

Fe-SiO₂ 和 Fe₂₀Ni₈₀-SiO₂ 粒状固体 矫顽力的研究

王 建 平 罗 河 烈

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(1994 年 6 月 30 日收到)

用 X 射线衍射、穆斯堡尔谱和透射电子显微镜等研究了溶胶法制备的 Fe-SiO₂ 和 Fe₂₀Ni₈₀-SiO₂ 粒状固体 (granular solids) 的结构; 测量了它们不同温度下的磁化曲线和磁滞回线; 利用趋近饱和定律求出这些粒状固体的有效各向异性常数. 采用均匀转动反磁化和平均矫顽力模型计算了这些样品不同温度下的矫顽力; 得出与实验符合得很好的结果.

PACC: 7560J

1 引 言

由于粒状固体材料的有趣性质及其技术应用的前景, 近来已有人对它的磁性做了不少研究^[1-4]. 粒状固体的饱和磁化强度 M_s 、各向异性常数 K 和矫顽力 H_c 等往往与大块材料的不同. 对它们矫顽力的来源虽然已有一些研究工作, 但还是一个尚未清楚的问题; 例如, Gangopadhyay 等^[5]观察到 Fe-Ag 粒状固体在 2—300K 温度范围内矫顽力随温度变化很小, 但 Chien 等^[6]却得到 Fe-SiO₂ 粒状固体在上述同样的温区内矫顽力随温度变化很大, 温度 2K 比 300K 时的矫顽力约增大了五倍; 300K 时的矫顽力也比 Gangopadhyay 的 Fe-Ag 粒状固体的约大二倍. 两者的结果为什么会出现这样大的区别? 至今还未得到解释.

研究粒状固体的矫顽力机制及其随温度变化, 目前的主要困难在于不易测量不同温度下它们的磁各向异性常数 K . 我们已用趋近饱和定律测量了 Fe-SiO₂ 和 Fe₂₀Ni₈₀-SiO₂ 粒状固体的磁各向异性常数^[6].

本文测量了溶胶法制备的 Fe-SiO₂ 和 Fe₂₀Ni₈₀-SiO₂ 粒状固体由 1.5 至 300K 温度范围内的磁化曲线和磁滞回线, 利用趋近饱和定律求出它们的有效各向异性常数, 并采用平均矫顽力模型计算了它们的矫顽力.

2 实 验

采用溶胶法制备 Fe_{1-x}Ni_x-SiO₂ ($x = 0$ 或 80) 粒状固体^[7-9], 先将适量的 FeCl₃·

6H₂O (或 NiCl₂ · 6H₂O) 加入酒精中, 搅拌 10min; 加入适量水和 Si(OC₂H₅)₄, 搅拌 20min。酒精, Si(OC₂H₅)₄ 和水的体积比为 4:1:1。加入少量 HCl, 使溶液的酸度保持在 0.5 < pH < 1, 继续搅拌 15min。将溶液静放, 待胶化后, 放入 100℃ 炉中在大气内烘干; 磨成 ~0.1mm 直径粉末, 在 700℃ 以下不同温度的氢气中还原, 即得粒状固体样品。

经 X 射线衍射和穆斯堡尔谱确定 Fe-SiO₂ 和 Fe₂₀Ni₈₀-SiO₂ 中的颗粒已是纯 Fe 和 Fe₂₀Ni₈₀ 的粒状固体后^[6], 再用透射电子显微镜求出颗粒的平均尺寸, 图 1(a) 和 (b) 分别为样品 3 和 2 的透射电子显微镜照片。

