

# 穆斯堡尔对纳米固体结构与磁性的研究

杨双龙

(华东师范大学物理系 上海市 200062)

J. Jing U. Gonser

(德国萨尔大学应用物理系)

**摘 要** 一种新的纳米固体材料用穆斯堡尔方法已进行了研究. 它们的结构可分为体积大致相近的两个部分, 即晶粒与晶界, 它们的穆斯堡尔参数有明显的不同. 本文评述了对金属铁、 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  晶粒所组成的纳米材料结构和磁特性的研究.

**关键词** 纳米固体材料, 穆斯堡尔谱学, 原子结构, 磁性.

## 1 引 言

近年来, 纳米固体材料引起人们广泛的注意和兴趣. 它是由大小(1~10)nm 的微晶所形成的多晶<sup>[1-3]</sup>. 结构上可分为两个部分: 一部分是由处于晶格位置上的原子所组成的晶粒; 另一部分是由晶粒之间的原子组成的

的晶体, 也不同于短程有序的玻璃态<sup>[4]</sup>. 它可能成为一种新型的材料, 无论在理论和应用方面都具有潜在的重要价值.

穆斯堡尔谱学对于研究纳米尺寸微晶、薄膜和固体材料的表面和界面磁性是一种十分理想的工具. 它对材料中原子结构的排列、超精细场分布、磁结构、超顺磁性和动力学效应等都能提供重要的信息. 本文主要是利用<sup>57</sup>Fe穆斯堡尔谱研究铁金属和它的氧化物的磁特性, 这个方法也适用于其它穆斯堡尔同位素, 或把少量的<sup>57</sup>Fe(或<sup>57</sup>Co)作为杂质探针, 在本质上不会改变原有材料的本质性质.

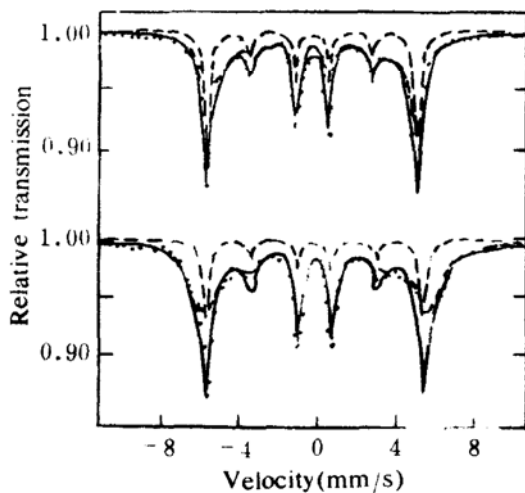


图1 金属铁(6nm)纳米固体的穆斯堡尔谱  
上图: 室温 下图: 10K

晶界. 如果晶粒的取向是无规的, 那么在晶界中的原子之间的距离就不会相同, X 衍射实验已经证明它的结构特征既不同于长程有序

## 2 结构特征

晶粒大小为(5~6)nm 的纳米固体是由气相冷凝法制备的纳米颗粒, 然后在高真空条件下加压形成. 这样的晶粒大小可以得到体积相近的两个组成部分, 即晶粒与晶界. 图1显示了金属铁纳米固体在10K 和室温时得到的穆斯堡尔谱, 它们可由两套磁分裂谱组成: 一组是由界面中铁原子的贡献, 由于原子间的距离不一样, 因而超精细场有一个分布, 谱线较宽; 另一组是位于晶粒中晶格上原子的贡献, 它与块状 $\alpha$ -Fe 的六线谱相同. 在室

温时,两组谱线的面积比大致反应了两种组分的原子数比例.但表中的数据显示晶界的比例比较大,这主要由于晶粒内原子磁矩会受到界面的影响,依照谱线强度比来计算原子数比例会存在一些偏差.当然也包括处在晶粒与晶界的Fe原子无反冲因子并不一定相等的因素,因此只是一种近似.

由于界面原子排列的低对称性,它的谱线有一个小的四极分裂.同样界面原子比晶粒中的原子之间距离要大,相应的电荷密度减小,因而同质异能移 $\delta$ 也增大.为了进一步证实此谱线的部分确实是代表界面分量,可以把纳米材料在700K温度下加热(1~2)h,此时观察到谱线完全与大块金属铁谱相同,说明由于晶粒长大,界面已大量减少.

