

复合型锶铁氧体纳米晶粒的改性研究*

方庆清¹⁾²⁾ 钟 伟²⁾ 都有为²⁾

¹⁾(安徽大学物理系, 合肥 230039)

²⁾(南京大学物理系, 固体微结构国家实验室, 南京 210093)

(1998 年 6 月 29 日收到; 1998 年 11 月 18 日收到修改稿)

利用 X 光衍射和透射电子显微技术, 对粒子 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的复合机理进行了研究. 弄清了尖晶石型外延包裹层的生长机理. 证实了外延层和内核粒子通过电子交换产生了很强的耦合作用. 经过改性之后, 尖晶石型晶体层在 $\text{SiFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粒子表面得到良好的生长.

PACC: 7550; 7550G

1 引 言

目前, 作为实用的磁记录材料, 主要分为两大类. 一类是离子代换型; 另一类是包裹型. 而最具商业价值的是后一类. 这是因为, 对于被改性的粒子可以通过外延生长技术, 利用一元甚至多元不同性能的介质, 在被处理的粒子表面形成晶体生长层, 从而达到对粒子的微晶结构, 界面织构, 以及内禀特性进行改性的目的. 如已进入实用化的 $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 经过钴氧化物包裹之后, 成为高性能的新型磁记录材料. 最近几年, 随着高密度磁记录技术的迅速发展, 六角晶系 Ba, Si 铁氧体, 由于具有较大的饱和磁化强度, 良好的磁晶各向异性, 以及稳定的磁热性能和化学性能, 耐磨, 抗腐蚀. 作为高性能垂直磁记录材料, 引起了人们的高度重视^[1-3]. 就磁记录材料而言, 它们的矫顽力都比较高. 如何降低矫顽力, 同时进一步提高饱和磁化强度, 一直是人们关注的重点. 例如, 用三价或二价金属离子代换 Fe^{3+} , 尽管矫顽力有所降低, 但是, 饱和磁化强度也同时降低^[4]. 因此, 人们期望通过复合技术, 获得对六角晶系 Ba, Si 铁氧体的改性处理. 例如, 利用软磁材料 Fe_3O_4 , 对 Ba, Si 铁氧体颗粒进行包裹. 但是, 目前有关这方面的报道还比较少, 研究进展不大. 主要是因为三价铁氧化物 Fe_2O_3 极易部分还原成 Fe_3O_4 , 如何控制 Fe_3O_4 生长过程, 弄清复合机理, 显得尤为重要. 另一方面, 实验发现, 如何让 Fe_3O_4 在 $\text{SiFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粒子界面上形成尖晶石结构的外延生长层, 关键是制备工艺问题. 而要解决这个问题, 也需要弄清外延层与内核粒子之间的作用机理. 最近, 我们在制备复合 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiFe}_{12}\text{O}_{19}$ 纳米晶粒的工作基础上, 利用 X 光衍射 (XRD) 和透射电子显微 (TEM) 技术, 对粒子的复合机理进行了研究. 弄清了尖晶石结构晶体层的生长过程. 采用我们的处理方法之后, 外延层和内核粒子产生了很强的界面

* 国家自然科学基金 (批准号: 59671021) 和 85 攀登计划资助的课题.

耦合,证实了我们的制备工艺是可行的.对制备高性能的复合型六角铁氧体磁性材料具有实际的应用意义.

2 实验与测量

$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 颗粒采用 Sog-gel 技术制备.粒子的复合过程,是在包含 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粒子和 Fe^{2+} 离子的碱性溶液中进行^[5].混合溶液经过充分反应,老化处理,水洗过滤,最后经过 50°C 左右的烘干,获得了组分精确,颗粒分布均匀的复合纳米晶粒.整个过程完全控制在氮气氛围下进行.

