

磁粉的一些物理问题

罗河烈

(中国科学院物理研究所)

磁粉物理主要包括下面几方面：(1) 磁粉形成单畴的条件；(2) 单畴颗粒之间的相互作用以及单畴磁粉的磁化机构；(3) 单畴磁粉的超顺磁性；(4) 磁粉表面和界面磁性等。

单畴磁粉主要有四方面的应用：(1) 磁记录材料。绝大多数为针状磁粉如 γ - Fe_2O_3 、包钴 γ - Fe_2O_3 、 CrO_2 和金属磁粉等^[1]。(2) 塑料永磁材料。它由单畴钡铁氧体磁粉和塑料混合制成。(3) 磁流体。它由直径 $\sim 10\text{nm}$ 的 Fe_3O_4 磁粉分散在水等载体中制成^[2]。(4) 磁性催化剂。它主要由 Fe, Co, Ni 以及它们的化合物尺寸为 1—20nm 的细粉组成，广泛应用于氨的合成等^[3]。

一、单畴磁粉的磁性

1. 铁磁微粉的磁结构

大家知道，铁磁材料为了能够处在最低的能量状态，在退磁状态下是分裂成许多个磁畴的。随着铁磁颗粒尺寸的减小，不仅磁畴的数目减少，而且畴壁的厚度亦比大块材料窄。由于畴壁厚度减小，畴壁内相邻电子自旋之间的夹角增大，使畴壁能量密度比大块材料的畴壁能量密度大，因此，铁磁小颗粒为了减少总能量，就需要减少畴壁的数目。当颗粒尺寸小到某一临界尺寸以下，颗粒内所有原子的自旋方向都相互平行而成为单畴。

2. 铁磁单畴颗粒的临界尺寸

铁磁单畴颗粒的临界尺寸主要决定于颗粒的退磁能、各向异性能和交换能等的互相平衡。对一定材料而言，主要由颗粒的形状决定。

直到现在还没有计算铁磁单畴颗粒临界尺寸的一般方法，只能从具体形状的样品作近似

的计算。

我们如果将颗粒用均匀转动模型反磁化时的颗粒尺寸定义为单畴的临界尺寸 b_c ，则可得

$$b_c = (2\pi k A / N_b I_s^2)^{\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

这里 k 是常数， A 是交换常数， N_b 是椭球 b 轴方向的退磁因子， I_s 是饱和磁化强度。

如果是无限长的圆柱形颗粒，则其 $b_c = 1.04R_0$ (b_c 是临界半径)；如为球形的颗粒，则 $b_c = 1.44R_0$ ，这里 $R_0^3 = A/I_s^2$ 。由于不能确切地知道 A 的大小，所以 R_0 亦是一个不确切的数。设 $A = 10^{-6}\text{erg/cm}$ ， $I_s = 10^3\text{Gs}$ ，则 $R_0 = 10\text{nm}$ 。

3. 单畴磁粉的磁化机构

(1) 单轴各向异性的单畴磁粉的磁化机构

单轴各向异性是指磁化向量沿磁粉某一轴取向时能量最小，这个方向称为易磁化方向。单轴各向异性能的数学表达式为

$$E = K \sin^2 \theta, \quad (2)$$

这里 K 称为单轴各向异性常数， θ 是磁化向量和易磁化方向之间的夹角。

产生单轴各向异性的原因主要有：晶体结构、形状、应力、磁场热处理以及在某些特殊情况下的表面各向异性。

单轴各向异性的单畴颗粒的反磁化机构可分为均匀转动和非均匀转动两大类：现分别介绍如下：

(A) 均匀转动反磁化机构：这种机构认为，单畴磁粉在反磁化的整个转动过程中，全部原子的自旋彼此都保持互相平行，同步反转[见图 1(a)]。根据这个模型计算，长椭球形磁粉(或取向的无相互作用的磁粉的集合)的易磁化方向的矫顽力

$$H_c = (N_b - N_a)I_s, \quad (3)$$

这里 N_b 和 N_a 分别是椭球磁粉的短轴和长轴方向的退磁因子。如磁粉是无规则地分布, 则矫顽力

$$H_c = 0.479(N_b - N_a)I_s, \quad (4)$$

从(3)和(4)式可见, 要想获得高矫顽力的磁粉, 就要设法使磁粉的 $(N_b - N_a)$ 变大, 即要制备针形度(长/宽)大的磁粉。磁记录材料用的 γ - Fe_2O_3 磁粉, 一般的长/宽比约在 10 左右。