### 3 磁超精细场

超精细场在一级近似上是正比于穆斯堡尔共振原子的磁矩,因此从磁分裂的大小可以得到有关晶粒与晶界中原子磁矩的信息.实验结果表明(见表1),晶界的超精细场在室温下要小于晶粒的值330kOe,而在低温相反地会大于晶粒的值.这与Fe/Ag薄膜所观察到的超精细场的变化相似<sup>[5]</sup>.为了对照加压成纳米固体材料与未加压时 $\alpha$ -Fe微晶而进行比较,发现后者表面与体芯的超精细场随温度的变化近似于线性关系,而把纳米颗粒压成固体时,这时界面部分的关系曲线与大块值材料相似,符合 $T^{3/2}$ 定律,似乎界面内的原子更易引起自旋波的激发.

穆斯堡尔实验另一个特点是能够类似于中子衍射方法可以确定磁结构<sup>[6]</sup>.当出现磁超精细场时,<sup>57</sup>Fe穆斯堡尔谱由六条谱线组成,其强度比符合如下公式:

$$\theta = \sin^{-1} \left[ \frac{3/2(A_{2,5}/A_{1,6})}{1 + 3/4(A_{2,5}/A_{1,6})} \right]^{1/2} \quad (1)$$

其中 $\theta$ 表示 $\gamma$ 射线传播方向与超精细场方向之间的夹角.比例中的 $A_{2,5}$ 和 $A_{1,6}$ 分别表示第2、第5线和第1、第6线的谱线强度.如果

吸收体样品中的原子磁矩是无规取向,那么六条线的强度比为3:2:1:1:2:3.我们的实验中明显观察到第2和第5线的强度减小,表示金属铁纳米固体中原子磁矩相对于 $\gamma$ 射线方向有一个择优取向(即样品受压方向),其平均倾角估计在40°~50°之间.这与加压时受到的应力作用有关.

表1 金属铁纳米固体的穆斯堡尔参数

温度(K)		H (kOe)	$\Delta$ (mm/s)	$\delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	A (%)
室温	晶粒	330	0.00	0.00	0.33	35
	界面	318	0.02	0.05	1.50	65
10K	晶粒	344	0.00	0.10	0.32	30
	界面	356	0.02	0.15	1.58	70

H:超精细场,  $\Delta$ :四极分裂,  $\delta$ :同质异能移,  $\Gamma$ :线宽,

A:相对谱线面积

### 4 超顺磁性

超顺磁性的研究对小颗粒磁有序材料研究特别有用,从而可得到有关晶粒大小、磁各向异性常数和自旋钉扎等信息.根据早期Neel理论,超顺磁弛豫时间可以写成:

$$\tau = \tau_0 \exp(KV/kT) \quad (2)$$

式中K是磁各向异性常数,k为玻耳兹曼常数,V是粒子体积, $\tau_0$ 一般为( $10^{-9}$ ~ $10^{-11}$ )s.在穆斯堡尔测量中,超顺磁弛豫时间 $\tau$ 与核磁矩拉莫尔(Larmor)进动时间 $\tau_L$ 相比较,如果 $\tau \gg \tau_L$ 时,可观察到磁分裂的穆斯堡尔谱(对<sup>57</sup>Fe,即为六线谱);当 $\tau \ll \tau_L$ 时,只能观察到顺磁谱(单线或双线),而当 $\tau \sim \tau_L$ 时,出现复杂的加宽谱.

