

包钴铁氧体型 γ - Fe_2O_3 磁粉 穆斯堡尔效应的研究

李 士 章佩群 计桂泉

(中国科学院高能物理研究所)

罗 河 烈 孙 克

(中国科学院物理研究所)

1980年5月7日收到

提 要

包钴铁氧体型 γ - Fe_2O_3 磁粉(简记为 $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)是针状 γ - Fe_2O_3 磁粉与 Co^{++} 和 Fe^{++} 溶液起反应,在每个针状颗粒上包覆了一层钴铁氧体固溶体。经此种方法处理后的 γ - Fe_2O_3 磁粉的矫顽力及其它磁特性有较大的提高。如矫顽力由原来 415Oe 增加到 715Oe;剩磁和矫顽力随时间及温度变化小等。我们利用穆斯堡尔效应并配合其它研究手段进行了研究,认为: $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉矫顽力的提高,主要是由于 γ - Fe_2O_3 磁粉表面包覆了一层钴铁氧体固溶体, γ - Fe_2O_3 与钴铁氧体固溶体之间发生磁耦合作用^[1]之故。

一、引 言

$\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉是近年来出现的一种磁粉。现在一般所用的磁记录磁粉绝大部分是 γ - Fe_2O_3 磁粉,矫顽力 H_c 在450Oe以下。包钴铁氧体 γ - Fe_2O_3 磁粉矫顽力 H_c 比不包钴铁氧体的 γ - Fe_2O_3 磁粉的矫顽力提高100Oe至400Oe左右。剩磁和矫顽力随温度及时间的变化小,是新型的高密度磁记录介质。但 $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉矫顽力增大的原因还不够清楚。为此,我们用穆斯堡尔效应并配合其它一些研究手段对此种磁粉进行了研究。

二、实验装置和实验条件

1. 实验装置

本工作采用的实验装置为电磁推动的等加速度穆斯堡尔谱仪。这套装置主要由放射源,吸收体(待测样品),探测器(端窗流气式正比计数器,充90%氙气和10%甲烷),多道脉冲分析器,电磁推动装置等。整个装置作透射几何安排。放射源为 $^{57}\text{Co(Pt)}$,强度约为30毫居里。

2. 吸收体(待测样品)

我们选用了如下三种样品(样品详细处理工艺可参阅文献[1,2,4])。

1) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉 用强碱法制成针状颗粒, 长轴为 $0.2\text{--}0.7\mu\text{m}$, 长短轴之比为 $6:1\text{--}10:1$ 之间, 矫顽力 H_c 为 415Oe 。

2) $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉 用 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉经 Co^{++} 和 Fe^{++} 表面处理, 矫顽力 H_c 为 715Oe 。

3) 钴铁氧体磁粉 工艺条件同 $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉, 只是不加 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉, 而得到钴铁氧体固溶体^[2]。

将以上三种磁粉分别与淀粉混合, 用压片机压制成薄片, 作为吸收体。所需样品厚度取 $10\text{mg}/\text{cm}^2$ 含铁量。用厚度为 $12.5\mu\text{m}$ 的纯铁作为速度的标定。

3. 实验条件及谱线的计算机分析

实验样品均在液氮温度 (78K) 下测量, 测得的穆斯堡尔谱均经计算机拟合^[7], 在单位平方厘米所含天然铁不超过 10mg 的情况下, 穆斯堡尔吸收峰为洛伦兹线型。用高斯-牛顿迭代进行最小二乘法拟合, 其拟合优度使用 χ^2 值检验。本实验结果使用自编 FORTRAN 语言程序, 在国产的 DJS-8 数字计算机上计算。

三、实验结果及讨论

实验所用的 $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉包覆的钴铁氧体固溶体为 $\text{Co}_{0.63}\text{Fe}_{2.37}\text{O}_4$ 。图 1(a) 是在

