

包钴对 α -Fe₂O₃ 粉末 Morin 相变的影响

罗 河 烈 王 祝 丰

中国科学院物理研究所)

1985 年 6 月 28 日收到

提 要

用穆斯堡尔谱,磁性测量,中子衍射和 X 射线光电子能谱(XPS)等方法对纯的和包钴 α -Fe₂O₃粉末 Morin 相变的影响以及有关性质进行了研究,发现包钴会使 α -Fe₂O₃ 的 Morin 温度降低,相变温度的区域扩大,矫顽力明显增大,3d 能带变化. 假设包钴可使 α -Fe₂O₃ 的单离子各向异性常数 K_{FS} 下降来解释上述实验结果.

引 言

γ -Fe₂O₃ 是目前应用最广泛的磁记录材料,它的性能较好,生产工艺简便,价格低廉. 近年出现的包钴 γ -Fe₂O₃ 新型磁粉,是由纯 γ -Fe₂O₃ 在其表面包钴而制成的,其矫顽力可比纯 γ -Fe₂O₃ 的提高 100Oe 以上,亦是目前应用面很广的磁记录材料,很受人们重视. 不少物理工作者从各方面对这种磁粉包钴后矫顽力为何增大进行了大量的探讨^[1], 但至今尚未得出较明确的结果. 为了弄清表面包附对 γ -Fe₂O₃ 的影响以及它与被包附体体内原子的相互作用,我们选择了结构比 γ -Fe₂O₃ 简单的 α -Fe₂O₃ 进行研究. 由于 α -Fe₂O₃ 的 Morin 相变和它的各向异性是有密切关系的^[2], 如果测量出 α -Fe₂O₃ 表面包钴后矫顽力的变化,就有可能观察到表面包附对它的各向异性和一些微观参数的影响.

本工作主要是研究 α -Fe₂O₃ 粉末表面包附钴化合物后 Morin 温度和其它有关性质的变化,从而探讨表面层和 α -Fe₂O₃ 之间的相互作用.

实验方法和结果

1. 样品的制备

样品 A 是由长约 5000 Å, 直径约为 500 Å 的 γ -Fe₂O₃ 粉末在空气中经 700℃ 氧化 20h 而制成,经 X 射线衍射验证为纯 α -Fe₂O₃.

样品 B, C, D, E 和 F: 将样品 A 在 95℃ 的 CoSO₄ · 7H₂O 水溶液中搅拌分散加入 NaOH 水溶液,然后保温 1h. 制成包钴 α -Fe₂O₃ 磁粉. 样品 B, C, D, E 和 F 包附 Co/Fe₂O₃(wt%) 的比率分别为 0.2%, 0.5%, 0.8%, 1.5% 和 3.0%.

样品 B₁ 是由一部分样品 B 在 650℃ 空气中保温 16h 而制成.

样品 A₂ 和 D₂ 是由一部分样品 A 和 D 在 20℃ 的盐酸 (pH = 1.5) 中搅拌 75min, 经

过滤和烘干而制成。上述各样品的制备条件列于表 2 中。

此外,还有 X 射线光电子能谱测量用的参考样品: (1) 光谱纯的 Co_2O_3 ; (2) CoFe_2O_4 : 按原子比 $\text{Co}:\text{Fe} = 1:2$, 由 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液加热至 95°C , 加入 NaOH 共沉淀后,过滤、水洗并烘干而制成; (3) 钴化合物: 在 95°C 的 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中加入 NaOH 共沉淀而制成。