对于晶粒大小为7nm的 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[7]</sup>,在室温下可清楚地见到超顺磁峰,见图2(a).如果把这样的晶粒在高真空下压成纳米固体,大量的表面转而成为界面,在同样的温度下测定谱,发现超顺磁峰明显地减小,磁分裂部分大大地增加. $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>是属于反铁磁性材料,可认为粒子间偶极相互作用不存在,而

当加压后,在晶粒界面之间产生的交换作用

增强. 如果假定  $K_t$  是单位面积交换各向异性

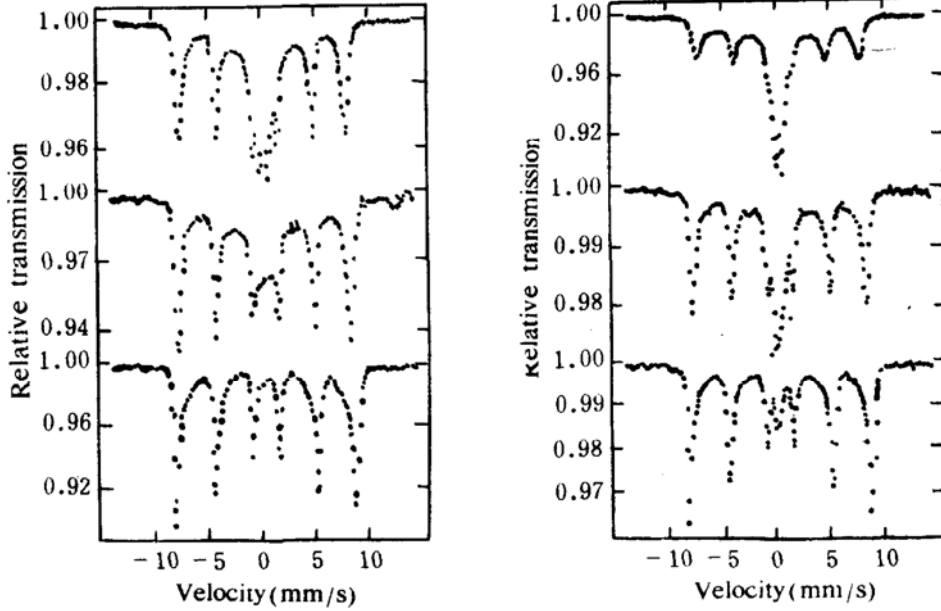


图 2  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米晶粒在不同温度下的穆斯堡尔谱. 上: 260K, 中: 180K, 下: 80K. 左图为加压, 右图未加压

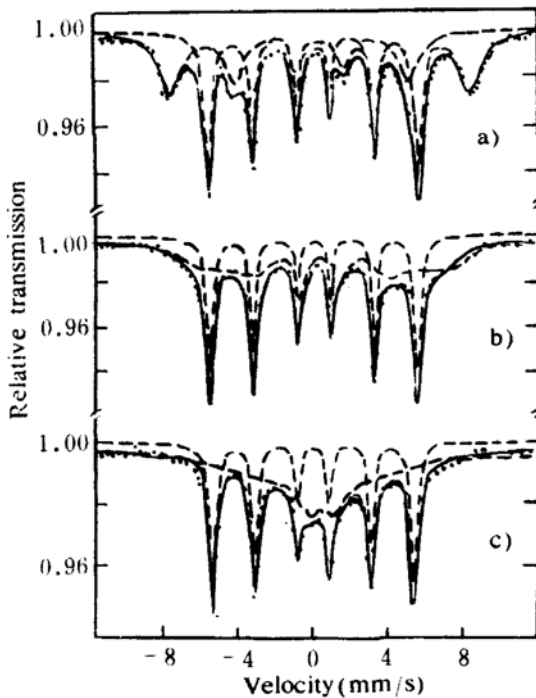


图 3 金属铁纳米晶粒(7nm)在不同温度下的穆斯堡尔谱(表面已被氧化).  
a) 4.2K; b) 100K; c) 250K

能常数,总的各向异性能可写成:

$$E = KV + K_t S \quad (3)$$

从图 2(a)和(b)的比较中,可以粗略地估计图 2(a)中的  $T_1=260\text{K}$  和图 2(b)中的  $T_2=180\text{K}$  的谱形相似,则可得:

$$KV/kT_2 = (KV + K_t S)/kT_1 \quad (4)$$

取  $K = 6 \times 10^4 \text{J/m}^3$ ,  $K_t$  可近似地得到为  $3 \times 10^{-5} \text{J/m}^2$ , 这时  $K_t S$  的值相当于  $KV$  的 40%左右.