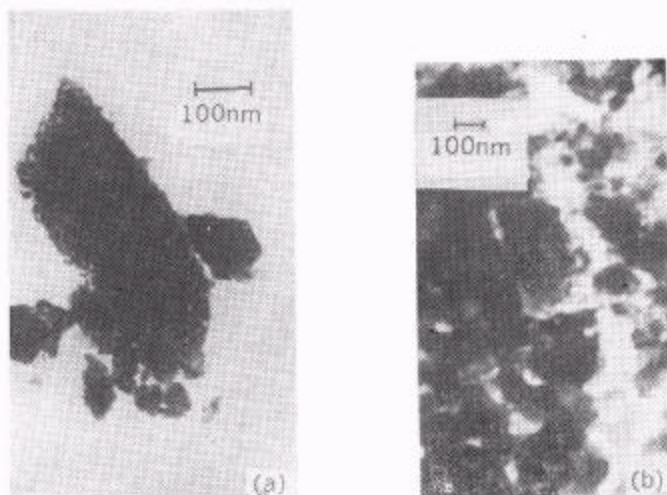


图 1 (a) 样品 3, (b) 样品 2 的透射电子显微镜照片

用振动样品磁强计测量 85—300K 温度范围内样品的磁化曲线和磁滞回线, 使用最大磁场 $H_{\max} = 2\text{T}$; 用提拉样品磁强计测量 1.5K 时样品的磁性; 使用 $H_{\max} = 6\text{T}$ 。

表 1 列出 Fe-SiO₂ 和 Fe₂₀Ni₈₀-SiO₂ 粒状固体的制备条件和主要参数。

表 1 粒状固体样品的金属浓度、制备条件和平均颗粒尺寸

样品号	样品名称	金属浓度 wt%	还原温度/℃	还原时间/min	平均颗粒尺寸/nm
1	Fe ₂₀ Ni ₈₀ -SiO ₂	18	500	40	8
2	Fe ₂₀ Ni ₈₀ -SiO ₂	18	700	40	24
3	Fe-SiO ₂	18	500	40	10
4	Fe-SiO ₂	21	700	240	30

3 实验结果与讨论

3.1 有效磁各向异性常数 K_e

用趋近饱和定律由样品的磁化曲线可求出粒状固体材料的有效磁各向异性常数 K_e ^[6,10],

$$M_H = M_s \left(1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2} - \dots \right) + \chi_p H,$$

其中

$$b = \frac{1}{M_s^2} \left(\frac{8}{105} K_1^2 + \frac{4}{15} K_e^2 \right),$$

K_1 是磁晶各向异性常数; K_e 是包括应力和形状各向异性的有效各向异性常数; M_s 是饱和磁化强度; 而 χ_p 是高场磁化率。由实验所测磁化曲线的拟合可以求得 b , Fe 和 $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ 的磁晶各向异性常数 K_1 是采用大块样品的数据^[4], 这样有效各向异性常数 K_e 就可求出。关于 K_e 的详细计算过程可参阅文献[6]。所得的计算结果列在表 2 中。

表 2 用趋近饱和定律求出的 Fe-SiO_2 和 $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}\text{-SiO}_2$ 粒状固体样品在不同温度下的有效各向异性常数 K_e 。

样 品	有效各向异性常数 $K_e/10^6 \text{erg} \cdot \text{cm}^{-3}$				
	温 度	温 度	温 度	温 度	温 度
	1.5K	85K	150K	220K	300K
1	1.10 ± 0.02	1.13 ± 0.02	0.99 ± 0.02	0.93 ± 0.02	0.97 ± 0.02
2	1.26 ± 0.02	1.24 ± 0.02	1.09 ± 0.02	1.06 ± 0.02	1.05 ± 0.02
3	2.30 ± 0.05	2.66 ± 0.05	2.82 ± 0.06	2.77 ± 0.06	3.08 ± 0.06
4	5.18 ± 0.13	4.53 ± 0.09	4.58 ± 0.09	4.44 ± 0.09	4.49 ± 0.09