(B) 非均匀转动反磁化机构: γ - Fe_2O_3 针状磁粉是以形状各向异性为主的单畴磁粉。用均匀转动模型计算, 得到这种磁粉矫顽力的最大值可达 2000Oe, 但实际上这种磁粉的矫顽力只有 400Oe 左右, 比理论值小很多。Jacobs 等人用微磁学的方法提出了几种非均匀转动的反磁化机构, 分别称为弯折(Buckling)、卷曲(Curling)和扇折(Fanning)模型(见图 1)。从图 1 可以看

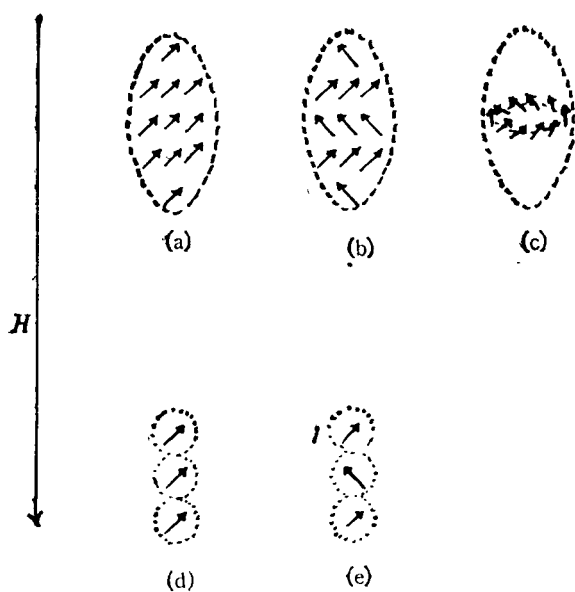


图 1 铁磁单畴颗粒的几种反磁化模型

(a) 均匀转动模型; (b) 弯折模型; (c) 卷曲模型;
(d) 球链均匀转动模型; (e) 球链扇折模型

出, 单畴磁粉采取非均匀转动模型反磁化时, 原子的自旋并不保持全部彼此平行; 磁粉的磁化向量反转所需的能量比采取均匀转动模型反转所需的能量低, 所以矫顽力亦较小。

有些材料的矫顽力和用均匀转动模型计算

得到的理论值比较接近, 有些材料的矫顽力则和用非均匀转动模型计算得到的理论值比较接近。

上面的讨论是假设磁粉之间没有相互作用, 如果考虑颗粒间的相互作用, 则针状单畴磁粉的矫顽力和其填充密度有关, 即

$$H_c(P) = H_c(0)(1 - P),$$

这里 $H_c(0)$ 是 P 等于零时的矫顽力, $H_c(P)$ 是单畴颗粒的体积填充因子等于 P 时的矫顽力。

目前绝大部分的磁记录材料都使用针状磁粉, 因此, 它们的矫顽力都和密度有关。

(2) 非单轴各向异性单畴磁粉的磁化机构

目前对两种非单轴各向异性的单畴磁粉的磁化机构研究得比较多: 一种是有六个或八个易磁化方向的立方结构的磁粉; 另一种是若干个易磁化方向同在一平面内的磁粉。混乱取向时立方结构磁粉的矫顽力

$$H_c = 0.64K_1/I_s,$$

这里 K_1 是磁粉的晶体各向异性常数。

二、单畴磁粉的超顺磁性

当铁磁颗粒的尺寸进一步减小到比单畴的临界尺寸更小, 且其体积 $v \leq 40 kT/K$ 时 (k 是玻耳兹曼常数; K 为各向异性常数), 热运动就可使小颗粒的磁矩发生类似于布朗运动那样的混乱取向, 在没有外磁场的情况下, 颗粒磁矩之间就没有固定的排列, 整个颗粒集合的总磁矩为零。但外加足够大的磁场, 可以克服热运动所引起的磁矩混乱转动, 就能使颗粒集合磁化, 显示出铁磁性。但若把外磁场去掉, 热运动又使颗粒集合的磁矩混乱取向, 使剩余磁化消失, 这种现象称为单畴磁粉的超顺磁性。