2. 穆斯堡尔谱

采用强度为 50mCi 的 ^{57}Co 源, 测量吸收谱, 谱线的基线计数为 25—30 万; 样品量为 35—40mg; 用最小二乘法进行全谱拟合解谱。

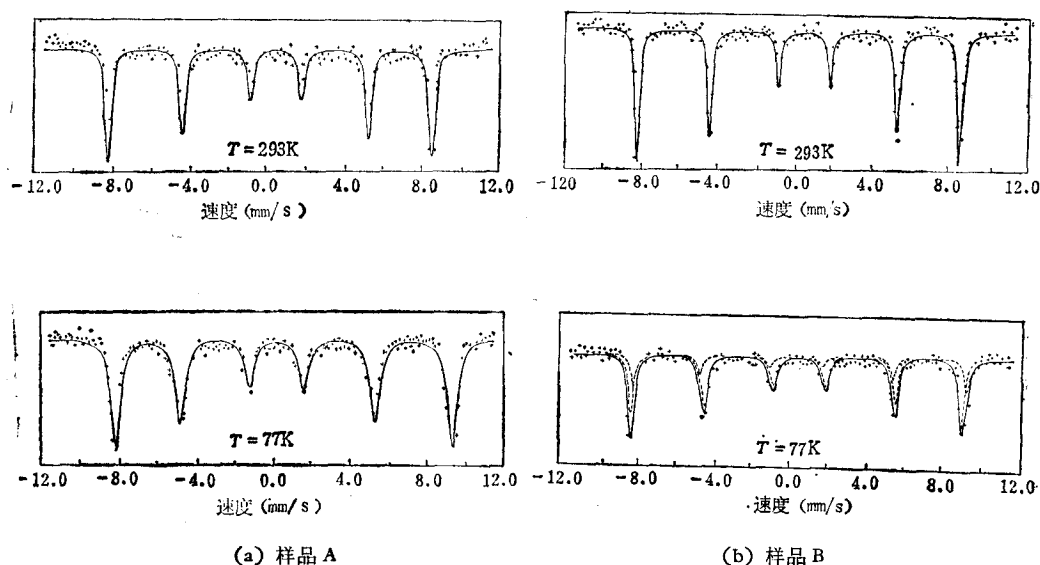


图 1

表 1 样品 A, B 和 C 的穆斯堡尔参数

$T(\text{K})$	同质异能位移 (mm/s)		四极劈裂 (mm/s)		超精细场 (KOe)		比率(%)	
	AF	WF	AF	WF	AF	WF	AF	WF
样品 A (纯 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)								
77	0.392		0.364		546.4		100.0	
293		0.276		-0.258		520.5		100.0
样品 B (包附 0.2% $\text{Co-Fe}_2\text{O}_3$)								
77	0.372	0.394	0.202	-0.227	538.2	534.9	31.9	68.1
293		0.275		-0.247		519.8		100.0
样品 C (包附 0.5% $\text{Co-Fe}_2\text{O}_3$)								
77	0.396	0.430	0.118	-0.233	537.2	534.0	9.0	91.0
293		0.278		-0.263		520.0		100

图 1 是样品 A 和 B 在室温 (293K, 下同) 和 77K 时的穆斯堡尔谱. 表 1 是解谱后所得各样品的穆斯堡尔参数.

由表 1 可以看出: (1) 包钴会使 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 Morin 温度降低; 钴包附量愈大, 温度下降得愈低, 例如, 样品 A 在低于 200K 时就由原来的弱铁磁相 (WF) 全部转变成反铁磁相 (AF), 但当温度下降至 77K 时样品 B 和 C 仍分别有 68% 和 91% 的 Fe^{3+} 离子处在弱铁磁相. (2) 样品 A, B 和 C 室温下弱铁磁相的穆斯堡尔参数基本相同, 说明包钴后没有引起 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 铁离子核的微观参数的变化, 但当温度降至 77K 时, 样品 B 和 C 的同质异能位移、四极劈裂和超精细场等与样品 A 77K 时这些参数相比, 已发生了显著的变化.

