

表面效应对 γ - Fe_2O_3 微粉饱和 磁化强度的影响

罗河烈 文亦汀 孙 克 冯远冰 黄锡成

(中国科学院物理研究所)

1982年7月10日收到

提 要

我们制备了直径为 $80\text{--}700\text{ \AA}$ 的 γ - Fe_2O_3 微粉,测量了它的比饱和磁化强度 σ_s 和比表面积 S_a ,得出经验公式: $\sigma_s(s) = \sigma_s(\infty)(1 - aS_a)$. 假定微粉由两部分组成: 第一部分是表面层,在磁场的作用下,它的磁矩只能转到与磁场成某个角度;第二部分是内部,它的磁矩可以转到磁场的方向. 从这个简单的模型出发,上述的经验公式可以得到较好的解释.

一、引 言

Berkowitz^[1] 和 Coey^[2] 已经假定, γ - Fe_2O_3 微粉的表面层是非磁性层或非共线(non-collinear)层.

Mollard 等人^[3]从实验总结出 γ - Fe_2O_3 微粉的 $\sigma_s(S) = \sigma_s(\infty)(1 - aS_a)$ 的经验规律. 但至今尚未见到对这个规律作较明确的解释.

本文的目的是: 对于 γ - Fe_2O_3 微粉的 σ_s 随其比表面积增大而线性下降的规律作进一步的探讨.

二、实验方法和结果

样品的制备

将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 分别溶于水中,混合后加热到所需要的反应温度,在速度较快的搅拌下加入 NaOH 溶液,此时会立即生成黑色沉淀,其反应式为



即生成物为 Fe_3O_4 . 上述反应结束后,保温半小时,将悬浊液沉淀,水洗至 $\text{pH} \sim 7$,过滤得 Fe_3O_4 微粉,在 100°C 左右烘干,碾成粉末,然后在 200°C 下氧化 30min,就得 γ - Fe_2O_3 微粉.

Takada 等人^[4]认为,当水溶液的 $\text{pH} > 10$ 时,有三个主要因素会影响生成颗粒的大小: 1)反应温度; 2)反应速率; 3)二价离子的浓度.

在较大范围内改变这三个因素,希望由此得到颗粒尺寸范围较大的 γ - Fe_2O_3 微粉,

但发现二价离子的浓度和反应速率对于生成的微粉的颗粒粗细影响不大; 只有反应温度的影响较明显; 温度高, 生成的颗粒就粗; 温度低, 颗粒就细。

在表 1 所列出的变化条件范围内, 所得到的微粉颗粒直径变化范围在 100—190 Å, 范围是比较窄的。

表 1 用 $\text{FeCl}_3 \cdot \text{FeCl}_2$ 方法制备样品的条件和样品的性能

样品编号	条件及性能	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (g)	NaOH (g)	H_2O (ml)	反应温度 (°C)	加碱速率	$S_a(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	D (直径) (Å)	σ_s (室温) (emu · g ⁻¹)
微 33		21.6	8	16	1050	40		109	112	49.1
微 46		64.8	24	36	1050	40		103	119	44.2
微 61		43.2	16	20	1100	40		93.3	131	53.9
微 62	为微 61 悬浊液时取一半加热至 90°C, 1h							67.7	180	54.1
微 65		43.2	16	24	1100	22		114	107	46.1
微 66	为微 65 悬浊液时取一半加热至 90°C, 1h							64.7	189	46.5
微 77		21.6	8	12	1050	23		114	107	44.5
微 71		21.6	8	24	1070	68	4min 加完	77.8	157	53.0
微 72		21.6	8	24	1070	70	0.5min 加完	71.1	172	57.1
微 73		21.6	8	12	1040	48	0.5min 加完	72.0	170	52.6
微 74(上)		21.6	8	24	1070	13		115	106	50.2
微 74(下)	过滤微 74 时从滤纸以下取得							159	77	39.8
微 75		21.6	8	24	1070	~0	30s 加完	113	109	48.6

为了得到更细和更粗颗粒的样品, 用了下面两种方法:

1. 在做微 74 样品时, 将穿过滤纸的微粉收集起来, 得到 $S_a = 159 \text{ m}^2/\text{g}$ 的细粉, 分别称滤纸上下的样品为 74_(上) 和 74_(下)。