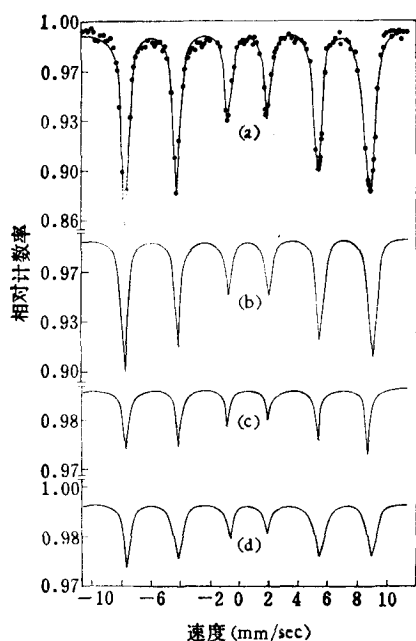


图 1 $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉的穆斯堡尔谱 (78K) 及经计算机计算分解出来的亚谱
(a) 为 $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉的穆斯堡尔谱;
(b), (c), (d) 为经计算机分解出来的亚谱, 分别对应 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 钴铁氧体(A)位置, 钴铁氧体(B)位置

液氮温度 (78K) 时 $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉的穆斯堡尔谱, 谱线由六线峰叠加而成。经计算机计算后, 得到了三组六线峰 (见图 1(b), (c), (d))。与标准的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉超精细参数比较, 其中一组六线峰是铁磁性的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的特征峰 (图 1(b))。

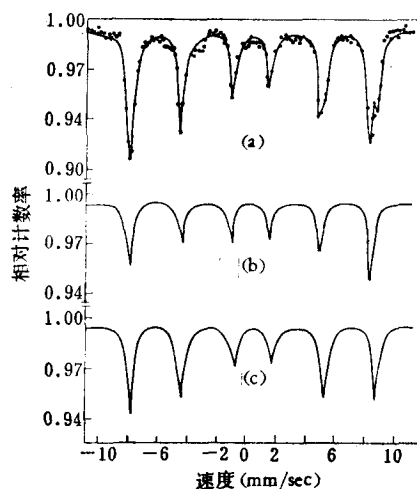


图 2 钴铁氧体的穆斯堡尔谱 (78K) 及分解出来的亚谱
(a) 为钴铁氧体的穆斯堡尔谱 (78K); (b), (c) 为经计算机计算后分解出的钴铁氧体的亚谱, 分别对应钴铁氧体(A)位置和(B)位置

图 2 是用同样方法制备的钴铁氧体固溶体(没有 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)在 78K 时的穆斯堡尔谱. 经计算机计算也分解出两组六线峰(见图 2(b),(c)),其吸收峰超精细参数与 $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉分解出来的另外两组六线峰(图 1(c),(d))超精细参数基本一致(表 1). 这就说明了 $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉由一组铁磁性的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 六指峰和亚铁磁性的钴铁氧体固溶体两组六线峰(分别对应钴铁氧体(A)位及(B)位)迭加而成. 从图 1 谱线中看到, $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉谱线中除了包括以上所述铁磁性的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 及亚铁磁性的钴铁氧体固溶体外,并没有出现其它任何新相. 所以证明了在 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉表面只是包覆了一层钴铁氧体固溶体,即 $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉由 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和钴铁氧体固溶体组成,钴铁氧体固溶体包覆在 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 每颗颗粒的表面. 以上两种样品,均经 X 射线衍射证实,没有出现 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和钴铁氧体以外的新相. 穆斯堡尔效应的结果与其它实验手段及已经发表的实验数据一致^[1,2,5,6].

众所周知,正分的钴铁氧体(CoFe_2O_4)是反向尖晶石结构,其四面体(A)位置被 Fe^{+++} 离子占据,八面体(B)位置被 Co^{++} 和 Fe^{+++} 离子占据. 用共沉淀法可以从 $\text{Co}_3\text{Fe}_2\text{O}_8$ (磁铁矿)到 CoFe_2O_4 之间制备一系列钴铁氧体的固溶体. 本实验所测的样品,大约等于 $\text{Co}_{0.63}\cdot\text{Fe}_{2.37}\text{O}_4$. 从离子半径来看, Fe^{+++} 离子半径较 Fe^{++} 及 Co^{++} 离子半径小得多, Fe^{+++} 比 Fe^{++} 和 Co^{++} 有优先占据(A)位置的倾向^[3]. 所以,在钴铁氧体固溶体中,其四面体(A)位置被 Fe^{+++} 离子占据,八面体(B)位置被 Co^{++} 和 Fe^{++} , Fe^{+++} 离子占据.

