

铁、钴、镍金属超微粒的制备与磁性*

李 华 龚 伟

中国科学院物理研究所, 北京, 100080

1990年9月20日收到

用气体蒸发法制备粒径在 $100\text{--}800\text{ \AA}$ 之间的铁、钴、镍金属超微粒。超微粒的生长机制与气压相关,在低气压下 ($P < 3\text{ Torr}$) 为成核生长;在高气压下 ($P > 3\text{ Torr}$) 为凝聚生长。电子显微镜观察到铁的非晶态超微粒。X射线衍射表明:铁、镍超微粒的晶格结构与相应的块物质相同,但钴超微粒有所不同,粒度为 $200\text{--}300\text{ \AA}$ 的钴为 fcc 结构。室温下,铁、钴、镍超微粒最高矫顽力分别为 $1000, 1500$ 和 450 Oe ,对应的平均粒度为 $210, 200$ 和 $320\text{ \AA}$,其数值与理论计算的单畴颗粒尺寸大致相同。其饱和磁化强度随粒度的减小而单调减小。实验表明,超微粒的磁化强度减小与颗粒表面氧化层和一部分超顺磁性颗粒有关。表层氧化层原子的自旋磁矩与体内原子的自旋磁矩成一角度排列。低温下,铁磁超微粒的矫顽力很高,如 $300\text{ \AA}$ 铁为 1350 Oe , $290\text{ \AA}$ 钴为 2204 Oe , $270\text{ \AA}$ 镍为 1050 Oe 。

PACC: 7560J; 7550C

一、引 言

粒径介于 $10\text{--}1000\text{ \AA}$ 之间的超微粒是处于原子、分子物理与凝聚态物理之间的领域,它既不是完全微观的,也不是完全宏观的。如粒径为 $100\text{ \AA}$ 的一个超微粒所含有的原子数大约为 10^5 个。由于其电子和晶格体系的自由度有限(体效应)及表面积与体积比很大(表面效应),超微粒表现出许多独特的性质。目前,超微粒已经成为基础物理^[1-3]和生产应用^[4-6]研究中的一个重要课题。超微粒的颗粒尺寸是磁性发生剧烈变化的范围,磁结构从多畴到单畴直至超顺磁性,开展微结构磁性的工作可以进行单畴、永磁性和超顺磁性等一些基础理论的研究。还可以探索新型永磁材料,复合功能材料和毫微晶材料的制备。超微粒的方法很多,蒸发法^[7]是一种有效的生成方法,它能够容易地控制超微粒的大小,并能制备几乎所有的金属、合金化合物及部分无机盐的超微粒。

本工作通过改变制备条件研究超微粒的生长机制,并测定矫顽力饱和磁化强度随粒度的变化;研究和分析不同粒径超微粒的磁特性;比较系统地测量铁、钴、镍金属超微粒在不同温度下的磁性。对铁、钴、镍金属超微粒表面磁结构作一些初步的探讨。

* 中国科学院物理研究所磁学开放研究实验室资助的课题。

二、样品制备与测量

铁、钴、镍金属超微粒用气体蒸发法制备, 蒸发气体为氩气或氮气, 收集器用液氮冷却, 超微粒样品在含微量氧的氩气氛中钝化处理 12—24h 后从真空室取出进行各种测量。

使用透射电子显微镜观测超微粒的形貌和粒度。超微粒的平均直径为

$$\bar{D} = (\sum(n_i d_i^3) / \sum n_i)^{1/3},$$

这里 d_i 和 n_i 分别为第 i 个超微粒的直径和相同直径的超微粒个数。

用 X 射线衍射仪、振动样品磁强计、磁天平和提拉法测量超微粒的晶体结构和静磁特性。在测量矫顽力时, 用石蜡将样品随机地固定在样品盒内以防止磁场反向时整个超微粒发生转动。