由表 2 可以看出: (1) 样品 1, 2, 3 和 4 的有效各向异性常数 K_e 在 1.5—300K 温度范围内都在 $10^6 \text{erg} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的数量级。由于 $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ 合金的磁致伸缩常数接近零, 其应力各向异性常数比 Fe-SiO_2 样品的小, 因此样品 1 和 2 的有效各向异性常数 K_e 比样品 3 和 4 的 K_e 小一倍以上。样品 4 的 $K_e \approx 5 \times 10^6 \text{erg} \cdot \text{cm}^{-3}$, 这与 Chien^[3] 用穆斯堡尔谱测量 Fe-SiO_2 的磁各向异性常数 ($\approx 1 \times 10^7 \text{erg} \cdot \text{cm}^{-3}$) 的结果很接近, 要比铁的磁晶各向异性常数 $K_1 \approx 4.8 \times 10^5 \text{erg} \cdot \text{cm}^{-3}$ 约大一个数量级。(2) 两个 $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}\text{-SiO}_2$ 样品 1 和 2 的有效磁各向异性常数 K_e 几乎与温度无关, 这可能是它们的各向异性主要来源于颗粒的形状各向异性, 而这种各向异性随温度几乎不变的缘故。当颗粒轴比 $c/a = 1.5$ 时, $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ 颗粒的形状各向异性常数可达 $7.5 \times 10^5 \text{erg} \cdot \text{cm}^{-3}$, 约占有效各向异性常数的大部分。电子显微镜观察 $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ 颗粒的形状并不是球形, 轴比 $c/a > 1.3-1.5$ 。

3.2 矩形比 M_r/M_s

图 2 表示样品 1, 2, 3 和 4 的矩形比 M_r/M_s 随温度的变化。可以看出, 这四个样品的 M_r/M_s 在 85 到 300K 温度范围内变化不大, 除样品 2 的 M_r/M_s 在 0.2 左右外; 其余 3 个样品的矩形比都在 0.1 附近; 但当温度由 85 降到 1.5K 后, 四个样品的矩形比都上升较快; 颗粒平均尺寸较小的样品 1 和 3 上升更快。

众所周知, 全部混乱取向的单轴磁各向异性单畴颗粒饱和磁化, 去掉磁场后, 沿磁场方向的矩形比为 0.5; 但样品 1, 2, 3 和 4 在 85 至 300K 温度范围内的矩形比都在 0.2 以下。说明这些样品除单畴颗粒外, 还包含有超顺磁或多畴颗粒。如果假设四个样品在 1.5K 时所有颗粒都不再出现超顺磁性, 就可由样品在 1.5K 时矩形比的大小来求出样品

内所含多畴颗粒所占的体积比。

设样品由(1)体积百分数为 x 的单畴颗粒; (2) 体积百分数为 y 的超顺磁颗粒; (3) 体积百分数为 z 的多畴颗粒所组成; 其中 $x + y + z = 1$ 。当 1.5K 时, $x = M_r/0.5M_s$; 由 1.5K 时的 M_r/M_s 值可求出 x 值, 进而求得 $z = 1 - x$ 。由于 z 值不随温度变化, 得出 z 后, 就可从样品不同温度时的矩形比求出相应温度下样品的 x 和 y 。表 3 列出样品 1, 2, 3 和 4 的 x, y 和 z 值。

由表 3 可以看出: 1.5K 时, 平均颗粒尺寸最小的样品 1 的 z 值最小; 样品 4 的 z 值最大, 这与它们的颗粒平均尺寸是相对应的。

从单畴理论知道, 铁的单畴颗粒临界尺寸约为 150nm^[11]。由于 Fe-SiO₂ 和 Fe₂₀Ni₈₀-SiO₂ 粒状固体的有效各向异性常数 K_e 较普通铁的 K_1 约大一个数量级, 故样品 1, 2, 3 和 4 的单畴临界尺寸要比 15nm 大^[11]。

磁性颗粒出现超顺磁性的临界体积 V_c 和它们的各向异性常数之间符合 $25k_B T_B = KV_c$ 的关系, 其中 k_B 为玻耳兹曼常数, T_B 为超顺磁临界温度, K 为磁各向异性常数。由图 2 可以看出, 四个样品中, 超顺磁颗粒的 $T_B \approx 85K$, 由它们的 K_e 值可以估算出这些样品的临界尺寸约为 10nm。

