第 29 卷 第 7 期　　物 理 学 报　　Vol. 29, No. 7
1980 年 7 月　　ACTA PHYSICA SINICA　　July, 1980

α–FeOOH 穆斯堡尔谱线形状的非对称性

都有为　张毓昌　陆怀先　焦洪震
（南京大学物理系）

1979 年 8 月 27 日收到

提　　要

我们测量了不同颗粒尺寸的 α–FeOOH 的穆斯堡尔谱，研究了在相变过程中穆斯堡尔谱线形状(以下简称谱形)的变化，认为 α–FeOOH 的谱形的非对称性主要是晶体缺陷所引起的.

一、引　　言

α–FeOOH 的谱形常呈现明显的非对称性，人们曾进行了多种的解释：1)表面层的内场连续地减小[1]；2)细颗粒的自旋弛豫效应[2]；3)两种不同的内场[3].

根据前两种观点，谱形应该明显地依赖于颗粒尺寸，随着颗粒尺寸的减少，谱形的非对称性将趋于增加. 反之，当颗粒尺寸足够大时，谱形应呈对称型. 而第三种观点尚未被实验所证实，同时从 α–FeOOH 晶体结构考虑，存在四个磁次晶格的可能性亦是不大的.

二、实 验 结 果

1) 颗粒尺寸的影响

颗粒尺寸对谱形的影响见图 1，其中 I_0 为酸法制备的 α–FeOOH[4]，III_1，I_1，I_3，I_4 为碱法制备的 α–FeOOH[5].

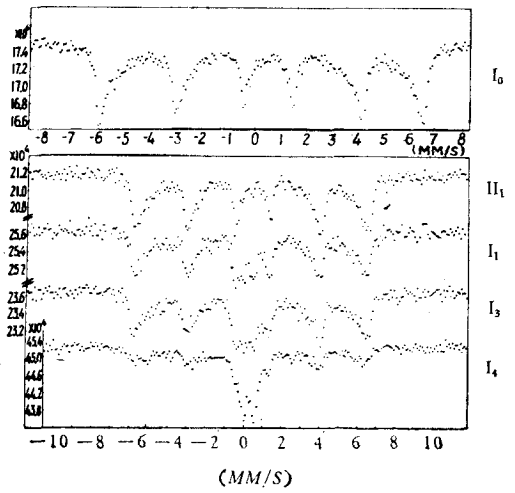


图 1

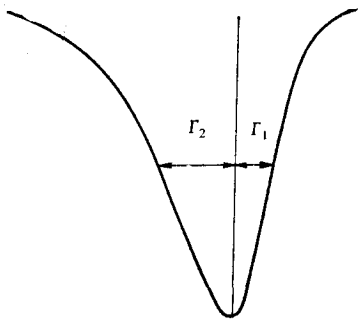


图 2　γ 的定义

为了描述非对称性的大小，我们引入非对称参量 γ，定义为谱形峰的半高度处通过顶点垂线的两侧宽度之比，$\gamma = \Gamma_2/\Gamma_1$，$\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2$ 为谱线宽度，见图 2. 完全对称时 $\gamma = 1$. 相应于图 1 中的颗粒尺寸 D，γ，Γ 以及内场 H_i 值列于表 1.

表 1

No.	D （微 米）	Γ （毫米/秒）	γ	H_i （千 奥）
I_0	1.0—1.5	0.65±0.04	5.3	383
III_1	0.3—1.0	0.92±0.08	3.2	378
I_1	0.1—0.4	1.0±0.1	2.6	373
I_3	0.05—0.3	1.1±0.1	2.5	372
I_4	0.01—0.1	1.3±0.2	1.4	364

注：此处 Γ，γ 值为 1,6 谱线的平均值.

实验表明，随着颗粒尺寸的增加，峰宽 Γ 减小，内场 H_i 增大，但 γ 值亦随之增大.