三、实验结果

1. 超微粒的形貌与晶格结构

在电子显微镜下观察, 铁、钴、镍金属超微粒呈链状排列, 粒径大的超微粒容易形成“之”字型链, 粒径小的容易形成直链。

铁、钴、镍金属超微粒在电子显微镜下所观察到的多种形状与 Hayashi 等人^[8]总结的图形基本相同。但是在铁金属超微粒中存在着一小部分球形颗粒, 如图 1 所示, 其直径在 200—500 Å。根据立方晶体在透射电子显微镜中只能观察到四角、六角和八角形等一些图形的实验规律和超微粒在液氮温度下收集的实验条件, 这种球形颗粒有可能是一种非晶态铁金属超微粒。

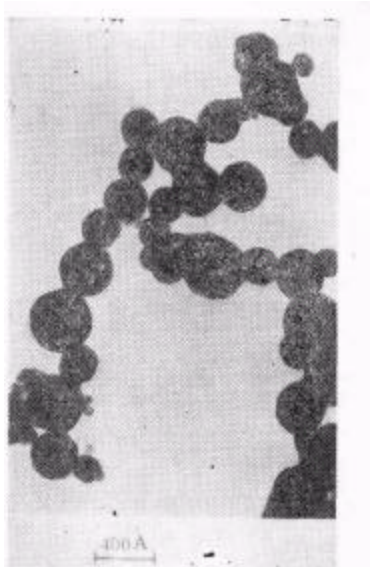


图 1 电子显微镜下观察到的球形铁超微粒

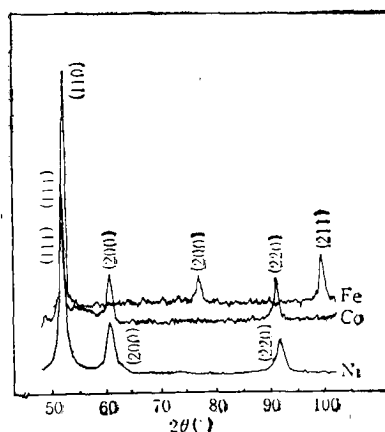


图 2 铁、钴和镍金属超微粒的 X 射线衍射谱

X 射线衍射实验结果表明 (见图 2), 铁、镍超微粒的晶体结构与相应的块状物质相

同,即铁为 bcc, 镍为 fcc., 但钴金属超微粒为 fcc 结构, 与块状钴的 hcp 结构有所不同。为防止氧化, 对金属超微粒进行钝化处理。使用微量的氧气使超微粒表面慢慢氧化以生成一层微薄的氧化物, 使得金属超微粒在空气中不易氧化。在图 2 的衍射曲线上看不到氧化物的衍射峰, 说明经过钝化处理的金属超微粒, 其氧化程度很小。

2. 超微粒的大小及分布

在蒸发法中, 气体种类及压强 (P)、蒸发源温度和收集距离 (d 为收集器与蒸发源之间的距离) 均影响着所生成的超微粒的大小。相对而言, 气体的压强对超微粒粒度的影响更为主要。图 3 列出气体的压强及种类与超微粒平均尺寸的一个关系。氮气中生成的超微粒其粒度总是小于在氩气中生成的。气压越高, 超微粒的平均直径相差就愈大。但 $P < 3\text{Torr}$ 条件下, 两条曲线趋于重合, 超微粒的平均直径与气体的种类关系不大。

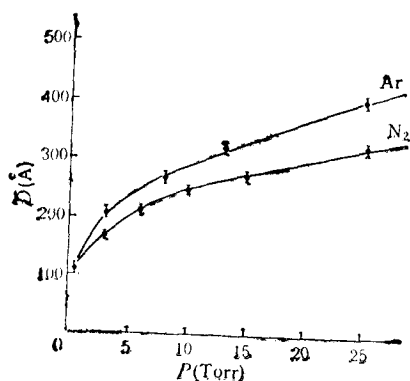


图 3 镍金属超微粒的平均直径与气体种类及气体压强的关系 $D = 80\text{mm}$

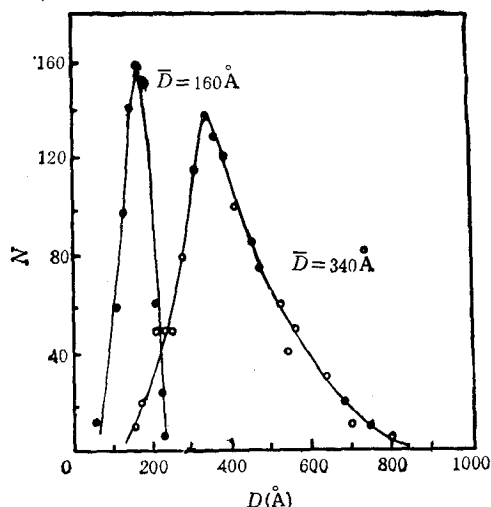


图 4 铁金属超微粒的粒度分布曲线 (在氩气中生成)

