

超细磁粉矫顽力的研究

王建平 韩德华 罗河烈

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

孙玉文 卢庆新

(北京市理化分析测试中心, 北京 100080)

(1994年2月21日收到)

利用透射电子显微镜和X射线衍射研究了溶胶法制备的分散在 SiO_2 母体内的纯 Fe 微粉 (Fe-SiO_2) 和化学共沉法制得的含 $\text{Co } \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粉的晶形和结构。用振动样品磁强计测量这些微粉的磁性。发现粒度为 $50\text{--}300\text{ \AA}$ 的 Fe-SiO_2 微粉, 当温度由 300K 降至 80K 时, 矫顽力变化很少, 但 $1000\text{ \AA}$ 的含 $\text{Co } \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粉的矫顽力则上升了 10 倍以上。利用趋近饱和定律求出这些样品的各向异性常数随温度的变化, 并讨论了它们的矫顽力随温度变化的原因。

PACC: 7560J; 7530G

1 引 言

近年来已有不少人研究了磁性颗粒膜的磁性^[1,2], 但所得矫顽力方面的结果相差较大。文献[2]报道, 可制出 Fe 体积比在 15% 至 100% 的 Fe-SiO_2 颗粒膜, 其矫顽力 H_c 可高达 2500 Oe 以上, 它随温度变化亦很大, 平均颗粒尺寸为 $50\text{--}70\text{ \AA}$ 的 Fe-SiO_2 样品在温度 2K 时的矫顽力约为 300K 时的 5 倍。但 Gangopadhyay 和 Hadjipanayis 报道, 在 Ag 或 Mg 母体内, Fe 颗粒的矫顽力随温度升高而下降很慢^[3], 平均尺寸小于 $80\text{ \AA}$ 样品的矫顽力几乎与温度无关, 变化的幅度远比粒度相当的 Fe-SiO_2 体系的小。Berkowitz^[4] 得到与 Gangopadhyay 等人的 Fe-SiO_2 颗粒膜相似的结果。迄今对这些不同的结果还没有进一步的研究和解释。

由于制备能用磁转矩仪直接测量各向异性常数的取向的颗粒膜比较困难, 因此, 目前还很少有关颗粒膜各向异性方面的研究。Chien 和 Liou^[5] 利用超顺磁弛豫测量出 Fe 平均尺寸为 $45\text{ \AA}$ 的 $\text{Fe}_{60}(\text{SiO}_2)_{40}$ 颗粒膜的磁各向异性常数为 $1.5 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ 。Chien^[6] 利用相同方法求得 $(\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50})_{30}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{70}$ 颗粒膜的各向异性常数为 $3 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ 。但还没有人测出不同温度下的磁各向异性常数。

本文研究了溶胶法制备的 Fe-SiO_2 颗粒粉和共沉法制备的含 $\text{Co } \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粉的矫顽力随温度的变化, 并讨论其与各向异性常数之间的关系。

2 实验方法

2.1 样品的制备

Fe-SiO₂ 颗粒粉末的制备 先将一定量的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶入 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 中搅拌均匀,

再加入一定量 $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ 和 H_2O , 在室温下搅拌 20min. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ 和 H_2O 的体积比为 4:1:1, 然后加入一定量盐酸, 使溶液保持一定酸度. 待上述溶胶凝胶后, 干燥, 磨成粉末, 在 500 至 700°C 温度范围内的 H_2 气中还原, 即可制成 Fe-SiO_2 颗粒粉末. Fe 颗粒在 SiO_2 母体中的大小和 Fe 在 SiO_2 中的体积比、还原温度以及时间的长短等因素有关. 用透射电子显微镜观察 Fe 颗粒的大小. 表 1 列出样品 1—3 的制备条件及 Fe 颗粒的大小. 其中 Fe 为制备时的名义浓度.

表 1 Fe-SiO_2 样品的一些参数

样 品	Fe 浓度/wt%	制备条件 (H_2 还原)	Fe 颗粒平均尺寸 $\text{\AA}$
1	18	500°C $\times$ 40 min	100
2	7.5	700°C $\times$ 4 h	50
3	21	700°C $\times$ 4 h	300

含 $\text{Co } \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粉的制备 用 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 水溶液加 NaOH 水溶液反应, 通空气氧化, 得到黑色 Fe_3O_4 沉淀, 水洗、过滤后在 200°C 下氧化 30min 成为含 $\text{Co } \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粉, 即为样品 4. 用透射电子显微镜和 X 射线衍射线条宽化方法确定样品 4 为等轴, 大小为 1000 $\text{\AA}$ 的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粉. 用化学方法分析确定其 Co 含量 $\text{Co}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{wt}\%$.

