

原位磁场下粉末样品的 X 射线衍射图谱*

罗 新^{a,b}, 刘世雄^{a*}

(a. 福州大学中心实验室, 福州 350002; b. 东华理工学院应用化学系, 抚州 344000)

摘 要: 在 X 射线粉末衍射仪的样品台附近施加磁场, 测得了在原位磁场下分别具有顺磁性、抗磁性、铁磁性、亚铁磁性、反铁磁性和磁性混合物的 6 个样品的 X 射线衍射图谱. 与无磁场时的相应衍射图谱相比较, 这些图谱中有衍射峰消失, 又有新的衍射峰出现, 或是峰位置和强度发生变化, 而且磁场方向不同时, 衍射图谱也不一样. 产生这些现象的部分原因可能是, 在磁场下物质内部的磁矩沿着磁场方向定向, 粉末晶胞内产生应力, 导致晶格畸变(如磁致伸缩效应)或者晶粒沿着易磁化轴方向择优取向.

关键词: 原位磁场; X 射线粉末衍射; 磁致伸缩; 择优取向

中图分类号: O645.16, O766.3 文献标识码: A

X-ray Powder Diffraction Patterns *in situ* Magnetic Field*

Luo Xin^{a,b}, Liu Shixiong^{a*}

(a. Central Laboratory, Fuzhou University, Fuzhou 350002;

b. Department of Applied Chemistry, East China Institute of Technology, Fuzhou 344000)

Abstract To obtain more crystal and magnetic structural information of powder crystals, magnetic field is introduced into X'Pert-MPD XRD apparatus with the strength of 0.42 T and two different directions: one direction of magnetic field is vertical to the sample holder and another is parallel. XRD patterns *in situ* magnetic field are obtained for six samples which are representative of paramagnetic, diamagnetic, ferromagnetic, ferrimagnetic, antiferromagnetic substances and reduction product of FeCl₂ by NaBH₄ respectively. Compared with XRD patterns obtained in the zero magnetic field, there are some diffraction peaks disappear, some occur, or some diffraction angles and counts change. In addition, the patterns are different under the different direction of magnetic field. The cause is that magnetic dipoles in crystals are oriented along with the direction of magnetic field. The oriented magnetic dipoles produce stress in crystals and make crystal lattice changed (such as magnetostriction) or even turn particles aligned along with the direction of magnetic field to form preferred orientation of particles.

Keywords *in situ* magnetic field, XRD, Magnetostriction, Preferred orientation

1 引 言

X 射线粉末衍射法是现代材料科学的重要测试手段^[1], 它直接获取多晶物质的内部结构信息. X 射线的高强度、高单色性和高准直性, 已用到同步加速器辐射源^[2]. 各种各样的数据处理方法和程序层出

不穷^[3]. 样品处理可以有高温、高压^[4]、低温^[5]、织构化^[6], 以及外加磁场等.

磁性是物质的基本属性, 其主要来源是电子的运动, 即电子的轨道运动、自旋运动、拉摩进动以及电子流动(这里忽略核的磁性). 在磁场中物质内部的磁矩会顺着磁场方向趋于定向, 但由磁场诱导的

* Project supported by the National Natural Science Foundation of Fujian province.

