

NiFe_2O_4 纳米固体的穆斯堡尔谱研究^{*}

隋 郁^{1),2)} 苏文辉^{1),3)} 郑凡磊¹⁾ 许大鹏¹⁾

¹⁾(吉林大学物理系, 长春 130023)

²⁾(中国科学院金属研究所, 沈阳 110015)[†]

³⁾(中国科学院国际材料物理中心, 沈阳 110015; 中国高等科学技术中心(世界实验室))

凝聚态和辐射物理分中心, 北京 8730 信箱, 北京 100080)

(1997 年 5 月 4 日收到)

利用反滴共沉淀法制备了 NiFe_2O_4 纳米粒子, 并在高压下 (4.5 GPa) 压制成块状纳米固体材料. X 射线衍射显示, NiFe_2O_4 纳米固体的晶体结构和平均晶粒尺寸在高压下均没有发生变化. 但其室温和低温穆斯堡尔谱结果表明, 高压对纳米固体内部的磁相互作用和界面原子状态有很大的影响. 在高压下, 纳米固体内部的颗粒间磁偶极相互作用和界面离子间的超交换相互作用显著增强. 从而明显抑制了 NiFe_2O_4 纳米固体的超顺磁弛豫, 并降低了纳米固体的磁各向异性常量. 通过对 NiFe_2O_4 纳米固体的穆斯堡尔谱的分析, 还可以得到有关高压下纳米固体表面和界面区域内铁原子的配位氧四面体和氧八面体的形成信息. 随着压力的增加, 这些配位氧多面体逐渐形成, 其对称性和近程有序性都逐渐增强. 使得 NiFe_2O_4 纳米固体的界面原子排列的有序程度在高压下也逐渐增强, 表现出向大尺寸多晶固体的晶界结构转变的趋势.

PACC: 7680; 6250; 6170N; 7560J

1 引 言

纳米固体材料是指由尺寸为纳米量级 (1—100 nm) 的纳米粒子聚集而成的块状固体材料, 通常是由纳米粒子在高压下压制而成^[1]. 在纳米固体内部, 相对于体相原子而言, 界面原子具有较低的原子配位数和较大的原子间距分布, 它们的晶体配位环境和与其它原子的相互作用也不同于常规的晶态和非晶态材料^[2]. 当组成纳米固体的粒子尺寸变得非常小时, 处于纳米固体界面上的原子数目将远大于通常的体相材料, 接近甚至超过处于晶粒内部体相完整晶格上的原子. 因此, 纳米固体内部的界面已不能简单地被看成是一种缺陷, 它已成为纳米固体材料的重要结构成分, 对材料的性能起着举足轻重的影响. 然而, 由于界面原子的排列方式、键合形式和配位状态随纳米固体的种类、制备方法和外界条件的不同有很大的差异, 有的是基本有序的^[3], 有的是近于无序的^[4], 所以至今人们仍未能对纳米固体界面原子的描述得到一个统一的结构模型. 另一方面, 在实际应用中所需要的

^{*} 国家自然科学基金和高等学校博士学科点专项科研基金资助的课题.

[†] 通讯联系人地址.

是具有规则形状和一定机械强度同时又保留有人们所感兴趣的纳米性质的纳米固体材料.这就要求我们了解在纳米固体的压制过程中,其界面原子结构和状态的变化以及对材料性能的影响,从而寻找到最佳的临界成型条件.从这个意义上讲,无论是对理解纳米固体材料的物理本质,还是对材料的实际应用,研究清楚纳米固体的界面原子结构和状态及其随外界条件的变化,尤其是随压力的变化,都是非常重要的.

由于穆斯堡尔效应具有极高的能量分辨能力,可以非常灵敏地检测原子核周围微观物理和化学环境的变化所引起的极其微小的能量变化,所以穆斯堡尔谱方法已被广泛地用来研究纳米固体材料的界面原子结构和状态.到目前为止,关于纳米粒子的穆斯堡尔谱学研究已有许多报道^[5],但有关纳米固体材料的报道还比较少^[6,7],尤其是在高压下的研究^[8].本文作者之一曾利用穆斯堡尔效应研究高压合成氧化物产物中穆斯堡尔元素的超精细相互作用,发现穆斯堡尔效应对长程周期性对称性不敏感,而对近程的精细相互作用和对称性的差别十分敏感^[9,10].因此利用穆斯堡尔谱学来研究纳米固体在压力作用下,表面和界面原子的配位和对称性的变化将是十分有效的.

NiFe_2O_4 晶体是一种常用的软磁铁氧体材料.它具有完全反型的尖晶石结构,在晶格内部三价铁离子以等比例占据氧八面体和氧四面体中心,而二价镍离子则全部占据氧八面体中心位置.由于 NiFe_2O_4 的晶体结构比较复杂,迄今为止关于其纳米粒子的报道基本上集中于制备、磁性^[11,12]和表面磁结构的研究上^[13,14],关于 NiFe_2O_4 纳米固体的报道很少^[15].在本文中,我们采用化学共沉淀法制备了 NiFe_2O_4 纳米微粉,然后在不同压力下压制成纳米固体,并用穆斯堡尔谱详细研究了 NiFe_2O_4 纳米固体的界面离子状态及其相互作用随压制压力的变化.由于在 NiFe_2O_4 晶格中金属离子占据氧四面体和氧八面体这两种常见的氧离子空隙,通过研究 NiFe_2O_4 纳米固体的界面原子结构和状态,包括氧八面体和四面体的形成和对称性等随压力的变化,可以得到关于不同配位的金属离子在从表面到界面的转变过程中配位环境的变化信息,对纳米固体材料的认识有重要的意义.

