

纳米磁性材料

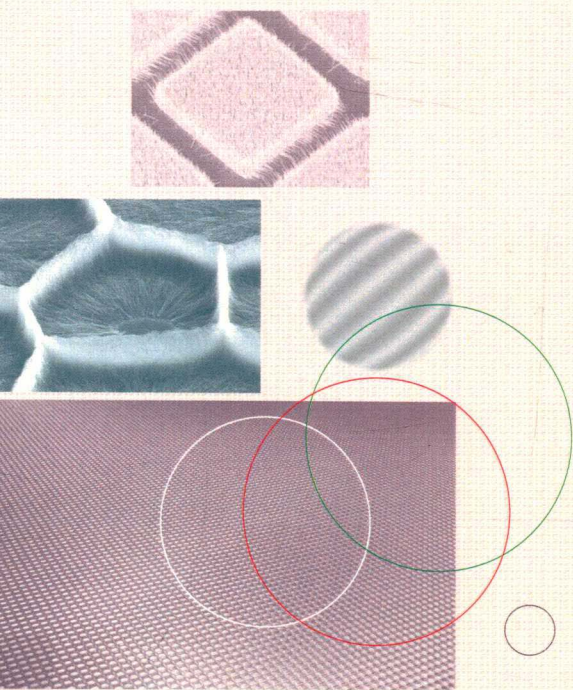


付军丽

梁玉洁

渠

朕 / 编著



Nami Cixing Cailiao

中央民族大学出版社
China Minzu University Press

纳米磁性材料

付军丽 梁玉洁 渠 朕 / 编著

中央民族大学出版社
China Minzu University Press

图书在版编目 (CIP) 数据

纳米磁性材料/付军丽等编著. —北京: 中央民族大学出版社, 2018.9 重印

ISBN 978 - 7 - 5660 - 0142 - 9

I. ①纳… II. ①付… III. ①纳米材料: 磁性材料
IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 279158 号

纳米磁性材料

编 著 付军丽 梁玉洁 渠 朕

责任编辑 天 雨

封面设计 布拉格

出 版 者 中央民族大学出版社

北京市海淀区中关村南大街 27 号 邮编: 100081

电话: 68472815(发行部) 传真: 68932751(发行部)

68932218(总编室) 68932447(办公室)

发 行 者 全国各地新华书店

印 刷 厂 北京建宏印刷有限公司

开 本 880 × 1230 (毫米) 1/32 印张: 8.125

字 数 210 千字

版 次 2018 年 9 月第 2 次印刷

书 号 ISBN 978 - 7 - 5660 - 0142 - 9

定 价 32.00 元

版权所有 翻印必究

前 言

随着磁学基础的发展和生产技术的进步，磁性材料已成为国民经济和人类社会重要的基础材料。尤其是近两年纳米磁性材料的兴起和蓬勃发展，使得磁性材料在各个方面的应用起着举足轻重的作用，这就对磁性材料的教学和研究提出了新的要求。

为了满足磁性材料研究及磁性材料专业本科生与研究生的需求，本书对现有的磁学理论进行了压缩和简化，只对各种磁学概念进行详细解释，而对其复杂公式的推导过程不作探究。

本书主要包括纳米磁性材料的基本概念、磁学基础知识、磁性材料的表征手段、当前纳米磁性材料的制备方法和性能表征四方面内容，分为四个部分。第一部分概述了纳米磁性材料的基本概念，包括纳米材料的基本效应、纳米材料的分类、纳米磁性材料的发展；第二部分阐述磁性材料基本磁学知识，包括原子磁矩和各种磁性、基本磁现象、技术磁化和磁畴等理论；第三部分对磁性材料的表征手段进行了分析研究，包括透射电子显微镜、扫描电子显微镜、X射线衍射仪、振动样品磁强计和穆斯堡尔谱等手段；第四部分对纳米磁性材料包括纳米颗粒、纳米线和纳米薄膜的制备方法和性能表征等进行了分析研究。