3. 磁性测量

用磁天平测量了样品升温过程的磁化率 χ 随温度的变化. 磁场强度和磁场梯度分别为 12kOe 和 1.13kOe/cm; 测量温度范围从 77K 至 293K 所得结果见图 2 和表 2. 可以看出: (1) 样品 A 的磁化率 χ 在 220K 至 240K 之间有一突然变化, 说明样品发生 Morin 相变. (2) 包钴样品 B, C 和 D 的磁化率 χ 和 Morin 温度 T_M 要比样品 A 的明显下降; 包钴量愈多, 下降愈多. 这些样品在高温和低温区 χ 的差值 $\Delta\chi$ 也较样品 A 的明显变小: 设 $\Delta\chi_0$ 是样品 A 在高温和低温区 χ 的差值, 则样品 B, C, D 和 D_2 的 $\Delta\chi/\Delta\chi_0$ 分别是 18%, 6%, 3% 和 32%. (3) 样品 A_2 的 $\chi(T)$ 曲线和样品 A 的基本一致, 但样品 D_2 的 $\chi(T)$ 曲线与样品 D 的明显不同, 说明样品 D 经 HCl 处理后, 包附在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面上的钴原子被溶解, 磁化率和相变温度都回升了.

表 2 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 样品的磁性测量结果

样品及其 制备条件 参 数	A ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	A ₂ (样品 A 经 HCl 处理)	B ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ +0.2%Co)	B ₁ (样品 B 经 650℃ 处理)	C ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ +0.5%Co)	D ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ +0.8%Co)	D ₂ (样品 D 经 HCl 处理)	F ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ +1.5% Co)	F ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ +3.0% Co)
$T_M(\text{K})$	233	231	196	无	177	159	192	—	—
$\chi_r(10^{-9})$	4.72	4.65	3.91	5.84	2.99	3.03	4.56	—	—
$\Delta\chi(10^{-9})$	2.97	2.96	0.52	0.12	0.16	0.16	0.99	—	—
$H_c(\text{kOe})$	1.0	—	5.4	—	6.8	6.1	—	4.9	6.0
$M_r(\text{emu/g})$	1.25	—	1.25	—	1.23	1.26	—	1.34	1.34

这里 χ_r 和 M_r 分别是室温下的磁化率和磁化强度.

假设每一个 Fe^{3+} 的磁矩对磁化率 χ 的贡献是相同的, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 从室温降至 77K 时全部 Fe^{3+} 离子的自旋都从 (111) 面转到 $\langle 111 \rangle$ 方向; 这样就可从包钴样品 B, C, D 和 D_2 的 $\Delta\chi/\Delta\chi_0$ 值估算出这些样品在 77K 时分别还有 82%, 94%, 97% 和 68% Fe^{3+} 离子的自旋还停留在 (111) 面内.

用提拉磁性测量装置测量了各样品从低温升至 260K 时的退磁曲线, 外加最大磁场 $H_{\max} = 50\text{kOe}$; 图 3 是样品 A 和 B 在 260K 时的退磁曲线; 样品 B 的矫顽力 H_c 比样品 A 的明显增大, 说明 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 经包钴处理后矫顽力会增大, 增大程度随包钴量的增加而变

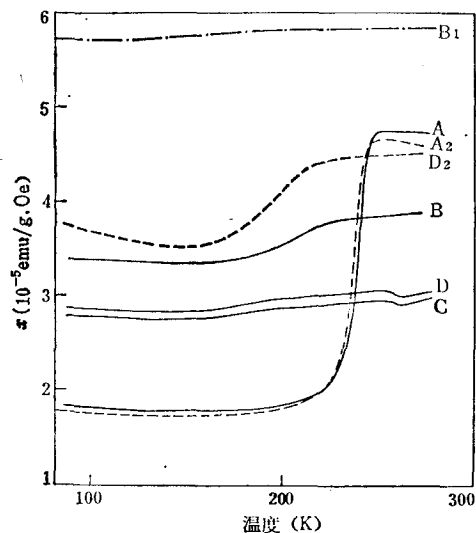
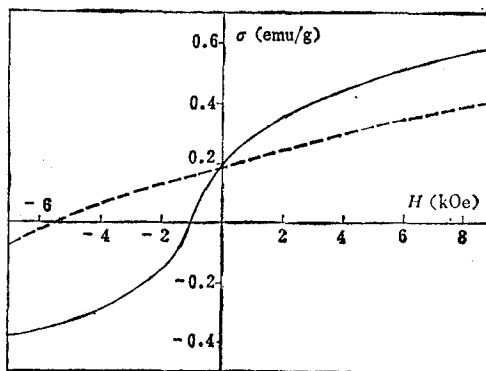
图 2 磁化率 χ 的测量结果

