

# 包钴型 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉各向异性研究

张 林

山东大学物理系, 济南 250100

1991年7月11日收到

包钴型  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉的矫顽力可比原  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉提高 8000—32000 A/m. 本文研究探讨了两种包钴型  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉(包钴  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  和包钴包亚铁  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) 的单轴各向异性的起源和矫顽力增大的机制. 包钴  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉矫顽力增大是由于钴离子在  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  表面从尤取向产生表面单轴各向异性. 包钴包亚铁  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉 ( $\text{Co}^{2+}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 = 2-16\text{wt}\%$ ) 的矩形比 S. R. 为 0.5 左右, 包钴包亚铁后增强的单轴各向异性和多轴磁晶各向异性使矫顽力增大. 增强的单轴各向异性的起源: (1) 钴离子在  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  表面从尤取向产生表面单轴各向异性; (2) 表面层钴铁氧体微晶易磁化轴从尤排列显示单轴各向异性.

PACC: 7560G; 7560J

## 一、引 言

包钴型  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉是在针状  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉表面包钴或包钴包亚铁而制成的, 分别称为包钴  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉(简记为  $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) 和包钴包亚铁  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉(简记为  $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). 它们的矫顽力可比原  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉提高 8000—32000 A/m, 剩磁和矫顽力随温度及时间的变化小. 目前已广泛地用于录音、录象磁带及高密度数字记录磁带、磁盘等方面. 但是迄今为止, 关于包钴型  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉单轴各向异性的来源和矫顽力增大的原因解释尚无统一的定论<sup>[1]</sup>. 本文研究探讨了包钴型  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉单轴各向异性的起源, 研究分析了  $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉和  $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉矫顽力增大的原因.

## 二、实验方法

对针状  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉分别进行包钴、包钴包亚铁处理. 所使用的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  原粉的长轴与短轴比在 5:1—10:1 之间, 矫顽力  $H_c = 34400$  A/m. 包钴和包钴包亚铁处理方法: 将  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉分散于水中恒温高速搅拌, 然后按不同配比分别加入  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$  溶液(纯包钴时只加  $\text{CoCl}_2$ ). 搅拌后再加入  $\text{NaOH}$  溶液. 待反应完毕后, 用水冲洗烘干, 得到不同钴含量的  $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉样品和  $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉样品(保持  $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{2+} = 0.35$ ). 为了研究包钴型  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉各向异性和矫顽力的关系, 对  $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉样品进行不同温度的热处理(在氮气中进行).

用 X 射线衍射仪分析不同样品的相结构,  $\text{CuK}_\alpha$  辐射. 用透射电子显微镜观察磁粉

包钴和包钴铁前后的晶形。用微机控制振动样品磁强计测量室温下不同样品的矫顽力  $H_c$ ，矩形比 S. R.。

### 三、结果与讨论

$\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉的矫顽力随钴含量的增大而迅速增大，但当钴含量大于 2 wt% 以后就趋于一定值，见图 1 曲线 1。由电子显微镜观察，包钴以后原  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉晶形不变。由 X 射线衍射分析确定： $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉表面包覆的为  $\text{Co(OH)}_2$ 。文献[2]利用穆斯堡尔谱也分析证实  $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  表面包覆层为  $\text{Co(OH)}_2$ 。众所周知， $\text{Co(OH)}_2$  为非铁磁性化合物，它本身不会使  $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉的矫顽力增大。

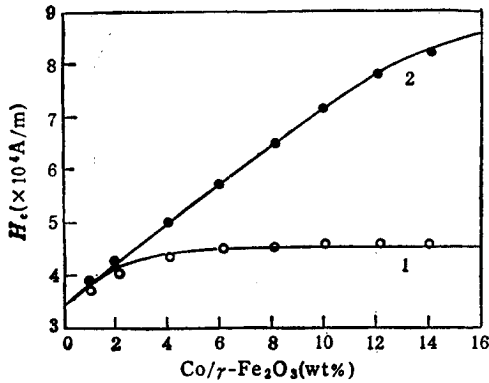


图 1 包钴型  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  矫顽力与钴含量的关系  
曲线 1 为  $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ；曲线 2 为  $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

