

包钴型 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉矫顽力 增大原因的探讨*

罗河烈 龚 伟 刘丁柱 孙 克
(中国科学院物理研究所)

提 要

针状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉与 Co^{++} 和 Fe^{++} 溶液或 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 起反应, 在每颗颗粒上包上了一层 Co 铁氧体. 经这样处理后的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉的矫顽力可由原来的 420 Oe 增大到 770 Oe 左右. 研究了这种磁粉的矫顽力 H_c 随磁粉密度以及温度的变化等, 认为这种磁粉矫顽力增大的原因是由于增加了磁粉的表面各向异性所致

引 言

近年来, 磁记录朝着提高记录密度的方向发展. 记录密度^[1] $D \propto \left(\frac{H_c}{tM_r}\right)^{\frac{1}{2}}$, 此处 H_c 为记录材料的矫顽力; t 为厚度; M_r 为剩余磁化强度. 为了得到足够的输出讯号, 要求薄的记录层; 具有高的剩余磁化强度和尽可能高的矫顽力.

现用的磁记录介质绝大部分都是针状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉, 矫顽力 H_c 一般在 450 Oe 以下. 掺钴的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉的矫顽力 H_c 可高达 1000 Oe 左右. 但由于性能容易随时间和温度变化; 在压力下磁致伸缩损失大, 至今未正式使用. 最近报道, 在针状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉表面包上钴化合物后^[2], 矫顽力 H_c 可增加一倍左右; 物理性能的时间和温度稳定性好, 可用做高密度磁记录介质. 有人称这种材料为“表面各向异性”材料^[3], 但尚未见到对这种材料的矫顽力增大的原因进行较系统的探讨.

本工作的目的是对这种包钴化合物材料矫顽力增大的原因进行初步的探讨.

实 验 方 法

1. 样品

1) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉 用强碱法制成的针状颗粒. 长轴为 0.2—0.7 μm ; 长轴与短轴之比为 6:1—10:1. 矫顽力 (空疏度 $\alpha \sim 0.94$ 时)^D H_c 为 400—440 Oe.

2) $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉 用 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉经包 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 制成; 矫顽力 H_c 增加到 500 Oe.

* 1978年6月29日收到.

1) 以下不加说明时, 均指此空疏度.

用 $\text{pH} = 3$ 的稀盐酸溶液泡洗 48 小时, 去掉部分 Co 离子, 得 $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (洗) 磁粉; 矫顽力 H_c 变为 430 Oe. 用化学分析和荧光分析方法求得这两种磁粉的含 Co^{++} 量如表 1.

表 1 $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 及 $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (洗) 磁粉含 Co^{++} 量

样 品	分 析 方 法	化学分析法 $\text{Co}^{++}/\text{Fe}^{+++}$	荧光分析法 $\text{Co}^{++}/\text{Fe}^{+++}$
		百 分 比	百 分 比
$\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$		1.53%	1.45%
$\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (洗)		1.08%	0.8%

3) $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉 用 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉经 Co^{++} 和 Fe^{++} 表面处理, 磁粉的矫顽力 H_c 与处理时 Co^{++} 及 Fe^{++} 的成分, 工艺因素有关. 经 X 射线衍射证实, 这种磁粉没有出现除 Co 铁氧体以外的新相, 可见经表面处理后 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉表面包上了一层 Co 铁氧体¹⁾.

4) CoFe 共沉淀磁粉 成分与工艺条件和 $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉的相同, 但不加 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉而得 CoFe 共沉淀生成物, 经 X 射线判定为钴铁氧体. 其性能亦与成分及工艺条件有关.

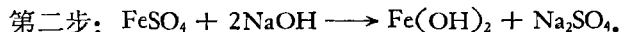
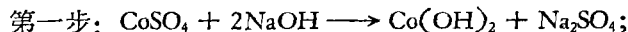
5) $\text{CoFe-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉 用 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉经包 Co^{++} 和 Fe^{++} 表面处理.

6) 不同空疏度 α 样品 将磁粉装入黄铜管中, 用千斤顶压制不同 α 的样品. $\alpha = (1 - d/d_0)$. 这里 d 为用某压力所得样品的实际密度; $d_0 = 4.98 \text{ g/cm}^3$, 是根据磁粉的 X 射线衍射数据计算的密度. α 称为样品的空疏度.

7) 测量磁粉有效单轴各向异性的样品 针状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉的形状各向异性由其长轴和短轴之比决定. 但在实际磁粉的浓度下, 磁粉颗粒间的相互作用不能忽略, 实际测量的是磁粉的有效单轴各向异性. 样品由重量比为 9:1 的石蜡和磁粉组成; 混合后加温使石蜡熔融, 在超声中振动使磁粉均匀无规分布于石蜡中, 冷却后压成 $\phi \sim 5 \text{ mm}$, 厚 $\sim 2 \text{ mm}$ 圆盘状样品.

