

# BaFe<sub>12-2x</sub>Ti<sub>x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>19</sub>微粒磁粉的 穆斯堡尔谱学研究

余正方 章建高 黄增卫\*

(物理学系)

## 摘 要

采用有机金属化合物方法制备了4种BaFe<sub>12-2x</sub>Ti<sub>x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>19</sub> ( $x=0.0, 0.2, 0.5$ 和 $0.7$ )微粒磁粉,并用穆斯堡尔谱学和 $x$ 衍射分析方法对它们进行了研究。结果表明,在 $0.0 \leq x \leq 0.7$ 范围内,磁粉中超精细场 $H_i$ 和同质异能移位 $IS$ 的大小顺序为: $H_i(4f_2) > H_i(2a) > H_i(4f_1) > H_i(12k) > H_i(2b)$ 和 $IS(2a) > IS(4f_2) > IS(12k) > IS(4f_1) > IS(2b)$ 。在 $0.0 \leq x \leq 0.5$ 范围内,当 $x$ 增大时,位于 $12k$ 亚晶格的Fe明显地为Co和Ti所替代。

**关键词** 钡铁氧体,超精细场,同质异能移位,穆斯堡尔谱学

## 1 引 言

具有小尺寸的BaFe<sub>12-2x</sub>Ti<sub>x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>19</sub>粒子是一种优质的垂直磁记录介质<sup>[1]</sup>。Evans等人曾经测定了BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> (即 $x=0$ 情况)磁粉在300K时的穆斯堡尔参数和比较了这种钡铁氧体中5个铁亚晶格的超精细场 $H_i$ 和同质异能移位 $IS$ 的相对大小<sup>[2]</sup>。本文研究4种用Co和Ti替代的钡铁氧体在室温时的超精细参数,并讨论用有机金属化合物方法制备的BaFe<sub>12-2x</sub>Ti<sub>x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>19</sub>微粒磁粉的形成过程。

## 2 实 验

采用有机金属化合物方法制备BaFe<sub>12-2x</sub>Ti<sub>x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>19</sub> ( $x=0.0, 0.2, 0.5$ 和 $0.7$ )微粒磁粉<sup>[3]</sup>:将化学计量的硝酸铁溶解于适量的蒸馏水中,然后加入浓缩的阿摩尼亚水,将沉淀物过滤,用蒸馏水冲洗至成为中性,然后溶解于浓缩柠檬酸溶液中,加入适量的Co<sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup>和Ba<sup>2+</sup>离子,由于柠檬酸具有强的络合特性,于是形成了一种达到原子尺度下均匀的有机金属化合物。将它于450℃温度下灼烧以除去有机物质,再将剩余物于850℃温度下煅烧2h便获得所需要的六方片状的钡铁氧体样品。

为了研究BaFe<sub>12-2x</sub>Ti<sub>x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>19</sub>微粒磁粉的形成过程,本实验研究了在60, 200, 300, 400, 500, 550, 600, 650, 700, 750, 800和850℃煅烧2h而得的样品。

本文1989年10月9日收到

•参加本工作的还有周若珍

实验中使用一台Hitachi S-520扫描电镜测量磁粉的微粒的大小,并用一台Riguka D/max-ⅢA x衍射仪对样品进行x衍射分析。使用Cu靶和石墨单色器。用一台MS-500型穆斯堡尔谱仪测量了样品的穆斯堡尔谱,放射源为<sup>57</sup>Co(Rh)。所有穆斯堡尔谱都用计算机进行拟合,其中,采用Hesse方法<sup>[4]</sup>解析了非晶态样品的穆斯堡尔谱。

### 3 结果和讨论

扫描电镜的观察结果表明, BaFe<sub>12-2x</sub>Ti<sub>x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>19</sub>磁粉的微粒直径可以控制在0.2 μm左右或更小些。

BaFe<sub>12-2x</sub>Ti<sub>x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>19</sub>(x=0.0, 0.2, 0.5和0.7)微粒磁粉在298K时的穆斯堡尔谱如图1所示。由于这类磁粉中铁处于5种不同的亚晶格中,所以每一穆斯堡尔谱都可以分别分解为5种不同的磁分裂六线谱。采用计算机解析所得的4种BaFe<sub>12-2x</sub>Ti<sub>x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>19</sub>磁粉在298K时的超精细参数(表1)。

