

超细颗粒 γ -Fe₂O₃ 微粉包钴前后的 各向异性

李 士 邵 涵 如

(中国科学院高能物理研究所)

罗河烈 凌启芬 孙 克

(中国科学院物理研究所)

1981年10月10日收到

提 要

本工作利用穆斯堡尔谱并配合其它研究手段,测量了超细 γ -Fe₂O₃ 微粉在包钴和不包钴两种情况下的各向异性常数 K ; 观察到前者比后者的各向异性常数 K 增加 30% 左右. 对普通针状包钴型 γ -Fe₂O₃ 磁粉矫顽力增大的原因^[1,2]提供了进一步的说明.

引 言

为了使磁记录朝高信息密度方向发展,要求磁记录材料具有接近于矩形的磁滞迴线,高饱和磁通密度,优良的温度稳定性和足够高的矫顽力以避免自退磁效应. 现在一般所用的磁记录磁粉绝大部分是针状的 γ -Fe₂O₃ 磁粉,矫顽力一般在 450Oe 以下. 近年来出现的包钴的 γ -Fe₂O₃ 磁粉,其矫顽力可达 715Oe 左右,剩磁及矫顽力随温度和时间变化小,因而引起人们的重视. 我们在以前的工作中已经对包钴铁氧体型 γ -Fe₂O₃ 磁粉矫顽力的增大原因进行了初步探讨^[1,2].

Roggwiler 等人^[2]用穆斯堡尔的方法估计了 Fe₃O₄ 超细微粒的各向异性常数. 本工作根据磁性物质当其颗粒度减少到足够小时,改变温度,会由铁磁性、亚铁磁性转变为超顺磁性的现象,研究超细颗粒的 γ -Fe₂O₃ 微粉包钴前后各向异性常数的变化. 因为超精细场与穆斯堡尔原子中未成对的 3d 电子的自旋密切相关,当电子自旋变化频率 ω_s 小于原子核的拉莫尔进动频率 ω_L ,从穆斯堡尔谱中可观察到塞曼分裂. 当 $\omega_s \gg \omega_L$ 时,原子核能级的塞曼分裂不存在,从穆斯堡尔谱中即可观察到一个单峰(在有四极分裂时可观察到四极双峰). 对 ⁵⁷Fe 第一激发态核来说,拉莫尔进动频率 $\omega_L = 4 \times 10^7 \text{sec}^{-1}$,拉莫尔进动时间 $\tau_L = \frac{1}{\omega_L} = 2.5 \times 10^{-8} \text{sec}$,当电子自旋弛豫时间 $\tau_s \gg 2.5 \times 10^{-8} \text{sec}$ 时,颗粒显铁磁性,可观察到核塞曼效应;当 $\tau_s \ll 2.5 \times 10^{-8} \text{sec}$ 时,颗粒显超顺磁性,塞曼效应消失;当 $\tau_s = 2.5 \times 10^{-8} \text{sec}$ 时,铁磁性和超顺磁性颗粒各占百分之五十. 对于一定体积 V 的颗粒自旋弛豫时间^[4]

$$\tau_s = \frac{1}{af} \exp\left(\frac{2KV}{kT}\right). \quad (1)$$

这里 a 为几何因子(与晶体结构有关, 对 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $a = 2$). $f = 7.7 \times 10^3 \text{K}$ 为拉莫尔进动频率因子. V 为颗粒的平均体积, T 为绝对温度, k 为玻耳兹曼常数, K 为有效各向异性常数. 将以上有关常数代入 (1) 式, 可得

$$\ln(4 \times 10^{-4}K) = 2KV/kT. \quad (2)$$

我们可以再将颗粒平均体积 V 代入 (2) 式, 并选择 $\tau_s = \tau_L$ 时的温度 T (此时颗粒呈超顺磁性和铁磁性各占百分之五十), 即可求得有效各向异性常数 K .

实验方法及样品制备

1. 样品的制备

1) 超细 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粉(简称微 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

分别将 64.8g 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 24g 的 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于 500ml 水中, 混合、搅拌加热到 40°C , 加入 36g 的 NaOH 并溶于 50ml 水的水溶液, 在 40°C 保温 30min, 水洗至 $\text{pH} \sim 6$. 详细制备工艺可参阅文献 [3].

2) 超细包钴 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粉(简称微 $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

将上述方法制成的超细 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粉 10g 分散到 1000ml 水中, 搅拌后升温到 40°C , 加入约 4% (重量百分比) 的 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 水溶液, 保温 1hr, 水洗至 $\text{pH} \sim 7$, 然后在 100°C 中烘干.

将上面两种微粉分别与石墨粉混合, 用压片机压制成薄片, 作为吸收体, 取 $10\text{mg}/\text{cm}^2$ 的含铁量.