2. 包钴化合物的简要工艺

将 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉在水中搅拌分散. 如只包 $\text{Co}(\text{OH})_2$, 则加入硫酸钴和氢氧化钠, 作为第一步. 如要包 Co^{++} 和 Fe^{++} , 则除第一步外还应加入硫酸亚铁等, 作为第二步. 其化学反应式如下:



将粉洗至中性, 过滤, 在 95°C 烘干.

有关 $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; $\text{CoFe-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 及 CoFe 共沉淀磁粉的表面处理(反应时)成分及

1) Co 铁氧体和 Fe_3O_4 的 X 射线衍射条纹相同. 现正做穆斯鲍尔效应实验, 此后会有更准确的判断.

其基本磁性列于表 2。所有样品 $\text{Fe}^{++}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 = 15\%$ (重量), H_c 为矫顽力; σ 为单位质量的磁矩。

表 2 包 Co^{++} 和 Fe^{++} 及其共沉淀磁粉的磁性

样 品	$\text{Co}^{++}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 百分数	矫顽力 $H_c(\text{Oe})$	$\sigma(\text{emu/g})$
(1) $\text{CoFe-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	4	930	27.2
(2) CoFe 共沉淀	4	830	83.8
(3) $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	6	710	73.0
(4) $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	4	600	74.0
(5) $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	与(4)同,但碱比不同	500	75.0
(6) CoFe 共沉淀与 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 混合物	$\text{CoFe}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 = 40\%$	450	75.4
(7) $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Co}^{++}/\text{Fe}^{+++} = 1.5\%$	500	77.4
(8) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0	420	75
(9) $\text{Fe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0	320	76.5

3. 测试方法

1) 用振动样品磁强计测量各种样品在不同温度下的矫顽力 H_c 以及单位质量磁粉的磁矩 σ 。最大测量磁场 $H_{\max} = 10000 \text{ Oe}$; 测量温度范围由 -196 — 250°C 。测量矫顽力 H_c 的重复误差不超过 2%。

2) 用转矩仪按 Flanders and Strikman^[4] 等人提出的方法测量磁粉颗粒的有效单轴各向异性场 H_k 的大小及其分布。

3) 用透射电子显微镜观察部分样品的晶形。放大倍数为 1.5 万倍。

实 验 结 果

我们根据需要改变包 Co^{++} 和 Fe^{++} 的成分及工艺, 可使 $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉的矫顽力 H_c 在 $420 \rightarrow 770 \text{ Oe}$ 之间改变。这些磁粉的矫顽力随温度的变化情况与日本 TDK 公司的 Avilyn 子带的相似。这里不详谈如何获得这些 $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的磁粉工艺, 只谈一些有助于分析这些磁粉矫顽力 H_c 提高的原因的实验结果。

1. 矫顽力 H_c 与空疏度 α 的关系

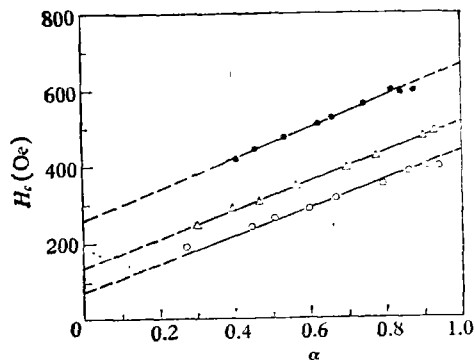
从图 1 可见, 无论是 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 还是 $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉, 其矫顽力 H_c 与空疏度 α 有关。按照 Néel^[5] 给出的针状微粉的 H_c 随 α 变化规律而改变:

$$H_c = H_{c(0)}(1 - d/d_0) = H_{c(0)}\alpha,$$

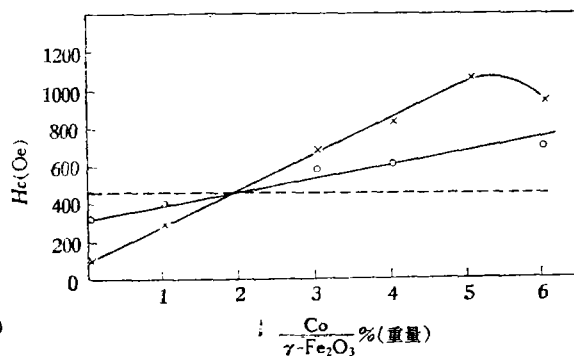
其中 H_c 表示磁粉空疏度为 α 时的矫顽力; $H_{c(0)}$ 为 $\alpha = 1$ 时的矫顽力。

