块体物质不同的磁学特性, 预示着广阔应用前景. Bandow 等<sup>[1]</sup>研究了用水油微乳胶(W/O)法制备的平均粒径为 3.6 nm 的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  超细微粒(UFPs)的磁学性能. Ayoub 等<sup>[2]</sup>研究了含有平均粒径为 7.2 nm 的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性液体系统的初始磁化率. Xiao 等<sup>[3]</sup>研究了  $\text{Fe}/\text{SiO}_2$  超细微粒系统中  $\text{FeUFPs}$  的磁学特性. 都有为等<sup>[4]</sup>对原子团簇、超细微粒及颗粒膜的磁学特性作了较系统的研究, 探索了磁有序颗粒的尺寸效应和表面效应等奇异特性.

本文采用真空电弧等离子体技术在不同 Ar 气氛压强下制备  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{FeC}$  的 UFPs, 利用透射电子显微镜(TEM)、广角 X 射线衍射仪(XRD)和 X 射线光电子能谱(XPS)等手段对超细微粒及其集合体的结构与物性进行了分析研究.

## 2 实验研究

### 2.1 样品制备

采用真空电弧装置(见图 1)制备铁磁性 UFPs. 真空腔的预置真空度为 0.013 Pa, 真空腔工作气氛为高纯度( $\geq 99.999\%$ )Ar 气. 工作电极分别是直径为 5 mm 的 Fe 棒和 C 棒. 在制备 5 种样品(编号依次为 1#—5#)时, 采用的工作气氛压强  $p$  依次为 6, 8, 10, 14 和 18 kPa.

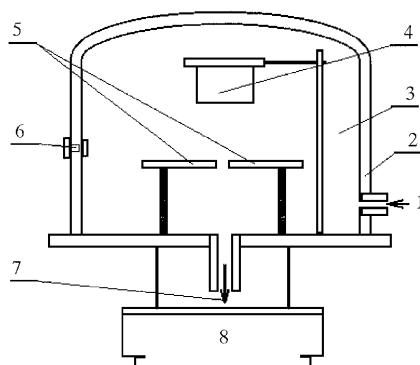


图 1 真空电弧法超细微粒制备装置 1 为 Ar 气; 2 为真空置; 3 为真空腔; 4 为收集器; 5 为电极; 6 为观察孔; 7 为真空泵; 8 为电弧发生器

### 2.2 TEM 测试

利用 H-600-1 型透射电子显微镜对上述方法制备的超细微粒样品进行观测分析, 电子显微镜的工作电压为 100 kV. 图 2 是 2#、4# 和 5# 样品的 TEM 照片. 利用选区电子衍射(SAED)对 TEM 显微图中微粒的形态与组分进行检测分析, 其中粒径大的球状颗粒为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 粒径小而且联结似链状的球形颗粒为  $\text{FeC}$  合金 UFPs.

### 2.3 WXR 测试

利用 D/MAX-C 型理学 X 射线衍射仪对 1#—5# 样品进行了广角连续扫描测试, 采用石墨弯晶单色技术产生  $\text{Cu K}\alpha$  辐射源. 所测样品的广角 X 射线衍射图谱如图 3 所示.