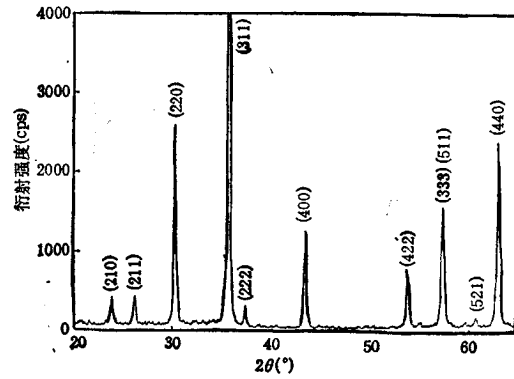


图 2 原  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉 X 射线衍射谱

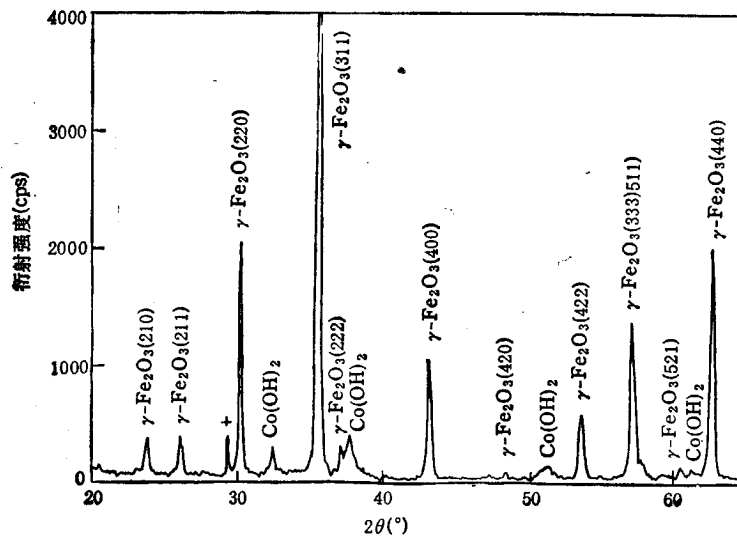


图 3  $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉 X 射线衍射谱

在  $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉 X 射线衍射谱中(见图 3), 除原来  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  衍射峰(见图 2)和  $\text{Co(OH)}_2$  衍射峰以外, 在衍射角  $2\theta = 29.4^\circ$  处出现一条较强的衍射峰线(图 3 中标注十号的峰)。经分析确定此峰不属于其它钴化合物。我们判断出现此衍射峰的原因为: 在包覆处理过程中, 部分钴离子“嵌入”  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  表面晶格, 在核心粒子  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的退磁场的作用下, 钴离子在  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  表面上从尤取向, 使表面层晶格结构发生变化, 产生表面单轴各向异性。也就是说:  $2\theta = 29.4^\circ$  的较强衍射峰是部分钴离子在  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  表面从尤取向使表面层结构发生变化所致, 由此而产生的表面单轴各向异性是  $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉矫顽力比原  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉增大的主要原因。文献[3]通过测量  $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉的“有效各向异性场  $H_k$ ”, 也证实  $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉包钴后增加表面单轴各向异性导致矫顽力增大, 并证实  $H_k$  不随外层钴含量的增大而增大。我们分析 X 射线衍射谱发现: 对于不同钴含量的  $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉样品, 其  $2\theta = 29.4^\circ$  处的衍射峰强度相同, 这表明只是  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子表面处的钴离子进行从尤取向产生表面单轴各向异性, 是一种“表面效应”。当钴含量超过 2wt% 以后, 大部分钴离子形成  $\text{Co(OH)}_2$  层包附在  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  表面或以单独形式存在, 所以矫顽力趋于一定值。

$\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉的钴含量小于 10 wt% 时, 其矫顽力随钴含量增大而线性增大; 当钴含量超过 10 wt% 以后, 矫顽力较缓慢增加, 见图 1 曲线 2。由 X 射线衍射谱分析确定:  $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉表面包覆层为钴铁氧体  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (见图 4)。文献[4]利用穆斯堡尔谱分析也证实  $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉表面层为  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 。由电子显微镜观察, 磁粉晶形不变, 只是比原  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子略加粗(图 5 为原  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉电子显微镜照片, 图 6 为  $\text{Co}^{2+}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 = 6\text{wt}\%$  的  $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉电子显微镜照片)。钴铁氧体既均匀包覆在  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子表面, 部分又以微晶形式堆积在表面。