本书第一章和第五章由付军丽完成；第二章第一节和第四章由梁玉洁完成；第二章第二、第三节和第三章由渠朕完成。

感谢兰州大学薛德胜教授及其课题组成员，感谢王文忠研究

员及其同事的支持和帮助！同时本书的出版得到了中央民族大学的资助，在此也表示感谢！由于作者水平有限，加之时间仓促，不妥或错误之处在所难免，恳请读者批评指正。

作 者

2012 年 9 月 8 日

目 录

第一章 纳米磁性材料的基本概念	(1)
§ 1.1 纳米材料的发展简史	(1)
§ 1.2 纳米材料的基本效应	(4)
§ 1.3 纳米材料的分类	(8)
§ 1.4 磁性材料的分类	(10)
§ 1.5 磁性纳米材料的发展	(11)
1.5.1 磁性材料和磁性理论的发展	(11)
1.5.2 纳米磁性材料的发展	(13)
第二章 基本磁学参量和物质的磁性	(18)
§ 2.1 基本磁学参量	(18)
2.1.1 磁矩(μ_m)	(18)
2.1.2 磁化强度(M)	(21)
2.1.3 磁场强度(H)和 磁感应强度(B)	(22)
2.1.4 磁化率(χ_m)和磁导率感应强度(μ)	(25)
2.1.5 退磁场	(28)
2.1.6 静磁能	(30)
§ 2.2 物质的磁性分类	(32)
§ 2.3 物质的磁性起源	(38)
2.3.1 电子的轨道磁矩	(39)

2.3.2	电子的自旋磁矩	(41)
2.3.3	原子核外电子的壳层结构	(43)
2.3.4	原子磁矩	(47)
第三章	磁畴结构和技术磁化	(52)
§ 3.1	磁各向异性类型	(52)
3.1.1	磁晶各向异性	(52)
3.1.2	磁各向异性类型	(66)
3.1.3	磁致伸缩	(69)
§ 3.2	磁畴理论和磁畴结构	(73)
3.2.1	磁畴的成因	(73)
3.2.2	畴壁能量	(77)
3.2.3	畴壁的类型	(81)
3.2.4	单畴结构	(83)
3.2.5	磁泡	(85)
§ 3.3	技术磁化	(87)
3.3.1	磁化曲线和磁滞回线	(87)
3.3.2	磁化机制	(91)
3.3.3	可逆畴壁位移磁化过程	(93)
3.3.4	可逆磁畴转动磁化过程	(96)
3.3.5	动态磁化过程	(100)
3.3.6	动态磁性参数	(106)
第四章	纳米磁性材料的表征技术	(112)
§ 4.1	透射电子显微镜	(112)
4.1.1	电子显微镜的发展历史	(113)
4.1.2	透射电镜的构造	(114)
4.1.3	选区电子衍射谱分析	(122)
4.1.4	透射电子显微镜的样品制备	(124)
4.1.5	透射电子显微镜照片	(126)

§ 4.2 扫描电子显微镜	(127)
4.2.1 电子束与样品相互作用产生的信号	(128)
4.2.2 扫描电子显微镜的结构	(134)
4.2.3 扫描电子显微镜的工作原理	(139)
4.2.4 扫描电子显微镜的主要性能	(139)
4.2.5 扫描电子显微镜的试样制备	(141)
4.2.6 扫描电子显微镜所得材料的形貌图	(146)
§ 4.3 X 射线衍射仪	(147)
4.3.1 X 射线衍射的发展与性质	(147)
4.3.2 X 射线的产生与 X 射线谱	(149)
4.3.3 X 射线衍射理论和方法	(154)
4.3.4 X 射线衍射仪的结构	(159)
4.3.5 X 射线衍射结果分析	(161)
§ 4.4 振动样品磁强计	(166)
4.4.1 振动样品磁强计的概述、特点和用途	(167)
4.4.2 振动样品磁强计的结构	(168)
4.4.3 振动样品磁强计的工作原理	(169)
4.4.4 数据处理及所得磁滞回线	(171)
4.4.5 振动样品磁强计的发展和应用	(172)
§ 4.5 穆斯堡尔谱仪	(173)
第五章 纳米磁性材料的制备和表征	(180)
§ 5.1 零维纳米材料的制备及性能表征	(182)
5.1.1 溶胶凝胶法制备 CoO 纳米 颗粒及性质研究	(182)
5.1.2 水热法和溶剂热法制备 Fe 纳米颗粒	(187)
5.1.3 化学沉淀法制备 Fe_3O_4 纳米颗粒	(192)
5.1.4 高能球磨法制备纳米颗粒	(194)
§ 5.2 一维纳米磁性材料的制备和表征	(200)