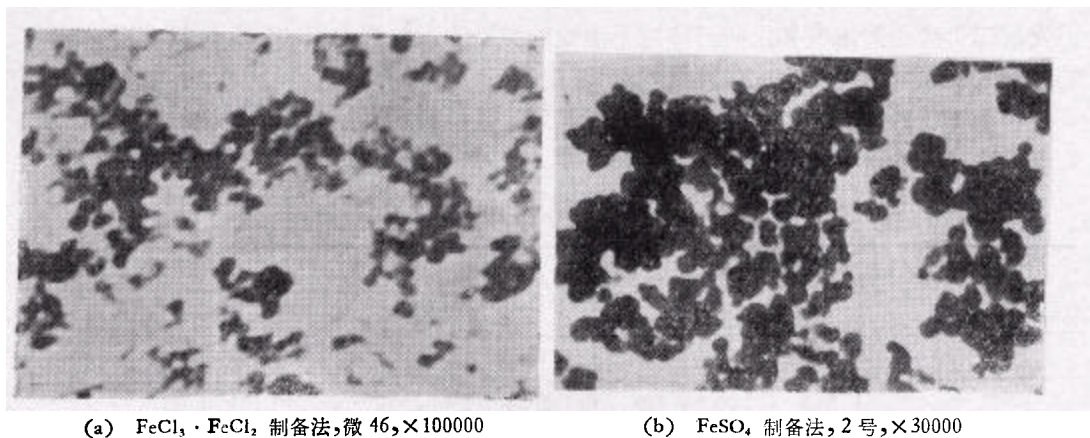
2. 用 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 水溶液加 NaOH 水溶液反应, 通空气氧化, 得到较粗的黑色 Fe_3O_4 沉淀, 然后在 200°C 下氧化 30min 成为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

用表面积测定仪测量样品的比表面积 $S_a(\text{m}^2/\text{g})$, 结果见表 1 和表 2。

表 2 用 FeSO_4 法制取的样品的条件和性能

样品编号	条件及性能	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (g)	NaOH (g)	H_2O (ml)	反应温度 (°C)	反应时间 (min)	通空气量 (l/min)	S_a (m^2/g)	D (直径) (Å)	σ_s (室温) (emu/g)
1		13.9	4	900	70	30	3.3	30.2	405	59.5
2		27.8	8	1000	70	30	3.3	18.4	665	65.1
3		41.7	12	1000	70	30	3.3	38.1	322	49.4
4	由制取 1 号样品时的悬浊液漂浮取得							29.8	410	59.1

用电子显微镜观察微粉的形状和大小, 图 1 是其电子显微镜照片, 样品的形状基本上

图1 γ - Fe_2O_3 微粉的电镜照片

为球状。测量照片上的粒子平均直径,与比表面积法的测量值进行比较(见表3);结果表明两种方法给出的粒子平均直径基本相符。

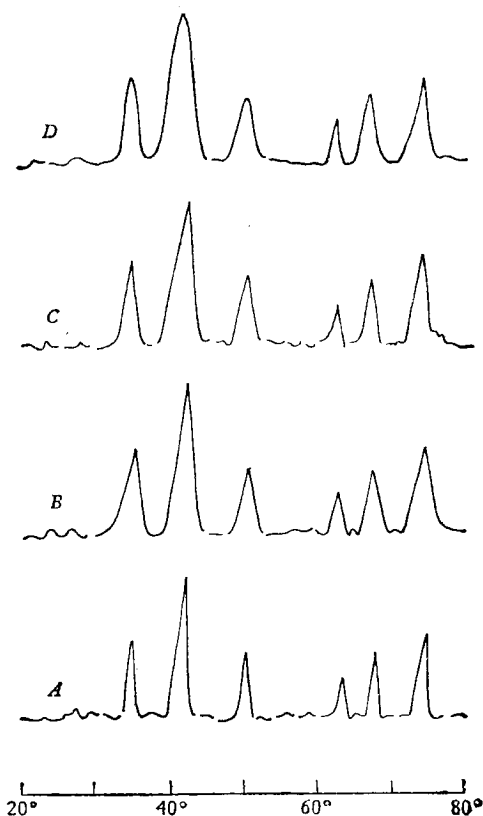


图2 X射线衍射峰示意图

σ 与 H^{-1} 的直线;外推直线至 $H^{-1} \rightarrow 0 (H \rightarrow \infty)$, 如图4, 直线与纵轴的交点为样品的比饱和磁化强度 σ_s 值。四个样品在 296K 和 77K 下的比饱和磁化强度 σ_s 值见表4。