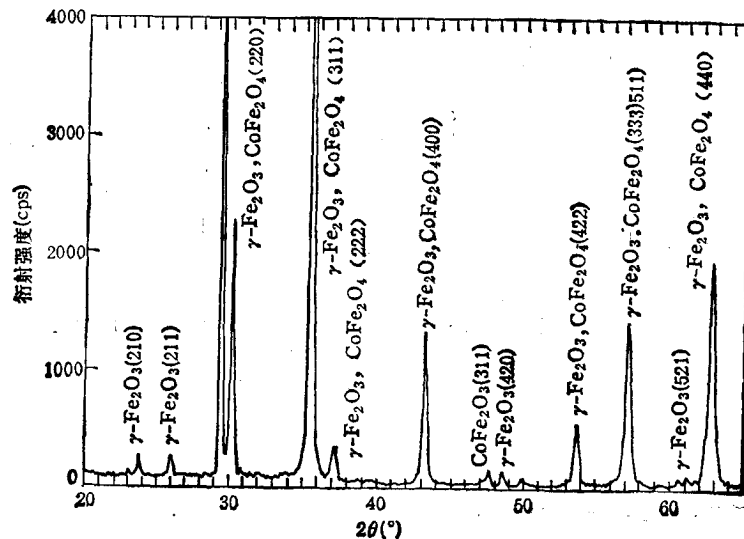


图 4  $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉 X 射线衍射谱

众所周知, 具有单轴各向异性的磁粉颗粒混乱分布时矩形比的理论值为  $0.5^{[5]}$  (由于

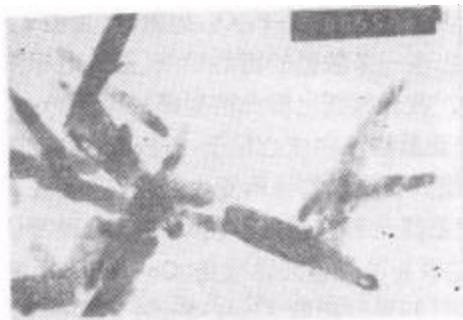


图 5 原  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , 磁粉电子显微镜照片  $\times 80000$



图 6  $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , 磁粉电子显微镜照片  $\times 80000$

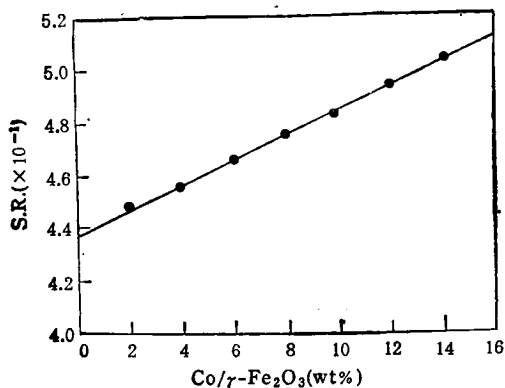


图 7 矩形比 S. R. 与钴含量的关系

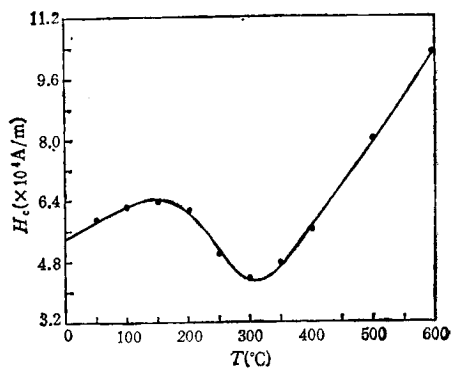


图 8 矫顽力  $H_c$  与热处理温度的关系

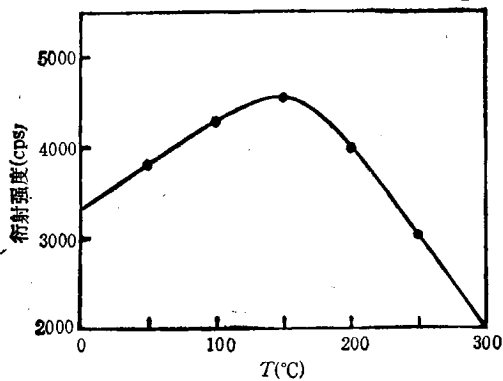


图 9  $2\theta = 29.4^\circ$  的衍射峰强度与热处理温度的关系

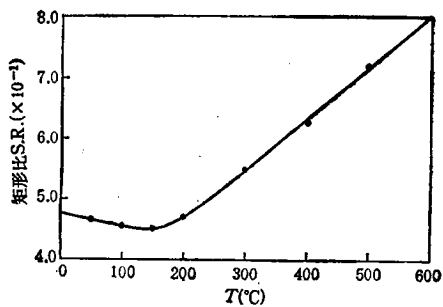


图 10 矩形比 S. R. 与热处理温度的关系

受相互作用等因素影响,实际值小于 0.5)。我们测量了不同钴含量的  $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉样品的矩形比 (钴含量  $\text{Co}^{2+}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{--}16\text{wt}\%$ ), 所测最大矩形比为 0.512 (原  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉矩形比为 0.437), 见图 7 所示。这表明上述的样品包钴铁后基本上仍呈现单轴各向异性。包钴铁后产生的较强的单轴各向异性大大加强原针状  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的形状各向异性,使矫顽力增加<sup>[1]</sup>。