5.2.1	模板法	(201)
5.2.2	电化学沉积法	(207)
5.2.3	纳米线阵列的制备及表征	(212)
5.2.4	纳米管阵列的制备及表征	(215)
5.2.5	纳米电缆阵列的制备及表征	(224)
§ 5.3	二维纳米磁性材料的制备和表征	(233)
5.3.1	溶胶凝胶旋涂法制备 磁性薄膜及性能表征	(234)
5.3.2	电化学沉积法制备 FeCo 磁性薄膜	(239)
5.3.3	磁控与离子束联合溅 射法制备 Fe 磁性薄膜	(245)

第一章 纳米磁性材料的基本概念

§ 1.1 纳米材料的发展简史^①

纳米是一个度量单位，1 纳米（nm）等于 10^{-9}m 及百万分之一毫米、十亿分之一米。1nm 相当于头发丝直径的十万分之一。国际上将处于 1 ~ 100nm 尺度范围内具有纳米特性的材料，统称为纳米材料，包括金属、非金属、有机、无机和生物等多种材料。

纳米结构和纳米材料并不是近几年的新生事物，只不过在透射电镜应用以前人们没有发现而已。其实，在自然界存在大量的天然纳米结构，例如在许多动物中就存在用于导航的天然磁性线状或管状纳米结构，在座头鲸、花棘石鳖类、候鸟等动物体内也发现了这种纳米磁性粒子。另外，还发现珍珠、贝壳之所以具有很高的强度和韧性，是因为这些材料是由无机 CaCO_3 与有机纳米薄膜交替叠加形成的具有更为复杂的天然纳米结构。

在工程界，人类早在 1000 多年以前就制备和应用了纳米材料。中国古铜镜表面的防锈层被确认为纳米 SnO_2 薄膜。中国古代用于制墨和染料的蜡烛烟雾其实是纳米炭黑。最近发现，古玛雅的绿色颜料也是具有纳米结构的混合材料。

^① 丁秉钧：《纳米材料》，机械工业出版社，2004 年。

纳米科技发展的一个重要里程碑可以追溯到 1959 年, 美国物理学家、诺贝尔奖获得者 Feynman 举行了题为 “There is a plenty of room at the bottom” 的著名演讲。Feynman 提出了许多超前的设想, 如果人们可以在更小尺度上制备并控制材料的性质, 将会打开一个崭新的世界。更为重要的是, 他提出要实现微型化应采用蒸发的方法和需要更好的电子显微镜。1962 年日本物理学家 Kubo (久堡) 及其合作者对金属超细微粒进行研究, 提出了著名的久堡理论。1969 年 Esaki (江崎) 和 Tsu (朱肇祥) 提出了超晶格的概念。1972 年, 张立刚等人利用分子束外延技术生长出 100 多个周期的 AlGaAs/GaAs 的超晶格材料, 江崎因此获得 1973 年的诺贝尔物理奖。

20 世纪 80 至 90 年代是纳米材料和科技迅猛发展的时代, 1984 年, 德国教授 Gleiter 利用惰性气体凝集的方法制备出纳米颗粒, 从理论及性能上全面研究了相关材料的试样, 提出了纳米晶材料的概念, 成为纳米材料的创始者。1987 年, 美国 Siegel 等人用同样的方法制备了纳米陶瓷 TiO_2 多晶材料。1980 年以后 AFM、STM 的出现和应用, 使人们能观察、移动和重新排列原子, 为纳米材料的发展提供了强有力的工具。1989 年, 美国 IBM 公司的物理学家在晶体镍表面利用扫描隧道显微镜移动 36 个氩原子, 把它们拼成该公司的三个商标字母 “IBM”, 如图 1-1 所示, 开创了原子操纵的先河。图 1-2 为在 Si 基底上 Ge 原子自组装堆成的 “金字塔” 的 STM 图像。用 STM 针尖搬动 Fe 原子组成的圆形 “量子栅栏” 如图 1-3 所示。