** Corresponding author, E-mail: shixiongliu@yahoo.com Received 31 July 2003; in final form 5 December 2003.

抗磁磁矩则是逆着磁场方向定向的. 晶体点阵中磁矩的定向会导致下列变化: ① 发生磁致伸缩效应, 即晶胞在某一个方向上会伸长或缩短, 晶体点阵参数发生变化, 使得衍射图谱中的衍射角发生变化. 理论上说所有物质都有磁致伸缩效应, 只是弱磁性物质的磁致伸缩系数太小而被忽略. ② 磁矩定向的电子对 X 射线的散射能力发生变化, 导致衍射线的强度发生变化^[7]. ③ 电子磁矩的定向如果扭转力足够大, 就会使晶粒发生转动, 形成晶体的可控制的择优取向, 在样品中产生晶体织构和磁织构, 相应地部分衍射峰消失, 部分衍射峰强度增加. 织构化的样品可以用于测试某一衍射线强度在空间的分布, 得到类似单晶的粉末衍射数据^[2], 同时还可以用于测试粉末样品的晶粒取向度. 关于原位磁场下 X 射线粉末衍射数据还鲜见报导, 周寿增等研究了在磁场下定向烧结的 $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{74}\text{B}_8$ 的截面 X 射线衍射图谱^[8], 表明取向磁场越强, 晶粒取向度越高, 可导致部分衍射峰消失, 部分衍射峰增强. Bergevin 等从理论上推导并实验测定了原位磁场下铁和四氧化三铁的衍射数据^[7], 证明其衍射强度发生变化, $\Delta I/I$ 约为 10^{-3} 级别大小, 没有表明衍射峰位置的变化. Brunel 等实验观测到反铁磁性单晶 Fe_2O_3 的 101 衍射线在磁场中衍射强度增强^[9], 同样没有表明衍射峰位置的变化. Ma 等原位测定了低温 10 K 和高磁场 5 T 下 Ni_2MnGa 合金的粉末 X 射线衍射图谱^[10], 用于表征该合金发生磁场诱导的相变, 其图谱变化是由相变产生的. 物质的磁性质是当今材料科学研究的热点^[11-14], 本工作分别对具有顺磁性 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、抗磁性 ZrO_2 、铁磁性铁粉、亚铁磁性 Fe_3O_4 和反铁磁性 Cr_2O_3 的五种物质和一个磁性混合物进行原位磁化时记录到新的 X 射线衍射数据, 并对其原因做了初步分析.

2 实验过程

实验在福州大学中心实验室 Philip MPD 粉末衍射仪上进行, 仪器测角重现度为 0.0001° . X 光管电压 40 kV, 电流 30 mA. Cu 靶, 石墨单色器, 波长 0.15406 nm. 2θ 角扫描范围为 $5^\circ \sim 90^\circ$. 永磁磁磁场用 CT-5A 型特斯拉计测量, 其强度为 0.42 T, 磁场取两个方向, 磁场 1 方向(简称 Field 1, 下同)为垂直粉末样品板方向, 磁场方向 2(简称 Field 2, 下同)为平行样品板方向(即垂直入射 X 射线和衍射 X 射线平面的方向), 见图 1.

样品: 顺磁性 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为分析纯, FeCl_2 均为广东台山化工厂产品; 抗磁性 ZrO_2 为化学纯(上海彭镇营房化工厂); 铁磁性铁粉为化学纯, 亚铁磁性 Fe_3O_4 为分析纯, 反铁磁性 Cr_2O_3 , NaBH_4 均为上海化学试剂公司产品; 磁性混合物为乙醇中 NaBH_4 还原 FeCl_2 的产物.

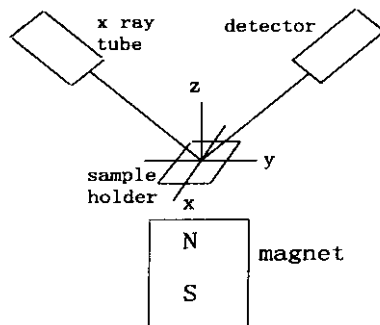


图 1 光电管、样品台、磁体和探测器位置关系

Fig. 1 Position relation of X-ray, magnet, sample holder and detector

3 结果和讨论

从图 2 和图 3 可以看出, 顺磁性 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和乙醇中 NaBH_4 还原 FeCl_2 的产物的粉末衍射图谱在零磁场、磁场 1 以及磁场 2 时, 有非常明显的差