当 $\alpha \rightarrow 0$ 时, 磁粉的 H_c 不等于零; $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉的 $H_c = 90 \text{ Oe}$; $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 $H_c = 260 \text{ Oe}$; $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 $H_c = 150 \text{ Oe}$ 。这三种磁粉的 $H_c(\alpha \sim 0.94)$ 之差与 $\alpha \rightarrow 0$ 时 H_c 之差约相等。

从 H_c 与 α 的变化规律并参考电子显微镜照片[见图 7(a) 和 (d)], 可见 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 经包

图1 三种样品的 H_c 和空疏度 α 的关系

○ 为 γ - Fe_2O_3 ; Δ 为 $\text{Co}-\gamma$ - Fe_2O_3 ;
● 为 $\text{CoFe}-\gamma$ - Fe_2O_3

图2 矫顽力 H_c 与 Co^{++} 含量的关系

样品 Fe^{++}/γ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 15\%$ (重量)

× 为 CoFe 共沉淀; ○ 为 $\text{CoFe}-\gamma$ - Fe_2O_3 ;
--- 为 γ - Fe_2O_3

Co^{++} 和 Fe^{++} 表面处理, 磁粉的晶形基本不变。

2. 矫顽力 H_c 与表面处理的工艺及化学成分的关系

CoFe 共沉淀物和 $\text{CoFe}-\gamma$ - Fe_2O_3 磁粉的矫顽力 H_c 都和其化学反应时的 Co^{++} 和 Fe^{++} 的比例、碱比等因素有密切的关系。图2给出 Fe^{++}/γ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 15\%$ (重量), 反应条件相同所生成的 CoFe 共沉淀和 $\text{CoFe}-\gamma$ - Fe_2O_3 磁粉的矫顽力 H_c 与 Co^{++} 百分比的关系。 Co^{++}/γ - Fe_2O_3 的百分比分别是 0; 1; 3; 4; 5; 6。在这样条件下生成的 CoFe 共沉淀磁粉是钴铁氧体, 其 σ 值为 83 emu/g 。当 Co^{++}/γ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \approx 1.8\%$ 时, γ - Fe_2O_3 , CoFe 和 $\text{CoFe}-\gamma$ - Fe_2O_3 三种磁粉的矫顽力 H_c 相同; 当 Co^{++}/γ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 1.8\%$ 时, CoFe 磁粉和 $\text{CoFe}-\gamma$ - Fe_2O_3 磁粉的矫顽力 H_c 都比 γ - Fe_2O_3 的大。例如当 Co^{++}/γ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 4\%$ 时, 共沉淀 CoFe 粉和 $\text{CoFe}-\gamma$ - Fe_2O_3 磁粉的矫顽力 H_c 分别为 820 Oe 和 600 Oe 。

为了检验 $\text{CoFe}-\gamma$ - Fe_2O_3 磁粉的矫顽力 H_c 是否等于 γ - Fe_2O_3 磁粉的 H_c 和共沉淀磁粉的代数。我们将 γ - Fe_2O_3 和 CoFe 共沉淀磁粉 (Co^{++}/γ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 4\%$) 混合, 测量它们的矫顽力 H_c , 和相应成分的 $\text{CoFe}-\gamma$ - Fe_2O_3 磁粉的 H_c 比较。图3是两种磁粉混合后的 H_c 随混合的相对百分比 [(CoFe 共沉淀磁粉)/(γ - Fe_2O_3) 重量比] 的变化。当两者的百分比 =

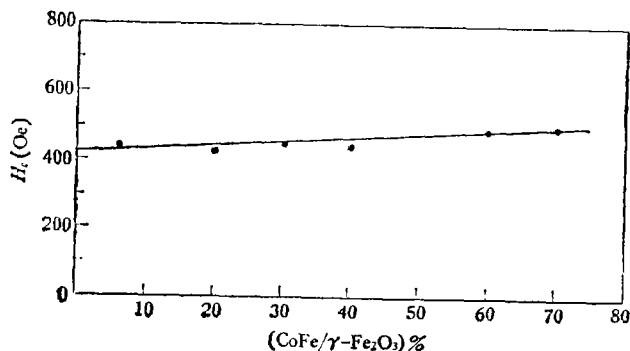


图3 γ - Fe_2O_3 和 CoFe 共沉淀磁粉混合后的矫顽力 H_c 随 CoFe/γ - Fe_2O_3 相对百分比的变化

30% 时, 混合物的 H_c 只由原来的 420 Oe 增至 450 Oe, 但这成分大致相应的 $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉的 H_c 已增至 600 Oe 了(见图 2). 由此可见, $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉 H_c 的增大并非简单地由于磁粉表面附加了一层高矫顽力 H_c 的钴铁氧体而产生的.