为了进行对比,样品分为两大类型.第一类(A类),为改性处理后的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 复合粒子.尖晶石型外延生长层相对于内核粒子的含量 x ,分别为 0, 12, 28, 40 和 62wt%,对应的样品标号分别为 A_0 , A_1 , A_2 , A_3 和 A_4 ;第二类(B类),为 Fe_3O_4 粒子和 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粒子的机械混合样品.其中, Fe_3O_4 粒子相对于 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粒子的含量比 x 同 A 类.样品标号分别为 B_0 , B_1 , B_2 , B_3 和 B_4 .复合粒子的直径随 x 值变化,范围为 80—150nm.利用 XRD 分析样品的结构,利用 TEM 观察样品的形貌和估测粒子的直径.

3 结果与讨论

图 1 是不同样品的 XRD 衍射谱,可以发现,随着 x 的增加,谱线中 Fe_3O_4 峰强度增

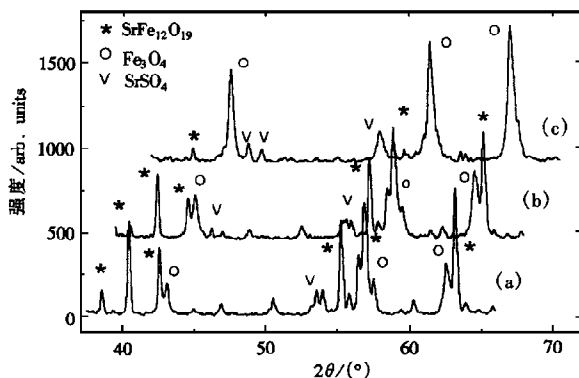


图 1 不同样品的 X 光衍射谱 (a) $x=0.12$; (b) $x=0.28$; (c) $x=0.62$

加,而 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 峰强度减弱,表明样品结构中的尖晶石相成分增加,磁铅石相成分减少.并且,谱线中出现少量的 SrSO_4 衍射峰.我们认为, SrSO_4 的出现,意味着在反应过程中,有部分的 Sr^{2+} 离子从 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粒子表面的 R 块中析出.我们知道,锶铁氧体晶体具有 (hcp) 结构,可以简单地视为是由 R 块和 S 块通过 $\text{RSRS}^* \text{R}^*$ 形式交迭而成.其中 S 块含有三层氧平面,构成尖晶石结构. R 块含有两层氧平面,中间夹一个 Sr^{2+} 离子,形成磁铅石结构, Sr^{2+} 离子占据其中的一个八面体座(B 位).当 Sr^{2+} 离子由 B 位析出时,使得铁氧