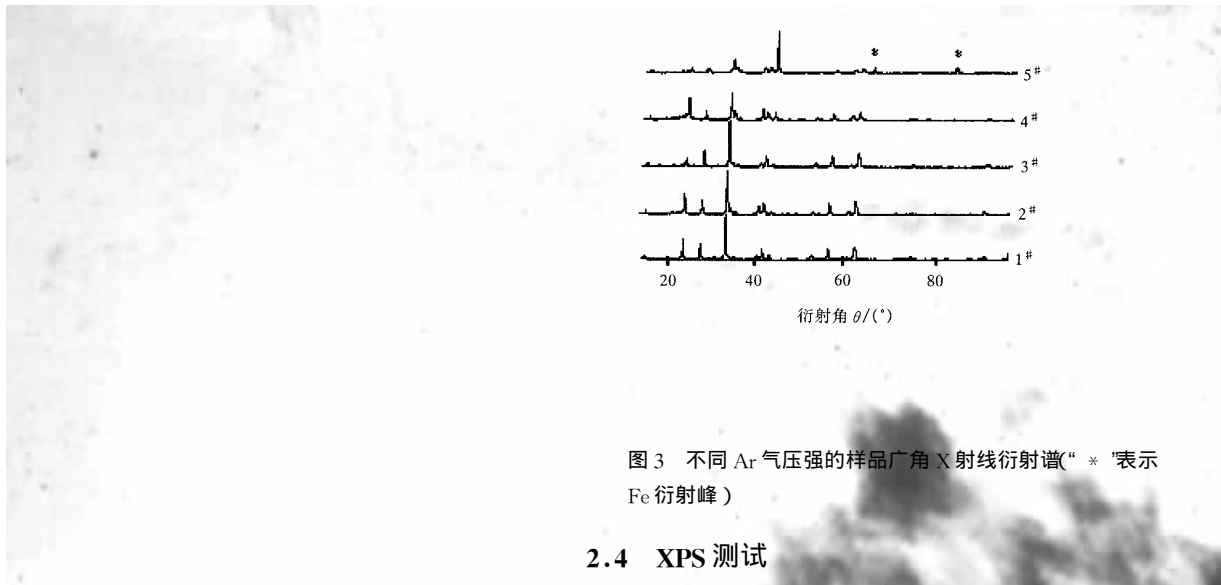


图3 不同 Ar 气压强的样品广角 X 射线衍射谱(“\*”表示 Fe 衍射峰)

## 2.4 XPS 测试

利用 NP-1 型 X 射线光电子能谱仪测试样品的表面原子价态所对应的结合能  $E_b$ 。测试用的 X 射线源为 Mo  $K\alpha$  辐射。XPS 测试数据如表 1 所示。样品的 Fe2p 和 C1s 的 XPS 图谱显示了多峰叠加特性。利用双峰或多峰分离技术对 XPS 图谱进行峰分离处理,所得到的 UFPs 表面原子结合能数据列于表 1 中。

表 1 5 种样品的 XPS 图谱分析数据

样品号	结合能 $E_b/eV$			
	Fe2p3-1	Fe2p3-2	C1s-1	C1s-2
1#	711.9	709.1	285.0	283.5
2#	712.0	709.4	285.0	283.3
3#	711.6	709.2	285.0	282.8
4#	712.0	709.2	285.0	282.8
5#	712.0	709.1	285.0	282.9

## 3 分析与讨论

### 3.1 TEM 观测分析

分析所测 UFPs 样品的 TEM 照片,发现 1#—5# 样品的 UFPs 大致分为两类:其中一类是球状大颗粒;另一类是近似球状小颗粒。有些小颗粒凝聚成网状或链形。对两类 UFPs 作 SAED 分析表明:大颗粒是具有立方结构的  $Fe_3O_4$ ,小颗粒是六方结构的 FeC 合金。从 1# 样品到 5# 样品,随着 Ar 气压强的升高, $Fe_3O_4$  超细微粒的数量减少(见图 2),而 FeC 超细微粒的数量增加。初步分析表明,两类 UFPs 的数量比与 Ar 气压强相关。作为在高温下 Fe 与 O 强

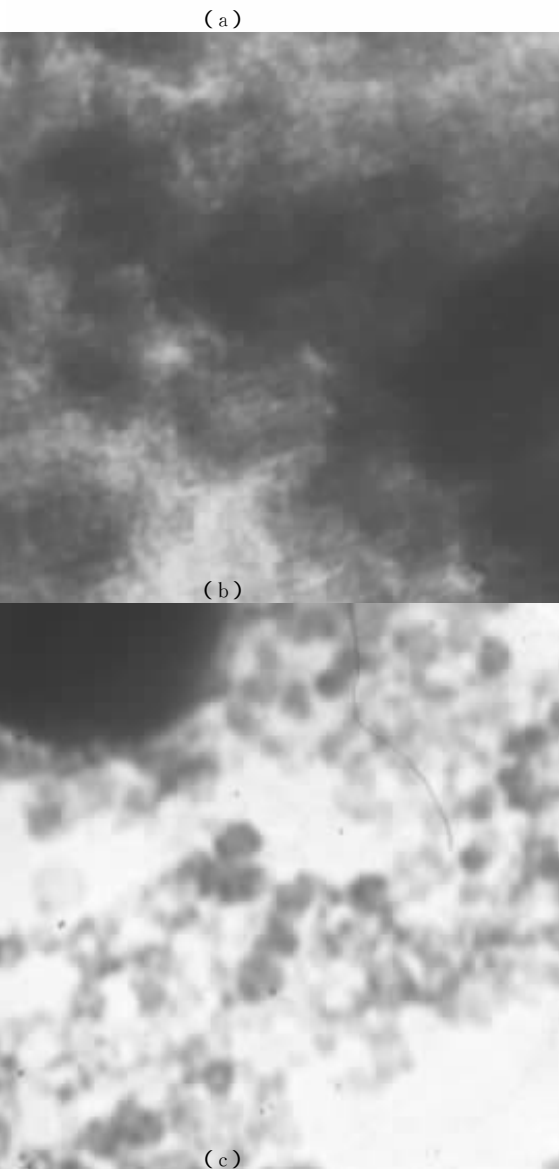


图2 样品 2#(a)、4#(b)和 5#(c)的 TEM 照片 均为放大  $5 \times 10^4$  倍

烈相互作用产物的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 它的生成取决于真空腔内 O 的含量. Ar 气压强的升高改变了或者逐渐减少了残余真空腔内 O 的含量.