图 3

化,但磁化强度 M , 则基本不受包钴的影响(见表 2)。

此外,还测量了样品 B 在 60kOe 磁场下从室温分别降至 200K 和 1.5K 时的磁滞迴线,结果见图 4。从图 4 可看出,冷至 200K 时所测得的磁滞迴线是对称的,但冷至 1.5K 时的磁滞迴线是不对称的。

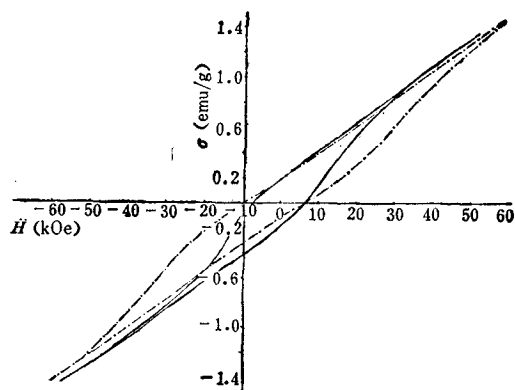


图 4

——为 $T = 200\text{K}$; - - - 为 $T = 1.5\text{K}$

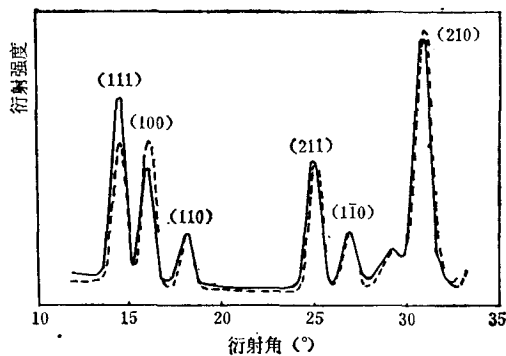


图 5

——为 $T = 293\text{K}$; - - - 为 $T = 77\text{K}$

4. 中子衍射

测量了样品 B 在室温和 77K 时的中子衍射谱,结果见图 5。按照 Shull^[3] 所提供的理论数据,从谱线的形状可估算出样品 B 在 77K 时只有 14% Fe^{3+} 离子的自旋转到 $\langle 111 \rangle$ 方向,这结果和从磁化率测量推算出的结果符合得很好。

5. X 射线光电子能谱

为了弄清包钴 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末表面的状态,测量了各种 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 样品的 X 射线光电子

能谱. 采用 MgK_{α_1} (动量 = 1253.6eV) 作为X射线源; 测量能量的区域为 $\text{Co}2p_{1/2}$, $\text{Co}2p_{3/2}$, $\text{Fe}2p_{1/2}$, $\text{Fe}2p_{3/2}$ 和 Fe, Co 的3d电子能带; 扫描步长为 0.05eV.