表 1 $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉, 钴铁氧体磁粉及 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉穆斯堡尔参数

样 品	超精细参数	分解出的亚谱	内磁场 H(kOe)	同质异能位移 相对 $\alpha\text{-Fe}$ (mm/sec)	四极矩分裂 EQ(mm/sec)
$\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉		$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	529	0.46	
		钴铁氧体(A)位	519	0.32	-0.03
		钴铁氧体(B)位	527	0.58	+0.02
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉		$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	530	0.46	
钴铁氧体磁粉		钴铁氧体(A)位	518	0.28	-0.04
		钴铁氧体(B)位	526	0.54	+0.04

阳离子的分布可从(A)位置对应峰的面积和(B)位置对应的峰面积比推算. 在 $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉中,对应(B)位置的亚峰面积与对应(A)位置亚峰面积之比,即 $\text{Fe}_{(B)\text{位置}}/\text{Fe}_{(A)\text{位置}} \cong 1.40$. 从化学计量 $(\text{Fe}^{+++})(\text{Fe}^{+++}\text{Fe}^{++}_{0.37}\text{Co}^{++}_{0.63})(\text{O}_4)$ 中推算,(B)位置与(A)位置含铁比为 1.37. 两种方法估算值符合较好.

从 $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉和钴铁氧体磁粉分解出的亚谱超精细参数来看(表 1),内磁场和同质异能位移基本一致,四极矩分裂稍有差别, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与外层包覆的钴铁氧体之间没有较大的作用. 与文献[6]中实验结果符合,认为是磁耦合作用. 由此可见,在 $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉中,表面包覆了一层钴铁氧体,在八面体(B)位置上 Co^{++} 离子替代了部分 Fe^{++} 离子.

四、结 论

从穆斯堡尔效应结果,并配合其它一些实验手段分析,证明了 CoFe- γ -Fe₂O₃ 磁粉是由钴铁氧体包覆在 γ -Fe₂O₃ 表面,内层的 γ -Fe₂O₃ 与外层包覆的钴铁氧体之间发生磁耦合作用,提高了 CoFe- γ -Fe₂O₃ 磁粉的矫顽力。

工作中高能物理研究所邵汪如、吴卫芳同志参加了讨论。物理研究所章志英同志参加了部分样品制备工作。在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] H. L. Lo and W. Gung, *J. Appl. Phys.*, **50** (3) (1979), 2414.
- [2] 罗河烈等,物理学报, **28**(1979), 534.
- [3] 李荫远、李国栋等,铁氧体物理学,科学出版社(1962).
- [4] N. B. F. Garbassi and S. Pizzini, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **7**(1978), 52.
- [5] T. Suegoshi and M. Kishimoto, *J. Appl. Phys.*, **50** (1), (1979), 450.
- [6] 罗河烈等,包钴型 γ -Fe₂O₃ 磁粉矫顽力增大机理的探讨(待发表).
- [7] 李士等,计算机分析穆斯堡尔谱程序(待发表).

STUDY ON THE MÖSSBAUER EFFECT OF γ -Fe₂O₃ POWDER WITH Co_xFe_{3-x}O₄-DOPED COATING

LI SHI ZANG PEI-QUN JI GUI-QUAN

(Institute of High Energy Physics, Academia Sinica)

LUO HE-LIE SUN KE

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The γ -Fe₂O₃ powder with Co_x Fe_{3-x} O₄-doped coating was obtained by reaction of the γ -Fe₂O₃ powder in the solutions containing Co⁺⁺ and Fe⁺⁺ ions. It was found that this epitaxial Co_x Fe_{3-x}O₄ coating raised the coercivity of the γ -Fe₂O₃ from 420 (Oe) to 715 (Oe).

The epitaxial Co_x Fe_{3-x}O₄ coating was investigated by means of Mössbauer Effect of ⁵⁷Fe. The Mössbauer Spectrum indicates that the surface of γ -Fe₂O₃ was doped with Co_x Fe_{3-x}O₄ solid solution, and a static magnetic interaction takes place between the γ -Fe₂O₃ matrix and Co_x Fe_{3-x}O₄ solid solution.