假如非对称性主要取决于表面效应，那末，随着颗粒的变小，比表面积的增大，γ 值应增加. 为此，我们又将 α_0 样品在 3 N 浓度的 HCl 溶液中腐蚀 15 分，30 分，60 分，分别用 α_0-A，α_0-B，α_0-C 表示，其穆斯堡尔谱见图 3. 所相应的 Γ，γ 值列于表 2. 没有呈现预期的规律.

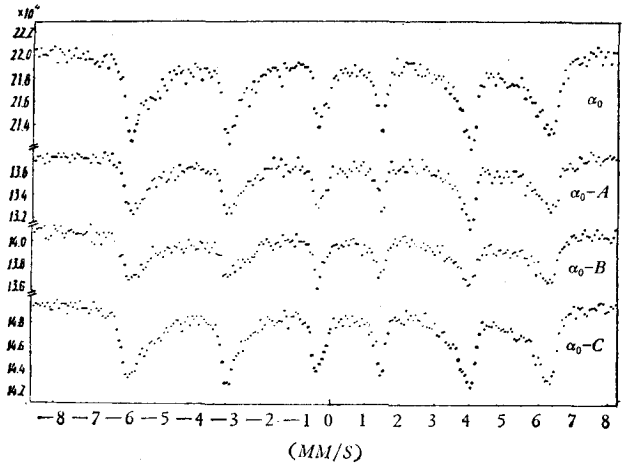


图 3 酸腐蚀对谱形的影响

表 2

No.	α_0	α_0-A	α_0-B	α_0-C
Γ （毫米/秒）	0.92±0.07	1.13±0.08	1.38±0.15	1.15±0.10
γ	3.2	2.2	2.5	2.5

2）相变过程对谱形的影响

将酸法与碱法制备的两种样品在不同温度下恒温半小时，然后淬冷，室温测量穆斯堡尔谱以研究相变过程中谱形的变化．实验结果见图 4，5．相应的 Γ，γ 值列于表 3 和表 4．

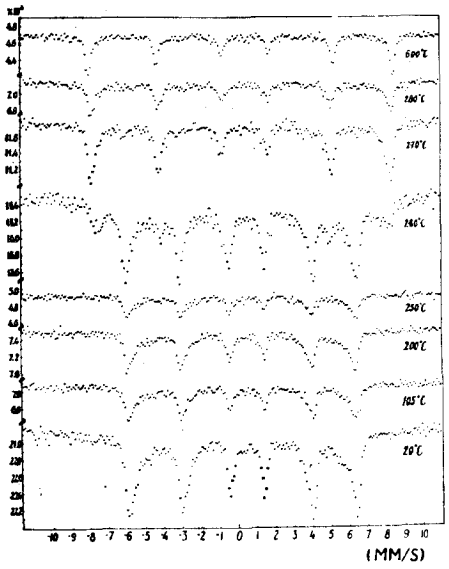


图 4　碱法 α-FeOOH 相变过程的谱形变化

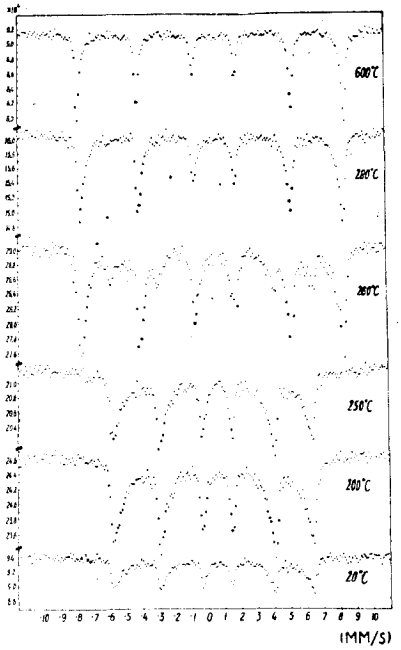


图 5　酸法 α-FeOOH 相变过程的谱形变化

表 3　碱法 α-FeOOH 相变过程中 Γ，γ 值的变化

T (℃)	20	105	200	250	260	270	280	600
γ	2	2.1	3.1	2.7	2.3	1.8	1.6	1
Γ(毫米/秒)	0.73±0.07	0.64±0.05	0.64±0.04	0.64±0.04	0.73±0.04	0.55±0.04	0.47±0.04	0.3±0.02
	α-FeOOH 相					α-Fe_2O_3 相		