在表1中,同质异能移位IS, 四极分裂ΔE<sub>Q</sub>和超精细场H<sub>i</sub>值的估计误差分别为: ±0.01mm/s, ±0.03mm/s和±0.2T。

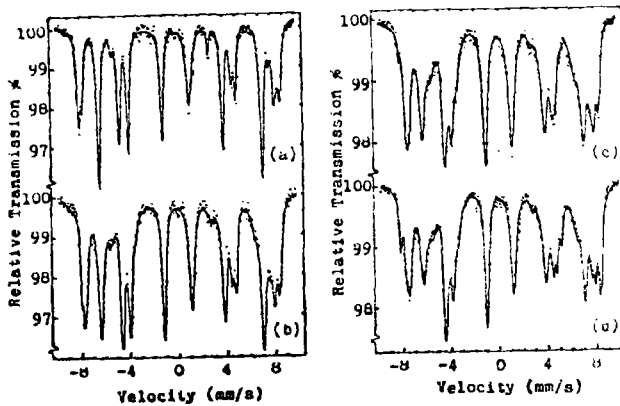


图1 BaFe<sub>12-2x</sub>Ti<sub>x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>19</sub>在298K时的穆斯堡尔谱

(a)x=0.0, (b)x=0.2, (c)x=0.5和(d)x=0.7

Fig. 1 Mossbauer spectra of BaFe<sub>12-2x</sub>Ti<sub>x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>19</sub> at 298K

(a)x=0.0, (b)x=0.2, (c)x=0.5, (d)x=0.7

表1 BaFe<sub>12-2x</sub>Ti<sub>x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>19</sub>在298K时的超精细参数

Tab. 1 Hyperfine parameters for BaFe<sub>12-2x</sub>Ti<sub>x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>19</sub> at 298K

x	0.0			0.2			0.5			0.7		
	IS (mm/s)	ΔE <sub>Q</sub> (mm/s)	H <sub>i</sub> (T)	IS (mm/s)	ΔE <sub>Q</sub> (mm/s)	H <sub>i</sub> (T)	IS (mm/s)	ΔE <sub>Q</sub> (mm/s)	H <sub>i</sub> (T)	IS (mm/s)	ΔE <sub>Q</sub> (mm/s)	H <sub>i</sub> (T)
12k	0.35	0.40	41.8	0.35	0.39	41.5	0.34	0.40	41.5	0.35	0.40	41.5
4 f <sub>1</sub>	0.28	0.23	48.7	0.29	0.26	48.0	0.29	0.24	47.5	0.29	0.25	47.6
4 f <sub>2</sub>	0.39	0.14	51.6	0.38	0.16	50.9	0.34	-0.08	51.6	0.37	-0.14	51.9
2 a	0.42	0.01	49.8	0.45	0.05	49.7	0.43	0.06	49.5	0.43	0.03	49.7
2 b	0.26	2.24	40.1	0.25	2.03	40.6	0.21	2.00	41.0	0.22	2.00	40.7

从表1可见,对于 $0.0 \leq x \leq 0.7$ 情况,磁粉中的超精细场 $H_i$ 和同质异能移位 $IS$ 的相对大小顺序为: $H_i(4f_2) > H_i(2a) > H_i(4f_1) > H_i(12k) > H_i(2b)$ 和 $IS(2a) > IS(4f_2) > IS(12k) > IS(4f_1) > IS(2b)$ 。这些结果表明:在 $0.0 \leq x \leq 0.7$ 范围内,Co和Ti对铁的取代虽然在一定程度上改变了 $H_i$ 和 $IS$ 的数值,但并没有改变 $H_i$ 和 $IS$ 的相对大小顺序。当 $x = 0$ 时,上述的实验结果与Evans等人<sup>[2]</sup>的结果一致。