2. 相分析

用 X 射线衍射进行相分析.

3. 超细微粉颗粒形状、大小的测定

用 EM-400 电子显微镜放大 22 万倍直接观察超细微粉的形状和大小.

用比表面积方法, 求出超细微粉的比表面积 S , 利用下式:

$$d = \frac{6}{\rho S}, \quad (3)$$

就可算出微粒的直径 d . 其中 ρ 为微粉的理论密度, 约 $5\text{g}/\text{cm}^3$. 比表面积测量误差为 5%.

4. 磁性测量

用可以改变温度的振动样品磁强计, 测量超细微粉的磁化强度 I 和矫顽力 H_c . 先测出不同磁场的 I , 然后找出外推到磁场至 ∞ 时的 I_s . 此处设 $I_s = \sigma_s \times \rho$; σ_s 为样品的单位质量磁化强度.

5. 穆斯堡尔效应的测量

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。整个装置作透射几何安排,放射源为 $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$, 强度约为 25mCi, 探测器为端窗流气式正比计数器, 充 90% 氩气和 10% 甲烷。用厚度为 $12.5\mu\text{m}$ 的纯铁作为速度的标定。实验样品均在液氮温度 ($\sim 80\text{K}$) 至 468K 之间测量。

实验结果及讨论

图 1 是包钴后超细 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粉电子显微镜照片, 放大 22 万倍, 从照片可以看到大部分微粉为球状微粒, 直径为 $100\text{--}200\text{\AA}$ 之间, 但有个别是针状颗粒。用 X 射线衍射进行相分析, 由于包钴和未包钴 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粉的颗粒较小和结晶不太完整, 本底干扰较大, 衍射的小峰不易观察到, 但从主峰判断未包钴前的微粉主体为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 包钴后的超细微粉 $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的主峰和针状 $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的一致, 但似乎出现了 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 线条^[5]。表 1 为以上两种微粉的基本性能及工艺条件。

图 2 是微 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粉和微 $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粉的 I_r/I_s (剩磁化强度/饱和磁化强度) 随温度的变化曲线。从图 2 中看出, 在液氮温度 77K 时, 微 $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 样品的 $I_r/I_s \sim 0.5$, 与单轴的单畴颗粒磁化后的理论值接近。而微 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粉在 77K 时的 $I_r/I_s \sim 0.1$, 这可能说明微 $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粉的有效各向异性常数 K 增大。

表 1 微 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和微 $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粉的性能及工艺条件

性能 样品	包钴量 ($\text{Co}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	包钴时温度 ($^{\circ}\text{C}$)	$\sigma_s(\text{e}\cdot\text{m}\cdot\text{u/g})$ ($H \rightarrow \infty$)	比表面积 (m^2/g)	颗粒半径 ($\times 10^{-8}\text{cm}$)	颗粒的体积 (cm^3)	$I_r(\text{Gs})$ ($\sigma_s \times \rho$)
微 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0	—	43	110.0	54.0	9.79×10^{-19}	215
微 $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	4%	40	53	90.2	66.5	1.23×10^{-18}	265

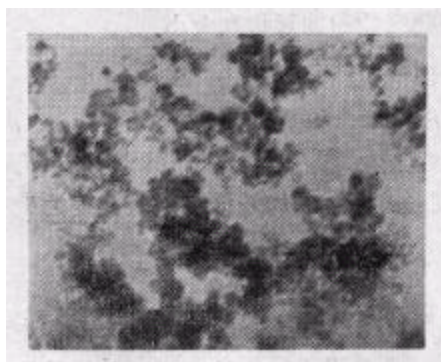


图 1 微 $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粉的电子显微镜照片(放大倍数 22 万倍)