表 4　酸法 α-FeOOH 相变过程中 Γ，γ 值的变化

T (℃)	20	200	250	265	280	600
γ	3.7	3.6	3.8	2.1	1.9	1.3
Γ(毫米/秒)	0.64±0.05	0.84±0.05	0.86±0.05	0.59±0.03	0.46±0.02	0.32±0.01
	α-FeOOH 相			α-Fe_2O_3 相		

注：在相变温度两相共存，在表中列出的是主要相的有关量．

实验结果表明，当 α-FeOOH 转变为 α-Fe_2O_3 后，γ 值明显地减小，随着淬火温度的升高，所生成的 α-Fe_2O_3 γ 值趋近于 1，Γ 值亦单调下降.

3) 相变过程中比磁化强度的变化

碱法 α-FeOOH 的比磁化强度 σ 值随淬火温度变化的曲线见图 6，当 α-FeOOH 转变为 α-Fe_2O_3 时会引起 σ 值的急剧下降，相应的相变温度为 265℃ 左右，与穆斯堡尔谱的分析相一致.

α-Fe_2O_3，α-FeOOH 均为反铁磁体，其磁矩的大小与晶格的缺陷有一定的联系，从而亦影响穆斯堡尔谱的峰宽等参量，在文献[7]中我们已进行过讨论.

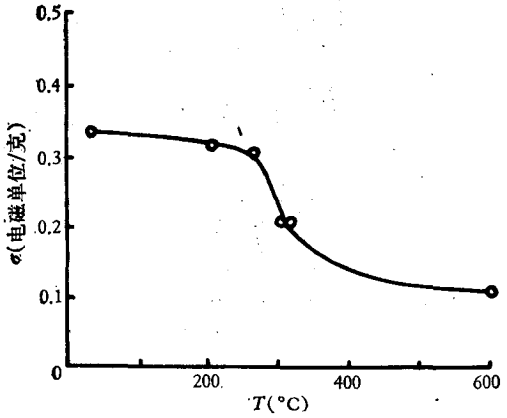


图 6 碱法 α-FeOOH 的比磁化强度 σ 值随淬火温度的变化（测量磁场 9 千奥，室温）

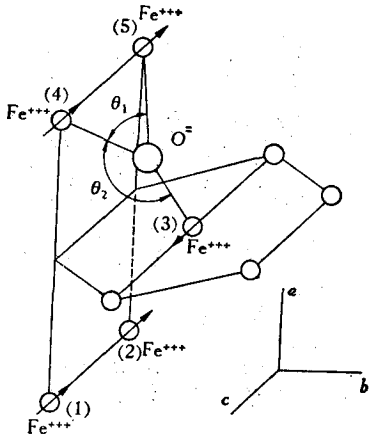


图 7 α-FeOOH 的磁结构

三、讨 论

表面效应与自旋弛豫效应所导致的穆斯堡尔谱形的变化已有不少文章进行过讨论，但这种机制不是物质本征性能所决定的，原则上讲任何物质，只要颗粒足够地小，以致表面效应不容忽略时，或 $KV \simeq kT$ 时，谱形均将呈现非对称性，但当颗粒足够大时，以致表面效应可以忽略，这种谱形非对称性机制将不起主要作用. 据已有的实验事实来看，多数物质的穆斯堡尔谱形近似地呈现对称型的，但除 α-FeOOH 外，还发现 β-FeOOH[6]，δ-FeOOH[7] 等谱形呈现明显的非对称性，对此类 FeOOH 化合物是否应当具有它们的矛盾特殊性呢？目前对 α-FeOOH 谱形研究的实验事实尚难以用已有的机制进行合理的解释. 为此，我们提出初步想法如下：

