

超细 Fe 微粒表面氧化层的磁性研究*

吴 坚 陆怀先 都有为 高学奎 王挺祥

(南京大学固体微结构实验室物理系)

1988 年 2 月 28 日收到

测量了超细 Fe 微粒比饱和磁化强度 σ , 与平均粒径 d 的关系, 发现 σ 随 d 的减小而减小; 还测量了升温 and 降温过程中的 $\sigma(T)$, 发现 $\sigma(T)$ 随 T 的变化是不可逆的, 且始终存在着 $\sigma_c(T) < \sigma_d(T)$. 上述现象是由于超细 Fe 微粒的表面覆盖着氧化层, 氧化层内存在着自旋钉扎现象所致.

一、引 言

超细微粒可用于磁性液体、高密度磁记录介质、催化剂、生物医学等方面, 是很有前途的新型材料, 因此超细微粒研究是近年来颇为引人注目的课题. 除了当固体的尺寸小于某些临界尺寸时呈现出的许多与大块材料不同的性质外, 随颗粒尺寸减小, 颗粒比表面积增加, 表面原子相对增多, 超细微粒也为表面问题的研究提供了方便.

磁性研究是超细微粒物性研究的一个重要方面. 由于超细微粒粒径很小, 其表面成份占有很大权重, 所以在研究超细微粒磁性时, 表面磁性的研究显得越来越重要. 近年来的穆斯堡尔谱的研究表明, 铁氧体超细微粒表面及金属表面氧化层内存在着自旋钉扎现象, 这种现象在宏观上势必造成磁化强度的降低. 在本文中, 我们通过对超细微粒的磁化强度及其与温度关系的测量来研究自旋钉扎以及温度对自旋钉扎的影响.

二、样品制备

我们用蒸发法在 N_2 气氛中制备了超细 Fe 微粒^[1], 从透射电子显微镜照片上可以看出颗粒基本为球形, 由于磁偶极相互作用而排为链状, 平均粒径随 N_2 气压力增加而增加. 采用控制 N_2 气压力的方法控制平均粒径, 用氮吸附法测定样品的单位质量的表面积 (即比表面积), 以此求得平均粒径 (BET 法). 当 N_2 气压力分别为 80, 130, 530, 1300, 4000 Pa 时, 所制备的超细 Fe 微粒的平均粒径分别为 15, 16.5, 27, 35, 40 nm.

三、物相与结构分析

X 射线衍射物相分析表明, 所制备的超细 Fe 微粒样品的主要成份为 α -Fe, 衍射谱线

* 国家自然科学基金资助的课题.

中亦同时存在着较弱的氧化物谱线, 谱线对应于尖晶石结构的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 或 Fe_3O_4 ; 谱线宽度很宽, 说明氧化物为微晶。随粒径增大, 氧化物相对含量减小, 谱线相对强度减弱。低温穆斯堡尔谱得到类似的信息, 解谱的结果氧化物谱线的相对吸收面积数据列于表 1。假

表 1

粒径 \bar{d} (nm)	相对吸收面积 $A_0/A(\%)$	氧化物体积百分比 $V_0/V(\%)*$	比饱和磁化强度 $\sigma_s(\text{A/m} \cdot \text{kG})$	氧化物体积百分比 $V_0/V(\%)**$
15			144	
16.5	28	44	161	57
27	14	25	177	44
30	4	7	192	30

* 由相对吸收面积算得; ** 由 Corner 的方法算得^[3]

定低温下氧化物与 $\alpha\text{-Fe}$ 的无反冲分数近似相等, 算得的氧化物体积百分比亦列于表 1 中。电子能谱的分析表明颗粒表面不存在金属态的 Fe, 而随离子刻蚀的进行金属态的 Fe 才逐渐出现。在透射电子显微镜的研究中, 会聚电子衍射的氧化物衍射束得到的颗粒暗场相边缘有较亮的一圈, 直接证明了氧化物出现在颗粒表面。最近我们用高分辨电子显微镜直接观察到了超细 Fe 微粒表面的氧化物微晶, 其结构比较复杂, 详细结果将另文介绍。综上所述, 本文中所制备的样品为表面覆盖着一层 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 或 Fe_3O_4 微晶的超细 Fe 微粒。由于氧化物存在于表面, 比表面积随粒径减小而增加, 所以氧化物相对含量随粒径减小而增加。

四、磁性研究

不同粒径的超细 Fe 微粒的低温磁化曲线用提拉样品磁强计测量, 测量温度为 1.5K, 磁场强度为 $0\text{--}4.8 \times 10^6 \text{A/m}$ 由磁化曲线的高场直线部分外插至 $H = 0$, 得到比饱和磁化强度 σ_s 的数据见表 1, 可见 σ_s 随 \bar{d} 的减小而减小。

所见文献报道都认为表面氧化层造成了 σ_s 的降低, 但所持观点不同。Tasaki^[2] 认为表面氧化层是非磁性的, 而 Corner^[3] 则认为颗粒总磁矩为

$$\mu = m_1\sigma_{s1} + m_2\sigma_{s2},$$

式中 m_1 , m_2 分别为 Fe 和氧化层的质量, σ_{s1} , σ_{s2} 分别为 Fe 和氧化物的比饱和磁化强度。然而, 我们的样品中并没有发现 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 等非磁性氧化物; 穆斯堡尔谱等实验中又未见超顺磁现象, 相应于表面氧化物的谱线具有明显的磁分裂, 磁分裂的大小仅稍小于大块 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 或 Fe_3O_4 的, 说明氧化层并非所谓非磁性层。而根据 Corner 的计算方法算出的氧化物体积百分比如表 1, 显然与实验不符。

