

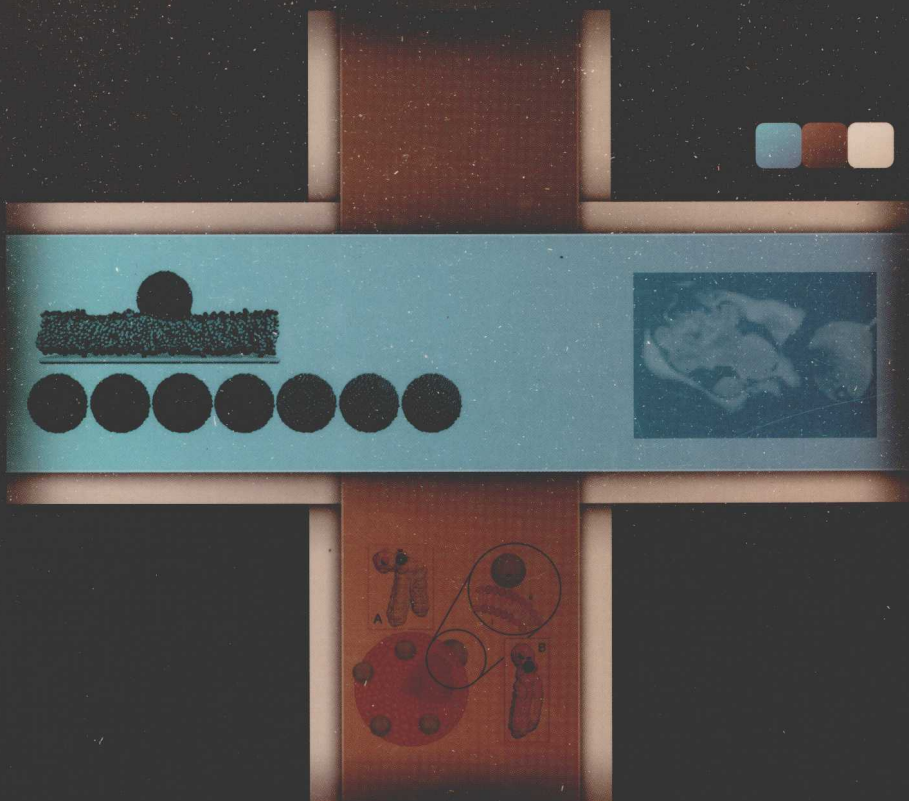


国家科学技术学术著作出版基金资助出版

生物医用磁性 纳米材料与器件

Magnetic Nano-Materials and Devices for Biomedical Applications

顾宁 等编著



化学工业出版社



国家自然科学基金委员会生物医学部重点专项资助项目

生物医用磁性 纳米材料与器件

第二版



科学出版社

013043592

R318.08
26

生物医用磁性 纳米材料与器件

Magnetic Nano-Materials and Devices for Biomedical Applications

顾宁 等编著



化学工业出版社

· 北京 ·



北航

C1651781

R318.08
26

013043295

本书是一部系统介绍磁性纳米材料的学术著作。书中针对磁性纳米材料的合成、质量控制与应用进行了深入的探讨。书中详细介绍了磁性纳米材料的主要合成方法,包括化学合成、生物合成和仿生合成;在磁性纳米材料的质量控制方面,分别从宏观制备、电子束分析、表面修饰等角度予以阐述;磁性纳米材料的生物安全性问题有一章专论;最后一部分,也是很重要的部分,集中介绍了磁性纳米材料与器件在催化、体内外检测、疾病诊断与治疗、生物传感以及工农业等领域的应用。全书内容均来自于作者第一手的研究资料以及国内外权威的学术期刊,内容准确、详细,并注重报道最新最前沿的研究成果,同时也高瞻远瞩地对于磁性纳米材料将来的研究与应用发展提出建议与展望。