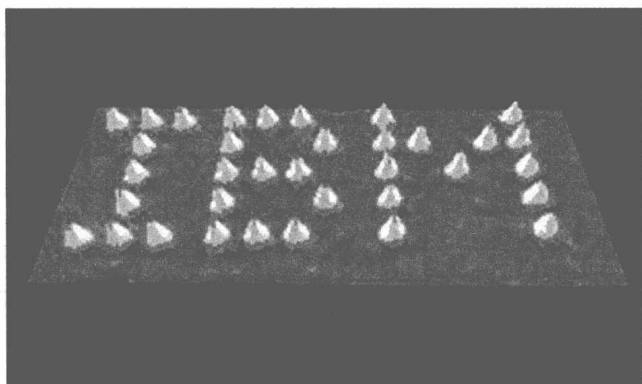


图 1-1 搬动氙原子在晶态镍表面写出的 IBM 字母

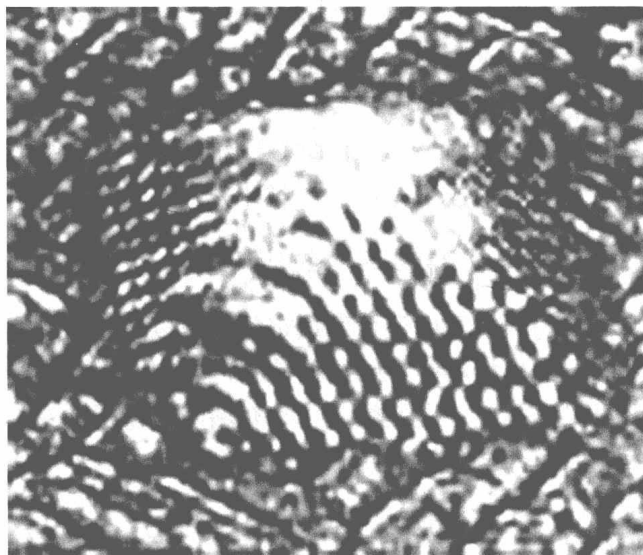


图 1-2 在 Si 基底上 Ge 原子自组装堆成的
“金字塔”的 STM 图像

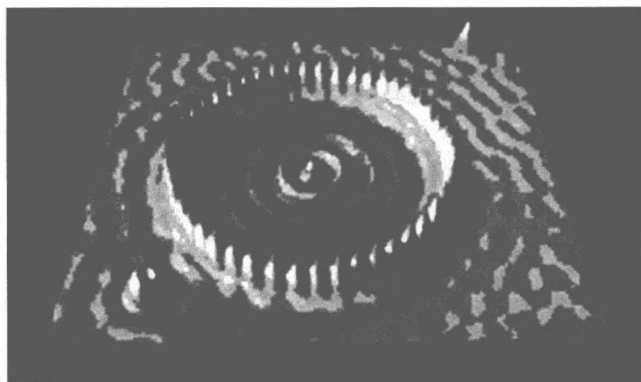


图 1-3 用 STM 针尖搬动 Fe 原子组成的圆形“量子栅栏”

1990 年，世界上第一届纳米科技学术会议在美国的巴尔召开，会议正式提出了纳米概念，如纳米材料学、纳米电子学、纳米生物学等，并正式出版了纳米类的学术期刊，如《纳米技术》、《纳米结构材料》以及《纳米生物材料》等，从此纳米材料和科技蓬勃发展形成了全球的“纳米热”。

§ 1.2 纳米材料的基本效应

纳米材料的性能是由尺寸所决定的，所以纳米材料具有很强的尺寸效应。纳米材料的特殊结构使它产生出六大效应：量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应、库仑堵塞与量子隧穿、宏观量子隧道效应以及介电限域效应，从而具有传统材料所不具备的物理化学特性。