3. 矫顽力 H_c 与磁粉的有效单轴各向异性

图 4 是按照 Flanders and Strikman 等人提出的方法测量几种磁粉的有效单轴各向异性场 H_k 值的分布曲线. 曲线上某一点表示样品具有与该值相应的 H_k 以下的相对体积百分数. 例如: 曲线 1 上 A 点表示样品具有 $H_k = 790$ Oe 以下的相对体积为 19%; B 点则表示 $H_k = 1020$ Oe 以下的相对体积为 38%, 余类推. 从这些曲线可以求出整个样品的平均有效单轴各向异性场 H_k . 再利用 $H_k = 2k/I_s$, 可以求出平均有效单轴各向异性常数 \bar{k} . I_s 为饱和磁化强度.

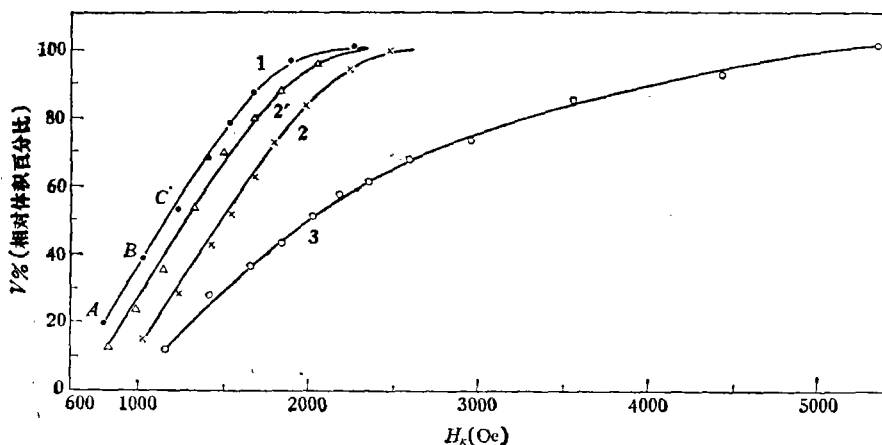


图 4 四种样品的有效各向异性场 H_k 值分布曲线

● 为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; Δ 为 $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; (洗 Co); \times 为 $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; \circ 为 $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

实验求得 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (洗) 及 $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 四种磁粉的矫顽力 H_c 与 \bar{k} 之值, 列于表 3.

表 3 四种磁粉的矫顽力 H_c 和平均有效单轴各向异性常数 \bar{k} 值

性能 样品	$H_c(\text{Oe})$	$\bar{k}(\text{erg/cm}^3)$	H_{ci}/H_{c1}	\bar{k}_i/\bar{k}_1
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(1)$	400	1.7×10^6	1	1
$\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(2)$	500	2.1×10^6	1.25	1.23
$\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (洗) (3)	430	1.9×10^6	1.08	1.12
$\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(4)$	600	5.5×10^6	1.5	3.23

H_{ci} 表示 i 号样品的矫顽力; \bar{k}_i 表示 i 号样品的平均有效单轴各向异性常数.

从表 3 可见, $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉与 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相比较, \bar{k} 的增加较矫顽力的增加多 2.0 倍外, $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (洗) 两种磁粉的 H_c 与 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉的 H_c 的差值, 分别与

\bar{k} 成正比:

4. 矫顽力 H_c 随温度的变化

由不同因素控制的矫顽力随温度变化亦不相同。共选择了 9 个样品(参数见表 2) 进行测量, 温度变化范围由 $-196-250^\circ\text{C}$ 。经测量后矫顽力 H_c 仍可恢复到测量前的数值。测量结果见图 5, 为了更易看出矫顽力 H_c 随温度的变化, 我们以 24°C 时的 H_c 进行归一化。所得结果见图 6。从图 6 清楚可见, 这 9 个样品的矫顽力 H_c 随温度的变化可分为四大类。第一类: $\text{CoFe}-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (1) 和 CoFe 共沉淀(2)磁粉, $H_c(T)/H_c(24)$ 比值随温度变化最快; 温度由 $-80-100^\circ\text{C}$ 时, 比值约由 2—0.5。第二类的样品是不同成分的 $\text{CoFe}-\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉(包括曲线 3 和 4, 5 和 6), 温度从 $-196-250^\circ\text{C}$ 时, $H_c(T)/H_c(24)$ 的比值约由 2—0.7。第三类是 $\text{Co}-\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉(曲线 7), 温度由 $-196-150^\circ\text{C}$ 时, 比值由 1.26—0.83。第四类是 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Fe}-\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (曲线 8 和 9) 磁粉, 温度由 $-196-200^\circ\text{C}$ 时, 比值由 1.09—0.87。所有样品的矫顽力 H_c 随温度的变化都比 M^2 (曲线 10) 的为快。

