

用穆斯堡尔谱研究锆铁氧体

张毓昌 李正宇 焦洪震 翟宏如

(南京大学物理系)

1979 年 10 月 20 日收到

提 要

本文用穆斯堡尔谱研究化学共沉淀法制备的锆铁氧体粉料在烧结过程中的相变,以及粉料的超顺磁性。分析了粉料粒度对相变过程的影响,并测定了锆铁氧体 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的五种晶位的穆斯堡尔谱参数。

一、引 言

穆斯堡尔效应广泛应用于磁性材料研究。用穆斯堡尔谱研究锆铁氧体,已报道的都是用氧化物法制备的锆铁氧体样品。我们用穆斯堡尔效应研究了化学共沉淀法制备锆铁氧体的粉料及烧结过程。由于此法制备的粉料粒度细,用 X 射线观察不到明显的衍射线,但用穆斯堡尔效应还是能观察到超顺磁性谱,这就能研究锆铁氧体烧结过程中的相变及五种晶位的变化。另外,由于化学共沉淀法制备的锆铁氧体的穆斯堡尔谱形分辨较好,能够测定五种晶位的穆斯堡尔谱参数。

二、样 品 制 备

为了研究用化学共沉淀法制备锆铁氧体^[1,2]的特性,我们将制备的粉料在松装条件下在 150°C 到 1250°C 之间选 10 个不同温度保温 1 小时左右,后淬冷。淬火的目的是为了样品具备此淬火温度时的状态。然后在室温下进行穆斯堡尔谱测量。我们共研究了三组样品,它们的制备条件如表 1 所示。

表 1

样 品	共沉淀反应温度 (°C)	$\frac{\text{Fe}}{\text{Sr}} = \text{克分子比}$	pH 值
A	20	12	>13
B	40	12	>13
C	80	12	>13

详细的制备过程将另文发表。

三、测 量

本工作用电磁驱动式等加速穆斯堡尔谱仪^[3]进行测量。记录装置采用 FH-427 型 256 道脉冲幅度分析器, 经改制后使它工作在多定标方式。放射源 Co^{57} (钽衬底) 强度约 25mCu。吸收体为粉末状待测样品。用厚 25 μm 的 $\alpha\text{-Fe}$ 的标准谱标定速度。

四、结果和讨论

1. 关于三种样品的超顺磁性

A, B, C 三种粉料样品在室温下的穆斯堡尔谱如图 1, 2 所示。根据室温下的穆斯堡尔谱可以确定 A, B, C 三种样品在室温下为 $\alpha\text{-FeOOH}$ 。从图 2 可以看出, 在样品 B 的穆斯堡尔谱中, $\alpha\text{-FeOOH}$ 的超顺磁谱线和反铁磁性六重线同时存在, 而且强度也较接近。根据文献[4]对于 $\alpha\text{-FeOOH}$, 超顺磁谱线强度和六重线强度相等时的临界颗粒尺寸约为 500 $\text{\AA}$, 因此, 根据两者的峰面积比, 可以认为样品 B 的平均颗粒尺寸为 500 $\text{\AA}$ 左右。样品 A 的穆斯堡尔谱显示出很微弱的六重线, 说明样品 A 的颗粒尺寸小于 500 $\text{\AA}$, 而样品 C 的穆斯堡尔谱完全是超顺磁性谱线, 说明样品 C 的颗粒尺寸更小。这与 X 射线及电子显微镜观察结果一致。

2. 烧结过程的相变问题

1) A 组样品, 从图 1 可以看到, 烧结温度在 200 $^{\circ}\text{C}$ 以下, 随温度增加六重线强度增加, 超顺磁性谱线强度减少。根据六重线的位置可以算出 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的内磁场为 375kOe, 和文献[4]基本一致, 这说明在 200 $^{\circ}\text{C}$ 以下为 $\alpha\text{-FeOOH}$ 相, 随温度增加只是颗粒变大。到 300 $^{\circ}\text{C}$ 时出现两组六重线, 这是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-FeOOH}$ 并存相。和外面一组六重线相对应的内磁场为 505kOe, 是属于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 由于结构