图6是各种样品2p能带的能量分布图. 可以清楚地看出: (1) 随着 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面包附钴量的增加, $\text{Co}2p_{1/2}$ 和 $\text{Co}2p_{3/2}$ 峰的幅度逐渐增大, 但 $\text{Fe}2p_{1/2}$ 和 $\text{Fe}2p_{3/2}$ 的峰位和幅度不变; (2) 样品 D_2 和 B_1 的 $\text{Co}2p_{1/2}$ 和 $\text{Co}2p_{3/2}$ 峰的幅度分别比样品 D 和 B 的相应峰的幅度低, 这可以说明包钴 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉经过用 HCl 处理或者在 650°C 退火处理后, 表面层 Co 的原子已经减少; 采用化学共沉淀方法所形成的 Co 化合物是包附在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末的表面上, 没有扩散到体内. (3) 将 $\text{Fe}2p_{3/2}$ 峰经过解谱后, 可分别求出 $\text{Fe}^{3+}2p_{3/2}$ 和 $\text{Fe}^{2+}2p_{3/2}$ 的峰位和 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的比值, 结果列在表3. 由表3可见, 表面包附钴并没有引起 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 $\text{Fe}2p_{3/2}$ 峰位的改变; $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比值的变化亦在误差范围内, 说明包钴后 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中 Fe 的价态无变化.

图7是各种 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 钴铁氧化物和钴化合物的 Fe 和 Co 的 3d 能带的电子能量分布曲

表3 各种样品的 $\text{Fe}2p_{3/2}$ 一些数据

样 品 数 据	A	B	C	D	E	F	B_1	D_2
$\text{Fe}^{3+}2p_{3/2}$	710.70	710.55	—	710.60	—	—	710.50	710.65
$\text{Fe}^{2+}2p_{3/2}$	709.50	709.55	—	709.55	—	—	709.40	709.55
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	0.07	0.11	0.12	0.08	—	—	—	—
表面的 Co/Fe	0	0.017	0.082	0.116	—	0.24	—	—

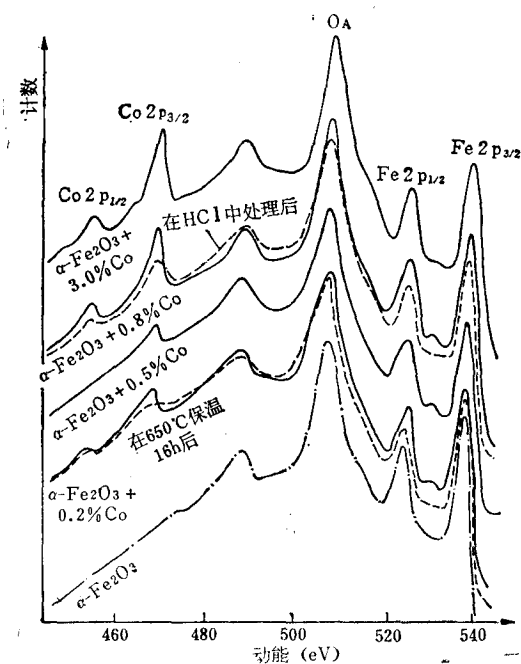


图 6

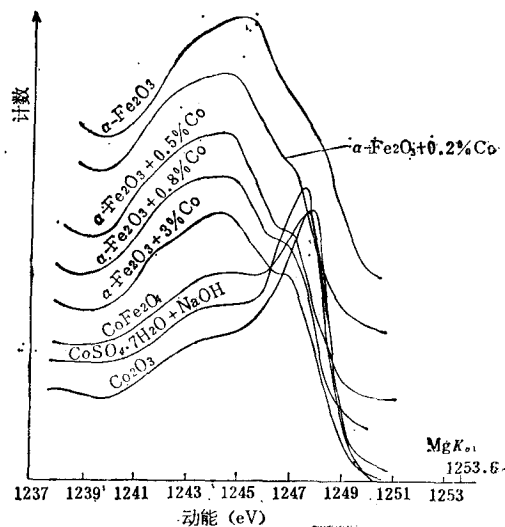


图 7

线。随着 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面包附钴量的增加, 曲线在能量为 1247eV 附近出现一个小峰, 其位置和 Co_2O_3 , CoFe_2O_4 以及钴化合物 Co 的 3d 带出现的峰的位置 1247.5eV 相差约为 0.5eV。因此, 可以认为, 这个峰的出现不是 Fe 和 Co 的 3d 带的简单迭加, 而是由于 Fe 和 Co 原子之间的相互作用而带来的。