读者对象:生物医学、药学、材料科学及相应领域的研究生与科研工作者。

图书在版编目(CIP)数据

生物医用磁性纳米材料与器件/顾宁等编著. —北京:化学工业出版社, 2013.3
ISBN 978-7-122-16295-3

I. ①生… II. ①顾… III. ①生物材料-纳米材料-磁性材料 IV. ①R318.08

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第004323号

责任编辑:李晓红
责任校对:徐贞珍

文字编辑:陈雨
装帧设计:王晓宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印刷:北京永鑫印刷有限责任公司
装订:三河市万龙印装有限公司
710mm×1000mm 1/16 印张22 $\frac{3}{4}$ 字数441千字 2013年6月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:88.00元

版权所有 违者必究

前 言

对磁和电，特别是磁现象的发现与观察，可上溯至人类最早的一些记录。不断激发起的对磁的奥秘的好奇与探究，也逐渐在日常生活、生产等活动中获得许许多多的应用。毋庸置疑，磁学属于最古老的学科之一，同时也始终充满活力，其发展经历了最早期的观察与猜想。从我国东汉时期的司南，到 18 世纪的奥斯特发现电流产生磁场，法拉第发现的电磁感应效应（法拉第效应）以及与安培定律等共同构成了电磁学的根基，奠定了以电动机、发电机等为核心的现代电气工业的重要基础。20 世纪以来的诸多发现与发展，如磁畴的发现与分子场假说、巴克豪森效应、基于海森堡模型解释分子场起源、基于显微镜对磁畴的观测及研究、含钴的永磁铁氧体的发现、软磁铁氧体的发明、核磁共振效应的发现、亚铁磁理论的建立、穆斯堡尔效应的发现、稀土永磁材料的发现与不断加工制造获得更高的磁学性能等，为现代信息技术社会的发展起到了巨大的推进作用。特别是近年来，高温超导体研究的快速进展、对巨磁电阻、庞磁电阻以及隧道磁电阻的发现及深入研究，为自旋电子学的提出与发展打下了基础，展现出新一代信息学发展的光明前景。磁学发展的勃勃生机，彰显其是一个既古老又年轻、充满生命活力的学科。

纵观磁学的发展历程，一个重要的特点或发展的主线是其紧密围绕相关磁性材料与器件的研究与发展，同时相关的理论与实验技术等也即时跟进并与之相辅相成。纳米技术的出现与快速发展，为磁性材料及相关器件乃至系统的进步带来了新的机遇，展现出广阔的发展前景。不同维度的磁性纳米材料不断被制备出来，其依赖尺度的磁学特性为相关器件与系统的发展注入了强大的活力。磁性纳米材料与器件已经并将更多地在电子信息、生物医药、航空航天、交通运输、环境与能源等众多领域中获得应用。这其中，磁性纳米材料与器件在生物与医药领域中的发展前景更是引人入胜。除了磁性纳米材料具有新奇的磁学特性之外，由于氧化铁纳米材料以及一些贵金属磁性纳米材料具有很好的生物相容性，使其在肿瘤的磁致热疗、药物的人体内磁靶向输送、医学图像增强与分子影像、生物分子与细胞的磁分离、生物与医学传感器等许多方面都将获得重要的运用。目前，相关的研究论文与专利已呈逐年快速上升之势。

纳米材料与器件应用于生物与医药的崭新方向，引发越来越多研究者的工作热情。2010 年在武汉参加全国纳米生物与医学学术会议期间，应化学工业出版社李晓红编辑的热情邀约，希望将具有生物与医药应用前景的磁性纳米材料与器件的有关研究进展进行归类整理与分析，为相关研究人员、学生提供一本研究与教学的参