受生成条件和制备工艺的影响, 实际的超微粒存在着一粒度分布。对平均粒度小的超微粒系统, 其粒度分布呈高斯分布, 分布较窄。对平均粒度大的超微粒系统, 其粒度分布遵从对数正态分布, 在大粒度方向拖一尾巴, 如图 4 所示。

3. 铁、钴和镍金属超微粒磁性与粒度的关系

铁金属超微粒的矫顽力 H_c 和饱和磁化强度 M_s 与颗粒平均直径 $\bar{D}$ 的关系见图 5。随着颗粒平均直径减小, H_c 明显增加。实验表明, $\bar{D}$ 大约在 210Å , H_c 有一最大值。按照单畴颗粒磁矩一致转动理论。这是铁金属超微粒的单畴颗粒尺寸。当 $\bar{D} < 210\text{Å}$, H_c 开始下降, 铁金属超微粒进入超顺磁性区域。钴和镍金属超微粒也有相似的结果。表 1 列出铁、钴和镍金属超微粒具有最大矫顽力时的平均粒度, 图 6 为其所对应的磁滞回线。

铁、钴和镍金属超微粒的饱和强度 M_s 随着颗粒平均直径减小单调下降。这与颗粒表面的氧化层原子和具有超顺磁性的细颗粒增多有关。

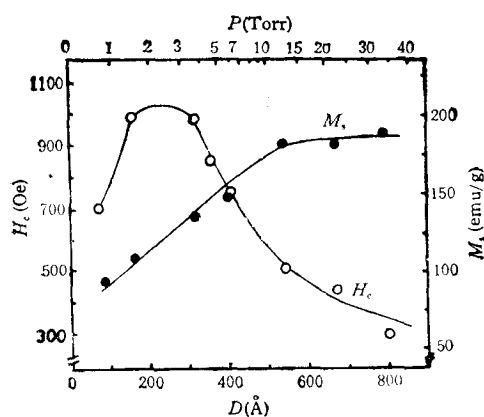


图5 铁金属超微粒的矫顽力 H_c 和饱和磁化强度 M_s 与颗粒度 $\bar{D}$ 的关系 室温下在氩气中生成

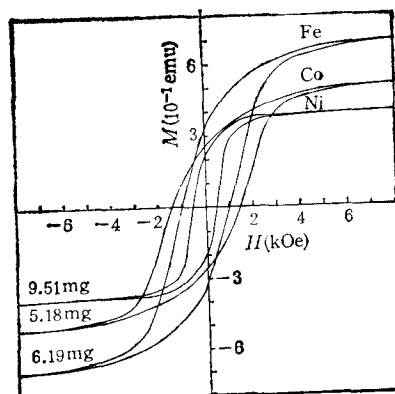


图6 铁、钴、镍金属超微粒的磁滞回线 室温下在氩气中生成

表1 实验所测得的铁、钴、镍金属超微粒在室温所具有的最大矫顽力 H_c 及其所对应的平均粒度 $\bar{D}$

元素	最大矫顽力 H_c (Oe)	平均粒度 $\bar{D}$ (Å)
Fe	1000	210
Co	1500	200
Ni	450	320

不同粒度的铁、钴和镍金属超微粒的 M_s 总结于表2。

4. 矫顽力和饱和磁化强度的温度特性

对平均粒度为 300 Å 的铁金属超微粒, $M_s(T)$ 随 T 的增加而减小, $H_c(T)$ 在 $T < 100 \text{ K}$ 的温区内有大幅度的变化(从 900 Oe 到 600 Oe), 当 $T > 100 \text{ K}$ 后, 几乎不变。见图7。