表 3 不同温度下 Fe-SiO₂ 和 Fe₂₀Ni₈₀-SiO₂ 粒状固体所含单畴颗粒体积百分比 (x), 超顺磁颗粒体积百分比 (y) 和多畴颗粒体积百分比 (z)

样品	百分比/%	温 度				
		1.5	85	150	220	300
1	x	0.908	0.160	0.160	0.140	0.140
	y	0.000	0.748	0.748	0.768	0.768
	z	0.092	0.092	0.092	0.092	0.092
2	x	0.504	0.120	0.120	0.100	0.100
	y	0.000	0.384	0.384	0.404	0.404
	z	0.496	0.496	0.496	0.496	0.496
3	x	0.692	0.427	0.420	0.419	0.421
	y	0.000	0.265	0.272	0.273	0.271
	z	0.308	0.308	0.308	0.308	0.308
4	x	0.383	0.179	0.175	0.172	0.168
	y	0.000	0.204	0.208	0.211	0.215
	z	0.617	0.617	0.617	0.617	0.617

近年来虽然有不少研究铁粒状固体磁性的工作^[3-9], 但都偏重于报道这样材料的矫顽力随工艺条件及矫顽力随温度的变化等, 没有报道和讨论铁粒状固体的矩形比随温度变化的问题。

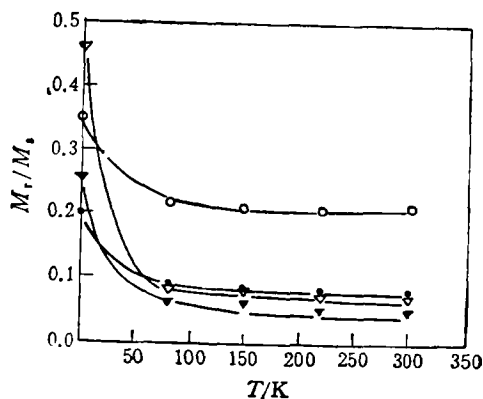


图 2 Fe-SiO₂ 和 Fe₂₀Ni₈₀-SiO₂ 粒状固体样品的矩形比 M_r/M_s 随温度 T 的变化
▽为样品 1; ▼为样品 2; ○为样品 3; ●为样品 4

3.3 矫顽力 H_c

图 3 表示四个粒状固体样品的矫顽力从 1.5 到 300K 温度范围内随温度的变化。可以看出,当温度从 1.5 升到 85K 时,矫顽力急剧下降,随温度的进一步升高,直到 300K 这段温度范围内,矫顽力变化很小。