2 实验过程

2.1 NiFe_2O_4 纳米微粉的制备和纳米固体的合成

实验所用的 NiFe_2O_4 纳米微粉是通过反滴共沉淀法制备的,具体过程如下:在一定的温度下(313—333 K)将适当浓度(0.01—0.1 mol/L)的硝酸铁和硝酸镍混合盐溶液($\text{Fe}^{3+}:\text{Ni}^{2+}=2:1$)缓慢滴入氢氧化钠溶液中,保持沉淀液的 pH 值为 9—11,同时快速搅拌使沉淀迅速生成.将生成的沉淀物用去离子水离心洗涤直至滤液呈中性,然后再用无水乙醇洗涤以去除沉淀物中吸附的水.将洗涤后的沉淀物在低温干燥后再在 873 K 下经一定时间的煅烧即可得到 NiFe_2O_4 纳米微粉.

将 NiFe_2O_4 纳米微粉经低压预成型后放入大型两面顶环带式压机中,在 0.0—4.5 GPa 的压力范围下压制成块状纳米固体材料,压力的测量和标定见文献[16].

2.2 NiFe_2O_4 纳米固体的表征和测试

NiFe_2O_4 纳米固体的形貌和结构是通过 JEM-2000ES 型透射电子显微镜和日本理学

D/max-rA 型大功率转靶 X 射线衍射仪来观察和表征的;采用 Oxford 型等加速穆斯堡尔谱仪对纳米固体样品进行穆斯堡尔谱的测量.放射源为 ^{57}Co ,强度为 30 mCi.在室温下,以 $\alpha\text{-Fe}$ 为参照物进行速度标定.吸收体厚度为 $3\text{--}5\text{ mg/cm}^2$.采用高斯-牛顿最小二乘法对穆斯堡尔谱进行计算机拟合处理来求得各个穆斯堡尔参数.

3 实验结果与讨论

3.1 NiFe_2O_4 纳米固体的表征

图 1 给出了 NiFe_2O_4 纳米微粉和在 4.5 GPa 压力下压制的纳米固体的透射电子显微镜(TEM)形貌照片.图 1 显示, NiFe_2O_4 纳米微粉为尺寸均匀的球形粒子,颗粒尺寸分布在 8—18 nm 之间.经高压压制后,纳米粒子的尺寸和形貌都没有明显变化.

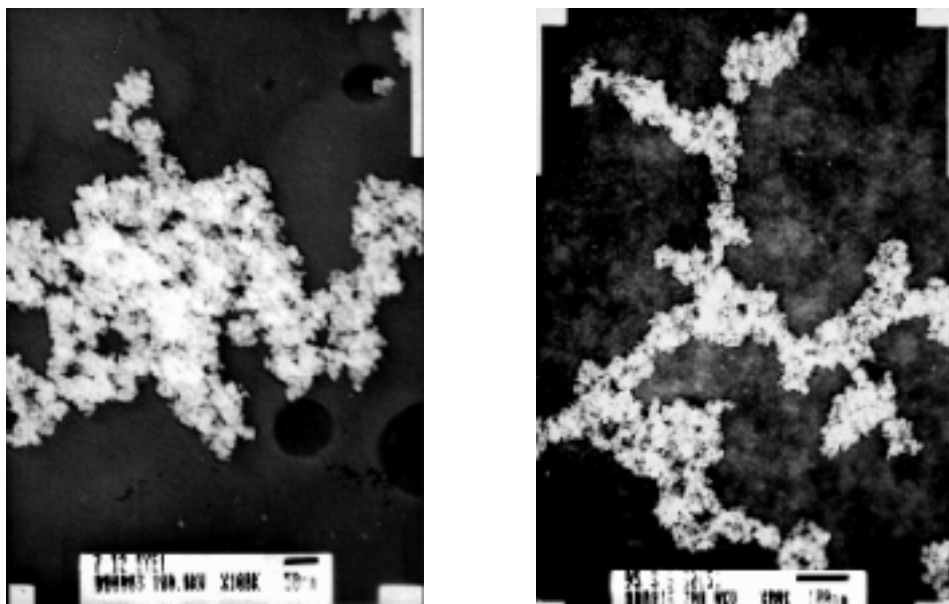


图 1 NiFe_2O_4 纳米粒子和在 4.5 GPa 压力下压制的纳米固体的 TEM 形貌照片 左图为 0.0 Pa;右图为 4.5 Pa

图 2 给出了不同压制压力下得到的 NiFe_2O_4 纳米固体的 X 射线衍射(XRD)谱.分析图 2 的 NiFe_2O_4 纳米微粉的 XRD 谱可知,它的结构为单一的尖晶石结构.根据谢乐公式在扣除仪器因素和微观应力以及 $K\alpha_2$ 辐射的影响后计算得到的平均晶粒尺寸为 12 nm,与 TEM 给出的结果一致,这也说明 NiFe_2O_4 纳米微粉的晶粒结晶比较完全.仔细分析图 2 中的各个衍射峰可以看出,在不同压力下它们的峰位和峰宽都没有明显的变化,计算得到的平均尺寸也基本没有变化.这说明高压只是将纳米微粒紧密地压结在一起.既没有改变晶粒内部的晶体结构,也没有使晶粒尺寸发生变化,即没有发生晶粒的生长和碎化.