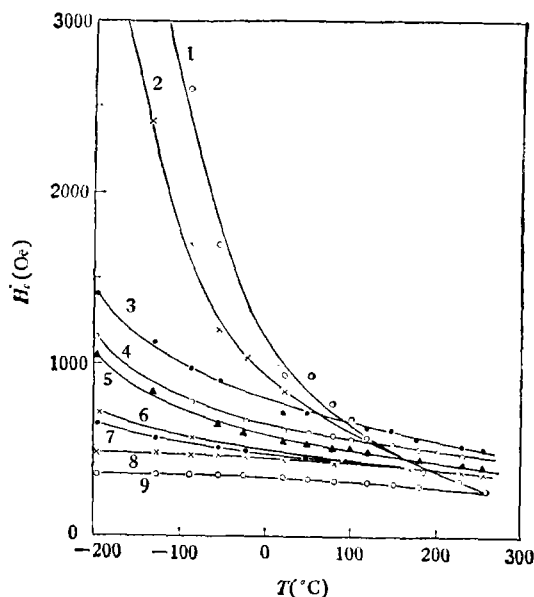


图 5 不同样品的矫顽力 H_c 与温度 T 的关系

(所有磁粉的 H_c 均在 $\alpha \approx 0.94$ 时测量)

1. $\text{CoFe}-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; 2. CoFe 共沉淀磁粉; 3. $\text{CoFe}-\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Co}^{++}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 = 6\%$; $\text{Fe}^{++}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 = 15\%$); 4. $\text{CoFe}-\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Co}^{++}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 = 4\%$; $\text{Fe}^{++}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 = 15\%$); 5. $\text{CoFe}-\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [成份与 (4) 相同, 但碱比不同]; 6. CoFe 共沉淀与 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的混合物 ($\text{CoFe}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 = 40\%$); 7. $\text{Co}-\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Co}^{++}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \approx 1.5\%$); 8. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; 9. $\text{Fe}-\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Co}^{++}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 = 0$; $\text{Fe}^{++}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 = 15\%$)

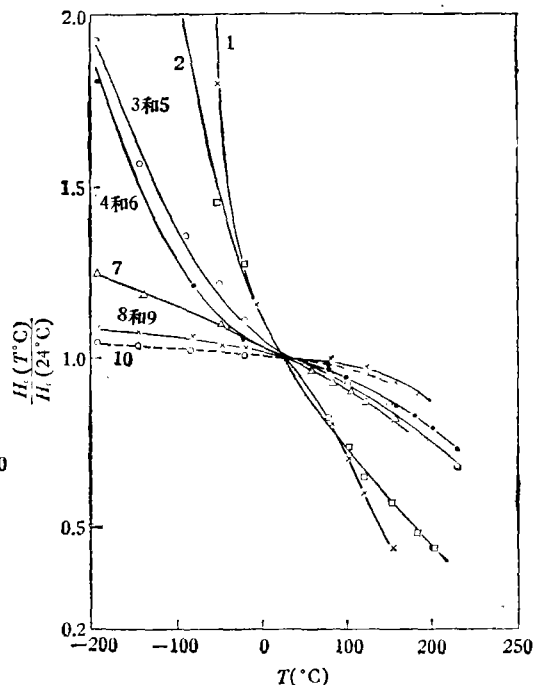


图 6 归一化后矫顽力 H_c 随温度 T 的变化(纵坐标为某一温度下 ($T^\circ\text{C}$) 的 H_c 与室温下 H_c 的比值)曲线 10 为样品饱和磁化强度 M_s^* 与 $T(^\circ\text{C})$ 的关系, 其余曲线的符号与图 5 的相同

结 果 讨 论

对包 Co^{++} (或 Co^{++} 和 Fe^{++}) 的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉矫顽力 H_c 提高的原因至今尚缺少系统的研究和解释。这里根据上述实验结果提出一些看法。

1) 不是由于 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉表面包覆上非磁性层, 减小磁粉之间静磁相互作用的原因引起的。

Umeki^[2] 等人曾提出假设, 认为包上钴化合物后 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉的矫顽力 H_c 提高的原因是由于表面形成一层非磁性物质, 使磁粉之间的静磁相互作用减小所致。