2.2 磁性和各向异性常数的测定

用振动样品磁强计测量样品在 80—300K 温度范围内的矫顽力 H_c 和磁化曲线, 使用最大磁场 2.0T. 根据各样品的磁化曲线, 利用下述的趋近饱和定律求出各向异性常数^[7].

根据实验, 铁磁物质趋近饱和磁化时, 其磁化强度和外磁场的关系符合下面的趋近饱和定律:

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

这里 M_s 为材料的饱和磁化强度, M_H 为沿外磁场 H 方向的磁化强度, $\chi_p \cdot H$ 为由外磁场所引起的自发磁化强度的增大, 在使用最大磁场 2T 的情况下可以忽略. (1) 式中的 a/H 项是与材料中的位错、非磁性杂质或空穴等有关^[8]; 与超顺磁性亦有关, 因为超顺磁性服从 Langevin 理论

$$I/I_s = \overline{\cos\theta}, \quad (2)$$

这里 I_s 为饱和磁化强度, I 为加磁场 H 时沿外磁场方向的磁化强度, $\overline{\cos\theta}$ 为颗粒磁矩与磁场方向所成夹角方向余弦的平均值. 根据经典统计, 可得

$$\overline{\cos\theta} = \cot \alpha - \frac{1}{\alpha} \quad \alpha = \frac{\mu_0 H}{k_B \cdot T}, \quad (3)$$

这里 μ_0 为每颗粒的总磁矩, k_B 为玻耳兹曼常数. 一般称 $\overline{\cos\theta}$ 为 Langevin 函数, 在两种情况下可以近似展开而求出颗粒集合体总磁化强度的简单表达式

$$(1) I/I_s \propto \mu_0 H / 3k_B T \quad \alpha \ll 1 \text{ (弱磁场情况),}$$

(2) $I/I_s \propto 1 - k_B T / \nu I_s H$ $\alpha \gg 1$ (强磁场情况)。

根据我们所用品颗粒的大小, 磁场强度和测量的温度等, 应满足 $\alpha \gg 1$ 的条件, 即样品如有部分超顺磁性时, 其贡献可归并入 a/H 项。

由于 Fe-SiO₂ 样品中 Fe 颗粒与 SiO₂ 可能存在界面、表面位错及空穴和部分超顺磁颗粒等, 应用(1)式时我们考虑了 a/H 项的影响, 具体的方法是: 第一步先在较高磁场 (1.2—2.0T) 范围求出 $M_H - 1/H$ 关系曲线, 求出 M_s 和常数 a ; 第二步在 5.5—10 kOe 磁场范围内求出 $M_H - M_s(1 - a/H - b/H^2 - \dots)$ 的关系, 并将第一步求得的 M_s 和 a 代入, 便可求出 b 。由于样品 4 是含 Co γ -Fe₂O₃ 的自由微粉, 与 Fe-SiO₂ 中 Fe 颗粒的状态不同, 粒子又较粗, 没有超顺磁颗粒等, 故求 b 时忽略了第一步骤, 并假设 a 为零。

(1) 式中 $1/H^2$ 项系数 b 与材料的各向异性有关, 包括磁晶、形状和应力各向异性。写出这些各向异性能的表达式并经简单运算, 可将 b 写成

$$b = \frac{1}{M_s^2} \cdot \left[\frac{8}{105} K_1^2 + \frac{4}{15} K_E^2 \right], \quad (4)$$

$$\text{而} \quad K_E^2 = K_{sh}^2 + \left(\frac{3}{2} \lambda \sigma \right)^2, \quad (5)$$

这里 K_1 , K_{sh} 和 $\frac{3}{2} \lambda \sigma$ 分别为磁晶、形状和应力各向异性常数, 其中 λ, σ 分别为材料

的各向同性饱和磁致伸缩常数和所受到的内应力。为了讨论方便, 这里用 K_E 表示形状各向异性和应力各向异性的总和, 称为有效各向异性常数。对于含 Co 的 γ -Fe₂O₃ 样品 4, 由于颗粒是等轴的球体、表面无束缚, 因此形状各向异性和应力各向异性均为零, 这样 K_E 也就为零, 仅有磁晶各向异性贡献。而对于 Fe-SiO₂ 颗粒粉末样品, Fe 颗粒分散在 SiO₂ 母体中, 则有应力各向异性, 电子显微镜观察其形貌, 不完全是等轴颗粒, 因此也存在形状各向异性。