考书。本书主要分成四大部分：第一部分主要涉及磁性纳米材料与结构的制备与表征，由于目前采用物理方法制备的磁性纳米材料应用于生物医药方面的研究相对较少，所以，在第1章中主要介绍磁性纳米材料的化学合成，第2章为磁性纳米材料的生物方法合成，第3章为磁性纳米材料的仿生方法制备，第4章为磁性纳米材料的宏量制备与质量控制，第5章则重点介绍利用电子束技术对磁性纳米材料与结构的分析与表征；第二部分主要介绍磁性纳米材料因其不同的化学组成与表面化学修饰等，在与生物作用过程及之后出现的一些效应、生物安全性及相关机理等，其中第6章磁性纳米材料对生物膜的作用，第7章为磁性纳米材料的生物安全性研究进展，第8章为氧化铁纳米材料的模拟酶特性；第三部分主要介绍磁性纳米材料在生物医学检测与诊断、治疗等方面的内容，包括第9章基于磁性纳米材料的生物体外检测，第10章生物医学影像中的磁性纳米探针，第11章为基于磁性纳米材料的肿瘤热疗等；第四部分包括第12、13章，主要介绍基于磁性纳米材料与结构的生物传感器，以及磁性纳米材料在生物技术与农业等方面的应用基础研究等。

本书专门邀请了一些非常知名的学者参与编著，主要包括：中国科学院生物物理所阎锡蕴研究员、北京大学侯仰龙教授、中国农业大学李颖教授、中国科学院地球所潘永信研究员、复旦大学车仁超教授、清华大学任天令教授、东南大学唐萌教授等，他们均在各自的研究方向上做出了重要的贡献。此外，参与编撰的还包括我的同事，东南大学的张宇教授、杨芳副教授、柳东方博士、熊非博士、何世颖博士、南通大学陈忠平博士等。参与这项工作的还包括阎锡蕴研究员的研究生高利增、庄洁；李颖教授的研究生张维佳、孙建波、陈彦平；潘永信研究员的研究生曹长乾、田兰香、蔡垚；唐萌教授的研究生孔璐、刘晓闰等；以及我的研究生陈忠文、林旭波、柏婷婷等。东南大学的研究生陈忠文、董金来、李杨等同学在书稿的整理与修校等方面做了大量细致的工作。在此，我要特别感谢大家在百忙中为这本书所做出的努力，使之能如愿呈现给各位读者。

顾 宁
2013年1月20日

目 录

第 1 章 磁性纳米材料的化学合成	1
1.1 磁性材料的纳米尺度效应	1
1.2 纳米颗粒的形核和生长	4
1.3 磁性纳米颗粒的化学合成	6
1.3.1 共沉淀法	6
1.3.2 热分解法	9
1.3.3 微乳液法	11
1.3.4 水热法和溶剂热法	13
1.3.5 化学还原法	15
1.4 磁性纳米材料的保护和稳定	16
1.4.1 金属氧化物保护	17
1.4.2 表面活性剂和高分子聚合物保护	17
1.4.3 贵金属保护	18
1.4.4 二氧化硅保护	18
1.4.5 碳保护	19
1.5 形貌各向异性磁性纳米结构的化学合成	19
1.5.1 零维磁性纳米结构	20
1.5.2 一维磁性纳米结构	21
1.5.3 二维磁性纳米结构	22
1.6 磁性纳米异质结构的化学合成	22
1.6.1 异质结构形成过程中的能量平衡	23
1.6.2 异质形核	24
1.6.3 核壳异质结构纳米晶	26
1.6.4 异质二聚物和低聚物	27
1.6.5 以一维纳米结构为基础的磁性纳米异质结构	29
1.7 小结与展望	30
参考文献	31
第 2 章 细菌合成的磁性纳米材料	35
2.1 趋磁细菌的发现及生理特点	35

2.1.1	趋磁细菌的发现及定名	35
2.1.2	趋磁细菌的分类	35
2.1.3	趋磁细菌细胞的生理特点	39
2.2	磁小体的种类及特征	40
2.2.1	磁小体的种类	40
2.2.2	磁小体的物理、化学性质	41
2.3	趋磁细菌的培养	42
2.3.1	人工培养趋磁细菌存在的问题	42
2.3.2	趋磁细菌的深层培养	43
2.3.3	趋磁细菌的半连续培养	44
2.4	趋磁细菌细胞内磁小体合成机制	44
2.5	纳米磁小体的纯化与质量检测	45
2.5.1	趋磁细菌的细胞破碎方法	46
2.5.2	磁小体的纯化步骤及设备	46
2.5.3	纳米磁小体的质量标准	48
2.6	纳米磁小体的应用基础研究	52
2.6.1	磁小体的生物相容性	52
2.6.2	磁小体与肿瘤治疗	53
2.6.3	磁小体与基因传递	55
2.6.4	磁小体与病原物检测	56
2.7	小结与展望	57
	参考文献	59