量子尺寸效应

当粒子尺寸下降到某一值时，金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级的现象和纳米半导体微粒存在不连续的最高被占据分子轨道和最低未被占据分子轨道能级、能隙变宽现象称为量子尺寸效应。能带理论表明，金属费米能级附近电子能级

一般是连续的，这一点只有在高温或宏观尺寸情况下才成立。对于只有有限个导电电子的超微粒子来说，低温能级是离散的，即能级间距发生分裂。当能级间距大于热能、磁能、静磁能、静电能、光子能量或超导态的凝聚能时，这时必须要考虑量子尺寸效应，这会导致纳米微粒的磁、光、声、电以及超导电性与宏观特性有着显著的不同。

小尺寸效应

由于颗粒尺寸变小所引起宏观物理性质发生变化的效应称为小尺寸效应。当超细微粒的尺寸与光波波长、德布罗意波长以及超导态的相干长度或透射深度等物理特征尺寸相当或更小时，晶体周期性的边界条件将被破坏；非晶态纳米微粒表面的附近原子密度减小，从而导致声、光、电、磁、热、力学等特性呈现新的小尺寸效应。例如，光吸收显著增加，并产生吸收峰的等离子共振频移；磁有序态向无序态、超导相向正常相的转变；声子谱发生改变等。

纳米粒子的这些小尺寸效应为实用技术开拓了新领域。例如，纳米尺度的强磁性颗粒（Fe-Co 合金，氧化铁等），当颗粒尺寸为单畴临界尺寸时，具有很高的矫顽力，可制成磁性车票、磁性信用卡、磁性钥匙等。纳米粒的熔点低于块体金属，例如，2nm 的金颗粒熔点为 600K，随着粒径增加熔点迅速上升，块状金为 1337K；纳米银粉熔点可降到 373K，此特性为粉末冶金工业提供了新工艺。

表面效应

表面效应指纳米粒表面原子数与总原子数之比随粒子粒径的减小而大幅度增大，纳米粒的表面能和表面张力也随之大幅度增加，从而导致纳米粒性质发生重大变化的现象。纳米微粒尺寸小，表面能高，位于表面的原子占相当大的比例。例如，粒径为 10nm 时，比表面积为 $90\text{m}^2/\text{g}$ ，粒径为 5nm 时，比表面积为

$180\text{m}^2/\text{g}$, 粒径下降为 2nm 时, 比表面积猛增为 $450\text{m}^2/\text{g}$ 。这样高的比表面积使处于表面的原子数越来越多, 原子配位不足以及高的表面能, 从而使这些表面原子具有高的活性, 极不稳定。例如, 金属的纳米粒子在空气中会燃烧, 这些表面原子一遇到其他原子很快结合使其稳定化, 这就是活性的原因。这种表面原子的活性不但会引起纳米粒子表面原子输运和构型变化, 同时也会引起表面电子自旋构象和电子能谱发生变化。

库仑堵塞与量子隧穿

库仑堵塞效应是 20 世纪 80 年代介观领域所发现的极其重要的物理现象之一。当体系的尺度进入到纳米级 (一般金属粒子为几个纳米, 半导体粒子为几十纳米) 时, 体系的电荷是“量子化”的, 即充电和放电过程是不连续的, 充入一个电子所需的能量 E_c 为 $e^2/2C$, e 为一个电子的电荷, C 为小体系的电容。体系越小, C 越小, 能量 E_c 就越大, 我们把这个能量称为库仑堵塞能。换句话说, 库仑堵塞能是前一个电子对后一个电子的库仑排斥能, 这就导致了对一个小体系进行充放电时, 电子不能集体传输, 而是一个一个单电子的传输。通常把小体系这种单电子输运行为称为库仑堵塞效应。如果两个量子点通过一个“结”连接起来, 一个量子点上的单个电子穿过势垒到另一个量子点上的行为称为量子隧穿。为了使单电子从一个量子点隧穿到另一个量子点, 在一个量子点上所加的电压 ($V/2$) 必须克服 E_c , 即 $V > e^2/C$ 。通常, 库仑堵塞和量子隧穿都是在极低温情况下观察到的, 观察到的条件是 $(e^2/2C) > K_B T$ 。有人已作了估计, 如果量子点的尺寸为 1nm 左右, 我们可以在室温下观察到上述效应; 当量子点尺寸在十几纳米范围时, 观察上述效应必须在液氮温度下。原因很容易理解, 体系的尺寸越小, 电容 C 越小, $e^2/2C$ 越大, 这就允许我们在较高温度下进行观察。利用库仑堵塞和量子隧穿效应可以设计下一代的纳米结构器件, 如单电子晶体管和量