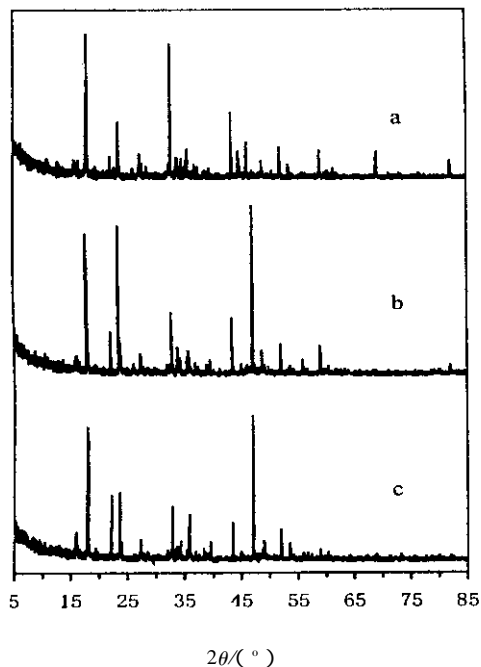


图 2 硫酸亚铁 XRD 图谱

a. 磁场 1; b. 磁场 2; c. 无磁场

Fig. 2 XRD patterns of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

a. Field 1; b. Field 2; c. Zero field

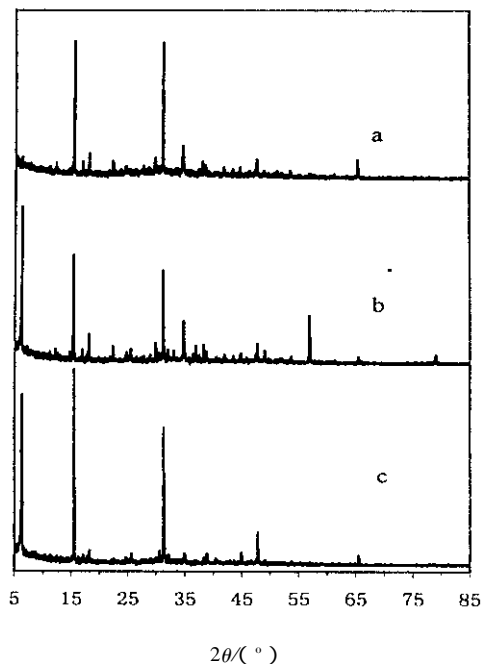


图3 乙醇中 NaBH_4 还原 FeCl_2 产物的 XRD 图谱

a. 磁场 1 ; b. 磁场 2 ; c. 无磁场

Fig. 3 XRD patterns of reduction product of FeCl_2 by NaBH_4

a. Field 1 ; b. Field 2 ; c. Zero field

异. 硫酸亚铁在零磁场时的衍射图谱(见图 2c)中 2θ 角为 46.990° 的衍射峰很强, 在磁场 2 时(见图 2b) 该衍射峰变得更强, 但在磁场 1 时(见图 2a), 该衍

射峰完全消失, 同时, 其它很多峰的相对强度也发生明显变化, 这说明硫酸亚铁在被磁化时发生了很强的磁矩定向. 磁矩沿着不同的磁场方向定向时, 有可能使衍射峰增强, 也有可能使衍射峰减弱甚至消失. 硫酸亚铁在磁场中的衍射图谱还明显地多出一些衍射峰, 特别在磁场 1 时, 在高角度位置多出 2θ 角为 59.132° 、 69.170° 、 82.631° 衍射峰, 这充分说明晶胞发生了变化, 磁场对顺磁性物质的衍射图谱有很大影响. 类似地, 乙醇中 NaBH_4 还原 FeCl_2 的产物在低角度 2θ 为 6.275° 的衍射峰(见图 3), 在零磁场和磁场 2 时, 衍射强度很大, 但在磁场 1 时, 该衍射峰完全消失, 这可能是铁硼合金磁粒子在沿易磁化轴定向产生的. 同时在磁场下也出现了一些新的衍射峰, 如图 3 a 和 b, 新出现 2θ 角为 56.891° 、 65.57° 的衍射峰. 简言之, 这两种物质的衍射图谱不仅和磁场有关, 而且和磁场的方向有关, 其本质原因可能是磁致伸缩效应和晶粒的择优取向.

表 1 中抗磁性 ZrO_2 的数据是取了强度较强的前 11 个衍射峰的数据值. 有磁场和无磁场时峰位置偏差最大的是 2θ 为 59.985° 的峰, 差值为 0.118; 最小的是 28.162° 的峰, 差值为 0.004. 峰强度偏差最大的是 31.459° 的峰, 差值为 31.47; 最小的是 34.152° 的峰, 差值为 1.02.