用(1)式趋近饱和方法求出 b 值, 再由(4)式即可算出样品的各向异性常数。我们选用大块 Fe 的磁晶各向异性值 K_1 代入(4)式求出样品 1 至 3 的 K_E 值。而对于样品 4, K_E 值为零, 可由(4)式求出样品的 K_1 值。

3 结果与讨论

3.1 结构与形貌

图 1 为典型 Fe-SiO₂ 样品 1 的 X 射线衍射图。可以看出, Fe 微粉处于 α -Fe 状态, 而 SiO₂ 母体则处于非晶状态。

图 2 为样品 1 的透射电子显微镜照片。可见近似球状的 α -Fe 微粉均匀地分散在非晶 SiO₂ 母体内, 并可估算出它们的平均大小为 100 Å。

3.2 不同温度下的矫顽力和各向异性常数

表 2 列出样品 1 至 4 在不同温度下的矫顽力 H_c 值。图 3 为这些样品的矫顽力 H_c 。

随温度的变化。

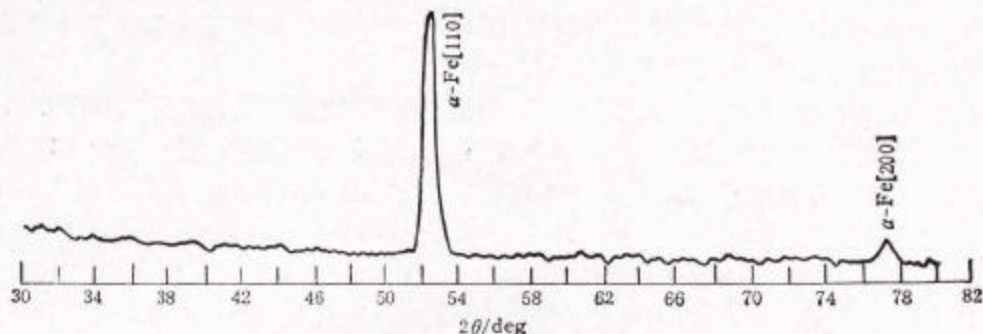


图1 样品1的X射线衍射图

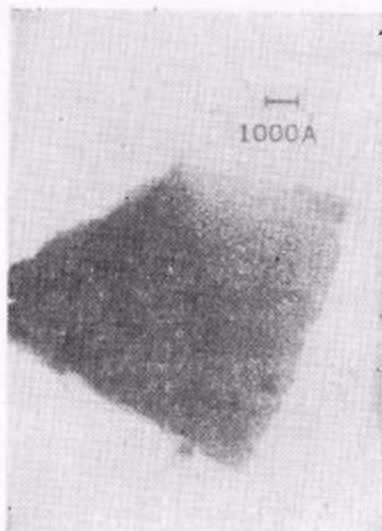


图2 样品1的透射电子显微镜图

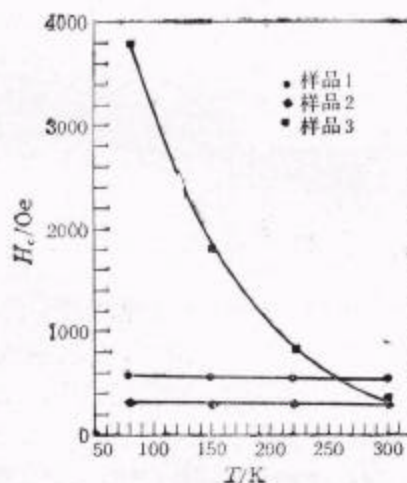


图3 样品1,2和4的矫顽力随温度的变化关系

表2 矫顽力随温度变化关系

样 品	矫 顽 力 H_c/Oe			
	80/K	150/K	220/K	300/K
1	556	548	537	538
2	312	283	280	291
3	290	291	292	294
4	3757	1789	820	334

表3列出样品1至3在不同温度下的有效各向异性常数 K_E (包含形状各向异性和应力各向异性)和样品4的各向异性常数 K_I 值。图4为这些样品各向异性常数 K_E 或 K_I 随温度的变化。