第3章	磁性纳米材料的仿生合成	61
3.1	铁蛋白的结构与生物功能	61
3.1.1	铁蛋白壳的构象与功能	61
3.1.2	铁蛋白核的成分与精细结构	63
3.1.3	铁蛋白在生物体内的分布与功能	63
3.2	铁蛋白的生物矿化机理	64
3.2.1	铁蛋白壳介导的 Fe^{2+} 的进入	64
3.2.2	铁蛋白壳上氧化酶位点与铁催化	64
3.2.3	铁蛋白壳控制铁核的结晶	65
3.3	反铁磁性铁蛋白核的重构与应用	66

3.3.1	铁蛋白的去核与核的重构	66
3.3.2	超反铁磁性重构铁蛋白的磁学性质	66
3.3.3	反铁磁性铁蛋白在环境催化领域的应用	69
3.4	亚铁磁性铁蛋白的仿生合成及应用	69
3.4.1	亚铁磁性铁蛋白的仿生合成	69
3.4.2	亚铁磁性铁蛋白的磁学性质	70
3.4.3	亚铁磁性铁蛋白在动脉粥样硬化 MRI 诊断中的应用	72
3.4.4	亚铁磁性铁蛋白在肿瘤早期 MRI 诊断中的潜在应用	74
3.5	其他金属纳米材料的铁蛋白仿生合成与应用	75
3.6	以其他笼形蛋白为模板的磁性纳米材料的仿生合成及应用	75
3.7	小结与展望	76
	参考文献	76
第4章	磁性纳米材料的宏量制备与质量控制	80
4.1	引言	80
4.2	生物医用磁性纳米材料的宏量制备技术	81
4.2.1	磁共振成像造影剂的制备技术	81
4.2.2	磁感应肿瘤热疗发热剂的制备技术	84
4.2.3	生物分选用磁性微球的制备技术	86
4.3	生物医用磁性纳米材料的质量控制	91
4.3.1	生物医用磁性纳米材料的关键纳米特性	91
4.3.2	生物医用磁性纳米材料质量控制的环节与技术	93
4.3.3	生物医用磁性纳米材料的标准化研究	95
4.4	小结与展望	97
	参考文献	98
第5章	磁性纳米材料与结构的高分辨电子束分析	100
5.1	高分辨透射电镜成像与电子全息	100
5.1.1	透射电子显微镜的基本原理	100
5.1.2	高分辨电子全息的原理	103
5.2	磁性纳米颗粒的显微结构分析	110
5.2.1	金属填充碳纳米管的制备	110
5.2.2	金属填充碳纳米管的分析	112

5.3	磁性纳米颗粒的电子能量损失谱学分析	123
5.3.1	电子能量损失谱的作用原理	123
5.3.2	磁性纳米颗粒的能量损失谱分析	123
5.4	磁性纳米颗粒的电子全息分析	130
	参考文献	134
第6章	磁性纳米材料的表面修饰及其对生物膜的作用	139
6.1	磁性纳米材料的表面修饰	139
6.1.1	纳米材料表面修饰的一般方法	139
6.1.2	氧化铁纳米颗粒的若干种表面修饰	141
6.1.3	其他磁性纳米颗粒表面的分子修饰	145
6.2	磁性纳米颗粒相关制剂	146
6.2.1	磁性纳米颗粒制剂的研究进展	146
6.2.2	磁性纳米颗粒制剂的体内外要求	148
6.3	磁性纳米材料对生物膜的作用	152
6.3.1	生物膜简介	152
6.3.2	影响纳米材料对生物膜作用的主要因素	154
6.3.3	磁性纳米材料对生物膜的作用	156
6.4	小结与展望	159
	参考文献	160
第7章	磁性纳米材料与结构的生物安全性	165
7.1	纳米材料生物安全性研究的重要意义与国内外概况	165
7.1.1	国际研究概况	165
7.1.2	我国研究现状	166
7.2	氧化铁磁性纳米材料的生物安全性	167
7.2.1	研究概况	167
7.2.2	动物实验研究	168
7.2.3	体外实验研究	172
7.3	复合磁性纳米材料的生物安全性	176
7.3.1	动物实验研究	176
7.3.2	体外实验研究	179
7.4	植入器件纳米化表面的生物相容性	181
7.4.1	概况	181