超顺磁性铁磁小颗粒的集合类似于普通的超顺磁物质, 它的磁化强度由外加磁场和温度所决定, 可用朗之万的顺磁理论来描述, 在某温度和磁场下, 超顺磁颗粒集合的磁化强度 I 可用下式表示:

$$I/I_s = \overline{\cos\theta},$$

这里

$$\overline{\cos\theta} = \operatorname{ctg}\alpha - \frac{1}{\alpha},$$

是 H 和 T 的函数, 称为朗之万函数。当 $H=0$ 时, $\overline{\cos\theta}=0$, 即 $I=0$, 故超顺磁性颗粒集合不呈现磁滞。1966 年以后迅速发展起来的磁流体, 是将直径 $\sim 10\text{nm}$ 的 Fe_3O_4 磁粉, 充分分散在水等载体中制成的软磁材料, 主要利用的就是它的超顺磁性。

三、超细磁粉表面的磁性

1. 两种物理效应

引起铁磁材料表面磁性和体内磁性不同的物理效应, 可以粗略地分为两种:

(1) 尺寸效应

由于表面层原子结构的对称性和体内的不同, 引起表面层原子的自旋之间的相互作用和体内的不同, 造成表面的自发磁化和各向异性等参数与体内的不同。这种尺寸效应在高温时, 尤其在居里温度附近比较显著, 但在绝对零度时就消失了。早在 1951 年 Klein 等^[4] 人就对此进行了研究。目前对尺寸效应的基本性质了解比较深入, 理论和实验亦能较好地符合, 这里不再作介绍。

(2) 表面效应

是指由于最表层原子的性质改变而引起铁磁材料表面磁性和体内磁性的不同。这种效应与表面原子的化学状态、吸附气体以及固体盖层等有关, 包括所有类型的界面磁性。比较大量地进行表面效应研究还是自 1970 年 Liebermann 发表《在电解 Ni 膜观察到有“死层”》一文以后。由于研究表面的磁性可以帮助了解自发磁化强度和各向异性的起源等一些基本的磁学问题, 另外, 还可以帮助了解磁性催化剂的催化机理以及复合磁性材料如包钴型 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉矫顽力提高的原因等, 具有实用意义。因此, 近年来国外对表面磁性的问题很感兴趣, 日本、美国、西德和法国等都先后成立了专门的表面和界面磁性研究机构, 并召开了专门的学术会议, 发表了数百篇文章。

2. 表面磁性研究的实验技术和方法

可以使用磁性薄膜或超细微粉来研究表面磁性的问题, 但用小颗粒磁粉比用薄膜有下列优点: (1) 表面与体积的比值可在较大的范围内变化, 可以区分表面、接近表面和体内的效应; (2) 与薄膜相比, 小颗粒磁粉只有一个界面。 (3) 小颗粒可以具有超顺磁性, 它和颗粒的有效各向异性有关, 并且任何表面各向异性的改变都可以在超顺磁性方面反映出来; (4) 小颗粒对一些测试技术特别合适, 例如薄膜的底板对 γ 射线(穆斯堡尔谱)可能有吸收作用, 对测量不便; (5) 小颗粒磁粉在许多地方有实际应用, 而它的表面性质对应用的特性很有影响。当然使用小颗粒进行研究亦会带来一些复杂的问题, 那时可以再用薄膜。

目前研究表面磁性的主要方法有: 磁强计、穆斯堡尔谱、极化自旋电子发射谱、中子衍射、反常霍尔电阻、低能电子衍射和 XPS 等。

3. 表面磁性研究近况

(1) 磁性小颗粒的表面是否存在“死层”?

1968 年, Berkowitz^[5] 等人为了了解不同晶粒大小的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉的比饱和磁化强度 σ_s 随晶粒变小而下降的事实, 首先提出磁粉晶粒的表面存在非铁磁层(死层)的假设。1970 年, Liebermann^[6] 为了解释 0K 时电解镍薄膜磁化强度减小的现象, 亦提出在镍膜的表面存在“死层”。此后, 围绕铁磁材料表面是否有“死层”的问题展开了许多研究, 结果有认为有“死层”的, 亦有认为不存在“死层”的。经过多方面的研究, 目前较多的人认为铁磁材料的表面没有“死层”, 但表面层的自旋取向情况和体内的取向情况不同。在层内, 自旋的方向和晶粒总磁矩的方向成 $0\text{--}90^\circ$ 角, 平均角称为倾斜角, 自旋方向这样取向的表面层称为非共线层。非共线层的厚度以及倾斜角是随材料的性质、晶粒大小和温度而改变的。Morrish 等人利用穆斯堡尔谱方法确定 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉在 4.2 K 时非共线层的厚度约为 $0.4\text{--}0.7\text{nm}$, 倾斜角为 54.5° 。作者^[7] 测量了直径为 $8\text{--}70\text{nm}$ 的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉的比饱和磁化强度 σ_s 随磁粉直径的变化, 得出直