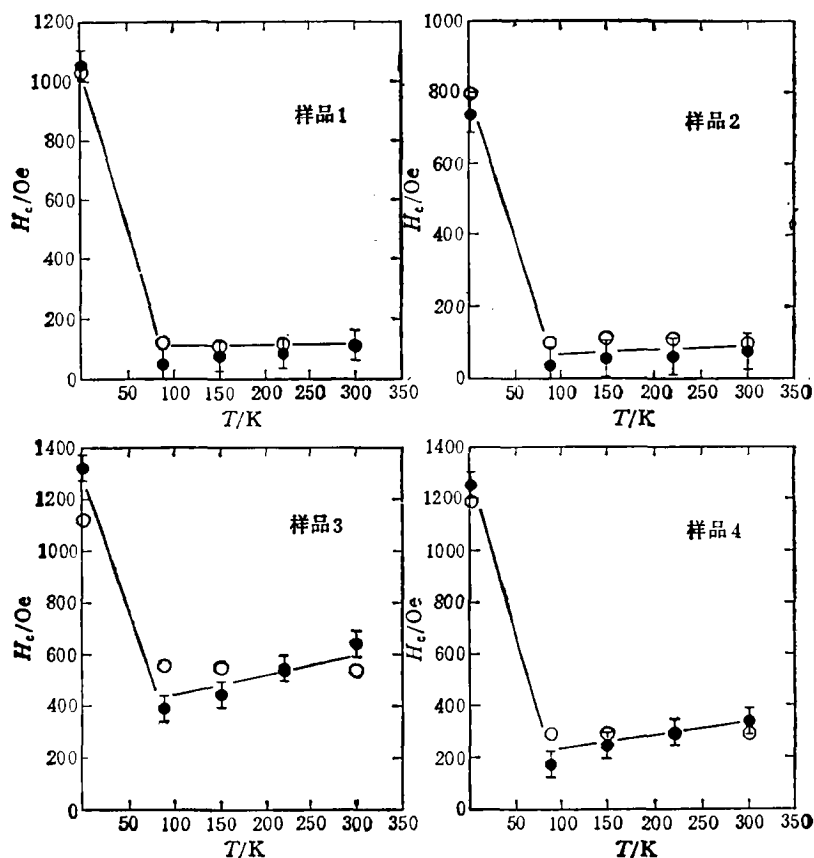


图 3 Fe-SiO_2 和 $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}\text{-SiO}_2$ 粒状固体样品的矫顽力 H_c 随温度 T 的变化
● 为理论值; ○ 为实验值

Stoner 和 Wohlfarth^[12] 首先提出用单畴均匀转动模型来解释单畴颗粒的矫顽力。Kneller 和 Luborsky^[13] 提出, 相同、完全取向的无相互作用的单畴颗粒集合的矫顽力随温度变化的关系为

$$H_c = H_c^0 \left[1 - \left(\frac{25kT}{KV} \right)^{1/2} \right], \quad (1)$$

其中 K 是磁各向异性常数, V 是颗粒的体积, 而绝对零度时的矫顽力为

$$H_c^0 = \frac{2K}{M_s}. \quad (2)$$

混乱取向的单轴单畴颗粒集合的矫顽力为

$$H_c^0 = \frac{0.96K}{M_s} \quad (3)$$

公式(2)或(3)是从矫顽力的均匀转动模型出发而得到的。

已有一些实验观察到 Fe-SiO₂ 粒状固体的矫顽力随温度的变化符合公式(1)所描述的关系^[3], 这很可能是他们的样品内的颗粒尺寸分布较窄, 符合公式(1)的前提。我们的实验结果(图 3)与公式的关系不符, 这可能是我们的样品的颗粒尺寸分布较宽。为了解释图 3 的实验结果, 采用了 Kneller 和 Luborsky^[13] 提出的混合矫顽力模型, 即由超顺磁、单畴和多畴组成的颗粒集合的矫顽力是其三种组元颗粒的矫顽力的平均值,

$$\bar{H}_c = \frac{H_c \chi_s}{\chi_s + \chi_y + \chi_x} = H_c [1 + H_c / 0.5x(yV_s M_s / 3kT + z/NM_s)]^{-1}, \quad (4)$$

其中 χ_s , χ_y 和 χ_x 分别是单畴、超顺磁和多畴颗粒的磁化率; H_c 是由公式(1)表达的矫顽力; x , y 和 z 分别是单畴、超顺磁和多畴颗粒所占的体积百分比; N 是单个颗粒的退磁因子。

利用公式(1)计算样品 1, 2, 3 和 4 的不同温度的矫顽力时, K 值中的 K_s 采用表 2 中的数据, K_l 采用文献[14]给出的铁在不同温度下的磁晶各向异性常数; 并从表 3 得出不同样品在不同温度下的 x , y 和 z 值。计算的结果用黑圆点标在图 3 上。由图 3 的实验与计算点比较, 可以清楚地看到, 两者在实验误差范围内符合得很好。对照表 2, 3 和图 3 可以看出: 四个样品的有效各向异性常数 K_e 虽然在 1.5—300K 温度范围内变化不大, 但它们的矫顽力在 1.5—85K 之间却变化很大, 其主要原因在于, 当温度低于 85K 时, 样品内大部分超顺磁颗粒都已变成了稳定的单畴颗粒的原故。此外, 计算结果与实验相符也说明 Fe-SiO₂ 和 Fe₂₀Ni₈₀-SiO₂ 粒状固体的颗粒采取均匀转动及磁化过程。