### 3.2 WXR D 分析

利用 X 射线衍射定性分析软件, 对 1#—5# 样品的 WXR D 图谱(见图 3)进行物相分析. 所得结果表明, UFPs 样品含有 FeC 和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  两种结晶态物质. 图 4 表示 4# 样品的 WXR D 图谱与 FeC 和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的标准图谱相互比较的结果. 进一步分析图谱中 FeC 和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  衍射线形的变化, 可以看出  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的衍射强度随着 Ar 气压强的升高而逐渐降低, 而 FeC 的衍射强度逐渐增加. 这种变化趋势与 TEM 的观测结果是一致的.

根据 1#—5# 样品的 WXR D 图谱中 FeC 和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  超细微粒的几种主要晶面的衍射线形随 Ar 气压强的变化, 分析 FeC 和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  超细微粒的尺寸和形态对 Ar 气压强的依赖性. 如图 5 所示,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

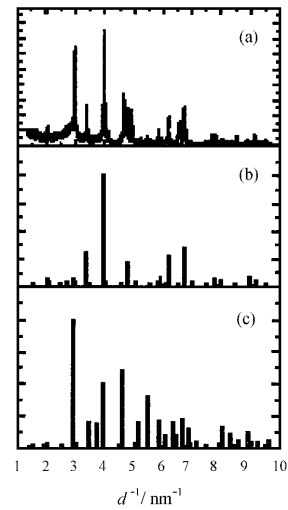


图 4 样品的 WXR D 图谱(a)与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (b) 和 FeC(c) 的标准谱对照

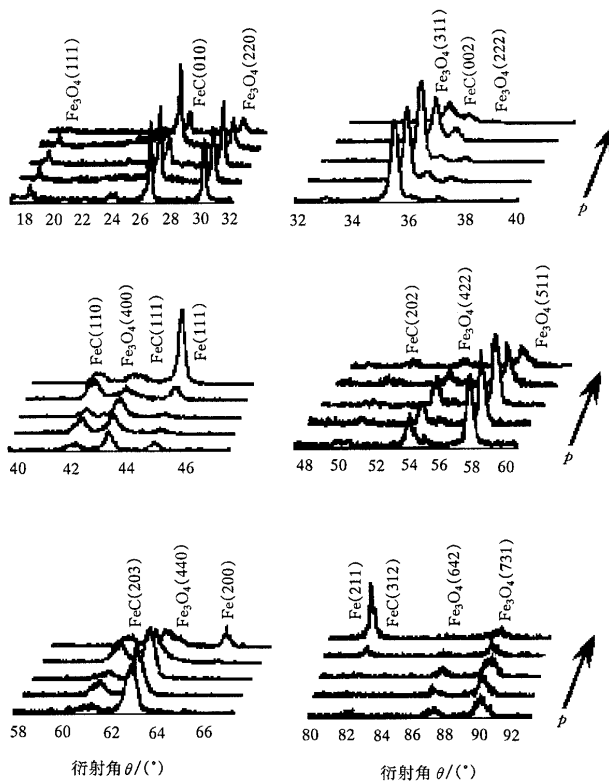


图 5 不同 Ar 气压强的样品广角 X 射线衍射图谱对照  $p = 6, 8, 10, 14, 18$  kPa

的 4 种主要衍射(311)(440)(220)和(511)随 Ar 气压强的升高,衍射强度降低,衍射线形由比较尖锐变成漫散状.对其余几种衍射,当 Ar 气压强升高到  $p = 18 \text{ kPa}$  时几乎无法与背底分开.利用施乐公式和晶面纯衍射宽度数据,估算了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 3 条强衍射线对应的超细微粒平均尺寸  $L_{hkl}$ .  $P = 6 \text{ kPa}$ ,  $L_{311} = 30.3 \text{ nm}$ ,  $L_{440} = 31.9 \text{ nm}$ ,  $L_{220} = 33.9 \text{ nm}$ ;  $P = 18 \text{ kPa}$ ,  $L_{311} = 18.4 \text{ nm}$ ,  $L_{440} = 12.2 \text{ nm}$ ,  $L_{220} = 14.9 \text{ nm}$ .