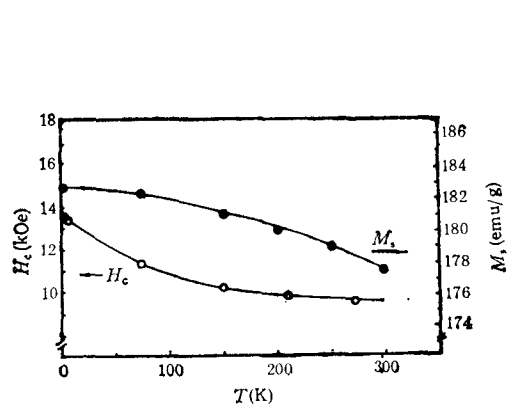


图7 铁金属超微粒(平均粒度为 300 Å) 的 H_c 和 M_s 与温度的关系 $H_{ox} = 70 \text{ kOe}$; 在 $P = 3 \text{ Torr}$ 氩气中生成

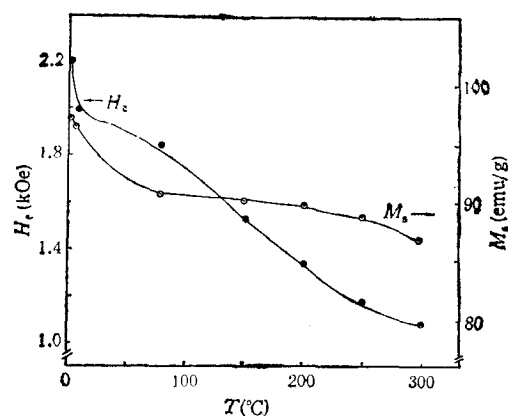


图8 钴金属超微粒(平均粒度为 290 Å) 的 H_c 和 M_s 与温度的关系 $H_{ox} = 70 \text{ kOe}$ 在 $P = 3 \text{ Torr}$ 氩气中生成

对平均粒度分别为 290, 270 Å 的钴、镍金属超微粒, 在 $T < 100\text{K}$ 范围, 随着 T 减小, $M_s(T)$ 增加很快, $T > 100\text{K}$ 时缓慢减小. $H_c(T)$ 随 T 的减小而增加. 如图 8, 图 9 所示.

降温曲线总是位于升温曲线之上(见图 10). 这表明: 经过退火后, 超微粒的净磁矩有所增加. 这是由于 12kOe 的外磁场不能使样品完全饱和.

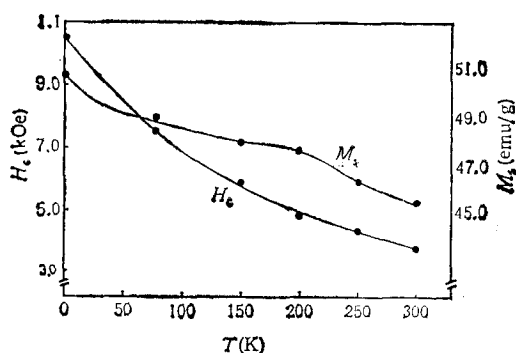


图 9 镍金属超微粒(平均粒度为 270 Å)的 H_c 和 M_s 与温度的关系 $H_{ex} = 70\text{kOe}$; 在氩气中生成

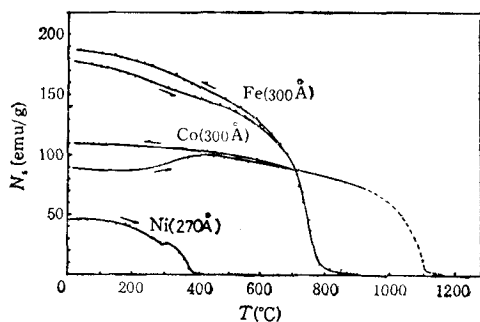


图 10 铁(300 Å)、钴(300 Å)、镍(270 Å)金属超微粒的饱和磁化强度的高温曲线 $H_{ex} = 12\text{kOe}$

表 2 8kOe 外磁场下测量的微粒子的 M_s 对块物质 $M_s(\text{bulk})$ 的百分数

	元素	粒度(Å)	$M_s(\text{emu/g})$	$M_s/M_s(\text{bulk})$ (%)
最大颗粒	Fe	800	189.4	85.4
	Co	480	145.4	89.4
	Ni	400	44.5	75.9
最小颗粒	Fe	170	99.4	44.8
	Co	120	35.7	21.9
	Ni	110	29.3	50.0

注: $M_s(\text{bulk})$ 对铁、钴、镍金属的值分别为 221.7, 162.6 和 58.6 emu/g.