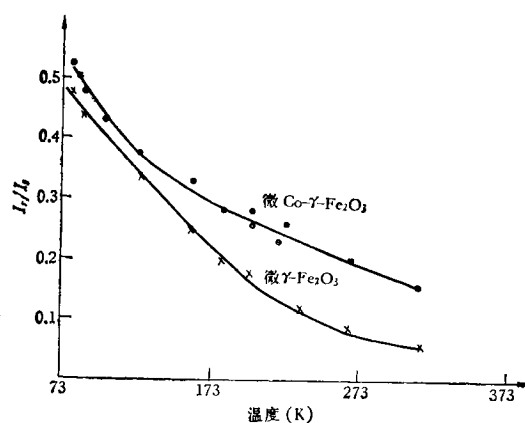


图 2

图 3 是超细微 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在不同温度下所测的穆斯堡尔谱, a, b, c, d, e 谱线分别对应的测量温度为 468K, 383K, 337K, 287K 和 80K 左右. 在测量温度为 468K 时(图 3 中 a) 所测的谱线呈超顺磁性, 四极分裂 $EQ = 0.37\text{mm/sec}$, 所以谱线为四极双峰型式, 也就是说弛豫时间很短, 在激发态寿命的量级以下, 即 $\tau_s \ll \tau_L$, 则核的超精细场为零. 在穆斯堡尔谱中, 这种极小单畴铁磁性微粉以超顺磁性特征的四极双峰出现. 随着测量温度的降低核的塞曼效应出现(大约为 383K) 铁磁性的六线峰逐渐增强, 超顺磁性的四极双峰逐渐减弱(图 3 中 b). 当 $\tau_s = \tau_L$ 时铁磁性六线峰的面积和超顺磁性四极双峰的面积各占百分之五十(温度为 413K, 见图 5). 当测量温度继续下降大约为 80K 时(图 3 中 e) 超顺磁性四极双峰完全消失, 即 $\tau_s \gg \tau_L$, 则核的超精细场最大, 也就是说单畴铁磁性微粉会出现铁磁性六线峰的穆斯堡尔谱.

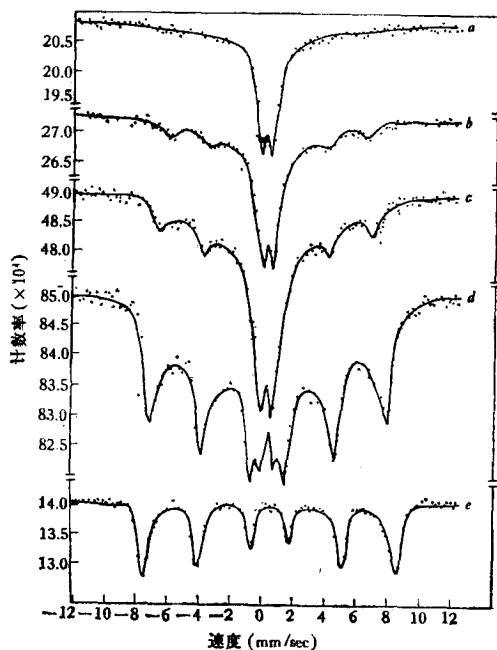


图 3

谱线 a 为 468K; 谱线 b 为 383K; 谱线 c 为 337K; 谱线 d 为 287K; 谱线 e 为 80K

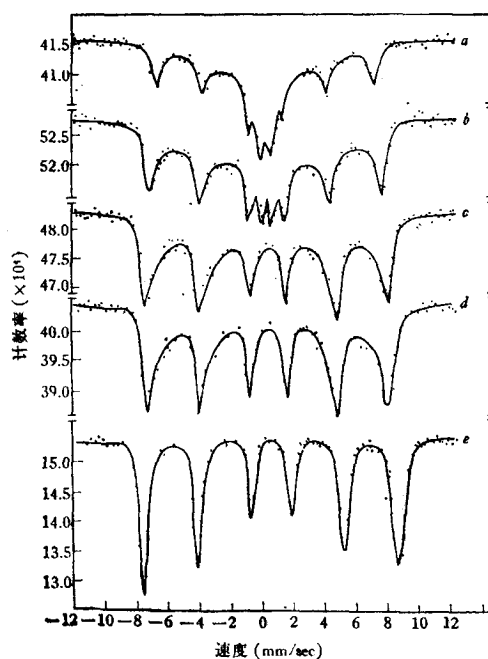
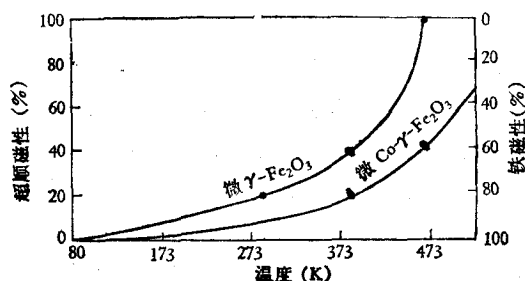


图 4

谱线 a 为 468K; 谱线 b 为 383K; 谱线 c 为 337K; 谱线 d 为 287K; 谱线 e 为 80K

图 4 是包钴后的超细 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粉(微 $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 在不同温度下的穆斯堡尔谱. 测量温度同微 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. 其谱线变化趋势也与微 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粉基本相同, 但在 468K 时谱线是由两组洛伦兹线叠加而成, 中间两峰为超顺磁性的四极双峰, $EQ = 0.33\text{mm/sec}$, 顺磁峰两边的六个峰为铁磁性的六线峰, 即在 468K 时微 $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粉塞曼效应就已经出现. 随着温度的降低塞曼效应更加显著, 而超顺磁性逐渐减弱. 大约在 337K 时, 四极双峰基本消失. 到 80K 时, 谱线已成标准的铁磁性 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的六线峰. (对微 $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粉 $\tau_s = \tau_L$ 时的温度大约为 488K)