分析图 5 中 FeC 的几种晶面衍射时发现,作为该晶体结构强衍射的(111)和次强衍射(312)的线形仅当 Ar 气压强升高到  $p = 14 \text{ kPa}$  时才是可分辨的. FeC 的(203)(110)和(010)衍射强度显示增加趋势,而线形无明显变化.(002)衍射强度有减弱趋势,线形由较尖锐变钝.(202)衍射强度和线形均无明显变化.随 Ar 气压强的升高,将 FeC 的两种主要的(111)和(312)衍射强度和线形与其余晶面衍射比较,发现 Ar 气压强的改变影响了 Fe 和 C 原子凝聚成六方结构时正常的结晶取向.当  $p \leq 14 \text{ kPa}$  时,除了 FeC 的[111]和[312]方向,另外 5 种结晶方向均具有 XRD 可检测尺寸,这是一种异常结晶生长现象.

对图 5 的分析中发现,  $p = 18 \text{ kPa}$  时 WXR D 图谱中出现了体心立方结构 Fe 的 3 种强衍射(111), (200)和(211)这表 $p$  的升高导致真空腔内残留的 O 气进一步减少,电弧产生的 Fe 原子除了与 O 和 C 反应生成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和 FeC 外,还有一部分发生自

凝聚、晶化生长为 Fe 超细微粒(在 5# 样品 TEM 照片中尚未区分出 Fe 的超细微粒,有待进一步研究).综合以上讨论,提出在本文实验条件下超细微粒制备的化学反应方程:当  $p = 14 \text{ kPa}$  时为  $4n\text{Fe} + n\text{C} + 2n\text{O}_2 = n\text{FeC} + n\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 当  $p = 18 \text{ kPa}$  时为  $(4n + m)\text{Fe} + n\text{C} + 2n\text{O}_2 = n\text{FeC} + n\text{Fe}_3\text{O}_4 + m\text{Fe}$ .

### 3.3 XPS 分析

对 XPS 图谱中  $\text{Fe}2p^{3/2}$  和  $\text{C}1s$  的峰形进行谱分离处理,得到  $\text{Fe}2p^{3/2}$  的一种平均结合能为  $709 \text{ eV}$  和  $\text{C}1s$  的平均结合能为  $283.3 \text{ eV}$ (见表 1),这表明 Fe 原子与 C 原子反应生成了新相 FeC. 当 Fe 原子与 C 原子结合时发生了化学位移,外层电子由负电性(EN)较低的 Fe 原子(EN = 1.80)向负电性较高的 C 原子(EN = 2.60)移动<sup>[5]</sup>,使 C 原子结合能低于单质态的  $284.3 \text{ eV}$ , Fe 原子的结合能高于单质态的  $706.8 \text{ eV}$ . 同样的分析表明  $\text{Fe}2p^{3/2}$  的另一种结合能数值与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中 Fe 原子的结合能相符合.

利用 XPS 图谱的  $\text{Fe}2p^{3/2}$  和  $\text{C}1s$  的峰面积计算方法,分析了磁性超细微粒样品中 Fe 原子与 C 原子的数量比.分析结果表明,随着  $p$  的升高  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的含量减少,而 FeC 的含量增加. XPS 的分析结果与 TEM 和 WXR D 的分析是一致的.

感谢南京大学物理学系磁学专业倪刚博士和徐庆宇博士对本文图表绘制工作的协助.

- [1] S. Bandow, K. Kimura, K. Konno, A. Kitahara, *J. Appl. Phys.* **26**(1987) 713.  
 [2] N. K. Ayoub, N. Laham, J. Popplewell, R. W. Chantrell, *J. Appl. Phys.* **61**(1987) 3305.  
 [3] G. Xiao, C. L. Chien, *J. Appl. Phys.* **61**(1987) 3308.  
 [4] Y. W. Du, *Chin. J. Prog. Phys.* **13**(1993) 255 (in Chinese)

[都有为, 物理学进展, **13**(1993) 255]

- [5] B. K. Vainshtein, Z. Q. Wu (Translator), *Modern Crystallography* (Vol. 2) (Science & Technical University of China Press, Hefei, 1993) p. 17 (in Chinese) [B. K. Vainshtein 著; 吴自勤译, 现代晶体学(第二卷)(中国科学技术大学出版社, 合肥, 1993), 第 17 页]

# STUDIES ON MAGNETIC ULTRAFINE PARTICLES $\text{Fe}_3\text{O}_4$ AND FeC BY ELECTRIC ARC PLASMA METHOD

LIU CUN-YE WANG YUE LI JIAN

( *Department of Physics ,Southwest China Normal University ,Chongqing 400715 ,China* )

( Received 14 June 1999 ; revised manuscript received 20 July 1999 )

## ABSTRACT

Magnetic ultrafine particles  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and Fe C , prepared by means of the electric arc plasma technique for different atmospheric pressures of argon ( Ar ) , were studied by wide-angle X-ray diffraction , transmission electron microscopy , and X-ray photoelectron spectrometer. Argon atmospheric pressure dependence of the ultrafine particles size , microstructure and compositions were found , and the mechanism was explored preliminarily.

**PACC** : 6146 ; 8115G ; 6110F