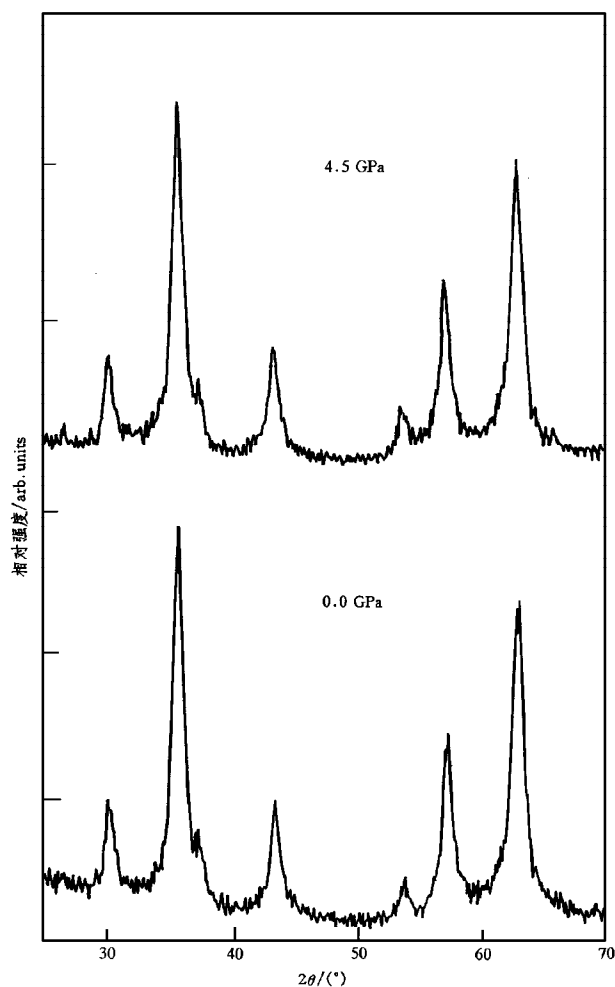


图2 NiFe_2O_4 纳米粒子和在 4.5 GPa 的压力下压制的纳米固体的 XRD 谱图

3.2 NiFe_2O_4 纳米固体的穆斯堡尔谱随压制压力的变化

图 3 给出了不同压力下压制的 NiFe_2O_4 纳米固体的室温穆斯堡尔谱. 从图 3 中可以看出, 平均晶粒尺寸为 12 nm 的纳米粒子的实验谱在常压下表现为弱的磁分裂六线谱与强的超顺磁双线谱的迭加. 当纳米粒子压制成纳米固体后, 随着压力增加, 谱线中铁磁性成分越来越强而顺磁性成分越来越弱, 并在六线谱中出现明显的向低场方向的不对称展宽.

对于常规的 NiFe_2O_4 晶体, 其晶格内部金属离子之间存在很强的超交换相互作用, 引起原子核磁能级的劈裂. 从而使它的穆斯堡尔谱在居里温度(863 K)以下表现为磁分裂六线谱. 所以, 纳米粒子样品谱线中的顺磁谱应该来源于小尺寸效应所引起的超顺磁弛豫.

通常穆斯堡尔谱测量的时间常量约为 10^{-8} s, 则由它确定的物质的超顺磁临界尺寸 D_c 可由下式得到^[17]:

$$KV_c = 2.3 k_B T. \quad (1)$$

在这里, 粒子的体积为 $V_c = (\pi D_c^3)/6$, K 是材料的各向异性常量, k_B 是玻耳兹曼常量, T

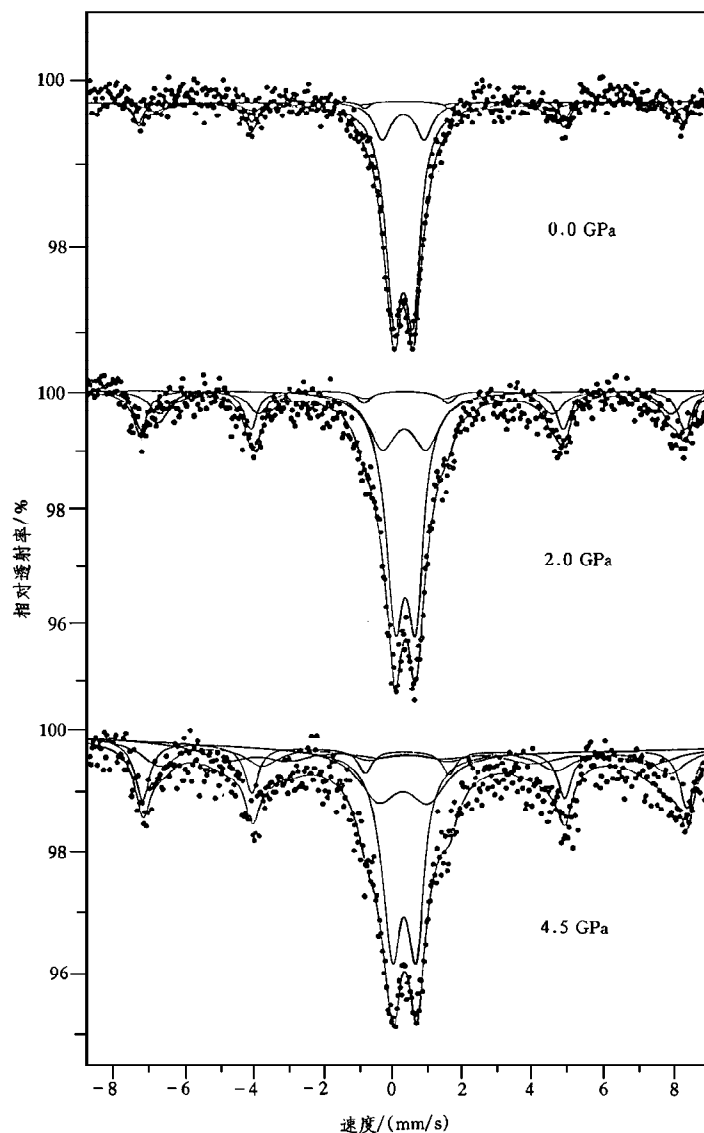


图3 不同压力下 NiFe_2O_4 纳米固体的室温穆斯堡尔谱

是测试温度. 对 NiFe_2O_4 , 室温时 D_c 约为 14 nm . 在临界尺寸以下, 粒子将由铁磁性转变为超顺磁性, 这是由颗粒磁矩方向在热扰动下的涨落所引起的. 对于平均尺寸为 12 nm 的纳米粒子样品, 由于粒子存在一定的尺寸分布, 使得一部分粒子的尺寸超过了临界尺寸而表

现出铁磁性,另一部分仍表现为顺磁性,所以其穆斯堡尔谱表现为弱的磁分裂六线谱与强的超顺磁双线谱的迭加。

根据纳米粒子的结构特点和 NiFe_2O_4 的晶格特征,采用二套双线谱和二套六线谱的迭加来拟合未压制的纳米粒子样品的实验谱,其中两套双线谱分别对应于处于超顺磁性状态的粒子的表面原子成分和体相原子成分,而两套六线谱对应于处于铁磁性状态的粒子内部晶格中八面体位置(O)和四面体位置(T)上的铁原子的共振吸收.对应于 4.5 GPa 压力下纳米固体样品的谱线中出现的严重的不对称展宽.我们在拟合时增加了一套子谱对应于界面铁原子(I)的共振吸收,谱线的拟合共用了三套六线谱.2.0 GPa 压力下样品的拟合方法与未压制的纳米粒子一样,仍用四套子谱.所有样品的拟合结果均比较满意,拟合的均方差值接近 1.由于本文主要讨论六线谱随压力的变化,因此在表 1 中仅列出了六线谱的相关拟合数据。

表 1 NiFe_2O_4 纳米固体的室温 Mössbauer 谱拟合参数				
P/GPa		0.0	2.0	4.5
IS/ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	O	0.18	0.18	0.16
	T	0.21	0.15	0.14
	I			0.58
QS/ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	O	0.06	0.12	0.14
	T	0.31	0.23	0.10
	I			0.77
H/($10^6\text{ A}/4\pi\text{m}$)	O	483	482	481
	T	462	453	452
	I			377
W/ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	O	0.16	0.23	0.24
	T	0.33	0.34	0.55
	I			0.76
HA/ %		18.1	31.1	48.5

注:表中 IS, QS, W, H 分别代表六线谱的同质异能移、四极裂距、谱线宽度和内磁场,HA 代表六线谱的谱线面积。

从表 1 中的数据可以看出,随着压力增加,六线谱的面积明显增加,在 4.5 GPa 时增加了约 170%,这说明压力强烈地抑制了 NiFe_2O_4 纳米固体的超顺磁弛豫.Jing 等^[8]曾发现经 5 GPa 的高压压制得到的 6 nm 的反铁磁性的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米固体的穆斯堡尔谱线的超顺磁弛豫被明显地抑制,并认为是界面的各向异性能的作用,但在相同条件下得到的亚铁磁性的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米固体的超顺磁弛豫却没有变化,对此作者没有给出令人信服的解释.Hendriksen 等^[18]发现在 1.3 GPa 压力下 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米固体的超顺磁弛豫被压力抑制,但作者也没有给出详细的解释.因此,有关高压对磁有序材料的纳米固体的超顺磁弛豫的抑制仍需要进一步的研究。

对于本文中的 NiFe_2O_4 纳米固体,高压对其超顺磁弛豫的抑制是由于压力改变了纳米固体内部的磁相互作用的结果.在 NiFe_2O_4 纳米固体的电子自旋共振(ESR)研究中已经指出^[15],随着压力增加,纳米固体内部颗粒间距逐渐缩小,界面离子间的耦合逐渐增强,导致颗粒间磁偶极相互作用和界面离子间的超交换相互作用都逐渐增强.这两种磁相互作用合在一起将使纳米颗粒的磁矩在高压下相互耦合在一起,使得其磁化强度矢量在

热扰动下的涨落受到阻碍,一个磁矩的转动必然影响其它磁矩的运动,整体上类似于某种自旋波的状态.从另一种意义上讲,这两种磁相互作用作用到每一个纳米颗粒上就等于增加了其处于超顺磁状态时磁化强度矢量所必须越过的能量势垒,也就相当于降低了它的超顺磁临界尺寸,从而使更多的粒子不再处于超顺磁状态.这种结果反映在穆斯堡尔谱上就表现为超顺磁弛豫的被抑制.