表3 两种方法测量样品直径值

测量方法	样品	
	直径($\text{\AA}$)	
	微 46	2 号
电子显微镜测量	125	630
比表面积方法测量	119	665

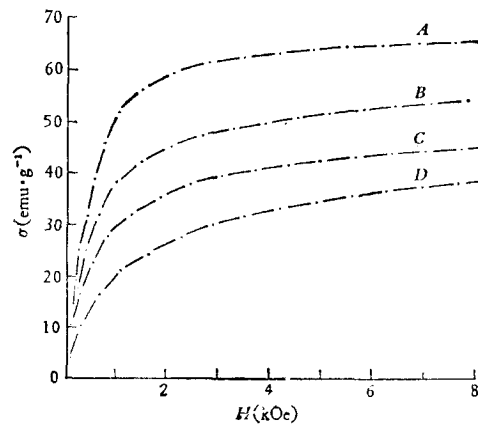
用X射线分析样品的相结构,衍射峰见图2。由图2的X射线衍射峰表明样品均为 γ - Fe_2O_3 。

本工作对17个样品进行了测量(见图5)。并取其中四个具有代表性的样品进行了较详细的测量,以下分别称2、微62、微65和微74_(T)四个样品为A、B、C、D。

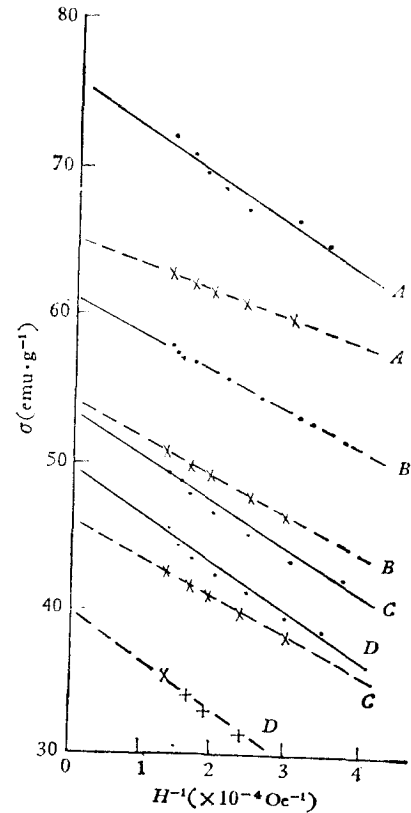
样品的磁性测量

用振动样品磁强计测量样品的比饱和磁化强度 σ_s (emu/g)。测量分别在室温(296K)和液氮(77K)温度下进行的。

样品的磁化曲线见图3。在3KOe磁场以上,样品进入接近饱和磁化区;作

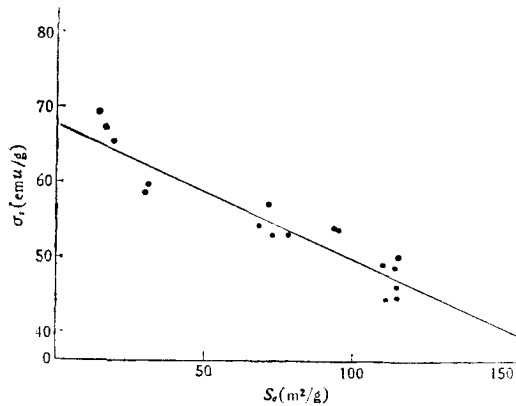
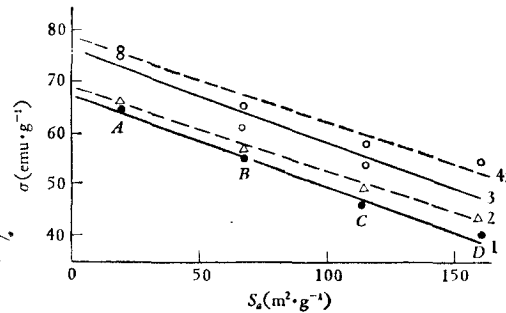
图3 磁化曲线 ($T = 296\text{K}$)表4 四个样品的 σ_s 值(单位 $\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$)

样品	A	B	C	D
温度 (K)	σ_s			
296	65.1	54.0	46.0	39.7
77	75.6	61.0	53.4	49.6

图4 外推 $H^{-1} \rightarrow 0$, 求比饱和磁化强度
——为 77K; -----为 296K

室温下不同样品的 σ_s 和 S_a 的测量结果见图 5。图 5 表明样品的比饱和磁化强度 σ_s 随着比表面积 S_a 的增加而线性减小; 可以用 $\sigma_s(S_a) = \sigma_s(\infty)(1 - aS_a)$ 式表达, 其中 a 为直线的斜率, 其值为 0.18。

Mollard 等人^[3]亦得到与图 5 类似的结果, 他们的 σ_s 随 S_a 变化的直线斜率为 0.22。我

图5 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粉的比饱和磁化强度 σ_s 和比表面积 S_a 的关系 (296K)图6 扣除水份前后的 σ_s - S_a 的关系
1 为扣除前(室温); 2 为扣除后(室温);
3 为扣除前 (77K); 4 为扣除后 (77K)