4 结 论

本文研究了 Fe-SiO₂ 和 Fe₂₀Ni₈₀-SiO₂ 四个粒状固体样品的矫顽力随温度的变化。

(1) 可以用趋近饱和定律求出粒状固体样品不同温度下的有效各向异性常数 K_e 。

(2) 考虑到粒状固体样品内颗粒尺寸分布范围较宽, 包含有单畴、超顺磁和多畴颗粒, 并分析不同温度下样品的剩磁大小, 可定量求出这三部分颗粒所占的体积百分比。

(3) 利用单畴、超顺磁和多畴颗粒的平均矫顽力模型计算四个样品的不同温度下的矫顽力, 可得出与实验符合得很好的结果。

(4) 均匀转动及磁化模型适用于粒状固体。

- [1] B. Abeles, *Applied Solid State Science: Advances in Materials and Device Research*, edited by R. Wolfe (New York: Academic, 1976), p. 1.
- [2] B. Abeles, P. Sheng, M. D. Coutts and Y. Arie, *Adv. Phys.*, **24**(1975), 407.
- [3] C. L. Chien, *J. Appl. Phys.*, **69**(1991), 5267.
- [4] Gong Xiao, C. L. Chien, *Appl. Phys. Lett.*, **51**(1987), 1280.
- [5] S. Gangopadhyay, G. C. Hadjipanayis, S. I. Shah, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, V. Papaefthymion and A. Kostikas, *J. Appl. Phys.*, **70**(1991), 5888.
- [6] J. P. Wang, D. H. Han, H. L. Luo, N. F. Gao and Y. Y. Liu, *J. Phys. D*, **27**(1994), 2002.
- [7] S. Roy, D. Das and D. Chakravorty, *J. Appl. Phys.*, **74**(1993), 4746.
- [8] R. D. Shull, J. J. Ritter, A. J. Shapiro, L. J. Swartzendruber and L. H. Bennet, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **132**(1989), 179.

- [9] J. P. Wang and H. L. Luo, *J. Magn. Magn. Mater.*, **131**(1994), 54.
- [10] Kai-Yuan Ho, Xiang-Yuan Xiong, Jing Zhi and Li-Zhi Cheng, *J. Appl. Phys.*, **74**(1993), 6788.
- [11] C. Kittel, *Phys. Rev.*, **70**(1946), 965.
- [12] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, **A240**(1948), 599.
- [13] E. F. Kneller and F. E. Luborsky, *J. Appl. Phys.*, **33**(1962), 1909.
- [14] R. M. Bozorth, *Ferromagnetism* (New York: D VAN NOSTRAND, 1953).

MECHANISM OF THE COERCIVITY FOR THE GRANULAR SOLID

WANG JIAN-PING LUO HE-LIE

(*Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080*)

(Received 30 June 1994)

ABSTRACT

The Fe-SiO₂ and Fe₂₀Ni₈₀-SiO₂ granular solid has been prepared using a sol-gel method. The structure and the phase constitution of them is measured by X-ray diffraction, Mössbauer spectra and the morphology of them is observed using transmission electron microscopy. The magnetization curves and the magnetic hysteresis loops of this granular solid are measured at different temperatures. The effective magnetic anisotropy is obtained using the law of approach to saturation. The coercivities of these granular solid samples are calculated using the uniform reversal theory and a mixed coercivity model at different temperatures, which are essentially consistent with the experimental results.

PACC: 7560J