从图 3 中可以看出,在 2.0 GPa 的压力下,谱中的六线谱已经开始出现向低场方向的不对称展宽,在 4.5 GPa 时这种展宽变得非常严重.这种展宽是由纳米固体内部界面上已经形成磁有序的超交换耦合对的铁离子的共振所产生的,即相当于界面离子成分.当压力不太高时(2.0 GPa),这种耦合对的数目还较少,强度比较弱,超顺磁弛豫的抑制主要是由颗粒间磁偶极相互作用的迅速增强所造成的.当压力很高时(4.5 GPa 以上),颗粒间磁偶极相互作用的增加由于颗粒间的支撑作用而变得很缓慢,同时界面离子间的位置和距离在高压的作用下通过颗粒间的挤压和滑动而得到不断的调整,从而排列得更加有序,使得它们之间形成的超交换耦合对的数目迅速增加,超交换相互作用的强度也迅速增强.界面离子间超交换相互作用的增强对高压下纳米固体的超顺磁弛豫的进一步抑制起了很大的作用,因为此时磁分裂谱中界面成分所占的比例已经达到了 13%. NiFe_2O_4 纳米固体内部磁相互作用随压力的这种变化规律与其 ESR 谱随压力的变化所反映的物理本质是一致的^[15].同时, NiFe_2O_4 纳米固体的正电子寿命谱的测量结果所反映的其内部微结构的变化也对这个规律给予了强有力的支持^[19].

但是,表 1 中的数据显示 4.5 GPa 压力下界面离子成分的内磁场仅为 $377 \times 10^6 \text{ A}/4\pi\text{m}$,远低于相同压力下体相成分的内磁场值.这说明,虽然界面离子间形成了超交换耦合对,但由于压力不是足够高,界面离子间排列的有序程度仍低于体相原子,所以它们之间的超交换相互作用强度比较低.导致它们谱线的内磁场值也比较低.此外,与体相原子相比,界面原子成分的子谱具有较大的同质异能移位和四极裂距.这反映出界面上铁原子的核外电子密度较低.原子间距较大,同时原子所处的晶体配位环境的对称性也较差.还有,界面成分具有较宽的谱线宽度,说明在界面上存在一个连续的原子状态分布.以上这些结果说明了在高压的作用下纳米固体的界面原子处于一种介于无序与完全有序之间的近有序状态. NiFe_2O_4 纳米固体的穆斯堡尔谱的这种变化规律反映出随着压制压力的增加纳米固体界面上原子结构的有序化程度在逐渐增强的物理本质.

对于纳米固体中纳米微粒内部完整晶格而言,在本文所使用的压力不太高和压力的非均匀性不显著的情况下,其内部的配位氧八面体和氧四面体结构不会随压力的变化而变化.因此,在表 1 中 IS(O, T), QS(O, T) 和 W(O, T) 随压力的明显变化所反映的是,表面和界面区域中铁原子形成八面体和四面体过程中的对称性和有序程度的变化,以及与所形成的配位多面体的数量变化有关的信息.处于微粒表面上的铁原子悬键在表面外半球面空间中是自由的.在压力的作用下,两个微粒的自由表面逐渐靠近,一个微粒表面上的铁原子与另一微粒表面上的氧原子耦合,限制了铁原子在自由空间中的自由度,产生对称破缺,降低了铁原子周围的对称性.随着压力增加,颗粒表面间距缩短,铁原子将与更多的氧原子耦合,增加了 Fe-O 配位数,最后形成完整的四面体或八面体配位,使对称性逐渐增加.因此,微粒表面上铁原子的配位多面体的形成经历了对称性先急剧降低然后逐渐

增加的过程. $\text{QS}(\text{O})$ 的变化表明, 压力由 0.0 到 2.0 GPa, 界面上有较多的低对称氧八面体形成, 导致四极劈裂迅速增大. 压力由 2.0 到 4.5 GPa, 微粒表面上的氧八面体逐渐完整, 低对称的八面体数量减少, 所以四极劈裂的增加变得缓慢. 预计在更高的压力下, 微粒表面上的八面体的对称性将迅速增加, 接近正常氧八面体的对称性, 导致四极劈裂下降. 与 $\text{QS}(\text{O})$ 的变化不同, 随着压力增加, $\text{QS}(\text{T})$ 迅速降低. 表明氧四面体的对称性迅速增强. 这是因为构成氧四面体所需的配位氧原子数较少, 在常压下颗粒团聚比较严重的情况下, 微粒表面上的铁原子已经形成了许多低对称的氧四面体而脱离自由悬键状态, 从而具有较高的四极劈裂值. 随着压力增加, 氧四面体很快趋于对称, 使四极劈裂迅速减小. 基于同样原因, 由于在压力的作用下, 氧四面体容易形成并趋于完整, 使处于四面体位置的铁原子周围的电子密度增加较快, 导致 $\text{HIS}(\text{T})$ 随压力的增加下降较快, 而氧八面体形成和完善相对较难, 使 $\text{IS}(\text{O})$ 下降很小.