同样的过程施于  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  晶粒(8nm),发现加压前、后的超顺磁峰没有明显的变化,说明  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒表面原有的磁各向异性能很大,或许与表面存在非共线的磁结构(自旋钉扎)有关.

### 5 界面与晶粒之间的相互作用

纳米固体材料结构上的一个重要特征就是具有相当可观的界面部分,因而晶粒与界面之间存在怎样的磁相互作用是人们非常关心的. 为了进一步考察这个问题,我们制备了表面略微氧化的  $\alpha$ -Fe 纳米晶粒(7nm). 表面

氧化层用 X 衍射和穆斯堡尔方法都可证实为  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 它们可以被估计为两个原子层, 占样品的体积比大约为 40%。图 3 显示了上述样品在 4.2K、100K 和 250K 的穆斯堡尔谱。采用对弛豫谱的拟合方法, 可以分解为两组支谱, 一组是  $\alpha\text{-Fe}$  芯的典型六线谱; 另一组是加宽的氧化铁谱, 随着温度增加谱线会进一步加宽。图 4 显示了两组谱的超精细场随温度变化的曲线, 可明显地发现曲线是不连续的, 存在一个转变温度  $T_p$ , 在此温度以下, 变化减慢, 而随着氧化层的增厚,  $T_p$  会向高温移动。为了解释上述现象, 假定  $\alpha\text{-Fe}$  芯和氧化物表面层之间存在着一种具有交换性质的界面各向异性性能, 并表示为:

$$E_{ex}(\theta) = -\frac{1}{2}K_t S \cdot \cos\theta \quad (5)$$

对具有立方晶格结构的氧化物, 如只考虑包含其中一个易磁化方向的平面内, 其总的各向异性性能可以写成

$$E_{tot}(\theta) = KV\sin^2(2\theta) - \frac{1}{2}K_t S\cos(\theta) \quad (6)$$

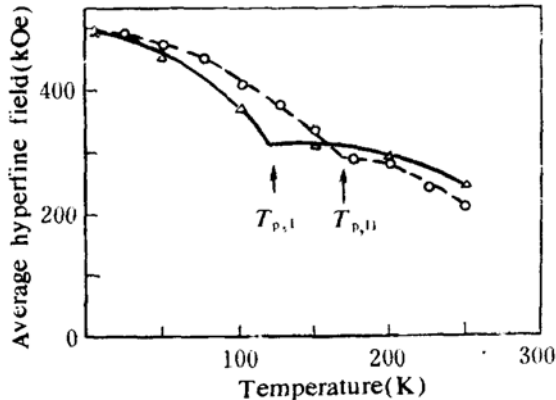


图 4 平均超精细场  $\langle H_{hf,i} \rangle$  相对温度的变化曲线。I, II 表示不同的氧化层厚度

从能量随  $\theta$  的变化可以看出, 当  $kT < KV$

时, 磁化矢量仅在靠近零轴附近的势垒间起伏; 当温度升高,  $KV < kT < KV + K_t S$  时, 磁化矢量可越过第一个势垒但仍受到第二个更高的势垒限制; 只有当  $kT > KV + K_t S$  时, 磁化矢量才有可能出现大的起伏, 严重影响超精细场的大小。这就定性地说明了为什么平均超精细场会出现分段下降的趋势, 以及转变温度  $T_p$  会随着氧化层增厚 ( $KV$  增大) 而向高温方向移动。这里要指出的是随着晶粒与界面的组分和紧密接触的程度不同, 这种相互作用的性质也可能不同, 正如上一节提到的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  和  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米晶粒的例子那样。

## 6 结 论

上述所讨论的几个实例, 说明穆斯堡尔谱学是研究纳米固体材料磁性的一个十分有用的工具, 它可以给出有关纳米固体材料中晶粒与界面的结构特征、超精细场、超顺磁性以及晶粒与界面之间的磁相互作用等重要信息。

## 参 考 文 献

- 1 Gleiter H. Mater. Sci. Eng., 1982, 52: 91
- 2 Birringer R, Herr U, Gleiter H. Trans. Jpn. Inst. Met., 1986, 27: 43
- 3 Karch J, Birringer R, Gleiter H. Nature, 1987, 330: 556
- 4 Zhu X, Birringer R, Herr U, et al. Phys. Rev., 1987, B35: 9085
- 5 Owens A H, Chien C L, Walker J C. J. Phys. Colloq., 1979, 40(C2): 74
- 6 杨燮龙, 顾元吉, 唐焕等. 物理学报, 1985, 34: 1133
- 7 Yang X, Jing J, Engelmann H, et al. IL Nuovo Cimento, 1990, 12: 35