们所得到的结果与他们的结果基本相符。

用两种方法分别测量样品的吸水量：一种是物理方法，将样品加热到 180℃，保温 1h，用天平称此时的重量，然后将样品放在空气中二十余小时，让样品吸附空气中的水份，再称出样品的重量，两次称重的差值即为吸水量。第二种是用化学分析方法测出样品的吸水量，结果见表 5。从表 5 看出，用化学分析方法求出样品的含水量较用物理方法所求得的吸水量大。

表 5 两种方法分析样品的吸水量

方 法	样 品	A	B	C	D
	吸水量(%)				
加热称重法		2.17	2.51	3.8	6.24
化学分析法		0.7	11.7	6.7	10.3

用化学分析法所得的吸水量的数据，来扣除水份对样品 σ_s 值的影响。扣除水份后的 σ_s 和 S_s 的关系见图 6。

三、结 果 讨 论

从图 5 可以看出样品的比饱和磁化强度 σ_s 随其比表面积 S_s 的增大而线性减小，其减小量是明显的，造成这种减小的原因可能有下面几种：

1) 表面效应 Berkowitz^[1] 假定 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粉的表面有一非磁性层，粒子尺寸变小后，非磁性层所占的比例增大，使粒子具有磁性的有效体积减小，造成比饱和磁化强度 σ_s 减小。

Coey 等人^[2]认为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的表面不是非磁性层，而是原子的自旋和外加磁场成 0—90° 之间的非共线层 (Non-Collinear)。Morrish 等人^[6]得出在 4.2K 温度下，非共线层自旋分布的平均倾斜角 (Canting Angle) 为 54.5°；层的厚度为 4—7 Å；随着样品的晶粒大小而改变。

2) 吸水 Coey 等人^[2]认为微粉的表面吸水是它的 σ_s 减小的原因之一；这已被我们的实验所证实(见表 5)；随着样品 S_s 的增加，吸水量所占的比例亦增加。

3) 热涨落的统计理论 Mørup 等人^[5]认为，随着粒子体积的减小，热动能 kT (k 为玻耳兹曼常数； T 为绝对温度)相对各向异性能 KV (K 为各向异性常数； V 为粒子的体积)愈显重要，在一定的温度下，微粉的磁化向量和磁场的方向所夹的角度是按统计规律分布的，故

$$M(V, T)/M(V = \infty, T) = \langle \cos \theta \rangle_T,$$

$\langle \cos \theta \rangle_T$ 是在某温度下颗粒的磁矩和它的易轴方向所夹的角的余弦的平均值。当 KV/kT 很大时，近似有

$$\langle \cos \theta \rangle_T = 1 - kT/2KV. \quad (1)$$

在 77K 下测量微 46 的矫顽力 $H_c = 60\text{Oe}$ ，由文献[7]给出的公式

$$H_c = 2K \left[1 - 5 \left(\frac{kT}{KV} \right) \right] / M_s,$$

算出 $K = 4.14 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$. 将微 46 的体积 V 和 K 代入(1)式得

$$\langle \cos \theta \rangle_T = 0.986,$$

和实验值 $\sigma_s(S)/\sigma_s(\infty) = 0.797$ (由图 6 中 77K 的直线所得相比, 相差较大, 因此只从热涨落的统计理论, 不足以解释 σ_s 减小的数值).

4) 表面各向异性等 Berkowitz 等人^[1]认为微粉的表面各向异性可能较大. Mollard 等人^[3]则认为表面可能存在 O^{2-} 和 OH^- 离子, 使部分 Fe^{3+} 离子氧化成 Fe^{4+} 离子等, 这些原因都可以使 γ -Fe₂O₃ 微粉的比饱和磁化强度 σ_s 减小.

由此可见, σ_s 随 S_a 增加而减小的可能原因是多方面的, 至今还是一个不十分清楚的问题, 现只假定样品的吸附水份和非共线层的存在是 σ_s 减小的主要原因, 来分析讨论实验结果.

假定每颗微粉可分为两部分: 第一部分是共线表面层, 厚度为 q , 在外磁场作用下自旋不能完全转到外场的方向, 而与外场成一平均的倾斜角 α . 第二部分是微粉的内部, 在外磁场作用下它的自旋可以转到外场的方向. 这样, 微粉对 σ_s 有实际贡献的体积 V_{eff} 和它的标称体积 V_0 是不同的. 由于 $V_{\text{eff}} \times I_s / V_0 \times \rho = \sigma_s(S)$; $\frac{V_0 \times I_s}{V_0 \times \rho} = \sigma_s(\infty)$, 这

里 I_s 为 γ -Fe₂O₃ 微粒的磁化强度; ρ 是它的理论密度等于 4.9 g/cm^3 .