表 1 ZrO_2 、还原铁粉、 Fe_3O_4 和 Cr_2O_3 在原位磁场中的衍射角和强度

Table 1 Diffraction angle and peak height of ZrO_2 , iron powder, Fe_3O_4 , Cr_2O_3 in situ magnetic field

	$2\theta/(\circ)$			Peak height(count)		
	Zero magnetic field	Field 1	Field 2	Zero magnetic field	Field 1	Field 2
ZrO_2	24.023	24.020	23.988	50.71	40.67	40.72
	28.162	28.157	28.158	278.11	274.45	264.19
	31.460	31.453	31.389	181.62	202.82	171.31
	34.152	34.108	34.127	72.00	70.98	70.94
	35.299	35.281	35.283	72.38	76.43	69.78
	40.705	40.786	40.780	39.09	38.56	36.94
	49.228	49.276	49.260	61.90	68.21	69.65
	50.162	50.092	50.124	149.65	146.20	145.17
	55.342	55.399	55.347	46.67	51.83	52.87
	59.985	59.901	59.867	65.51	64.21	66.91
	Iron powder	44.635	44.632	44.645	217.72	230.49
64.951		65.017	64.927	19.59	25.05	22.85
82.260		82.294	82.313	46.36	48.05	53.28

续表 1.

	2 θ ($^{\circ}$)			Peak height(count)		
	Zero magnetic field	Field 1	Field 2	Zero magnetic field	Field 1	Field 2
Fe ₃ O ₄	18.304	18.257	18.264	19.36	17.60	22.24
	30.091	30.061	30.057	90.45	107.15	108.38
	35.447	35.411	35.411	368.94	416.90	425.84
	37.063	37.046	37.042	30.13	26.40	24.25
	43.072	43.041	43.043	88.60	100.73	99.21
	×	47.151	47.094	×	3.17	3.24
	53.448	53.417	53.423	40.02	48.27	43.91
	56.955	56.927	56.931	135.58	135.97	156.62
	×	58.355	×	×	3.10	×
	62.556	62.519	62.531	189.37	192.69	204.14
	×	62.984	62.979	×	5.62	7.58
	65.798	65.735	65.757	5.58	5.63	4.33
	70.998	70.927	70.921	12.66	15.21	15.32
	73.994	73.954	73.963	35.10	37.12	37.77
	75.004	74.991	74.965	15.36	14.49	14.55
	78.964	78.931	78.916	12.44	10.57	11.87
	86.731	86.723	86.714	16.42	14.80	15.17
	Cr ₂ O ₃	24.497	24.501	24.498	184.49	177.53
33.601		33.602	33.598	272.83	266.91	274.06
36.200		36.208	36.201	252.64	240.63	249.66
39.752		39.781	39.747	16.81	16.53	14.65
41.497		41.503	41.492	91.99	89.19	95.59
44.232		44.227	44.195	15.69	16.91	17.43
50.229		50.243	50.214	98.29	107.00	103.10
54.849		54.850	54.859	234.98	225.94	244.57
×		55.318	×	×	8.52	×
58.396		58.436	58.360	20.88	19.04	19.25
63.492		63.483	63.481	77.90	66.72	76.55
65.115		65.127	65.140	102.29	100.88	95.63
72.932		72.930	72.944	32.85	34.94	34.58
76.868		76.831	76.863	16.12	21.69	20.96
79.060		79.069	79.070	15.47	13.65	16.30
×		80.224	80.290	×	4.69	2.32
82.069		82.073	82.088	6.45	10.56	11.67
84.252		84.247	84.227	16.24	17.15	20.93
85.713	×	85.663	4.80	×	5.07	
86.552	86.546	86.536	17.26	20.88	17.03	

表 1 中,亚铁磁性的 Fe_3O_4 在有磁场和无磁场时峰位置偏差最大的是 2θ 为 70.998° 的峰,差值为 0.077° ,最小的是 75.004° 的峰,差值为 0.010° . 峰强度偏差最大的是 35.447° 的峰,差值为 57 ;最小的是 65.798° 的峰,差值为 0.05 . 比较独特的是 56.955° 的峰,强度值分别为 135.58 、 135.97 、 156.62 , 磁场 1 时变化很小,磁场 2 时明显升高.