我们认为  $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉增强的单轴各向异性的来源有以下两方面:

1. CoFe- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 磁粉表面层钴铁氧体中的钴离子从尤取向, 使钴铁氧体层和内核  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面处晶格结构发生变化, 产生表面单轴各向异性. 在 CoFe- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 X 射线衍射谱中, 除原  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和钴铁氧体 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的衍射峰以外, 在  $2\theta = 29.4^\circ$  处也出现一条强衍射峰线(图 4 中标注十号的峰), 其强度超过 Co- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 X 射线衍射谱同一位置所出现的峰. 我们判断此强衍射峰是由于钴铁氧体中的钴离子在  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面从尤取向所致.

我们对 CoFe- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 磁粉样品 (Co/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 6wt%) 进行不同温度的热处理(热处理温度分别为 50°C, 100°C, 150°C, 200°C, 250°C, 300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 热处理时间都为 10h). 结果表明: 样品矫顽力的大小强烈地依赖于热处理温度(见图 8). 样品 X 射线衍射谱表明: 位于  $2\theta = 29.4^\circ$  的衍射峰强度也随热处理温度不同而变化(见图 9). 经不同温度热处理后样品的矩形比也发生变化(见图 10).

当热处理温度  $T = 150^\circ\text{C}$  时, 矫顽力达到一峰值, 矩形比数值最小, 位于  $2\theta = 29.4^\circ$  的衍射峰强度最大, 这表明此时钴离子在  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面从尤取向所产生的表面单轴各向异性最强. 当热处理温度超过 150°C 时, 样品的矫顽力下降, 而位于  $2\theta = 29.4^\circ$  的衍射峰强度变弱, 矩形比增大. 这是由于较高温度长时间处理,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面的钴离子向  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体内扩散, 表面钴离子从尤取向变差而表面各向异性被削弱的原因.  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 针状颗粒存在孔洞和缺陷, 而且晶体结构复杂. 文献[6]证实:  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶粒结构主要为多晶, 多晶由更小的微晶组成, 微晶之间存在一定厚度的晶界. 所以在热处理中, 钴离子向  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体内扩散迁移过程是复杂的, 并且不会受  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 针形颗粒表面退磁场的有效作用, 因而钴离子向  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体内的扩散迁移不是从尤取向的, 不会产生感生单轴各向异性. 钴离子只有在  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒表面受内核  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 退磁场的有效作用, 有可能从尤取向产生表面单轴各向异性(表面效应).

在热处理温度  $T = 300^\circ\text{C}$  时, 矫顽力下降到最低, 位于  $2\theta = 29.4^\circ$  的衍射峰消失. 这时表面层钴离子从尤取向完全被破坏, 产生的表面单轴各向异性(表面效应)消失. 当热处理温度超过 300°C 时, 钴离子向  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体内进一步均匀扩散迁移, 逐渐变为掺钴的  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 磁粉, 因而逐渐增强的磁晶各向异性(体效应)使矫顽力增大, 多轴磁晶各向异性使矩形比增大. 当热处理温度  $T = 600^\circ\text{C}$  时, 矫顽力  $H_c = 104000 \text{ A/m}$ , 矩形比 S. R. = 0.8.

2. 由电子显微镜观察 CoFe- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 磁粉的晶形, 钴铁氧体既均匀包覆在  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子表面, 部分又以微晶形式堆积在表面和填充孔洞, 钴铁氧体可能结晶不完整而形成局域立方单晶. 每个微晶生长过程中由于受核心粒子  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形状的影响而使某易磁化轴排列在原  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子的长轴方向, 其余的轴向混乱分布, 从而降低了立方磁晶各向异性, 受形状各向异性的影响而显示单轴各向异性.

上述两方面的原因导致 CoFe- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 磁粉包钴铁后产生较强的单轴各向异性, 其方向与原针状  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子的长轴方向一致, 从而大大加强原  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的形状各向异性, 使矫顽力增大<sup>[7]</sup>.