从这个简单的模型出发, 经过计算, 忽略二次以上的项, 得到

$$\frac{V_{\text{eff}}}{V_0} = \frac{\sigma_s(S)}{\sigma_s(\infty)} = 1 - 4.9 \times 10^{-4} (1 - \cos \alpha) q S_a. \quad (2)$$

(2)式的斜率就是 $\sigma_s(S)/\sigma_s(\infty) - S_a$ 的斜率, 可由已扣除水份的图 6 求出. (2)式中包含有两个相互独立的参变量 α 和 q ; 如果 α 为已知数, 就可以算出 q .

Morrish 等人^[6]提出, 倾斜角随着温度的增加而减小, 并给出 4.2K 时 $\alpha = 54.5^\circ$, $q = 4-7 \text{ \AA}$, 随着样品晶粒的大小而改变.

Mollard 等人^[3]的实验结果为: $\sigma_s(S) = \sigma_s(\infty) (1 - a S_a)$, 其中 a 为斜率; 当 4.2K 时, $a = 2.63 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$.

假设 α 的数值, 代入(2)式, 计算 q 值大小, 结果见表 6.

表 6 用(2)式计算得到的一些 q 值

	温度 (K)	实测的斜率 ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$)	α 的假定值	q 的计算值 ($\text{\AA}$)
Mollard 等人的结果	4.2	2.63×10^{-3}	54.5°	13.0
Morrish 等人的结果	4.2		$54.5^\circ (*)$	$4-7 (*)$
本文结果	77	2.019×10^{-3}	54°	10
本文结果	296	2.26×10^{-3}	52°	12

(*) α 和 q 都是由 Mössbauer 实验求出.

从表 6 可以看出, 用(2)式计算出的 q 值和 Morrish 等人^[6]从实验直接求得的 q 值大致相等, 说明上面的考虑是正确的. 这样, 我们的实验结果可以得到较好的解释: 不管

γ -Fe₂O₃ 微粉颗粒的大小如何,其表面都具有一厚度为 q 的非共线层;只是颗粒愈细,表面层所占的比例愈大; σ_s 的减小亦愈多。

用(2)式计算出的 q 值(按表 6 的 α 假定值)比 Morrish 等人^[6]所给的 q 值大的可能原因是: 1)测量方法不同带来系统的差别; 2)样品晶粒大小的不同; 3)除样品的吸水和非共线层外,还有未考虑的因素。

本文的 X 射线衍射数据由宁太山同志提供,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] A. E. Berkowitz, W. J. Schuele and P. J. Flanders, *J. Appl. Phys.*, **39**(1968), 1261; A. E. Berkowitz, J. A. Lahnt and I. S. Jacobs, *Physical Rev. Lett.*, **34**(1975), 594.
- [2] J. M. D. Coey and D. Khālafalla, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **11**(1972), 229.
- [3] P. Mollard, P. Germi and A. Rousset, *Physica B*, **86—88**(1977), 1393.
- [4] T. Takada and M. Kiyama, FERRITE: Proceedings of the International Conf., July, Japan, (1970), 69.
- [5] H. Mørup, H. Topsøe and J. Lipka, *J. de Phys. Suppl. an n° 12*, **37**(1976), C6-287.
- [6] A. H. Morrish and K. Haneda, *J. de Phys. Suppl. an n° 1*, **41**(1980), C1-171.
- [7] F. E. Luborsky and T. O. Paine, *J. Appl. Phys.* **31**(1960), 688.

SURFACE EFFECTS ON SATURATION MAGNETIZATION OF FINE γ -Fe₂O₃ PARTICLES

Luo He-lie Wen Yi-ting Sun Ke Feng Yuan-bing Huang Xi-cheng

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

Fine γ -Fe₂O₃ particles with diameter of 80—700 Å were prepared. Their saturation magnetization per unit mass σ_s and specific surface area S_s were measured. An empirical formula $\sigma_s(s) = \sigma_s(\infty)(1 - aS_s)$ was obtained. It was proposed that the fine particles consist of two parts: the first part is the surface layer, whose magnetic moment can not be turned entirely to the field direction by the applied magnetic field, but make an average angle (canting angle) with the field. The second is the inner part of the particles, whose magnetic moment can be aligned along the direction of the applied magnetic field. The above empirical formula can be interpreted very well by this simple model.