由于样品中铁的含量较少, 自吸收效应可忽略, 因此微 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和微 $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粉中超顺磁性部分与铁磁性部分的比例可直接由吸收峰的面积积分求得, 这样求出的比

图5 微 γ - Fe_2O_3 和微 $\text{Co-}\gamma$ - Fe_2O_3 微粉中铁磁性与超顺磁性百分比与温度关系表2 微 γ - Fe_2O_3 , 微 $\text{Co-}\gamma$ - Fe_2O_3 的超精细参数

样 品	测量温度 (K)	相对于 α -Fe 的化学位移 (mm/sec)	四极矩分裂 QS (mm/sec)	内磁场 H (kOe)	颗粒类型
微 γ - Fe_2O_3	80	0.43	-0.016	508	球状微粒
微 $\text{Co-}\gamma$ - Fe_2O_3	80	0.42	-0.004	518	球状微粒
γ - Fe_2O_3	80	0.43	0.004	525	针状
α - Fe_2O_3	80	0.49	0.34	541	

例图同温度的关系见图5。从图5中即可求得铁磁性部分和超顺磁性部分各占50%时的温度。对微 γ - Fe_2O_3 , $T = 413\text{K}$, 对微 $\text{Co-}\gamma$ - Fe_2O_3 , $T = 488\text{K}$ 。将微 γ - Fe_2O_3 和微 $\text{Co-}\gamma$ - Fe_2O_3 平均颗粒体积 V 和 T 代入方程(2)即可分别求出二者的有效各向异性常数 K ,

$$\text{微 } \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \text{ 微粉} \quad K = 1.15 \times 10^5 \text{erg/cm}^3;$$

$$\text{微 Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \text{ 微粉} \quad K = 1.50 \times 10^5 \text{erg/cm}^3.$$

从以上可以看出我们做了两点假定,一是假定温度效应对 K 的影响不大, Walter 等人^[4]已经做了说明。二是在对微 $\text{Co-}\gamma$ - Fe_2O_3 样品测量中最高温度只到 468K, 而铁磁性部分和超顺磁性部分各占50%的温度大约为 488K (从图5曲线外推得到)。因为对微 γ - Fe_2O_3 来说测量中再增高温度超顺磁性的面积还会增加,但当温度超过 468K 时,有可能会产生 α - Fe_2O_3 和 γ - Fe_2O_3 共生相,这在我们的工作中是不允许的。当测量温度在 468K 以下可避免 γ - Fe_2O_3 转变成 α - Fe_2O_3 。表2所列的为微 γ - Fe_2O_3 和微 $\text{Co-}\gamma$ - Fe_2O_3 微粉超精细参数。两种样品经过 468K 加热测量后,再经 80K 低温测量其超精细参数与针状 γ - Fe_2O_3 超精细参数基本一致,两种微粉均为 γ - Fe_2O_3 相。

结 论

从以上穆斯堡尔效应及磁性测量的结果可以看出,包钴比不包钴超细 γ - Fe_2O_3 微粉有效各向异性常数增大了 30% 左右。单畴磁粉的矫顽力 H_c 正比于有效各向异性常数 K , 因此包钴和不包钴的 γ - Fe_2O_3 矫顽力增大的主要原因之一是有效各向异性常数 K 增大, 这可能是钴离子在超细 γ - Fe_2O_3 微粉表面而引起其晶体各向异性常数的变化,致使矫顽力提高, 这样对普通针状包钴型 γ - Fe_2O_3 磁粉矫顽力增大^[1,5]的原因提供了进一步的说明。

明.

参 考 文 献

- [1] 李士、罗河烈等, 物理学报, **30**(1981), 120.
- [2] P. Roggwiler *et al.*, *Solid State Comm.*, **12**(1973), 901.
- [3] I. M. D. Coey *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **11**(1972), 229.
- [4] Walter Kündig *et al.*, *Phys. Rev.*, **2**(1966), 327.
- [5] 罗河烈等, 物理学报, **28**(1979), 534.

THE ANISOTROPY OF γ -Fe₂O₃ FINE PARTICLES WITH AND WITHOUT CO-DOPING

LI SHI SHAO HAN-YU

(*Institute of High Energy Physics, Academia Sinica*)

LUO HE-LIE LING QI-FEN SUN KE

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

In this report, the γ -Fe₂O₃ fine particles with Co-doping was investigated by means of Mössbauer effect of ⁵⁷Fe.

The experimental result indicates that the effective anisotropy constant of the γ -Fe₂O₃ fine particles doped with Co is about 30% greater than that of the superfine γ -Fe₂O₃ powder without Co. It provides a further explanation to the increasing of the coercivity of the ordinary needle γ -Fe₂O₃ powder with Co-doping.