7.4.2 实验研究	181
7.5 小结与展望	183
参考文献	184
第8章 氧化铁纳米颗粒的模拟酶特性	188
8.1 氧化铁纳米颗粒模拟酶的发现及催化机理	188
8.1.1 氧化铁纳米颗粒催化活性的发现	188
8.1.2 氧化铁纳米颗粒模拟酶的催化动力学	190
8.1.3 氧化铁纳米颗粒模拟酶催化机理	191
8.2 氧化铁纳米颗粒模拟酶中的纳米效应	192
8.2.1 尺寸效应	192
8.2.2 表面修饰	193
8.3 氧化铁纳米颗粒模拟酶的特点	195
8.3.1 氧化铁纳米颗粒模拟酶的制备	195
8.3.2 氧化铁纳米颗粒模拟酶的稳定性	195
8.3.3 氧化铁纳米颗粒模拟酶的磁学性能	196
8.4 氧化铁纳米颗粒模拟酶的应用	197
8.4.1 在免疫检测中的应用	197
8.4.2 在葡萄糖检测中的应用	198
8.4.3 在干细胞研究中的应用	198
8.4.4 在环境监测中的应用	198
8.4.5 氧化铁纳米颗粒模拟酶在污水处理中的应用	199
8.5 小结与展望	200
8.5.1 非氧化铁纳米颗粒模拟酶	200
8.5.2 纳米模拟酶的提出及意义	200
参考文献	201
第9章 基于磁性纳米材料的体外检测	202
9.1 引言	202
9.2 体外检测用磁性纳米材料及表面分子设计	203
9.2.1 体外检测用磁性纳米材料的特性	203
9.2.2 磁性纳米颗粒的制备与表面分子设计	204
9.2.3 磁性微球的制备与表面分子设计	206
9.3 以磁性纳米材料为信号标记物的体外检测	207
9.3.1 基于巨磁阻原理的磁性生物芯片检测技术	207

9.3.2	基于交流磁化率的免疫与分子检测技术	210
9.3.3	基于磁性纳米颗粒模拟酶的检测技术	213
9.4	以磁性纳米材料为载体的体外检测	215
9.4.1	基于磁性微球的液相芯片技术	215
9.4.2	基于磁流体与微流控的检测技术	218
9.4.3	基于磁性材料的飞行时间质谱技术	220
9.4.4	基于磁性纳米颗粒的色谱检测技术	222
9.4.5	基于免疫磁分离的全自动管式化学发光检测技术	223
9.4.6	基于磁性微球分离技术的条形码与免疫 PCR 检测	225
	参考文献	227
第 10 章	生物学影像用磁性纳米探针	231
10.1	医学影像增强与分子影像	231
10.1.1	医学影像增强与基于纳米材料的影像对比剂	232
10.1.2	分子影像学概要	239
10.1.3	分子探针与纳米探针	241
10.2	磁性纳米材料应用于磁共振影像的增强	244
10.2.1	纳米颗粒尺寸对 MRI 的影响	247
10.2.2	纳米颗粒表面修饰对 MRI 的影响	248
10.2.3	MRI 分子与细胞成像	250
10.3	磁性纳米材料对超声、CT 等影像的增强	252
10.3.1	超声显影增强	253
10.3.2	CT 显影成像	253
10.4	基于磁性纳米材料或结构的多模态影像探针与诊疗器件	254
10.4.1	多模态磁性纳米材料影像探针	254
10.4.2	基于磁性纳米材料或复合结构的医学诊疗器件	257
10.5	小结与展望	259
	参考文献	260
第 11 章	基于磁性纳米材料的肿瘤热疗	264
11.1	磁性材料在交变磁场作用下的产热机制	264
11.2	磁致肿瘤热疗的原理	266
11.2.1	磁致肿瘤热疗的概念	266
11.2.2	热疗用磁性材料	267
11.2.3	磁致肿瘤热疗的治疗方式	270