由表2可以看出:(1)在80—300K温度范围内样品1的矫顽力比样品2和3的矫顽力都高,与一般微粉矫顽力随颗粒尺寸变化的规律相似:即矫顽力在某一尺寸时出现最大值,比这尺寸小或者大的微粉的矫顽力都较小。样品2的矫顽力比样品1的小,可能

表 3 不同温度下样品 1 至 3 (K_E) 和样品 4 (K_I) 的各向异性常数随温度变化关系

样 品	$K_E, K_I / 10^6 \text{erg} \cdot \text{cm}^{-3}$			
	80/K	150/K	220/K	300/K
1	26.6	28.2	27.9	30.7
2	42.0	45.6	43.6	49.6
3	45.3	45.8	44.4	45.0
4	46.86	13.30	11.99	8.18

由于它部分颗粒出现超顺磁性, 而样品 3 的矫顽力比样品 1 的小则可能是其部分颗粒出现多畴的缘故; (2) 样品 3 的矫顽力在 80—300K 温度范围内基本保持不变, 而样品 1 和 2 在 80K 时的矫顽力则比 300K 时的 H_c 分别上升了 3% 和 7%, 但样品 4 的 H_c 则比 300K 时上升了 10.2 倍。

由表 3 可见: (1) 样品 3 的有效各向异性常数 K_E 在 80—300K 温度范围内基本不变, 而样品 4 的晶体各向异性常数 K_I 在 80K 时的值比 300K 时上升了 4.7 倍; (2) 当温度由 300K 下降到 80K 时, 样品 1 和 2 的有效各向异性常数 K_E 值分别比 300K 时的数值下降了 13% 和 15%。

由表 2 和表 3 可以知道: (1) 颗粒较粗的样品 3 和 4 的矫顽力随温度由 300K 下降至 80K 时的变化基本与它们的各向异性常数成比例; (2) 颗粒较细的样品 1 和 2 的矫顽力随温度的下降而略有升高, 但它们的各向异性常数 K_E 则略有下降。这可能是由于这两个样品颗粒尺寸有一定分布, 从而其中有部分较细颗粒, 随着温度升高呈现超顺磁性, 导致整个样品的矫顽力下降^[7]。

表 3 所列样品 1 至 3 的有效各向异性常数 K_E 的大小与文献[7]所给的铁细粉的数值相符, 但样品 4 的晶体各向异性常数 K_I 的大小则比文献[10]给出的 $\text{Co}_2\text{Fe}_{1-x}\text{O}_4$ 单晶的 K_I 值约高一个数量级。

利用均匀反磁化模型和表 3 所列各样品的各向异性常数计算得到各样品的矫顽力值都比实验得到的矫顽力值大 30 至 50 倍。在现有均匀转动反磁化模型中只有卷缩 (curling) 模型计算的矫顽力与颗粒尺寸有关, 但利用它计算得的矫顽力亦比实验值约大 20 倍, 因此目前所有的反磁化模型都不足以说明我们的 Fe-SiO_2 样品的矫顽力为何这样小。

样品 1 至 3 的矫顽力 H_c 随温度变化很小, 与文献[3] Fe 颗粒在 Ag 或 Mg 母体内的 H_c 随温度变化的规律相似, 但与文献[1] Fe-SiO_2 颗粒膜的结果相差很大, 这可能是他们的样品表面受到氧化的缘故。

Fe-SiO_2 系列样品 1 至 3 的有效各向异性常数 K_E 值在 $3 \times 10^6 \text{erg/cm}^3$ 附近, 它可能包含 Fe 颗粒的形状和应力各向异性两部分。如把 Fe 颗粒近似看成扁长椭球, 其长