如果 Umeki 等人提出的解释正确, 那么当磁粉的空疏度 $\alpha=1$ (即 $d=0$) 时, $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 两种磁粉的矫顽力 $H_{c(0)}$ 应和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉的相同。但由图 1 可见, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 三种磁粉的矫顽力 H_c 随 α 的变化曲线基本上是平行的, 并没有出现这三种磁粉的 $H_{c(0)}$ 相等的情况, 而是

$$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3: H_{c_1} = H_{c_1(0)}(1 - d/d_0) + \chi_1 = H_{c_1(0)}\alpha + \chi_1;$$

$$\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3: H_{c_2} = H_{c_2(0)}(1 - d/d_0) + \chi_1 + \chi_2 = H_{c_2(0)}\alpha + \chi_1 + \chi_2;$$

$$\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3: H_{c_3} = H_{c_3(0)}(1 - d/d_0) + \chi_1 + \chi_2 + \chi_3 = H_{c_3(0)}\alpha + \chi_1 + \chi_2 + \chi_3.$$

当 $\alpha=0$, 样品的 H_c 不等于零。得到与磁粉的形状及空疏度无关的矫顽力 $H_{c_1}=\chi_1=90\text{ Oe}$; $H_{c_2}=\chi_1+\chi_2=150\text{ Oe}$; $H_{c_3}=\chi_1+\chi_2+\chi_3=260\text{ Oe}$, 即 $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 比 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的矫顽力 H_c 提高 60 Oe ; $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 比 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 H_c 提高 170 Oe 。按 Morrish 和 Yu^[6] 的观点, 这种矫顽力 H_c 的来源是晶体各向异性。

另外, CoFe 共沉淀物是磁性物质 (见表 2), 而所获得的 $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉的矫顽力 H_c 仍可比 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉的提高 200 Oe 。

因此我们认为包 Co^{++} (或 Co^{++} 和 Fe^{++}) 磁粉矫顽力 H_c 的提高不是由于其表面层生成非磁性物质, 减少磁粉间静磁相互作用而产生的。

2) 包 Co^{++} (或 Co^{++} 和 Fe^{++}) 磁粉矫顽力 H_c 的提高不是由于增加了形状各向异性所致。

从图 7 电子显微镜照片看到: $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (洗) 两组磁粉的外形基本相同, 长轴与短轴之比基本不变。

我们所用的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉的大小在单畴颗粒范围内, 磁粉的矫顽力 H_c 由形状各向异性项和晶体各向异性项所组成, 即

$$H_c = aM + \beta(k/M),$$

其中 a 和 β 是常数; M 为磁粉的磁化强度。无论是均匀转动^[7]或球链模型^[8]反磁化过程, a 都与颗粒的形状有关。如非均匀转动反磁化时, a 除与形状有关外还和颗粒尺寸有关。目前认为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉的反磁化机构比较接近球链反磁化模型, 其矫顽力 H_c 的 67% 由形状各向异性决定^[9]。

测量矫顽力 H_c 随温度的变化可以帮助判断决定 H_c 的主要因素。由图 5 和 6 可以看到: $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉的 H_c 随温度变化大, $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉的 H_c 随温度变化较 $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的稍小, 但两者都比 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉的变化大。因此可以说, 这两种磁粉的 H_c 增加