在 $BaFe_{12-2x}Ti_xCo_xO_{19}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.7$ )磁粉中,处于各种亚晶格的铁的含量与总的铁含量的比率如图2所示。可见,当 $0.0 \leq x \leq 0.5$ 时,位于 $12k$ 亚晶格的Fe相对于总Fe的比率随着 $x$ 的增大而减小,这表明此时位于 $12k$ 亚晶格上的Fe明显地为Co和Ti所替代,而当 $x > 0.5$ 时,这类替代变化不大;位于 $4f_1$ 亚晶格上的Fe相对于总Fe的比率随着 $x$ 的增大而有所增大,说明Co和Ti对 $4f_1$ 亚晶格上的Fe的替代很少;位于 $4f_2$ ,  $2a$ 和 $2b$ 亚晶格上的Fe相对于总Fe的比率与 $x$ 的关系呈现较为复杂的变化。

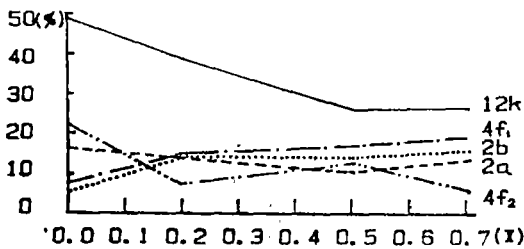


图2 位于各种亚晶格上的Fe与总Fe的比率与 $x$ 值的关系

Fig. 2 The ratios of iron located in various sublattices to the total iron versus  $x$

对于 $x = 0.7$ 的样品,分别在 $60, 200, 550$ 和 $750^\circ\text{C}$ 温度下煅烧 $2\text{h}$ 的有机金属化合物的室温穆斯堡尔谱如图3所示。易见,在 $60^\circ\text{C}$ 温度下煅烧的样品的穆斯堡尔谱是一展宽的双线谱(图3a),这一结果表明磁粉中存在非晶态相。对于在 $200^\circ\text{C}$ 温度下煅烧的样品,其穆斯堡尔谱包含了一个展宽的双线谱和一个磁分裂六线谱(图3b),这一结果表明在样品中存在着一个非晶态和晶态的混合相。对于在 $550^\circ\text{C}$ 温度下煅烧的样品,其穆斯堡尔谱显示了铁氧化物和钡铁氧体的存在(图3c)。在 $750^\circ\text{C}$ 温度下煅烧的样品的穆斯堡尔谱(图3d)和 $850^\circ\text{C}$ 温度下煅烧的样品的穆斯堡尔谱(图1d)都显示出Co和Ti替代的钡铁氧体的存在。

从上面的讨论可见,有机金属化合物分解到钡铁氧体的形成经历了一个逐渐变化过程:非晶态相 $\rightarrow$ 非晶态和晶态混合相 $\rightarrow$ 晶态相。

图4表示 $x = 0.7$ 的样品分别于 $60, 550$ 和 $850^\circ\text{C}$ 温度煅烧 $2\text{h}$ 后的 $x$ 射线衍射图像。易见,对于在 $60^\circ\text{C}$ 温度下煅烧的样品,其 $x$ 射线衍射图像显示出样品中只存在着非晶态相(图4a);对于在 $550^\circ\text{C}$ 温度下煅烧的样品,其 $x$ 射线衍射图像显示出铁氧化物和钡铁氧体的存在;对于在 $700^\circ\text{C}$ 或更高温度下煅烧的样品,其 $x$ 射线衍射图像只出现单相的铁氧体谱线。显而易见, $x$ 射线衍射的结果与上述穆斯堡尔谱学研究结果相一致。

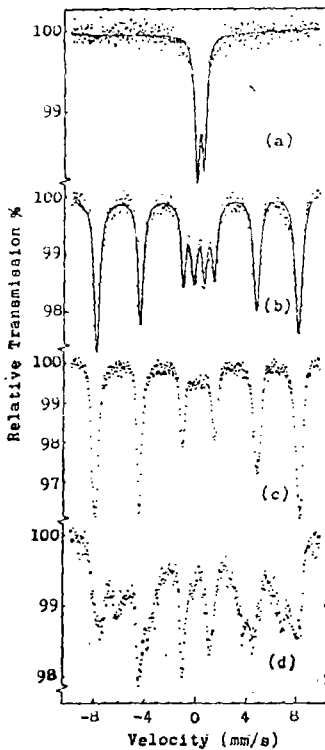


图 3  $x = 0.7$  的样品在不同温度下煅烧的有机金属化合物的 298K 时穆斯堡尔谱 (a) 60℃, (b) 200℃, (c) 550℃, (d) 750℃