子开关等。

由于库仑堵塞效应的存在，电流随电压的上升不再是直线上升，而是在 $I-V$ 曲线上呈现锯齿形状的台阶。

宏观量子隧道效应

微观粒子具有贯穿势垒的能力称为隧道效应。近年来，人们发现一些宏观量，例如微颗粒的磁化强度、量子相干器件中的磁通量等也具有隧道效应，称为宏观的量子隧道效应。早期曾用来解释超细镍微粒在低温继续保持超顺磁性的现象。近年来人们发现 Fe-Ni 薄膜中畴壁运动速度在低于某一临界温度时基本上与温度无关。于是，有人提出量子力学的零点振动可以在低温起着类似热起伏的效应，从而使零温度附近微颗粒磁化矢量重新取向，保持有限的迟豫时间，即在绝对零度仍然存在非零的磁化反转率。可以用相似的观点解释高磁晶各向异性单晶体在低温产生阶梯式的反转磁化模式，以及量子干涉器件的一些效应。

宏观量子隧道效应的研究对基础研究及实际应用都有重要意义。它限定了磁带、磁盘进行信息储存的时间极限。量子尺寸效应，隧道效应将会是未来微电子器件的基础，或者它确立了现存微电子器件进一步微型化的极限。当微电子器件进一步细微化时，必须要考虑上述的量子效应。

介电限域效应

介电限域是纳米微粒分散在异质介质中由于界面引起的体系介电增强的现象，主要来源于微粒表面和内部局域场的增强。当介质的折射率与微粒的折射率相差很大时，会产生折射率边界，这就导致微粒表面和内部场强比入射场强明显增加，这种局域场的增强称为介电限域。一般来说，过渡族金属氧化物和半导体微粒都可能产生介电限域效应。因此，我们在分析这一材料光学现象的时候，既要考虑量子尺寸效应，又要考虑介电限域效应。

§ 1.3 纳米材料的分类^①

纳米材料的分类有很多种。常见的有：

按材质，纳米材料可分为金属纳米材料、氧化物纳米材料、硫化物纳米材料、碳（硅）化合物纳米材料、氮（磷）化合物纳米材料、含氧硅酸纳米材料以及复合纳米材料。

按功能，纳米材料可分为半导体型纳米材料、光敏型纳米材料、增强型纳米材料、磁性纳米材料。

按来源，纳米材料可分为天然纳米材料和合成纳米材料。

按维度，纳米材料可分为零维纳米材料（纳米颗粒材料）、一维纳米材料（如纳米线、棒、丝、管）、二维纳米材料（如纳米膜、纳米盘），下面简单介绍一下不同形态的纳米材料。

1. 纳米颗粒

纳米颗粒属于零维纳米材料，又称纳米点或量子点。大部分纳米材料最初就是以纳米颗粒的形式被人们认识的，如图 1-4（a）所示为镍铁氰化物纳米颗粒。

2. 纳米线（棒、丝）

纳米线属于一维纳米材料，常见的纳米线有金属纳米线、金属合金纳米线、半导体硫化物纳米线、发光硅纳米线、 C_{60} 纳米线以及有机聚合物纳米线。图 1-4（b）为 FeCoP 纳米线。纳米线是实现微型电路器件组件的最佳构件。

3. 多层纳米线

在一维纳米结构中有一种比较特殊的结构，既多层纳米线。多层纳米线不但在基础研究方面具有重要的价值，而且在量子磁盘、微弱磁场探测等方面具有应用前景。

^① 徐国财：《纳米科技导论》，高等教育出版社，2005 年。