结 果 讨 论

1. 利用穆斯堡尔谱, 磁化率测量和中子衍射等方法发现, 只要表面上包附 0.2% 的钴, 就可使 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 Morin 温度下降。例如, 样品 B 的 Morin 温度比样品 A 的下降 37K; 77K 时样品 A Fe^{3+} 离子的自旋已全部转到 $\langle 111 \rangle$ 方向, 但从磁化率和中子衍射的测量结果知道, 样品 B 在 77K 时只有 18% Fe^{3+} 离子的自旋转到 $\langle 111 \rangle$ 方向; 表面包附钴的量愈多, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 Morin 温度下降得亦愈多; 77K 时 Fe^{3+} 离子的自旋转到 $\langle 111 \rangle$ 方向亦愈少(见表 1 和表 2)。

2. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 是菱形结构, 单晶的晶格常数 $a = 5.424 \text{ \AA}$, $\alpha = 55^\circ 17'$, 奈耳温度 $T_N \cong 950\text{K}$ 。室温以上晶面内两套子晶格 Fe^{3+} 的自旋夹角接近 180° , 相差的这个小夹角称为斜角 (Cant Angle)。由于斜角的存在, 使 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 具有剩余磁矩, 形成弱铁磁相, 约在 -10°C 以下, 自旋沿 $\langle 111 \rangle$ 轴取向, 自旋改变方向的温度称为 Morin 温度^[4]。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 一般在一定温度范围内发生 Morin 相变^[5], 而且升温 and 降温过程所对应的 Morin 温度不同^[6]。外磁场^[7]、压力^[8]、粒度^[9]、掺杂^[10]和晶体的内应力^[11]等对 Morin 温度都有影响, 但尚未见到表面包附会对 Morin 温度产生影响的报道。

现在一般都用两种作用相反的各向异性来解释 Morin 相变^[2]: (1) 来自自旋-轨道耦合的单离子各向异性常数 K_{fs} , 它使自旋沿 $\langle 111 \rangle$ 方向排列; (2) 来自磁偶极子相互作用的各向异性常数 K_{md} , 它使自旋转到 (111) 平面。用这种模型可以解释掺杂、粒度等对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 Morin 温度的影响^[12]。

从表 2 可以看出, 包钴会使 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在室温的矫顽力增大, 而矫顽力的增加是由于有效各向异性的增大^[13]。造成各向异性增大的可能原因之一是表面包附钴化合物与弱铁磁性 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 之间形成交换各向异性, 但由图 4 可以知道, 样品 B 在磁场中冷到 200K 时所测得的磁滞迴线仍然是对称的, 由此可见, 包钴后 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的各向异性增大的原因不是由于交换各向异性。

室温下样品 B 和 C 的穆斯堡尔参数和 $\text{Fe}2p_{3/2}$ 的峰位等与样品 A 的相同, 说明包钴不会使 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 Fe^{3+} 离子的核能级和 $2p_{3/2}$ 等内层电子的能级发生变化, 但却改变了 3d 能带电子的能量分布曲线, 因此可以假设, 包钴会使 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的单离子各向异性常数 K_{fs} 下降; 如 Besser^[10] 解释在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中掺杂会使 Morin 温度下降的作用相似。由于包钴 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 K_{fs} 变小, 故在 Morin 温度以上, K_{md} 和 K_{fs} 的差值会比 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的相对增大, 即包钴 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的有效各向异性常数增加; 而使其矫顽力增大。但 K_{fs} 的变小又可使 Morin 温度变低。这样就可以解释上面所述的实验结果。但包钴如何会使 K_{fs} 下降的详细原因, 还有待进一步研究。