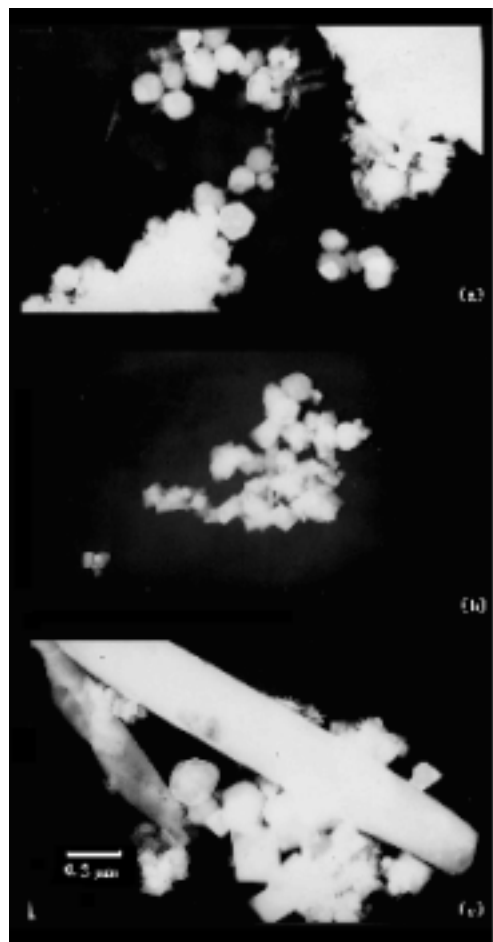


图2 不同样品的 TEM 显微照片 (a) $x=0.12$;
(b) $x=0.28$; (c) $x=0.62$

体表面结构中的 R 块向 S 块转变, 从而形成尖晶石结构的晶体层. 根据铁氧体理论^[6], 可以知道, 一旦形成尖晶石结构, Fe_3O_4 就会沿着 $\langle 110 \rangle$ 方向不断生长. 因此, 我们认为, 正是由于 Sr^{2+} 离子的析出, 造成 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粒子表面结构中的离子失配, 使得溶液中的 Fe^{2+} 离子与 R 块中的 Fe^{3+} 离子络合, 形成尖晶石结构的外延包裹层. 随着二价 Fe^{2+} 离子含量的不断加入, 溶液中 SrSO_4 含量逐步增加. 因此, 尖晶石相成分增多, 从而造成 XRD 衍射谱中尖晶石相衍射峰强度的增加.

此外, 三价铁氧化物 Fe_2O_3 极易形成 Fe_3O_4 . 但是, 由于整个反应过程是在氮气氛围下进行的, 因此溶液中出现游离的 Fe_3O_4 粒子概率减少. 另一方面, TEM 观察表明 (详见图 2), 在 $x = 12\text{wt}\% - 62\text{wt}\%$, 立方型粒子的直径在 $80 - 150\text{nm}$ 左右, 大于纯 Fe_3O_4 粒子 ($< 30\text{nm}$). 因此, 可以认为 XRD 谱中的尖晶石相衍射峰来自 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 复合粒子包裹层的贡献. 这些结果都很有力地说明了, 经过改性处理之后, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粒子表面上生长出良好的尖晶石结构的晶体层.

图 2 是改性后粒子的 TEM 显微照片.

可以清楚地看到, 随着二价 Fe^{2+} 离子的不

断加入, 粒子的形貌由六角形逐步变成立方形. 表明复合后的粒子, 尖晶石相成分增多. 同时, 随着包裹层厚度的增加, 粒子的直径也不断增大. 这与 XRD 的分析结果完全一致. 在图 2 的 TEM 照片中还可以发现, 除了复合的立方型结构的粒子之外, 还存在有棒状物. 并且, 这些棒状物随着 Fe^{2+} 离子含量的增加不断长大. 为了证实这些棒状物体就是非磁性的 SrSO_4 , 我们把样品置于外磁场中重新进行水洗, 以便能够除去非磁性的成分. 处理后的样品再利用 XRD 和 TEM 进行检测. 实验表明, 在 XRD 衍射谱中, 没有发现 SrSO_4 衍射线. 同时, TEM 观察也没有发现存在有棒状物体, 证实了这些棒状物体确为 SrSO_4 . 为 XRD 的分析结果提供了进一步的支持.

为了与混合样品进行对比, 分别测量了两种样品的 XRD 衍射谱. 图 3(a) 和 3(b) 分别给出了 A, B 两类样品 XRD 衍射峰相对强度随 Fe^{2+} 含量的变化曲线. $x = 0.12, 0.28$ 和 0.42 . 由图 3(a) 可以看到, 在 $2\theta = 40.43^\circ$ 附近, 复合样品为单峰结构, 其衍射强度随 x 增加而增大. 并且, 衍射峰的位置向小角方向移动. 而混合样品在 40.28° 和 40.43° 附近, 出

现双衍射峰结构(见图 3(b)).随着 x 的增加,磁铅石相结构的衍射峰强度减小,尖晶石相衍射强度增大.并且,衍射峰的位置都保持不变.这些结果表明,经过改性处理之后, Fe_3O_4 粒子不是简单地吸附在 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粒子表面,而是尖晶石型粒子与内核粒子之间产生了很强的界面耦合.除此而外,从图中还可以看到,由于复合粒子衍射峰位置移向小角方向,意味着 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粒子的晶格常数随着 Fe^{2+} 含量的变化发生了改变.表明粒子的晶体结构,经过改性处理之后,与纯 Fe_3O_4 粒子或纯 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粒子结构并不完全相同.造成这种现象的原因,主要是由于 Sr^{2+} 和 Fe^{2+} 离子半径差异造成的. Fe^{2+} 离子占据 R 块的 B 位之后,使得粒子表面结构的晶面间距发生了改变.计算表明,当 $x=0.12$ 时,对于复合粒子,尖晶石相结构的 (311) 衍射峰,晶面间距为 0.2520nm ,比较 Fe_3O_4 的 (311) 峰晶面间距 0.2532nm ,缩小了大约 0.05% .从而导致了衍射峰位置的变化.