谱线线宽 W 反映的是样品中铁原子所处的配位状态数, 同时也反映了铁原子所处晶格的无序程度. 由表 1 中 $\text{W}(\text{O}, \text{T})$ 随压力的增加而增加可以看出, 因加压逐步形成的配位多面体尚未建立起完全的近程周期性而使铁原子表现出多种配位状态, 从而造成谱线宽化. 预期 4.5 GPa 以后, 表面和界面区域的铁原子晶格会逐渐建立起周期性, 提高有序程度, 接近正常体相晶格情况, 从而使线宽降低, 最终使六线谱向低场方向的不对称展宽消失.

3.3 NiFe_2O_4 纳米固体的穆斯堡尔谱随温度的变化

为了进一步研究 NiFe_2O_4 纳米固体的界面原子状态随压力的变化, 我们测量了未压制的纳米粒子和在 4.5 GPa 压力下压制的纳米固体样品在 210 和 110 K 下的穆斯堡尔谱, 如图 4 所示. 两个样品的低温谱的解谱方式与其室温谱一致, 相应的拟合结果均列于表 2 中. 与表 1 一样, 表 2 中仅列出了六线谱的相关参数.

表 2 NiFe_2O_4 纳米固体的低温 Mössbauer 谱的拟合结果						
P/GPa		0.0			4.5	
T/K		300	210	110	300	210 110
$\text{IS}/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	O	0.18	0.51	0.44	0.16	0.41 0.46
	T	0.21	0.24	0.38	0.14	0.29 0.36
	I				0.58	0.48 0.47
$\text{QS}/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	O	0.06	0.02	0.00	0.14	0.07 0.03
	T	0.31	0.21	0.07	0.10	0.07 0.03
	I				0.73	0.45 0.15
$H/(10^6 \text{ A}/4\pi\text{m})$	O	483	505	519	481	518 531
	T	462	478	486	452	483 493
	I				377	432 428
$\text{W}/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	O	0.16	0.59	0.48	0.24	0.30 0.30
	T	0.33	0.61	0.58	0.55	0.35 0.32
	I				0.76	0.99 0.78
HA/ %		18.1	52.5	100	48.5	65.2 100

注: 表中符号的意义同表 1.

从图 4 可以看出, 随着温度降低, 常压和高压样品的穆斯堡尔谱中的磁分裂成分均明显增加, 到 110 K 时二者都已转变成单一的磁分裂六线谱, 但此时高压样品的六线谱中向低场方向的不对称展宽仍然明显存在. 磁分裂成分随温度的这种明显变化来源于纳米粒

子的超顺磁弛豫的温度效应. 由(1)式可知, 温度越低, 超顺磁临界尺寸越小, 导致更多的粒子不再表现超顺磁性而呈现铁磁性, 使得样品的穆斯堡尔谱中磁分裂成分增加. 当温度降为 110 K 时, 所有的粒子都表现铁磁性, 则样品的穆斯堡尔谱给出单一的六线谱. 但从