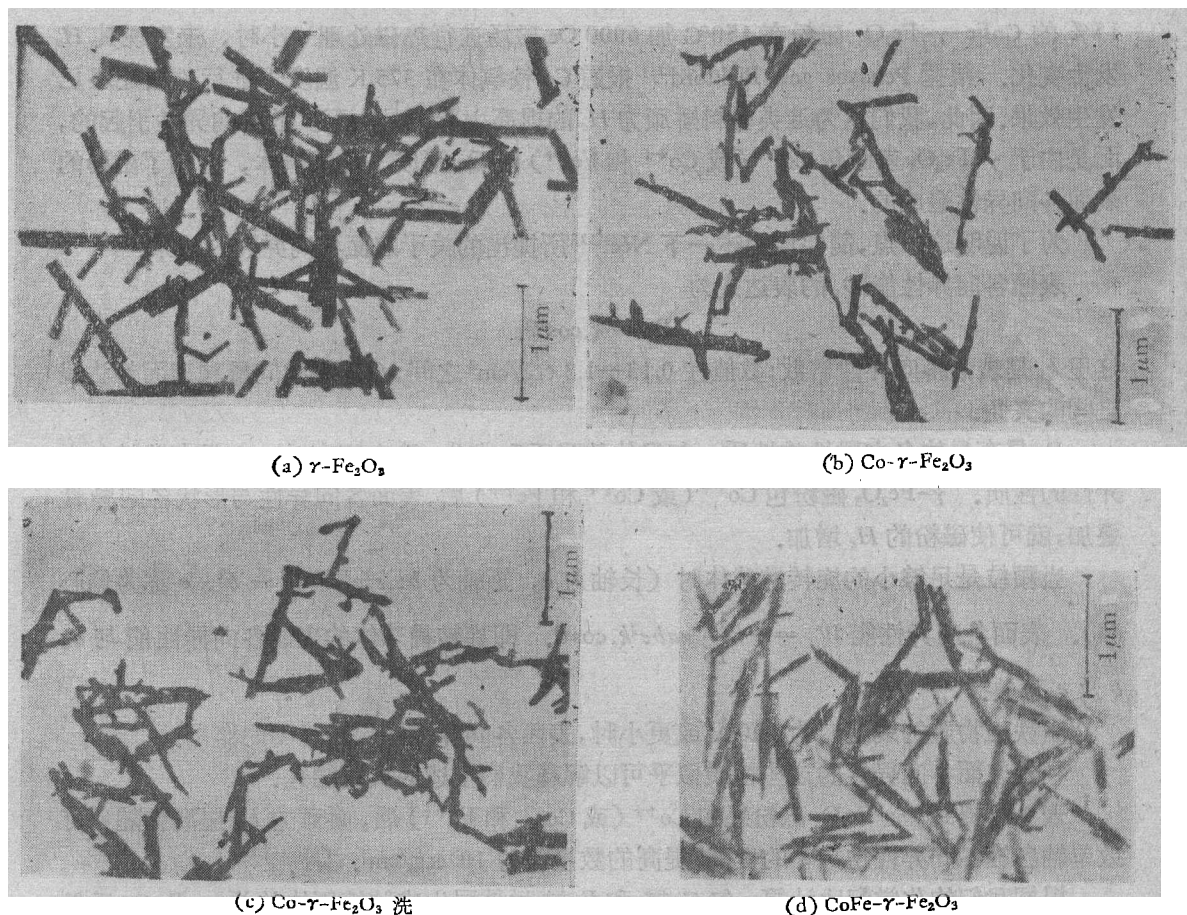


图7 几种磁粉的透射电子显微镜照片

部分具有晶体各向异性的性质。

3) $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉的 H_c 提高不是由于 CoFe 共沉淀物 H_c 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 矫顽力 H_c 的简单叠加。

实验结果第二点中已有叙述,不再重复。由图5看出,温度达 190°C 时, CoFe 共沉淀磁粉的 H_c 已下降至 395 Oe ; 与 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉的 H_c 相等,但此时所有 $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 或 $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉的 H_c 都比 395 Oe 大。这亦说明包 Co^{++} (或 Co^{++} 和 Fe^{++}) 磁粉 H_c 的提高不是简单地叠加了共沉淀磁粉的 H_c 的缘故。

我们知道,单轴各向异性主要有四种:(1)形状各向异性。(2)应力各向异性。(3)扩散各向异性。(4)表面各向异性。

由于 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉的磁致伸缩常数小 ($\lambda_s \sim 10^{-6}$),在此处先不考虑应力造成的各向异性。上面又已排除了包 Co^{++} (或 Co^{++} 和 Fe^{++}) 磁粉 H_c 增大大部分是由形状各向异性改变的可能。故只剩下扩散和表面各向异性两种可能了。

按照 Taniguchi^[10] 的结果,扩散各向异性常数 k 与样品的 M^2 成正比。根据非均匀转动反磁化模型磁粉的 H_c 与单轴各向异性常数 k 成正比,如果包 Co^{++} (或 Co^{++} 和 Fe^{++}) 磁粉 H_c 增大大部分由于扩散各向异性增加,则 H_c 随温度的变化应与 M^2 成正比,但实际上要比 M^2 的变化大[见图6曲线(10)]。我们曾将 $\text{Co}^{++}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 = 4\%$; $\text{Fe}^{++}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 =$

15% 的 $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉在 150°C 加 6000 Oe 磁场进行热磁处理一小时, 未发现其 H_c 发生变化. 根据 Penoyer and Bickford^[11] 报道 Co 铁氧体在 375 K 温度下进行磁热处理已发生效果. 因此, 我们认为这类材料矫顽力 H_c 的提高主要不是由于扩散各向异性引起的, 而是由于 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面包 Co^{++} (或 Co^{++} 和 Fe^{++}) 以后, 形成了钴铁氧体, 增加了磁粉的表面各向异性造成的.

为了说明这一点, 简要地引述一下 Néel^[12] 所提出的关于表面各向异性的结果.

表面各向异性能 D_s 的表达式为

$$D_s = k_s \cos^2 \theta.$$

这里 k_s 是表面各向异性常数; 数值在 $0.13\text{--}1.3 \text{ erg/cm}^2$ 之间; θ 是磁化向量和表面外法线之间的夹角.

D_s 具有晶体各向异性的性质, 与晶体的晶系和成分、取向度有关. 它具有单轴各向异性的性质. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉包 Co^{++} (或 Co^{++} 和 Fe^{++}) 后, 表面各向异性与形状各向异性叠加, 就可使磁粉的 H_c 增加.