依照居里点附近磁化强度随温度的关系:

$$M(T)/M(0) = C(T_c/T - 1)^{\frac{1}{2}},$$

C 为常数, T_c 为居里温度. 可用作图的方法求出铁 ($\bar{D} = 300\text{Å}$) 和镍 ($\bar{D} = 270\text{Å}$) 金属超微粒的居里温度与块状物质几乎相等. 这表明超微粒原子自旋间的交换作用与块物质的相等.

四、讨 论

1. 超微粒之间的静磁作用

随着铁磁性物质的微粒化, 每个颗粒所含的磁畴数目减小, 超微粒的颗粒在单畴临界尺寸附近时, 存在着一个表面磁场, 在颗粒之间产生一个较强的静磁场. 微粒子静磁场相

互作用使微粒子很容易呈链状排列。微粒子为多畴时呈“之”字型链,为单畴时形成直链。

2. 生长机制

就蒸发法生成方法而言,超微粒的生长机制有两种。

一种是均匀成核生长。一般认为,成核生长只发生在离蒸发源很近的距离(δ)内,形成一些短程有序的原子团和微小晶粒。

还有一种是凝聚长大。在成核生长区(δ)内生成的原子团或微晶在其后的扩散中相互碰撞而发生凝聚。凝聚所决定的微粒子的大小(体积 V)为: $V \propto (m/M)P$, 式中 P 为气体压强, m 为气体分子量, M 为被蒸发金属的原子量。可以定性地看出,超微粒的粒度随压强的增加而增大,随着气体分子量的增大而增大,这与本实验是相符的(如图3)。但不能解释在低气压下($P < 3\text{Torr}$)超微粒的平均粒度几乎与气体种类无关。通过大量的实验数据分析比较,可以认为:在高气压下凝聚生长是超微粒主要生长机制,这种生长机制决定了超微粒的粒度分布呈对数正态分布;在低气压下,均匀成核生长是超微粒的主要生长机制,这种生长机制决定了超微粒的粒度分布呈高斯分布。这就解释了图4的实验结果。

3. 表面效应

随着超微粒尺寸减小,比表面积(单位体积的表面积)的显著增加,表面存在着极强的化学活性,超微粒很容易氧化。在样品的制备完成后,通过加入微量氧气或氮气长时间钝化,使得颗粒表面形成一层很薄的氧化层,阻止超微粒的进一步氧化。X射线衍射结果表明:铁金属超微粒的表面为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与 Fe_3O_4 的混合物,而且 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 占绝大多数^[9],钴金属超微粒的表面氧化物为 CoO ^[10],镍金属超微粒的表面氧化物为 NiO ^[11]。

由于其近邻的不对称性,表层原子的各向异性场很强。一些研究表明各向异性场对铁金属超微粒表面氧化物的自旋起扎钉作用^[12]。假设平均粒度为 $\bar{D}$ 的铁金属超微粒(球形),其表面氧化层的厚度为 r ,在一定外磁场下,表面原子磁矩与外磁场形成一个夹角 α ($0 < \alpha < \pi/2$),而体内铁的磁矩与外场平行。

则表面层对 M_s 的贡献为 $\frac{\pi}{6}(\bar{D}^3 - (\bar{D} - 2r)^3)\rho_1\sigma_1\cos\alpha$,