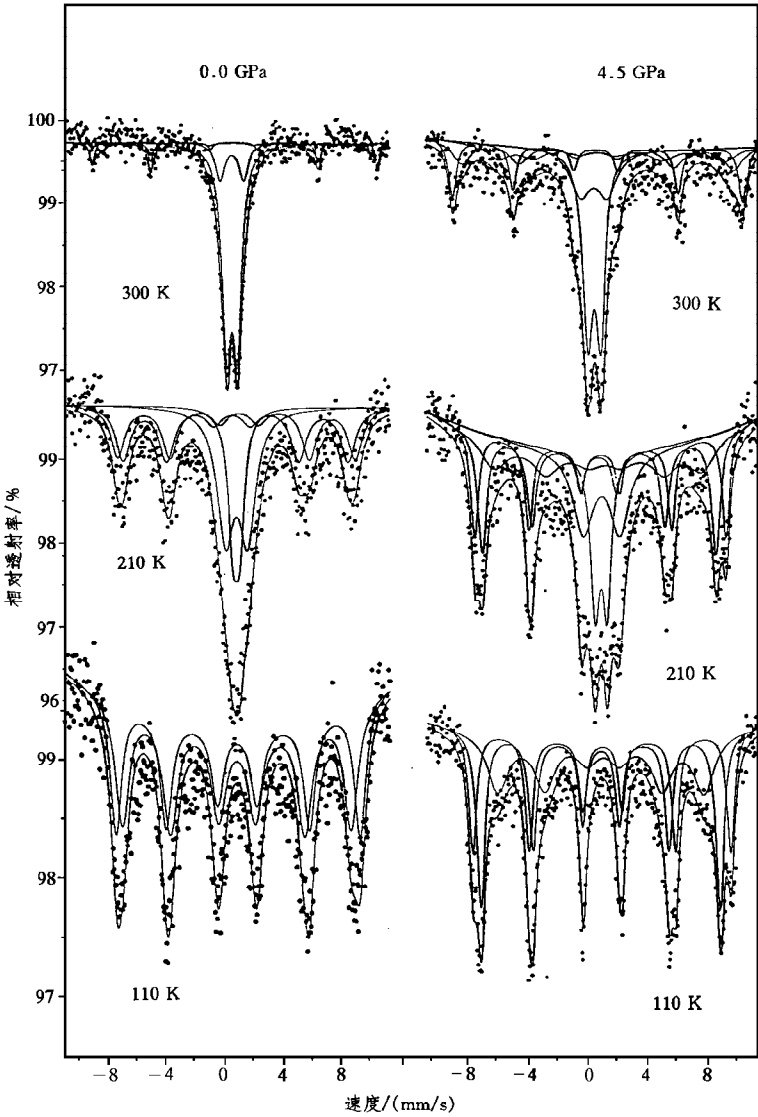


图 4 未压制的 NiFe_2O_4 纳米粒子和在 4.5 GPa 压力下压制的纳米固体样品在 210 K 和 110 K 下的穆斯堡尔谱

图 4 中的谱线和表 2 中的数据可以明显地看出, 210 K 下高压样品的谱线中磁分裂成分明显比常压样品的值高. 与上面讨论的室温谱的变化一致, 这也是来源于高压增强了纳米固体内部的磁相互作用所导致的纳米固体的超顺磁弛豫的抑制. 从 NiFe_2O_4 纳米固体的

穆斯堡尔谱随温度的变化可以看出,超顺磁双线谱和磁六线谱的温度共存区域很宽,且六线谱的内磁场随温度下降不多,说明其内部的微观磁相互作用并不符合 $\text{Morph}^{[20,21]}$ 提出的基于颗粒间磁耦合的超铁磁性模型,是比较复杂的。

表 2 中的数据显示,随着温度下降,常压和高压样品的内磁场值均明显增加,这是由集体磁激发的温度效应所引起的。集体磁激发效应^[22]是指当测试环境温度低于超顺磁截止温度或粒子尺寸大于超顺磁临界尺寸时,粒子的磁化强度矢量越过易磁化方向间的势垒的概率可以忽略,但它在热扰动下仍可以围绕某个易磁化方向作微小起伏,此时,由穆斯堡尔谱观察到的内磁场为^[23]

$$H = H_0(1 - k_B T/2KV). \quad (2)$$

这里 H_0 是正常情况下的体相内磁场值, K 是各向异性常量, V 是粒子体积, T 是测试温度。由(2)式可知,在相同的晶粒尺寸下 H 将随温度的下降而增加。通过 H 随温度的变化可以粗略地估计纳米固体的磁各向异性常量 K 。由(2)式可以得到

$$\begin{aligned} h(T) &= (H - H_1)/H_1 \\ &= [k_B T_1/(2KV - k_B T_1)] - [k_B/(2KV - k_B T_1)]T. \end{aligned} \quad (3)$$

这里 H_1 是 T_1 时的内磁场值,对于一定尺寸的纳米粒子,如果考虑到 K 不随温度变化的近似,则 $h(T)$ 与 T 呈线性关系。根据表 2 中常压和高压样品的对应八面体位置子谱的内磁场值,利用最小二乘法拟合得到了 $h(T)$ - T 关系图。将图中直线的斜率代入(3)式中,并利用已知的其它数值即可得到不同压力下的磁各向异性常量值;在 0.0 GPa 时为 $2.18 \times 10^{-2} \text{ J/cm}^3$, 在 4.5 GPa 时为 $1.64 \times 10^{-2} \text{ J/cm}^3$ 。纳米粒子的各向异性常量比体相材料值($6.2 \times 10^{-3} \text{ J/cm}^3$)高很多,这主要是因为纳米粒子具有非常大的表面各向异性。但当纳米粒子被压制成纳米固体后,由于纳米颗粒间的磁相互作用和界面离子间的超交换相互作用而使纳米颗粒相互耦合在一起,使得颗粒的表面各向异性明显降低,导致纳米固体的各向异性常量减小。

由表 2 的数据还可以看出,随着温度降低 $\text{IS}(O, T)$ 增加而 $\text{QS}(O, T)$ 下降。 IS 的增加幅度比较大,这是由于二次多普勒移位和由电子-声子相互作用所引起的动态同质异能移位的共同影响。 QS 的下降是因为低温下原子振动减弱,消除了 Fe-O 多面体的晶格动态畸变而使其对称性增加。但温度的降低不能提供原子改善近程周期性的能量,不能消除晶格的静畸变,从而不能消除谱线的宽化。同时,由于大量小尺寸粒子从超顺磁状态转变为铁磁性状态,增加了铁原子的状态数,从而使 W 明显增加。

4 结 论

上述实验结果表明,高压虽然没有改变 NiFe_2O_4 纳米固体的晶体结构和晶粒尺寸,但压力强烈地影响了纳米固体内部的磁相互作用。这种影响表现为高压显著地增强了颗粒间磁偶极相互作用和界面离子间的超交换相互作用,明显地抑制了纳米固体的超顺磁弛豫并降低了纳米固体的磁各向异性常量。同时,在高压下, NiFe_2O_4 纳米固体内部界面原子结构的有序化程度表现出逐渐增强的趋势,在纳米固体的表面和界面区域中,铁原子的配位八面体和四面体随压力的增加而逐渐形成,其对称性和近程有序程度也逐渐增加。