α-FeOOH 的磁结构如图 7 所示，不同层铁离子之间呈反铁磁耦合，$\theta_1 = \pi/2$，$\theta_2 = \frac{3}{4}\pi$，自旋平行于 c 轴，处于位置 (3) 的 Fe^{+++} 离子将受到上、下两层最近邻的四个 Fe^{+++} 离子的间接交换作用，而同一层 Fe^{+++} 离子之间的相互作用由于夹角 $\theta_1 = \pi/2$ 超交换作用甚弱.

对于理想的晶体应当仅存在两个磁次晶格，一种内场，谱线呈对称型，线宽最窄，内场最大. 假如位置 (1), (2), (4), (5) 的 Fe^{+++} 离子存在缺位，或进入相邻的间隙位置，那么位置(3)上的 Fe^{+++} 离子核的内场将有所减小，从而导致谱线变宽，呈现一定的非对称性谱形.

从图 6 中可见，α-FeOOH 的比磁化强度比 α-Fe_2O_3 为大，因此有可能在 α-FeOOH 结构中由于含有非正分的结构水以致晶体缺陷较多. 当 α-Fe OOH 失去结构水转变为 α-Fe_2O_3 后，这种缺陷不存在了，而产生新的缺陷，因此 γ，Γ 值均显著地减小，随着烧结温度升高，结晶趋于完整，导致 γ 值趋于 1. Γ 值趋于最小，谱形呈对称性型. 晶体缺陷导致峰变宽，内场减小，在理想无缺陷的情况下，谱线应当窄而对称（洛仑兹型），内场最大，当缺陷甚多的情况下，谱线应当宽而对称，内场最小，在一定缺陷的情况下应当呈现较大的 γ 值. 从已有的关于 α-FeOOH 穆斯堡尔谱数据看来，不同的样品内场是不同的，多数是处在(364—388千奥)之间，此外谱形亦有较大的差异，这些实验结果从上述观点出发是可以理解的. 对于 δ-FeOOH 的谱形非对称性，如同我们在讨论磁性时所指出的那样，可以归因于不同层铁离子数的涨落[7]，这种情况类似于 Grave[8] 讨论 $Fe_{2(1-y)}Mg_{(1+y)}Ti_yO_4$ 谱线形状的非对称性.

参　考　文　献

[1] A. Govaert. *et al.*, *J. De. Physique Suppl. Tome*, **37** (1976), C6—291.
[2] S. Mørup. *et al.*, *ibid.*, C6—287.
[3] A. Z. Hrynkiewicz *et al.*, *Phys. Letters*, **17**(1965), 93.
[4] 都有为、李正宇、陆怀先、顾本喜、王桂琴，物理学报，**28** (1979), 705.
[5] 都有为、陆怀先、张毓昌、焦洪震、范德培，本刊本期，889.
[6] N. Yamamoto, *J. Phys. Soc. Japan.*, **25** (1968), 1267.
[7] 都有为、张毓昌、焦洪震、陆怀先、李正宇、顾本喜，物理学报，**28** (1979), 773.
[8] Grave *et al.*, *J. De Physique Suppl. Tome*, **37**(1976), C6—97.

THE ASYMMETRIC LINE SHASPES OF THE MÖSSBAUER SPECTRA OF α-FeOOH

Du You-wei　Zhang Yu-chang　Lu Huai-xian
Jiao Hong-zhen
(Department of Physics, Nanjing University)

ABSTRACT

We have measured the Mössbauer spectra of α -FeOOH with various particle sizes, and have studied the change of the line shapes of the Mössbauer spectra during the process of phase transformation. In our opinion, the asymmetric line shapes of the Mössbauer spectra of α -FeOOH is mainly due to defective crystal structure.