Fig. 3 For  $x = 0.7$ , Mossbauer spectra at 298K of organometallic compounds calcined at various temperatures, respectively, for 2h. (a) 60℃, (b) 200℃, (c) 550℃, (d) 750℃

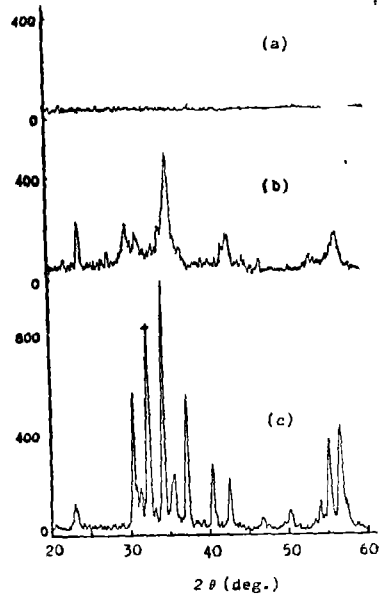


图 4  $x = 0.7$  样品在不同温度下煅烧的 x 射线衍射图像 (a) 60℃, (b) 550℃, (c) 850℃

Fig. 4 The XRD patterns of the samples calcined at various temperatures, respectively (a) 60℃, (b) 550℃, (c) 850℃

## 4 结 论

$BaFe_{12-2x}Ti_xCo_xO_{19}$  磁粉在室温下的  $^{57}Fe$  穆斯堡尔谱可以分解为 5 种磁分裂六线亚谱, 它们分别对应于 5 种铁亚晶格。在  $0.0 \leq x \leq 0.7$  范围内, 虽然超精细场  $H_i$  和同质异能移位  $IS$  值有所变化, 但其相对大小顺序没有改变。

有机金属化合物方法看来是一种很方便的制备均匀六角钡铁氧体磁粉的方法。穆斯堡尔谱学和 x 射线衍射等方法研究结果表明, 有机金属化合物母体的分解至钡铁氧体的形成, 经历了一个从非晶态相至晶态相的逐渐变化过程。

## 参 考 文 献

- [1] Fujiwara T et al., *IEEE Trans. Magn.*, MAG-18(1982), 1200  
 [2] Evans B J et al., *J. Magn. Magn. Mat.*, 67 (1987), 123  
 [3] Licci F et al., *IEEE Trans. on Magn.*, MAG-20 (1984), 1639  
 [4] Hesse J et al., *J. Phys.*, E7 (1974), 526

## Mossbauer Spectroscopic Study of $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_{19}$ Fine Particles

Yu Zhengfang\* Zhang Jiagao Huang Zengwai

### Abstract

Four kinds of  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_{19}$  fine particles, with  $x=0.0, 0.2, 0.5$  and  $0.7$ , were prepared using the organo-metallic compound method, and studied by means of Mossbauer spectroscopy, etc. In the range of  $0.0 \leq x \leq 0.7$ , the sequences of relative magnitudes of the hyperfine fields,  $H_i$ , and isomer shifts, IS, are as follows,  $H_i(4f_2) > H_i(2a) > H_i(4f_1) > H_i(12k) > H_i(2b)$  and  $\text{IS}(2a) > \text{IS}(4f_2) > \text{IS}(12k) > \text{IS}(4f_1) > \text{IS}(2b)$ . As  $x$  increases in the range of  $0.0 \leq x \leq 0.5$ , the Fe located in 12k sublattice is substituted obviously by the Co and Ti. The formation process of  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_{19}$  fine particles is discussed.

**keywords** barium ferrite, hyperfine field, isomer shift, Mossbauer spectroscopy

\* Department of Physics