- [1] H. Gleiter and R. Birringer, *Phys. Lett.*, **A102**(1984), 365.
- [2] H. Gleiter, *Prog. Mat. Sci.*, **33**(1989), 223.
- [3] G. J. Thomas, R. W. Siegel and J. A. Eastman, *Scr. Met. Mat.*, **24**(1990), 201.
- [4] X. Zhu, R. Birringer, U. Herr and H. Gleiter, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 9085.
- [5] S. J. Campbell and H. Gleiter, *Mössbauer Spectr. Appl. Mag. Mat. Sci.*, **1**(1993)241.
- [6] U. Herr, J. Jing, R. Birringer, V. Gonser and H. Gleiter, *Appl. Phys. Lett.*, **50**(1987), 472.
- [7] P. Ayyub, M. Mustansi, V. R. Palker and R. Vuayaraghavan, *J. Phys.*, **C21**(1988), 2229.
- [8] J. Jing, F. Zhao, X. Yang and U. Gonser, *Hyper. Inter.*, **54**(1990), 571.
- [9] W. H. Su, X. X. Liu, M. Z. Jin, W. M. Xu, D. M. Wu and M. L. Liu, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 35.
- [10] W. H. Su, W. M. Xu, X. Zhao, X. X. Liu, D. M. Wu and M. Z. Jin, *Phys. Rev.*, **B40**(1989), 102.
- [11] T. Pannaparayil, R. Marande, S. Komarneni and S. G. Sankar, *J. Appl. Phys.*, **64**(1988), 5641.
- [12] T. Sato, T. Iijima, M. Seki and N. Inagaki, *J. Magn. Magn. Mater.*, **65**(1987), 252.
- [13] A. H. Morrish and K. Haneda, *J. Appl. Phys.*, **52**(1981), 2496.
- [14] M. Eibschutz and S. Shtrikman, *J. Appl. Phys.*, **39**(1968), 997.
- [15] Y. Sui, D. P. Xu, F. L. Zheng and W. H. Su, *J. Appl. Phys.*, **80**(1996), 719.
- [16] W. H. Su, D. M. Wu, X. Y. Li, X. F. Ma, J. S. Zhou, Z. N. Qian, Y. F. Wang and W. N. Liu, *Physica*, **B139-140**(1986), 658.
- [17] 都有为, 磁性材料及器件, **21**(3)(1990), 20.
- [18] P. V. Hendriksen, C. A. Oxborrow, S. Linderöth, S. Morup, M. Hanson, C. Johansson, F. Bodker, K. Davies, S. W. Charles and S. Wells, *Nucl. Inst. Methods in Phys. Research*, **B76**(1993), 138.
- [19] 隋 郁、郑凡磊、许大鹏、苏文辉、郭应焕、杨 桦、王蕴玉, 高压物理学报, **11**(1997), 第 4 期.
- [20] S. Mørup, *J. Magn. Magn. Mater.*, **37**(1983), 39.
- [21] S. Mørup, M. B. Madsen, J. Franck, J. Villadsen and C. J. W. Koch, *J. Magn. Magn. Mater.*, **40**(1983), 163.
- [22] S. Mørup and H. Topsøc, *Appl. Phys.*, **11**(1976), 63.
- [23] S. Mørup, *Hyperfine Interactions*, **60**(1990), 973.

MÖSSBAUER SPECTROSCOPY STUDY OF NiFe_2O_4 NANOSOLID COMPACTED UNDER HIGH PRESSURE

SUI YU^{1),2)} SU WEN-HUI^{1),3)} ZHENG FAN-LEI¹⁾ XU DA-PENG¹⁾

¹⁾(*Department of Physics, Jilin University, Changchun 130023*)

²⁾(*Institute of Metal Research, Academia Sinica, Shenyang 110015*)

³⁾(*International Center for Materials Physics, Academia Sinica, Shenyang 110015* ;

Center for Condensed Matter and Radiation Physics, CCAST(World Laboratory), P. O. Box 8730, Beijing 100080)

(Received 4 May 1997)

ABSTRACT

NiFe_2O_4 nanoparticles with on average grain size of 12 nm were compacted into nanosolids under the pressure of 0.0—4.5 GPa. The Mössbauer spectra of NiFe_2O_4 nanosolids at room temperature and low temperatures show that high pressure has a strong influence on the magnetic interaction and interface atomic state inside the nanosolid, though the crystal structure and average grain size of nanosolid do not change under high pressure. Under high pressure, the superparamagnetic relaxation of NiFe_2O_4 nanosolid is suppressed obviously by the enhancement of the interparticle magnetic dipole interaction and the superexchange interaction among the interface ions in the nanosolid, and the magnetic anisotropy of it is also weakened by the interparticle magnetic coupling in it. At the same time, the symmetry and the degree of short-range order of the polyhedrons are raised gradually with the increase of pressure, and then the atomic structure in the surface and interface zone of NiFe_2O_4 nanosolid shows a tendency to change into the grain boundary structure of common polycrystalline solid with large grain size.

PACC: 7680; 6250; 6170N; 7560J