体内原子对 M_s 的贡献为 $\frac{\pi}{6}(\bar{D} - 2r)^3\rho_2\sigma_2$,

式中 ρ_1, ρ_2 表示表层和体内的密度, σ_1, σ_2 表示表层和体内的饱和磁化强度,假设两相为铁磁性耦合。则实际测得的饱和磁化强度 σ_3 为

$$\sigma_3 = \left(1 - \frac{2r}{\bar{D}}\right)^3 \sigma_2 + \left[1 - \left(1 - \frac{2r}{\bar{D}}\right)^3\right] [\rho_1/\rho_2] \cos\alpha.$$

考虑到 $\bar{D} \gg r$, 即 $\sigma_3 = \sigma_2 + 6r[(\rho_1/\rho_2)\sigma_1\cos\alpha - \sigma_2]/\bar{D}$, 将 $\rho_1 = 5.2\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\rho_2 = 7.8\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\sigma_1 = 74\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$, $\sigma_2 = 221\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 代入上式得

$$\sigma_3 = 221 + 6r(49 \cdot 3 \cos\alpha - 221)/\bar{D} \quad (1)$$

在Granqvist^[13]假设下,(1)式所代表的直线斜率仅与夹角 α 有关。图11为铁金属超微粒

的 M_s 与粒度倒数的关系。在大颗粒 ($\bar{D} > 600 \text{ \AA}$) 时, 铁金属超微粒的磁化强度 M_s 几乎不随粒度倒数 $1/\bar{D}$ 变化。对应于大块物质, α 角近似为零。在 $300-600 \text{ \AA}$ 之间, M_s 与 $1/\bar{D}$ 成线性关系, 由(1)式可知, 表面层原子的磁矩与体内原子磁矩所成的角度不变。当 $\bar{D} < 300 \text{ \AA}$ 时, 两者之间的关系偏离线性, 且夹角 α 减小。每颗微粒包含呈亚铁磁性的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 或 Fe_3O_4 和呈铁磁性的铁, 在这两种磁性相之间存在交换相互作用^[14]。夹角 α 随粒度的减小而减小表明这两相之间交换作用加强。

4. 体效应

随着超微粒的粒度不断减小, 超微粒磁性随颗粒的体积直接相关。当超微粒的直径

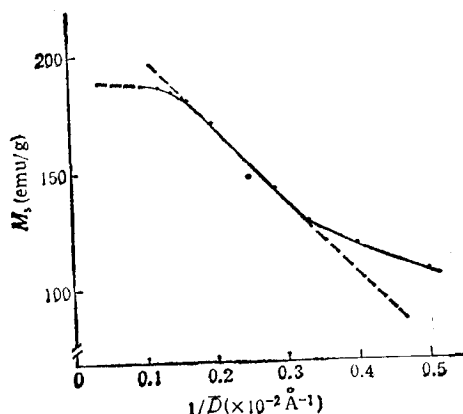


图 11 铁金属超微粒的饱和磁化强度 M_s 与平均粒度的倒数 $1/\bar{D}$ 之间的关系图 室温下在氩气中生长

接近单畴颗粒尺寸时, 磁性超微粒的反磁化过程为磁矩的一致转动, 矫顽力呈现出最大值。超微粒的有效各向异性随着其直径减小而迅速增加^[15]。根据磁畴理论, 单畴颗粒的临界半径 R_c 依赖于各向异性常数 K 和交换积分 A ^[16], 即

$$R_c = \frac{9}{2\pi} \frac{\sqrt{AK}}{M_s^2}$$

铁、钴和镍金属超微粒的一些理论计算值与实验值基本上符合, 其数据见表 3。

若超微粒的粒度进一步减小, 当每个超微粒的磁能变得与 $k_B T$ (k_B 为玻耳兹曼常数) 相当时, 超微粒呈超顺磁性^[17], 这时微粒的磁

化矢量并不象大块晶体那样固定在某个易磁化轴方向上, 而是起伏不定的。但是随着温度的降低, 颗粒的热运动减弱, 当温度低于超顺磁截止温度时, 超顺磁相变为铁磁性。由于我们所生成的样品远大于超顺磁临界尺寸, 因而观察不到这一磁相变。