表 1 表面内场与大块材料内场的比较

| 材 料 | 颗粒大小 (nm) | 温 度 (K) | 表面内场 | | 参考文献 |
|--|--------------|------------|------|--------|-------|
| | | | 表面内场 | 大块材料内场 | |
| α -Fe | 6(直径) | 77 | +10% | | [8] |
| CrO ₂ 掺 ⁵⁷ Fe | 250×85 | 4.2 | +10% | | [9] |
| α -Fe ₂ O ₃ | 7 (直径) | 4.2 | -6% | | [10] |
| γ -Fe ₂ O ₃ | 800×100 | 4.2 | -1% | | [11] |
| NiFe ₂ O ₄ | 130(直径) | 4.2 | -4% | | [12] |

径为 8—70nm 的 γ -Fe₂O₃ 磁粉,不论其直径的大小,表面都有一层厚度相同的非共线层,77K 时层厚为 1nm,倾斜角为 54°.

由于铁磁小颗粒表面非共线层的存在,使表面层的磁化强度和颗粒内部的磁化强度不同,表现为穆斯堡尔的表面内场和大块材料的内场不同,表 1 给出两者区别的数据.

表中,表面内场与大块材料内场的比值为+,表示表面内场比大块材料内场高,比值为-表示表面内场较大块材料内场低,这些都是由材料的性质所决定.

产生表面非共线层的真正物理原因至今还不清楚,只能定性地解释,即由于表面原子的结构对称性和状态与体内(大块材料)的不同,因而表面磁性原子之间的交换作用和体内的交换作用不同,故造成表面层的内场和体内的不同.但是为什么有些材料如表 1 中的 α -Fe 的表面内场反会比体内的内场大 10%,而 γ -Fe₂O₃ 的表面内场却比体内的内场减小 1%? 它们和表面的非共线层结构又有什么关系? 这些问题都有待进一步研究.

Selwood 首先研究镍催化剂吸附 H₂, CO 和 H₂S 等以后,磁化强度的变化,图 2 是镍吸附 H₂ 以后磁化强度变化的情况. 由图 2 可以看出, 镍吸附 H₂ 后磁化强度会明显下降. Selwood 的解释是: 吸附在镍表面的氢分子分解为 2 H⁺, 然后将两个电子传递给镍原子,由于退耦作用而使镍原子的磁矩减小.

(2) 关于表面各向异性

铁磁材料的表面各向异性问题是 Néel 首物理

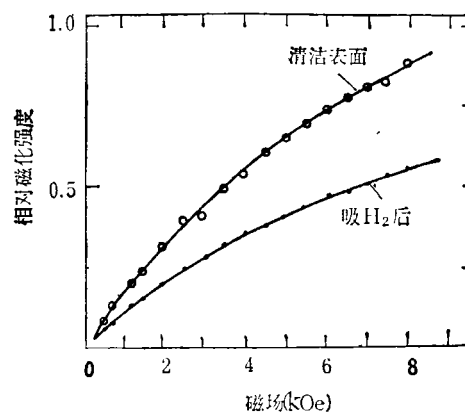


图 2 镍吸附氢对其磁化强度的影响

先提出来的. 他注意到, 在立方结构的金属内的某一原子和其最近邻原子之间总的相互作用虽然等于零, 但它的表面层的原子由于对称性的不同, 它和最近邻的原子总的相互作用就不等于零, 比体内磁性原子增加了一项表面各向异性性能. 在一些特殊情况下, 表面各向异性性能的表达式为

$$\gamma_s = K_s \cos^2 \theta,$$

这里 θ 是磁化向量与磁粉表面的外法线所成的夹角, K_s 是表面各向异性常数, 约等于 0.1—1 erg/cm².

γ_s 对大块材料的影响不大, 但随着磁粉尺寸的减小, γ_s 占总能量的比重会愈来愈大. 当磁粉的直径小到 10nm 或者更小时, γ_s 和磁粉的晶体各向异性性能或静磁能的大小接近, 成为不可忽略的重要能量项.

Van der Kraan 研究超细 α -Fe₂O₃ 磁粉, 发现颗粒愈细, 其各向异性常数亦愈大. Alva-

rado 利用自旋极化光电发射方法, 测量 Fe_3O_4 单晶表面的自旋极化光电发射电流 $P(H)$, 达到饱和时所需的磁场要比大块材料的高. 上述两个实验结果, 都可用表面各向异性增大来解释.