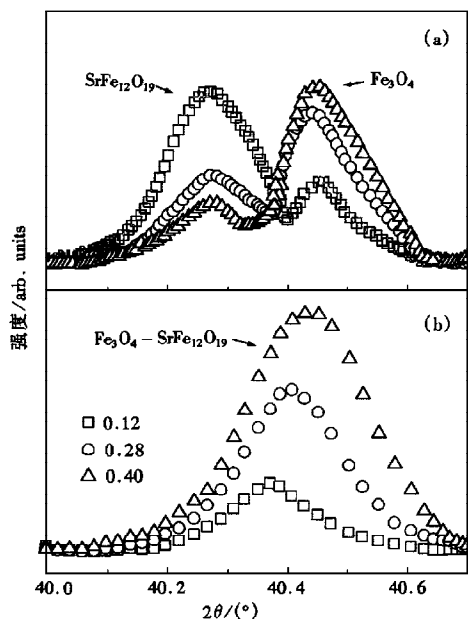


图3 混合样品和包裹样品的X光衍射峰随 x 含量的变化 (a) 混合样品;(b) 包裹样品

4 结 论

(1) 利用 X 光衍射(XRD)和透射电子显微(TEM)技术,对粒子的复合机理进行了研究.弄清了尖晶石包裹层的生长机理.采用我们的制备工艺处理之后,外延层和内核粒子产生了很强的界面耦合.证实了我们采用的制备工艺是可行的,为研究高性能复合型六角铁氧体磁性材料奠定了基础.

(2) Fe_3O_4 与内核粒子之间产生界面耦合,主要是因为二价 Fe^{2+} 离子直接与内核粒子表面 R 块中的三价 Fe^{3+} 离子络合的结果.从制备工艺来说,由于三价铁氧化物极易还原成 Fe_3O_4 ,如何控制 Fe_3O_4 的生长过程,使 Fe_3O_4 粒子在铁氧体颗粒界面形成尖晶石结构的外延层,显得尤为重要.

- [1] C. Surridge, K. A. Hempel, D. Bonnenberg. *Appl. Phys. Lett.*, **63**(1993), 1836.
- [2] Rashmi Nawathey-Dikshit, S. R. Shinde, S. B. Ogale. *Appl. Phys. Lett.*, **68**(1996), 3491.
- [3] A. Ishikawa, K. Tanahashi, M. Futamoto. *J. Appl. Phys.*, **79**(1996), 7080.
- [4] R. Carey, P. A. Gago-Sandocal, D. M. Newman. *J. Appl. Phys.*, **75**(1994), 6789.
- [5] Q. Q. Fang, W. Zhong, Z. Q. Jing, Y. W. Du. *J. Appl. Phys.*, (1999)(to be accepted).
- [6] 都有为, 铁氧体(江苏科技出版社, 南京, 1995), 77 [Y. W. Du. Ferrite(Sci. and Tech. Press in Jiangsu Province, Nanjing, 1995), p. 77(in Chinese)].

MODIFICATION STUDIES ON COATING Sr-FERRITE NANOPARTICLES^{*}

FANG QING-QING¹⁾²⁾ ZHONG WEI²⁾ DU YOU-WEI²⁾

¹⁾ (*Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093*)

²⁾ (*Department of Physics, Anhui University, Hefei 230039*)

(Received 29 June 1998; revised manuscript received 18 November 1998)

ABSTRACT

Using XRD and TEM techniques, the modification mechanism of Fe_3O_4 - $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ particles has been studied. We have also studied the growth mechanism of spinel phase coating overlayer, and demonstrated that there exists a strong exchange coupling between coating overlayer and core particles due to the complexation of Fe^{2+} ions in suspension and Fe^{3+} ions extracted from the core particles. After modification, crystal structure and magnetic properties of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ particles were modified.

PACC: 7550; 7550G

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59671021) and by the 85 National Climbing Program.