表 3 单畴理论所计算出的单畴临界尺寸

元素	饱和磁化强度 M_s (G)	居里温度 T_c (K)	晶格常数 a (Å)	交换积分 A^* ($\times 10^{-6}$ erg/cm)	各向异性常数 K^{**} ($\times 10^6$ erg/cm ³)	理论单畴尺寸 R_c (理) (Å)	实验单畴尺寸 R_c (实) (Å)
Fe	1710	1044	2.866	5.30	0.8	98	105
Co	1430	1388	3.545	5.40	0.35	96	100
Ni	485	627	3.524	2.45	0.05	212	160

*: $A \approx k_B T_c / a$, k_B 为玻耳兹曼常数。

**：超微粒的各向异性常数引自文献[15]。

五、结 论

1) 超微粒的生长机制依赖于蒸发气压, 在高气压下 ($P > 3 \text{ Torr}$) 为凝聚生长; 在低气压下 ($P < 3 \text{ Torr}$) 为成核生长。

2) 微粒化使铁磁性物质的矫顽力增加并存在一个极大值, 实验上测定: 铁、钴和镍金属超微粒的单畴颗粒直径分别为 210, 200 和 320 Å.

3) 超微粒体内的原子磁矩排列在易轴上, 表层原子的磁矩与体内易轴成一角度.

工作中得到陈金昌教授和赵中仁高级工程师及同组人员的帮助与指教, 在此一并表示感谢. 本课题还得到北京中关村地区联合分析测试中心的部分资助.

- [1] R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **17**(1962), 975.
- [2] R. Kubo, *J. De Physique*, **C-2**(1971), 69.
- [3] I. D. Morokhov et al., *Sov. Phys. Vsp.*, **24**(1981), 295.
- [4] 日本的科学与技术, **1**(1985), 1.
- [5] C. Hayashi, *Phys. Today*, **11**(1987), 44.
- [6] K. Haneda, *Can. J. Phys.*, **65**(1987), 1233.
- [7] K. Kimoto et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2**(1963), 703.
- [8] T. Hayashi et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **16**(1977), 705.
- [9] K. Haneda et al., *Sur. Sci.*, **77**(1978), 584.
- [10] W. H. Meikeljohn et al., *Phys. Rev.*, **105**(1957), 904.
- [11] K. Kimoto, 日本结晶成长学会志, **6**(1979), 88.
- [12] 吴坚等, 物理学报, **37**(1988), 2044.
- [13] C. G. Granqvist et al., *J. Appl. Phys.*, **47**(1975), 2200.
- [14] 潘孝硕, 磁学讨论文集, 科学出版社, (1964), 226 页.
- [15] S. Morup et al., *Phys. Scripta*, **25**(1982), 713.
- [16] L. Neel, *Compt. Rend.*, **224**(1947), 1448.
- [17] A. Morrish, the Physical Principles of Magnetism, Tohn wiley, New York, (1965), p. 360.

THE FORMATION AND THE MAGNETIC PROPERTY OF Fe, Co AND Ni FINE METAL PARTICLES

LI HUA GONG WEI

Institute of Physics, Academia Sinica, 100080

(Received 20 September 1993)

ABSTRACT

Fine particles of Fe, Co and Ni with average diameters from 120 Å to 800 Å were prepared by a gas evaporation method in the atmosphere of argon or nitrogen. We revealed that homogeneous nucleation growth was the dominant growth mechanism of the particles prepared at low pressure (< 3 Torr). The zigzag chains could be explained by the magnetic connection of particles when each particle had a multi-domain structure, and the straight chains when each particle had a single domain. The X-ray diffraction revealed that the crystal structure of Fe and Ni fine particles was the same as the bulk materials and the crystal structure of Co fine particles with average diameter from 200 Å to 300 Å was f.c.c. which differed from h.c.p. of bulk cobalt at room temperature. When the diameter of the particles was about 210 Å, 200 Å and 320 Å, which is nearly the single domain size of Fe, Co and Ni particles, the maximum coercivity of Fe, Co, Ni fine particles was 1000 Oe, 1500 Oe and 450 Oe at room temperature respectively. The saturation magnetization decreased with the decrease of particle size due to the increase of the volume percent of the oxide layers and the numbers of the superparamagnetic particles. A noncollinear configuration of the magnetic moments existed in oxide surface layers for fine particles.

PACC: 7560J; 7550C