## Structure and Magnetism of Nanocrystalline Materials Investigated by Mössbauer Spectroscopy

Yang Xielong

(Department of Physics, East China Normal University, Shanghai 200062)

J. Jing U. Gonser

(Department of Applied Physics, University of Saarland, Germany)

**Abstract** Nanocrystalline materials have been proposed to present a new solid-state structure which exhibits neither long-range order (like crystals) nor short-range order (like glasses). They consist of two components with comparable volume fractions; a crystalline component and an interfacial component. Mössbauer spectroscopy has been used to investigate the atomic structure, the distribution of hyperfine field, superparamagnetism and interactions between interface and nanocrystal cores.

**Key Words** nanocrystalline materials, Mössbauer spectroscopy, atomic structure, magnetism.

## GSI 第六次实验委员会会议

**本刊讯** 第 6 次 GSI 实验委员会(EA)会议于 1991 年 12 月 12~13 日召开. 在这次会议上共有 23 个提案和一封意向信提交大会讨论, 提案中 12 个为 SIS 同步加速器上的, 5 个为 ESR 存储环上的, 6 个为 UNILAC 全粒子直线加速器上的.

会议头一天由每位提案者口头报告他们的提案, 报告 10 分钟, 讨论 5 分钟, 会议由上午 9 点一直开到下午 5 点一刻, 最后由 Giessen 的 W. Kühn 对 SIS 上完成的 TAPS 实验工作做评述发言. 晚上仍继续讨论这些提案.

第二天详细讨论各实验申请的束流时间. 根据 EA 的推荐, 下述提案已被批准:

SIS 上的提案:

B 实验室:

(1) 大面积中子探测器(LAND)详细性能研究. (2) 用  $4\pi$  探测器的相  $\pi$  研究  $\pi$  产生. (3) 多重碎裂的激发谱.

碎块谱仪:

(1) SIS 能区亚阈反质子的产生. (2) 用 FRS 分离的  $^{86}\text{Kr}$  碎块的  $\beta$  衰变半寿命的测量. (3) 在 高能碎块中自旋重排和同质异能态比的测量. (4) Na 和 Mg 同位素的核物质半径.

A 实验室:

在 SIS 能区反冲离子产生的总截面研究.

HED 实验室:

(1) 强流重离子束流引起的高能量密度. (2) 被重离子

激励的短波长激光(Laser).

ESR 上的提案:

核物理方面:

ESR 中的冷放射性离子: 准备研究  $^{56}\text{Ni}$  的电子俘获和  $\beta$  衰变的预备性实验.

原子物理方面:

(1) 双电子的重新组合. (2) 电子被裸重离子俘获——确定结合能. (3) 在 ESR 气体靶上反冲离子的实验.

UNILAC 上的提案:

核物理方面:

(1) 通过  $^{84}\text{Kr} + \text{Pt}$  反应寻找长寿命缺中子 ( $N \sim 160$ ) 超重元素. (2)  $^{102}\text{Sn}$  的 Gamow-Teller  $\beta$  衰变的研究.

原子物理方面:

研究  $\text{Kr}^{32+}$  离子的  $n=2$  壳中能级的寿命.

等离子体物理和应用方面:

(1) 通过一个密集高 Z 等离子体的重离子束的电荷态分布和能量损失. (2) 重离子束被脉冲螺旋四极透镜聚焦. (3) 聚焦重离子束的强流放电等离子体的特性.

SIS 束流时间的 144 小时和 UNILAC 束流时间的 360 小时已留给生物实验. 被批准的实验已占束流时间: SIS 的 1456 小时, ESR 的 528 小时, UNILAC 的 528 小时.

下一次实验委员会会议已定于 1992 年 6 月 11~12 日召开. 申请束流时间的截止日期为 1992 年 4 月 30 日.