Berkowitz 观察到 NiFe_2O_4 细颗粒在低温下吸附油酸后的磁矩减小, 并显示出表面自旋极强的钉扎现象: 当外加磁场为 200kOe 时, 磁化强度只能到达其饱和值的 75% 左右, 同时它的穆斯堡尔谱表明, 在外加磁场为 68.5kOe 时, 自旋仍和磁场方向成一很大的角度. 但不吸附油酸的 NiFe_2O_4 细颗粒则不显示出这种现象. 现在一般认为, 这是由于细颗粒吸附油酸等有机溶剂后, 会使磁粉的表面各向异性增加, 从而产生自旋钉扎现象.

李士等人利用穆斯堡尔谱和其它手段, 测量了超细 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉在包钴和不包钴两种情况下的各向异性常数 K , 结果是包钴 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉的 K 值要比不包钴的 K 值增加 30% 左右, 说明 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉表面吸附钴的化合物以后, 各向异性确实增大.

我们先在 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉的表面浓缩 ^{57}Fe , 再进行包钴处理, 然后测量穆斯堡尔谱, 求出包钴前后磁粉的穆斯堡尔参数. 得到这样的结果: (1) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉包钴后不仅表面穆斯堡尔参数如同质异能位移、四极劈裂和内场等, 和纯 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉表面的这些参数相比, 都发生了变化; (2) 包钴后 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉体内的穆斯堡尔参数与纯 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉体内的参数相比亦发生了变化, 即 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉表面吸附钴的化合物后, 不仅会影响到它的表面原子状态, 而且还会影响到它的体内原子状态. 联系李士等人所得到的包钴后 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉的各向异性常数增大的结果, 可以认为, 包钴不仅改变了 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面的各向异性, 而且还改变了它的体内的各向异性. 当然, 包钴后为什么会引起 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉表面和体内穆斯堡尔参数发生变化? 这些参数的变化和各向异性常数的变化之间有什么联系等许多问题还有待进一步弄清.

最近我们还利用磁性测量、中子衍射和穆斯堡尔谱等手段, 证实 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面包附钴化合物后, 可使它的 Morin 转变温度降低, 降低程度和表面包附钴量的多少有关. 从这些测量结果还可以定量求出, 只要在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉表面包附 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 重量 0.2% 钴的化合物, 就可使它的磁性原子的 80% 左右在 77K 时仍不发生由弱铁磁性到反铁磁性的 Morin 转变. 而未包钴的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉约在 260 K 时, 全部磁性原子都已发生 Morin 转变了. 这些事实说明, 在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面包附钴后, 不仅会影响到它的表面原子, 而且还会影响到距离表面 $\sim 18\text{nm}$ 的体内原子. 作用距离如此之大, 究竟是什么物理机制? 还是一个有待研究的问题.

从上面简要的介绍可以看出, 近年来对磁粉表面磁性进行的工作很多, 使用了许多新技术和实验手段, 但由于表面和界面的尺度很小 ($\sim 1\text{nm}$), 因此要较准确地弄清表面的结构、化学成份和原子状态等是比较困难的, 至于表面原子的性质和状态等与磁粉一些宏观性能之间的联系, 更有待进一步探索和研究, 而随着对这些问题认识的深化, 又会推动有关技术的发展.

参 考 文 献

- [1] 罗河烈, 物理, 13-3(1984), 145.
- [2] 孙克等, 物理, 8-3(1979), 260.
- [3] 王文兴, 工业催化, 化学工业出版社, (1978).
- [4] M. J. Klein and R. S. Smith, *Phys. Rev.*, **81** (1951), 378.
- [5] A. E. Berkowitz and W. J. Schuele, *J. Appl. Phys.*, **39-2**(1968), 1261.
- [6] L. Liebermann, *Phys. Rev. Lett.*, **25**(1970), 232.
- [7] 罗河烈等, 物理学报, **32-6**(1983), 812.
- [8] B. S. Clausen et al., *Surf. Sci.*, **106**(1981), 438.
- [9] K. Haneda et al., Proceedings of the international Conf. eds. H. Watanabe (Center for Academic Publications, Japan), (1981), 622.
- [10] A. M. Van der Kraan, *Phys. Status Solidi a*, **18** (1973), 215.
- [11] K. Haneda et al., *Phys. Lett. A.*, **64** (1977), 259.
- [12] A. H. Morrish et al., *J. Appl. Phys.*, **52**(1981), 2496.