文献 [4] 对 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 等铁氧体的超细微粒的研究和文献 [5—7] 对超细 Fe 微粒的氧化层及 Fe 膜的氧化层的研究表明, 铁氧体的表面及金属 Fe 的氧化层内存在着自旋钉扎现象, 加数百万安/米的磁场亦不能明显改变自旋取向。因此, 我们认为超细 Fe 微粒的氧化层并不是非磁性层, 但其对颗粒总磁矩的贡献很小, 这是由于表面氧化物微晶中存在

着自旋钉扎现象,即使在我们测量中所用的最高磁场下亦不能明显改变钉扎方向的随机

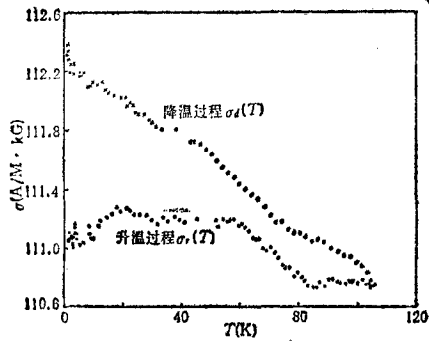


图1 $\sigma(T)$ 曲线 ($\bar{d} = 15\text{nm}$, $H = 40\text{kOe}$)

性,宏观上氧化层对磁矩的贡献很小.因为随粒径减小,比表面积增大,所以 σ_r 随 \bar{d} 的减小而减小.

为了在实验上验证超细 Fe 微粒表面氧化层中自旋钉扎的存在并研究其与温度的关系,我们将未经磁化的样品降温至 1.5K,加磁场至 $H = 3.2 \times 10^6\text{A/m}$,测量升温过程的比磁化强度 $\sigma_r(T)$,发现当温度在 $T < 20\text{K}$ 范围内出现 $\sigma(T)$ 随温度的升高而增加的反常现象,至

$T = 100\text{K}$

后降温.得到随温度降低而单调上升的 $\sigma_d(T)$ 曲线,且存在 $\sigma_d(T) > \sigma_r(T)$ 这一规律,实验结果如图 1.

我们认为由于温度的升高,热运动能量增加,同时氧化物微晶的表面各向异性减小,使部分自旋能够克服各向异性势垒,转向接近磁场方向的易磁化向.由图 1 的升温曲线可以看出,钉扎的解除是逐步的,因为颗粒表面的氧化层是复杂的,各处造成钉扎的各向异性势垒大小不一,各向异性较小的地方在较低的温度下即可解除钉扎,而各向异性较高的地方则在较高温度下才能解除钉扎.当温度重新降低时 $\sigma(T)$ 的变化是不可逆的,因已转向接近磁场方向的易磁化向上的自旋被“冻结”在该方向上.图 1 的结果并不是说至 $T = 100\text{K}$ 钉扎就全部解除了,实际上,如果温度进一步升高,将会有更多的钉扎被解除, $\sigma_d(T) > \sigma_r(T)$ 的现象必将更加明显.

五、小 结

我们的工作表明超细 Fe 微粒表面覆盖着氧化层,氧化层内存在着自旋钉扎现象,这种现象造成了 σ_r 随 \bar{d} 的减小而减小,随温度的上升,热运动能量增加,同时,氧化物表面各向异性常数 K 随温度 T 的上升而下降,使得造成钉扎的各向异性势垒降低,部分自旋转向接近磁场方向的易磁化向.本工作为自旋钉扎的观点提供了一个新的实验依据,并可以从中了解钉扎与温度的关系.关于超细 Fe 微粒表面氧化层磁性的研究工作正在继续进行之中.

本文的穆斯堡尔谱工作得到了张毓昌,赵福祥,张汉辉同志的帮助和支持,电子显微镜和 X 射线衍射工作分别得到了胡梅生、李象晋同志的帮助和支持,在此表示感谢.

- [1] 陆怀先、吴坚、都有为、高学奎、王挺祥,南京大学学报(自然科学版),待发表.
- [2] A. Tasaki, M. Takao, H. Tokunaga, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **13**(1974), 271.
- [3] W. D. Corner, P. A. Mundell, *J. Magn. Magn. Mat.* **20**(1980), 148.
- [4] A. H. Morrish, K. Haneda, *J. Magn. Magn. Mat.* **35**(1983), 105.
- [5] Y. W. Du, J. Wu, H. X. Lu, T. X. Wang, Z. Q. Qiu, H. Tang, J. C. Walker, *J. Appl. Phys.*, **61**(1987), 3314.

- [6] K. Haneda, A. H. Morrish, *Surf. Sci.*, **77**(1978), 584.
[7] T. Shinjo, T. Iwasaki, T. Shigematsu, T. Takada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**(1984), 283.

A STUDY ON THE MAGNETIC PROPERTIES OF SURFACE OXIDE LAYERS OF ULTRAFINE IRON PARTICLES

WU JIAN LU HUAI-XIAN DU YOU-WEI GAO XUE-KUI WANG TING-XIANG

(*Laboratory of Microstructure in Solids and Department of Physics, Nanjing University*)

ABSTRACT

The dependence of σ_s of ultrafine iron particles on their average diameter d is measured. It is found that the smaller the particles, the smaller their σ_s . The variation of σ with temperature, $\sigma(T)$, which is irreversible, is also measured both in temperature rising and dropping processes. The experimental results can be explained by spin pinning in the oxide layers.