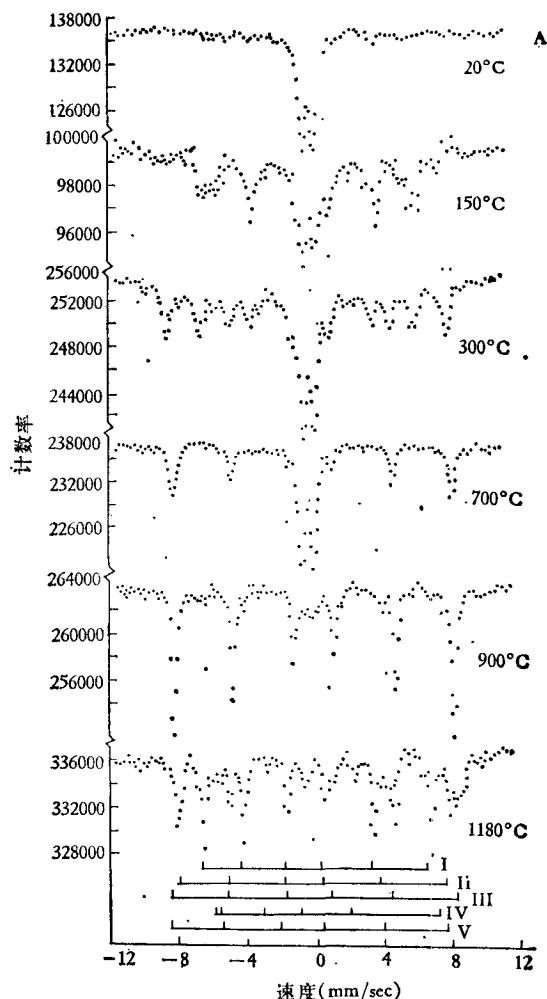


图 1 样品 A 在不同烧结温度时的穆斯堡尔谱

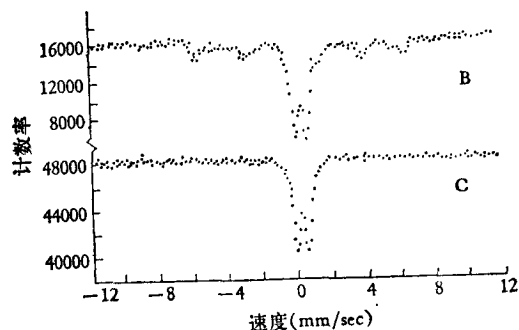


图2 样品 B, C 在室温时的穆斯堡尔谱

尚不完整, 略小于正常 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的内场值 515 kOe. 内侧一组六重线属于 $\alpha\text{-FeOOH}$. 到 500°C 时 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的谱线已经消失. 以后随温度升高, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的结构逐步完善, 到 900°C 主要仍是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的一组六重线, 内磁场为 515 kOe. 在温度增加到 900°C 以后出现了 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的各晶位的特征谱线. 到 1180°C 全部变成锆铁氧体 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

2) C 组样品的粒度最细, 在 $\alpha\text{-FeOOH}$ 向 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的转变过程中, 直到 700°C 都是超顺磁性. 这说明在 $\alpha\text{-FeOOH}$ 变成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的相变过程中, 最先生成的是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 极小颗粒. 直到 800°C 左右才出现穆斯堡尔谱. 目前尚未看到有关用沉淀法制备的锆铁氧体的穆斯堡尔谱参数的报道. 我们还测量了一般氧化物法制备的锆铁氧体的穆斯堡尔谱, 发现氧化物法制备的锆铁氧体的穆斯堡尔谱形分辨较差, 而化学共沉淀法制备的锆铁氧体的穆斯堡尔谱形分辨较好. 这可能是由于化学共沉淀法制备的粉料混合均匀, 活性较好, 固相反应较完全, 得到的锆铁氧体结构较完备. 这对研究锆铁氧体的穆斯堡尔参数是有利的.

锆铁氧体中铁原子分别占据五种晶位, 它们是 12K (八面体), $4f_1$ (四面体), $4f_2$ (八面体), $2a$ (八面体) 和 $2b$ (三角菱锥体)^[6]. 在实验中测到和它们相对应的五组穆斯堡尔谱线. 一般根据谱线强度应正比于该晶位中的 Fe 离子数^[7], 再考虑到内场和超交换对之间的联系^[8], 就可确定五组穆斯堡尔谱线和晶位之间的关系. 这和文献[5]的结果是一致的. 用电子计算机对所测穆斯堡尔谱线进行最小二乘法拟合, 所得到的穆斯堡尔谱参数列在表 2 中.

表2 锆铁氧体穆斯堡尔谱参数

	晶格位置	离子数	自 旋	穆斯堡尔谱参数		
				内磁场 H_i (kOe)	四极矩分裂 2δ (mm/sec)	同质异能移 δ (mm/sec)
八面体	12K(I)	6	↑	416	0.41	0.34
八面体	2a(V)	1	↑	506	0.03	0.24
四面体	$4f_1$ (II)	2	↓	496	0.20	0.36
八面体	$4f_2$ (III)	2	↓	519	0.27	0.41
三角菱锥体	2b(IV)	1	↑	422	2.50	0.21

参 考 文 献

- [1] K. Haneda, *J. Amer. Cera. Soc.* **57** (1974), 354.
- [2] T. Takada, "Ferrites", *Proc. Inter. Conf.*, July, Japan, (1970), p. 69.
- [3] 南京大学穆斯堡尔科研组, 南京大学生化教研室, 生物化学与生物物理学报, **9** (1977), 305.
- [4] S. Teruya, *J. Phys. Soc. Japan*, **21** (1966), 917.
- [5] R. H. Vogel and B. J. Evans, *J. Appl. Phys.* **49** (1978), 1570.
- [6] 李荫远、李国栋, 铁氧体物理学, 科学出版社, 34 页(1978).
- [7] Г. Н. Белозерский и дру., *ФТТ*, **17** (1975), 1352.
- [8] CH. Sauer *et al.*, *J. Phys. Chem. Sol.*, **39** (1978), 1197.

A STUDY OF Sr FERRITE BY MÖSSBAUER SPECTROSCOPY

ZHANG YU-CHANG LI ZHENG-YU JIAO HONG-ZHEN ZHAI HONG-RU

(Department of Physics, Nanjing University)

ABSTRACT

The phase transition and super-paramagnetism in sintering process of Sr ferrite powders prepared by chemical co-precipitation were examined by Mössbauer spectroscopy. The influence of particle size on phase transition was analyzed. The parameters of 5 hyperfine sub-spectra of Sr ferrite were determined.