当颗粒是足够小的旋转椭球体时 (长轴为 a , 短轴为 b ; $c^2 a^2 = a^2 - b^2$, c 称为偏心率). 表面各向异性能 $W_s = -\frac{16}{15} \pi a b c^2 k_s \cos \theta$. 即旋转椭球体的表面各向异性能与 a , b 及 c 有关.

当铁磁物质的线度变为 100 \AA 或更小时, 表面各向异性能起着重要的作用.

利用表面各向异性的这些性质似乎可以解释我们上述的实验结果.

表 3 已提到, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉经包 Co^{++} (或 Co^{++} 和 Fe^{++}) 后, 矫顽力 H_c 提高伴随着有效单轴各轴各向异性常数 k 的提高; 提高的数量级为 10^5 erg/cm^3 .

根据我们的化学配比计算, 包 Co^{++} 和 Fe^{++} 时外层生成钴铁氧体约为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 重量的 30% 左右. 设 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉的长宽比为 10:1, 平均长为 3000 \AA 的圆柱体, 计算包在每颗磁粉表面的钴铁氧体厚约为 $10\text{--}20 \text{ \AA}$, 是表面各向异性起作用的厚度范围. 这种磁粉的比面积 $\sim 10^5 \text{ cm}^2/\text{g}$. 要增大单轴各向异性能 10^5 erg/cm^3 , 则相当于增大的表面能为 1 erg/cm^2 左右, 与 Néel 理论所估计的数量级符合.

从图 5, 6 可以看到, 经包 Co^{++} (或 Co^{++} 和 Fe^{++}) 后 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉矫顽力 H_c 增大部分具有晶体各向异性的性质, 并与形成的晶体的化学成分及工艺条件有关.

利用表面各向异性与微粉的长短轴有关的性质, 还可以解释图 4 上 $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CoFe}_2\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉的各向异性场 H_k 分布范围变宽的现象.

如果这种解释正确, 可以用来指导我们如何可以获得高矫顽力的 $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉. 即是: 1. 掌握制造高表面能的表面层工艺; 2. 要选用比面积大的磁粉; 3. 磁粉的长宽比要大.

陈必源同志提供 $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉, 冯远冰同志做电子显微镜照片, 黄锡成同志为我们提供工艺方法, 在此一并致谢.

参 考 文 献

- [1] A. Aharoni and R. D. Fish, Inter. MAG Conf. proceedings (1965) (12-3-2).
- [2] S. Umeki et al., IEEE Trans. on Mag., 10(1974), 655.

- [3] A. R. Coradi, *J. magnetism and Magnetic materials*, **7** (1978), 299.
- [4] P. J. Flanders and S. Strikman, *J. Appl. phys.*, **33** (1962), 216.
- [5] L. Néel, *Compt. Rend. Acad. Sci. paris*, **224** (1947), 1550.
- [6] A. H. Morrish u S. P. Yu, *J. Appl. Phys.*, **26** (1955), 1049.
- [7] E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **240** (1948), 599.
- [8] I. S. Jacobs and C. P. Bean, *Phys. Rev.*, **100** (1955), 1060.
- [9] D. F. Eagle and J. C. Mallinson, *J. Appl. Phys.*, **38** (1967), 995.
- [10] Taniguchi, *Sci. Rep. Inst. Tohoku Univ.*, Ser A 7 (1955), 269; Ser A 9 (1955), 9.
- [11] R. F. Penoyer and L. R. Bickford, *phys. Rev.*, **108** (1957), 271.
- [12] L. Néel, *J. de phys. et. le Radium*, **15** (1954), 15.

THE INCREASE OF THE COERCIVITY OF γ -Fe₂O₃ POWDER BY EPITAXIAL Co-DOPING

LUO HE-LIE GONG WEI LIU DING-ZHU SUN KE

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

γ -Fe₂O₃ powder of acicular particle shape was modified by reaction with Co⁺⁺ and Fe⁺⁺ ion containing solutions to obtain a cobalt layer of various cobalt content on the surface of each particle. It was found that this epitaxial Co-doping raised the coercivity of the γ -Fe₂O₃ from 420 Oe to 770 Oe.

The coercivity of such epitaxially Co-doped γ -Fe₂O₃ powder substantially changed with their chemical compositions and preparation conditions. The dependence of the coercivity of such epitaxially Co-doped γ -Fe₂O₃ powder on the packing density and the temperature were studied.

The constant of effective uniaxial anisotropy were also measured. On the basis of these studies, we are of the opinion that the development of a surface anisotropy of the epitaxial layer is the most probable cause of the increase in coercivity.