由图 7 可看出: 不同钴含量 (Co/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2—16wt%) 的 CoFe- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 磁粉样品的矩形比 S. R. 为 0.45—0.512, 基本上仍呈现单轴各向异性, 但随钴含量增加, 矩形比

也增大,说明有多轴各向异性的贡献。这表明  $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉表面钴铁氧体层本身的磁晶各向异性随钴含量增加而增强,磁晶各向异性的增强有助于矫顽力的提高<sup>[3]</sup>。

包钴铁  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉的钴铁含量越大,表面钴铁氧体层越厚。随着钴含量的变化,表面钴离子从尤取向产生的表面单轴各向异性、表面层钴铁氧体微晶易磁化轴从尤排列形成的单轴各向异性和钴铁氧体层本身的磁晶各向异性三方面对  $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉矫顽力增大所起的作用大小是不同的。文献[8]证实:内核  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的表面退磁场大小随离开表面的距离的增加而急剧下降。当钴含量较少时,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  表面钴铁氧体层较薄,在较强的内核  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  退磁场作用下,表面层钴离子从尤取向产生的表面单轴各向异性可能对矫顽力增大起主要作用;随着钴含量增加,表面钴铁氧体层变厚,内核  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  退磁场作用急剧减弱。这时,钴铁氧体微晶易磁化轴从尤排列形成的单轴各向异性和钴铁氧体本身的磁晶各向异性便对矫顽力增大起主要作用了。

#### 四、结 论

1.  $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉颗粒表面包覆层为  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , 钴离子在  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  表面从尤取向产生表面单轴各向异性(表面效应)使  $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉的矫顽力比原  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  增大。

2.  $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉颗粒表面包覆层为钴铁氧体  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ; 不同钴含量样品( $\text{Co}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 < 16\text{wt}\%$ )的矩形比为 0.5 左右,基本上仍呈现单轴各向异性。包钴铁后增强的单轴各向异性和多轴磁晶各向异性使  $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉矫顽力增大。

3. 针状  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  包钴包亚铁后增强的单轴各向异性的起源:(1)钴离子在  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  表面从尤取向产生表面单轴各向异性(表面效应);(2)表面钴铁氧体微晶易磁化轴从尤排列显示单轴各向异性。

4. 关于包钴型  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉内核  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  表面钴离子从尤取向产生表面单轴各向异性、表面晶格结构变化的详细情况,有待于进一步研究和更精确的表面分析技术的证实。

[1] M. P. Sharrock, *IEEE Trans. Magn.*, Mag-25(1989), 4374.

[2] M. P. Sharrock, *IEEE Trans. Magn.*, Mag-19(1983), , 1466.

[3] 罗河烈等,物理学报,30(1981),642.

[4] 李士等,物理学报,30(1981),120.

[5] S. Chikazumi, *Physics of Magnetism*, John Wiley and Sons Inc., New York, (1964), p. 249.

[6] A. E. Berkowitz, *IEEE Trans. Magn.*, Mag-22(1986), 3928.

[7] M. Kishimoto, *IEEE Trans. Magn.*, Mag-17(1981), 3029.

[8] J. H. Xu, K. Sun, H. L. Luo, *J. Magn. Magn. Mat.*, 79(1989), 225

## A STUDY ON THE ANISOTROPY OF COBALT-SURFACE-MODIFIED $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PARTICLES

ZHANG LIN

*Department of Physics, Shandong University, Jinan 250100*

(Received 11 July 1991)

### ABSTRACT

The coercivity of cobalt-surface-modified  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles is 8000 to 32000 A/m greater than that of the original  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The origins of uniaxial anisotropy and the mechanisms of the increase of coercivity of Co- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CoFe- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles are studied in this paper. The directional order (preferred orientation) of the cobalt ions appears on the surface of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, raises the surface uniaxial anisotropy and thus increases the coercivity of Co- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The squareness ratios of various samples of CoFe- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Co/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2—16wt%) are obtained to be about 0.5. The coercivity of CoFe- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is increased by the uniaxial anisotropy and multiaxial magnetocrystalline anisotropy strengthened after CoFe-coating. The origins of uniaxial anisotropy strengthened are suggested. The first is that directional order (preferred orientation) of cobalt ions on the surface of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> results in surface uniaxial anisotropy. The second is that the uniaxial anisotropy results from preferred alignment of preferred axis of cobalt-ferrite microcrystal in surface layer of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**PACC:** 7560G; 7560J