3. 从表 1 知道, 样品 B 和 C 在 77K 时分别还有 68% 和 91% 弱铁磁相存在, 它们的

穆斯堡尔参数亦和样品 A 在室温时(弱铁磁相)的这些参数不同,可能是由两种原因造成的:(1)温度降低会使这些穆斯堡尔参数发生变化;(2)样品 B 和 C 在 77K 时有反铁磁和弱铁磁相同时存在,它们之间的相互作用会影响到这些参数。

在 77K 时,样品 B 和 C 反铁磁相的同质异能位移与样品 A 的同质异能位移基本相同,但它们的四极劈裂和超精细场都比样品 A 的这两个参数小。这些数据说明,包钴后不会使 α -Fe₂O₃ 的穆斯堡尔原子核的化学环境 (Chemical surroundings) 变化,但却可使四极劈裂变小;即可能使原子核所在处电场梯度变小,进而使自旋偶极场对超精细场的贡献变小而使样品 B 和 C 的超精细场变小^[14]。这亦可能是图 7 中包钴样品的 3d 能带能量分布曲线发生变化的原因。

4. 假定 α -Fe₂O₃ 粉末的颗粒大小都是相同的,包钴时钴原子又均匀地分布在每颗 α -Fe₂O₃ 粉末的表面上,根据磁化率测量的数据可以估算出样品 B, C, D 和 D₂ 每颗磁粉受到包钴影响的表面层厚度分别为 142, 190, 205 和 108 Å。这样的厚度已远远超过目前所知道的相互作用机制的距离。其详细的物理过程还有待进一步研究。

王金铃为我们做了磁化率测量;李靖元做了磁性测量;中国原子能科学研究院的杨继廉测量了中子衍射谱;北京理化分析中心的郁向荣和刘芬测量了 X 射线光电子能谱;还和戴守愚及陈冠冕共同讨论了穆斯堡尔谱的一些问题。在此特向他们一并表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] Y. Imaka *et al.*, *IEEE Trans. on Magn.*, MAG-14 (1978), 649.
- [2] A. Tasaki and S. Iida, *J. Phys. Soc. Japan*, 2(1961), 167.
- [3] G. J. Shull *et al.*, *Phys. Rev.*, 83 (1951), 333.
- [4] F. J. Morin, *Phys. Rev.*, 78(1950), 819.
- [5] P. Imbert and A. Gerard, *Compte Rendus Acad. Sci. Paris*, 257(1963), 1054.
- [6] G. Charlesworth and F. A. Long, *Proc. Leeds Phil. Soc.*, 3(1939), 515.
- [7] G. J. Muench *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 52(1981), 2493.
- [8] T. G. Whorlton *et al.*, *Phys. Letters*, 24A (1967), 653.
- [9] R. Chevallier and S. Mathieu, *Ann. Phys. Paries*, 8(1943), 258.
- [10] P. J. Besser *et al.*, *Phys. Rev.*, 153 (1967), 632.
- [11] H. Porath and C. B. Raleigh, *J. Appl. Phys.*, 38(1967), 2401.
- [12] J. O. Artman *et al.*, *Phys. Rev.*, 138 (1965), A912.
- [13] C. P. Bean, *J. Appl. Phys.*, 26(1955), 1381.
- [14] F. Van der Woude, *Phys. Stat. Sol.*, 17(1966), 417.

EFFECT OF COBALT COATING ON THE MORIN TRANSITION OF $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

LUO HE-LIE WANG ZHU-FUNG

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The Mössbauer spectra, the magnetic properties, neutron diffraction and X-ray photoelectron spectra of pure and Co coated $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ have been measured. It is found that the Morin transition temperature of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ is influenced and the coercivity is increased obviously by Co coating. We suggest that a fine structure (single ion) anisotropy energy constant K_u would be decreased by Co coating, this could explain the experimental results.