11.2.4	热疗剂量的确定	271
11.2.5	磁介导热疗与其他治疗方法的联合应用	273
11.3	磁致肿瘤热疗的临床进展	275
11.4	小结与展望	277
	参考文献	277
第 12 章	生物医用磁性微纳传感器	280
12.1	引言	280
12.1.1	生物医学传感器简介	280
12.1.2	磁性微纳传感器简介	282
12.1.3	磁性微纳传感器在生物医学中的应用	284
12.2	巨磁电阻(GMR)传感器及其在生物医学方面的应用	287
12.2.1	GMR 传感器简介	287
12.2.2	GMR 传感器在生物医学中的应用	294
12.3	超导量子干涉仪及其在生物医学方面的应用	298
12.3.1	SQUID 简介	298
12.3.2	SQUID 在生物医学中的应用	301
12.4	其他生物医用磁性传感器	304
12.4.1	霍尔传感器及其在生物医学方面的应用	304
12.4.2	各向异性磁阻 (AMR) 传感器及其在生物医学方面的应用	307
12.4.3	隧道磁电阻(TMR)传感器及其在生物医学方面的应用	311
12.4.4	巨磁阻抗(GMI)传感器及其在生物医学方面的应用	314
12.5	小结与展望	318
	参考文献	319
第 13 章	生物技术中的磁性纳米材料与方法	326
13.1	磁性纳米材料在发展食品先进技术方面的作用	326
13.1.1	磁性纳米材料在食品安全检测方面的应用	326
13.1.2	磁性纳米材料在食品工业中的其他应用	328
13.2	磁性纳米材料应用于生物分离过程	328
13.2.1	磁分离的基本原理	329
13.2.2	用于生物分离的磁性纳米材料的特点	330
13.2.3	磁性纳米材料在生物分离中的应用	332
13.3	磁性纳米材料在环境生物技术与生物反恐等方面的应用	340
13.3.1	生物技术处理、净化废污水中的磁性纳米材料	340

13.3.2	磁性纳米材料应用于治理空气污染·····	342
13.3.3	污染土壤的生物修复中磁性纳米材料的应用·····	342
13.3.4	磁性纳米材料在先进肥料与农药等方面的应用前景·····	344
参考文献	·····	347

第 1 章. 磁性纳米材料的化学合成

近年来,磁性纳米材料在催化、磁流体、生物工程/生物医药、核磁成像、数据储存以及环境保护等领域引起了研究者的广泛兴趣。纳米材料因其小尺寸效应和表面效应,使得磁性纳米材料表现出不同于常规磁性材料的性质。这是因为与磁性相关的特征物理参数恰好处于纳米量级,例如,磁畴尺寸、超顺磁性临界尺寸等大致都处于纳米量级。随着纳米材料科学与技术的发展,磁性纳米材料的应用开发越发引起人们的关注,特别是在提高信息存储密度、微纳米器件和生物医学领域的应用潜力巨大。