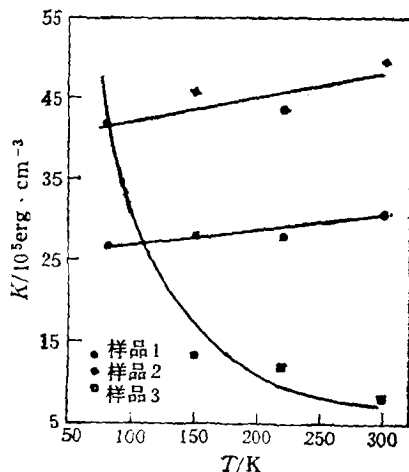


图 4 样品 1, 2 和 4 的各向异性常数随温度的变化关系

轴 c 与短轴 a 之比若为 1.2, 则其形状各向异性常数 K_{th} 可达 $1.2 \times 10^6 \text{erg/cm}^3$, 在 300K 以下近似不随温度变化。由于样品 3 的 K_E 不随温度变化, 所以推论 Fe 颗粒的 K_{th} 是它的各向异性主要来源。Fe-SiO₂ 中 Fe 颗粒所受应力与 Fe 和 SiO₂ 的线热膨胀系数之差成比例。温度高, 相差大, Fe 颗粒的应力各向异性常数 $\lambda\sigma$ 亦愈大, 造成 K_E 随温度下降而下降。这与样品 1 和 2 的 K_E 随温度变化的规律相同。由此推理这两个样品 K_E 的主要成份可能来自它们的应力各向异性。

4 结 论

1) 颗粒较粗的 Fe-SiO₂ 样品 3 和含 Co γ -Fe₂O₃ 样品 4 的矫顽力随温度的变化与他们各向异性常数随温度变化的规律大致相似。颗粒较细的 Fe-SiO₂ 样品 1 和 2 的矫顽力随温度下降而缓慢升高, 但它们的有效各向异性常数 K_E 则缓慢地下降, 规律相反, 可能是由于这两个样品中存在超顺磁性颗粒所致。

2) Fe-SiO₂ 样品中 Fe 颗粒的各向异性主要由形状和应力各向异性组成。颗粒较粗的样品 3 的 K_E 可能主要来自其形状各向异性。较细的样品 1 和样品 2 的 K_E 则可能主要来自其应力各向异性。而含 Co γ -Fe₂O₃ 微粉的各向异性是磁晶各向异性。

感谢魏徽年、孙克、冯远冰在制备样品中提供的帮助。

- [1] C.L. Chien, *J. Appl. Phys.*, **69**(1991), 5267.
- [2] Gang Xiao and C.L. Chien, *Appl. Phys. Lett.*, **51**(1987), 1280.
- [3] S. Gangopadhyay, G.C. Hadjipanayis, S.I. Shah, C.M. Soyese, K.J. Klabunde, V. Papaefthymiou and A. Kostikas, *J. Appl. Phys.*, **70**(1991), 5888.
- [4] A.E. Berkowitz, in *Science and Technology of nonstructured Magnetic Material*, eds. by George C. Hadjipanayis and Garry A. Prinz (Plenum Press, New York, 1991), p.541.
- [5] C.L. Chien, Gang Xiao, S.H. Liou, J.N. Taylor and A. Levy, *J. Appl. Phys.*, **61**(1987), 3311.
- [6] A. Gavrin and C.L. Chien, *J. Appl. Phys.*, **67**(1990), 938.
- [7] S. Gangopadhyay, G.C. Hadjipanayis, B. Dale, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde, V. Papaefthymiou and A. Kostikas, *Phys. Rev.*, **B45**(1992), 9778.
- [8] W.F. Brown, *Phys. Rev.*, **60**(1941), 139.
- [9] E.F. Kneller and F.E. Luborsky, *J. Appl. Phys.*, **34**(1963), 656.
- [10] L.R. Bickford, J.M. Brownlow and R.F. Penoyer, *Proc. Inst. Elec. Eng.*, **104B** suppl. (5)(1957) **238**.

A STUDY ON THE MECHANISM OF ULTAFINE PARTICLES

WANG JIAN-PING HAN DE-HUA LUO HE-LIE

(Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080)

SUN YU-WEN LU QING-XIN

(Center of Chemistry and Physics Measuring and Analyzing, Beijing 100080)

(Received 21 February 1994)

ABSTRACT

The pure iron ultrafine particles dispersed in the SiO_2 matrix (Fe-SiO_2 granular solid) were prepared using a sol-gel method and the ultrafine $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles were prepared using a chemical coprecipitation method. The morphology and structure of these particles were studied by means of TEM and X-ray diffraction. The magnetic characteristics was measured using the VSM with the 2T maximum field. It is found that the coercivity varies a little for the Fe-SiO_2 granular solid with the 50—300 Å average size for the iron particles and the coercivity increases about 10 times for the $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles with 1000 Å average size as temperature decreases from 300 to 80K. The effective magnetic anisotropy constants were obtained using the law of approach to saturation for these ultrafine particles. The coercivity versus the temperature for them is discussed.

PACC: 7560J; 7530G