表 1 中,反铁磁性的 Cr_2O_3 在有磁场和无磁场时峰位置偏差最大的是 2θ 为 44.232° 的峰,差值为 0.036° ,最小的是 33.601° 的峰,差值为 0.000° . 峰强度偏差最大的是 36.200° 的峰,差值为 12.01 ;最小的是 84.252° 的峰,差值为 0.91 . 总体来说,磁场对反铁磁性的 Cr_2O_3 的影响最小.

4 结 论

上述六个样品的原位磁场下的粉末衍射数据表明,磁场对顺磁性的硫酸亚铁和磁性混合物铁硼合金(乙醇中硼氢化钠还原氯化亚铁的产物)的影响很大,与无磁场作用的衍射峰相比较,在磁场作用下,个别衍射峰明显消失或产生,一些峰的衍射强度也发生明显变化,多数衍射峰的 2θ 有微小变化,如硫酸亚铁衍射峰 32.778° (无磁场)、 32.771° (磁场 1)、 32.780° (2 磁场),角度移动达 0.007° . 其余四个样品,磁场下的衍射图谱看不出明显变化,但精确数据表明最大 2θ 移动值, ZrO_2 为 0.118° 、 Fe 为 0.053° 、 Fe_3O_4 为 0.077° 、 Cr_2O_3 为 0.036° . 这些变化产生的原因之一是磁致伸缩效应,如铁晶胞是立方体心,但在磁场中会沿着易磁化轴方向 a 伸长,因此,铁晶胞不再是严格的立方体而是变成长方体了,晶面间距发生变化,衍射峰位置发生移动,原因之二是磁场中晶体被磁化后晶粒会沿着易磁化轴进行择优取向,本来 X 射线粉末衍射法对粉末样品的要求是粉末多晶在各个方向上的分布是均匀的,但磁场中晶粒择优取向后就会使得有些衍射峰消失,有些衍射峰增强. 原位磁场下的衍射图谱中还出现新的

衍射峰,新的衍射峰产生的原因尚不清楚,实验和理论解析工作正在进一步进行. 磁场下衍射峰位置和强度的变化是和粉末多晶的晶体结构和磁结构直接相关,理解了这些变化的真正含义,就能够获得粉末晶体的更多的结构信息.

参 考 文 献

- [1] Liang Jingkui (梁敬魁), Chen Xiaolong (陈小龙), Gu Yuanxin (古元新). *Phys. Sin.* (物理), 1995, **24** : 483
- [2] Wessels T, Baerlocher C, McCusker L. *Science*, 1999, **284** : 477
- [3] Ma Lidun (马礼敦). *Prog. Phys. Sin.* (物理学进展), 1996, **16** : 251
- [4] Andrault D, Fiquet G, Kunz M, et al. *Science*, 1997, **278** : 831
- [5] Shankland K, David W I F, Sivia D S. *J. Mater. Chem.*, 1997, **7** : 569
- [6] Lasocha W, Schenk H. *J. Appl. Cryst.*, 1997, **30** : 561
- [7] Bergevin F D, Brunel M. *Acta Cryst.*, 1981, **A37** : 314
- [8] Zhou Souzeng (周寿增), Dong Qingfei (董清飞). *Superstrong Permanent Magnets (超强永磁体-稀土铁系永磁材料)*, Beijing (北京): Metallurgical Industry Press (冶金工业出版社), 1999. 175
- [9] Brunel M, Bergevin F D. *Acta Cryst.*, 1981, **A37** : 324
- [10] Ma Y W, Awaji S, Watanabe K, et al. *Solid State. Commun.*, 2000, **113** : 671
- [11] Jiang Wanquan (江万权), Zhu Chunling (朱春玲), Chen Zuyao (陈祖耀), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14** : 543
- [12] Zhang Ping (张平), Liu Qi (刘奇), Wang Dongya (王东亚), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14** : 559
- [13] Wu Wen (吴雯), Zhang Qiuyu (张秋禹), Luo Zhengping (罗正平), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14** : 597
- [14] Luo Guangsheng (罗广圣), Guo Shun (郭舜). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14** : 699