由于磁性纳米材料的性质严格地依赖于其尺寸和形貌,为实现磁性纳米材料的有效应用,人们就需要制备出组分均匀、尺寸和形貌均一及可控的磁性纳米材料。此外,磁性纳米材料因具有较高的表面能及独特的磁学性质,很容易受到氧化或者发生团聚失去稳定,使得它的功能化受到很大影响。因此,寻求高效的方法稳定和保護磁性纳米材料也是研究者的重要课题。在众多的合成方法中,化学法因为可以有效控制纳米材料的形核和生长过程,成为制备高质量磁性纳米材料最为重要的方法之一,通过化学法还可以对磁性纳米材料进行有效的保护和稳定。同时,通过控制和改变化学反应的条件,可以实现各种异质结构的磁性纳米材料的合成。这一方面赋予了磁性纳米材料更多的功能,另一方面因为异质结构中存在的界面效应,可以促进磁性纳米材料性能的提高,这对于磁性纳米材料的广泛应用都有着非常重要的意义。本章从纳米磁学出发,阐述了纳米材料形核和生长的基本理论,并重点介绍了合成磁性纳米材料(包括形貌各向异性及异质结构磁性纳米材料)常用的化学方法。此外,本章还列举了化学合成过程中保护和稳定磁性纳米材料的一些方法。

1.1 磁性材料的纳米尺度效应

与块体材料相比,磁性纳米材料展现出许多独特的性质,使其在很多领域具有广泛的应用前景,因而引起了人们很大的兴趣和关注。众所周知,纳米材料具有表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应等基本效应,而磁性纳米材料的尺寸接近磁畴的尺寸,使得磁性材料在纳米尺度上出现新的磁学行为,包括单畴铁磁性以及超顺磁性。

在磁场中,铁磁体的磁化强度 M 或磁感应强度 B 与磁场强度 H 具有特定的关系。当外磁场作周期变化时,铁磁体中的磁感应强度随磁场强度变化而形成一条闭

合曲线,称为磁滞回线,图 1-1(a)表示铁磁材料典型的磁滞回线。一般来说,铁磁材料的磁化强度 M (或 B)不是磁场强度 H 的单值函数,而依赖于其所经历的磁状态历史。以完全退磁状态为起始态,当铁磁材料沿起始磁化曲线磁化时,随着外加磁场的增强,磁化强度逐渐趋于饱和,直到曲线几乎与 H 轴平行,将此时的磁化强度称为饱和磁化强度 M_s 。此后,若减小磁场,则从某一磁场开始, M 随 H 的变化将偏离起始磁化曲线, M 的变化落后于 H 。当 H 减小至零时, M 并未同步减小到零,而存在剩余磁化强度 M_r 。为使 M 减至零,需加一反向磁场,称为矫顽力 H_c 。反向磁场继续增大时,磁体内的磁矩将沿反方向磁化到趋于饱和 M_s ,反向磁场减小至零时,再施加正向磁场时,按相似的规律将得到另一条偏离反向起始磁化曲线的曲线。当外磁场完成如上变化时,铁磁体的磁状态可由图 1-1(a)所示的闭合回线描述^[1]。

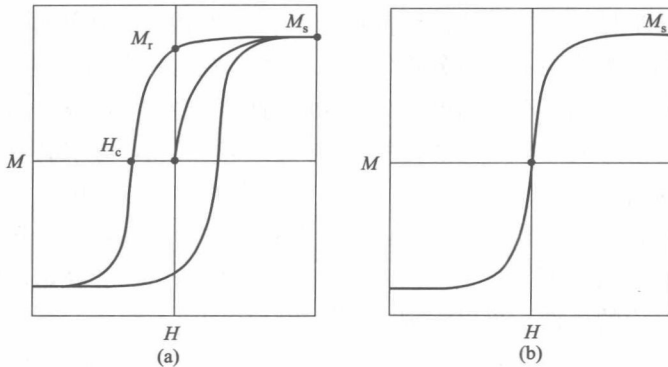


图 1-1 铁磁纳米材料 (a) 和超顺磁纳米材料 (b) 的磁滞回线

与体相磁性材料类似,单畴铁磁材料的磁化强度随磁场强度的变化也可形成磁滞回线。在磁化过程中,随着外磁场的加强,体相材料中的畴壁不断运动使磁畴长大,材料的磁化强度升高。而在单畴铁磁材料中,每个磁性单元(磁畴)的磁矩方向不断转向外磁场方向,它们的运动彼此相互影响。最终所有磁性单元表现出的净磁矩称为饱和磁化强度(M_s)。外磁场撤去后,每个磁畴转动后保留的净磁矩称为剩磁(M_r)。反向增加外磁场强度使材料重新回到磁无序的状态,所加的磁场强度称为矫顽力(H_c)。单畴铁磁材料与传统体相铁磁材料磁学行为最显著的区别在于,在外磁场下材料磁化强度变化的机制完全不同。在体相材料中,随着外加磁场的提高,畴壁形成并不断运动,同时每个磁畴的磁矩朝着易磁化方向转动,在宏观上表现出材料磁化强度的提高。而对单畴铁磁材料而言,不存在磁畴的长大以及畴壁的运动,只存在磁矩克服各向异性进行转动^[2]。若假设磁性材料呈颗粒状,磁性材

料达到单畴尺寸的临界直径为:

$$R_{sd} = \frac{36 \sqrt{AK}}{\mu_0 M_s^2} \quad (1-1)$$

式中, A 为交换积分常数; K 为磁晶各向异性常数; M_s 为材料的饱和磁化强度; μ_0 为真空磁导率^[3]。对大多数磁性材料而言, 直径范围通常在 10~100nm, 而高各向异性材料的单畴尺寸可以达到几百纳米^[3]。几种常见磁性材料达到单畴尺寸的临界直径如表 1-1 所示^[4]。

表 1-1 常见磁性材料的临界单畴尺寸

材 料	临界单畴尺寸/nm	材 料	临界单畴尺寸/nm
<i>hcp</i> -Co	15	Ni	55
<i>fcc</i> -Co	7	SmCo ₅	750
Fe	15	Fe ₃ O ₄	128

对单畴磁性材料而言, 使材料从某一稳定的磁性状态到磁无序状态所需的能量正比于 $KV/(k_B T)$, 其中 V 是材料的体积, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为温度^[5]。当温度高于居里点时, 磁性材料将变成顺磁体, 其磁状态很容易随周围磁场的改变而改变。如果磁性颗粒的尺寸很小, 即便在常温下也表现出顺磁性。因为当尺寸达到临界尺寸时, 材料中电子的热运动将逐渐占主导作用, 材料克服势垒从某一稳定的磁性状态转到磁无序状态所需的能量足够小, 使得热运动引起的扰动能足以克服磁晶各向异性性能, 材料的磁性状态不再稳定, 原有的磁有序发生无序化, 该现象称为超顺磁现象^[6]。这意味着材料在外磁场作用下可被迅速磁化, 同时磁场一旦撤去磁化强度降为零, 材料的剩磁和矫顽力均为零。超顺磁材料典型的磁滞回线如图 1-1(b)所示。这种现象同一般的顺磁性相似, 唯一不同的只是超顺磁性材料是单个电子自旋作出响应, 每个电子自旋组合成整个材料的磁学性能。另外, 超顺磁性材料的饱和磁化强度远高于传统顺磁材料。克服磁晶各向异性性能所需要的最低温度称为截止温度 T_B ^[5]。当磁性纳米材料具有一定的尺寸分布时, T_B 表示平均特征温度, 它受纳米单元本身的磁学性质以及它们之间的相互作用影响。 T_B 也就是磁性纳米材料从铁磁性转变为超顺磁性的温度, 这是表示磁性纳米材料磁学性质最重要的参数之一。

磁性材料的磁学性质随尺度的变化规律如图 1-2 所示。体相磁性材料具有多畴结构, 随着材料的尺寸 (D_c) 逐渐减小到一定程度 (通常是纳米尺度), 磁性材料具有单畴结构。当材

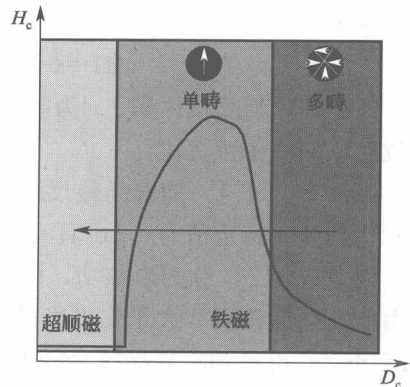


图 1-2 磁性材料磁性随尺度的变化