

## 摘要

金属磁性纳米粒子,尤其是具有核壳结构的球型粒子在某些高新技术行业中有重要应用,如超高密记忆存贮材料,纳米磁性装置,医药等。金属 Ni 在催化、电池电极、磁性存贮介质方面已经被广泛应用。

在最近的研究中,我们使用微波辅助羟基还原法获得了直径范围在 100~180 nm、5~10 nm 且尺寸分布较窄的单分散 Ni 球。虽然以前传统的化学还原法可用于制备亚微粒金属 Ni 粒子,然而相应的微波辅助下的制备还未见报道,而且在这项研究中我们还报告了由 Ni 球合成的高度球型的  $\text{Ni}_{\text{core}} \text{NiO}_{\text{shell}}$  的核壳结构,并且研究了这种结构的磁性质。

我们使用 XRD、TEM、AFM、MFM、XPS 和 EDAX 对其进行了测量分析,并用 VSM 和 SQUID 进一步讨论了铁磁/反铁磁的界面耦合效应,同时我们也估算了磁性交换偏置耦合场与颗粒尺寸的关系。主要研究成果如下:

- 1、使用微波辅助羟基还原法成功制备尺寸分布较窄的单分散磁性纳米 Ni 粒子,形貌分析表明,获得的样品颗粒尺寸分布较窄、高度球型,晶体结构是面心立方 f.c.c 结构,EDAX 数据表明制备过程中镍球被轻微氧化。
- 2、5~10nm 超顺磁 Ni 纳米粒子中存在交换偏置现象,我们认为这与自旋玻璃态有关,Ni 纳米粒子表面层原子排列失序(自旋玻璃态)导致一个类似于反铁磁层的表面结构,整个粒子就像是铁磁的核与表面的反铁磁的壳的耦合。
- 3、对 100~180 nm 单畴 Ni 颗粒进行表面氧化成功制备了  $\text{Ni}_{\text{core}} \text{NiO}_{\text{shell}}$  核壳结构,当前结果表明,铁磁-反铁磁耦合的  $\text{Ni}_{\text{core}} \text{NiO}_{\text{shell}}$  核壳结构诱导了一个各向异性场,但这不足以引起  $M-H$  回线的偏置,这是因为存在较大体积的 FM 核,这种球型粒子或许对研究磁有序结构以及对理解核壳结构的磁性粒子的交换偏置方面将会有所帮助

关键词:单分散 Ni 球;核壳结构;微波辅助 polyol 还原法;矫顽力增强效应;铁磁-反铁磁交换偏置。

## Abstract

Metal magnetic nanoparticles, especially those having a spherical core-shell structure, have received a considerable amount of attention in recent years. This is due to the structure-property relations that have led to important applications, such as materials for ultrahigh-density data storage, magnetic nanodevices, and medicine. Nickel has been used for wide applications in areas such as catalysis, fuel cell electrodes, and magnetic storage media.

In the current study, we employed the microwave-assisted (MW) polyol method to obtain monodispersed nickel spheres with 100~180 nm and 5~10 nm diameters, and with narrow size distribution. Although the conventional polyol method was previously used to prepare submicron metallic nickel particles, the corresponding reaction under MW radiation has never been reported. Furthermore, in this work we report on the formation of core-shell nanostructures of highly globular Ni<sub>core</sub>NiO<sub>shell</sub>, which are synthesized from the Ni nanospheres, and the magnetic properties of the core-shell nanostructures are investigated. We should also mention that, unlike the conventional reaction where ethylene glycol was employed as the polyol solvent, in the MW-assisted polyol reaction triethylene glycol (TREG) was used as the solvent.

We employed XRD, TEM, AFM, MFM, XPS and EDAX to characterize the structural and magnetic properties. Furtherly, we discussed the magnetic coupling effect of ferromagnetic (FM)-antiferromagnetic (AFM) interfaces by VSM and SQUID, and we gave a reasonable explain about the relation between interface-coupling fields and grain volumes. Our results as follows:

- 1, we successfully synthesized monodispersed Ni spheres with narrow size distribution in diameter. The morphology analysis shows that the spheres are highly global, having an f.c.c. crystalline structure. The data of EDAX indicate that Ni spheres are oxidized slightly in synthesis process.

- 2, the phenomena of loop shift are found in superparamagnetic Ni spheres with diameters ranging from 5 to 10 nm, and we think this is associated with the spin glasses of the interface, which is similar to an antiferromagnetic layer, due to the

disordered atomic coordination.

3, highly globular nanostructures of  $\text{Ni}_{\text{core}}\text{NiO}_{\text{shell}}$  are achieved by oxidizing the nickel nanospheres in a flow of  $\text{H}_2\text{O}_2$ . We found that the magnetic loop is unshifted, and the present results demonstrate that the magnetic coupling in a  $\text{Ni}_{\text{core}}\text{NiO}_{\text{shell}}$  structure induces an anisotropy that is not enough to cause a shift in the  $M-H$  loop due to the large FM core volume. Such spherical particles could be very helpful in the study of magnetically-ordered structures and are expected to provide insight into the understanding of exchange-coupling anisotropy in core-shell particle structures.

**Key words:** Monodispersed Ni sphere; Core-shell structure; Microwave-assisted polyol method; Coercivity-enhanced effect; Exchange bias of ferromagnet-antiferromagnet.

# 独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得安徽大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名：周圣强 签字日期：2007年4月25日

# 学位论文授权使用授权书

本学位论文作者完全了解安徽大学有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权安徽大学可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

(保密的学位论文在解密后适用本授权书)

学位论文作者签名：周圣强 导师签名：刘况玲  
签字日期：2007年4月25日 签字日期：2007年4月26日

学位论文作者毕业去向：

工作单位：

电话：

通讯地址：

邮编：

# 引言

磁性材料是一种古老而年轻的、用途广泛的基础功能材料。人类使用永磁材料已经有几千年的历史,发展至今,永磁材料现在在人们的日常生活中已经起着十分重要的作用,其应用也几乎遍及人类生活的各个方面,并且其应用范围还在不断扩大。与此同时,永磁材料的性能也已经取得了长足的进步。

纳米材料是指晶粒细化至 1~100 nm 的材料,按空间维数可分为纳米点、纳米线和纳米薄膜。由于纳米材料具有小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等效应,导致不同于块材的新颖现象与机理的出现,从而给材料科学的发展提供了新的课题,为材料的更新更广泛的应用提供了基础。有人预言纳米材料在 21 世纪人类的物质生活中占据重要地位,使人们的生产生活方式发生根本性的变革。

纳米磁性材料是 20 世纪 80 年代出现的一种新型磁性材料。当颗粒尺寸为纳米级时,由于纳米颗粒的小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等,其多种电磁特性或物理特性发生变化。例如,光吸收显著增加,并产生吸收峰的等高共振频移;磁有序态向磁无序态、超导向正常相的转变;声子谱发生改变。研究发现,当纳米级强磁性颗粒尺寸为单磁畴临界尺寸时,具有甚高的矫顽力,当颗粒尺寸进一步减小(~5 nm)时,显示出极强的顺磁效应。

纳米磁粉可制成磁性信用卡、磁性钥匙、磁性车票等,还可以制成磁性液体,广泛地用于电声器件、阻尼器件、旋转密封、润滑、选矿等领域,在超高密数据存储方面也有广阔的应用前景;块体纳米硬磁材料,达到最大磁能积、剩磁、矫顽力三者并高,其中最大磁能积更是翻了数倍,在微控制器、电机、变压器等领域有广泛应用;块体纳米软磁性能达到高磁导率、高磁感应强度和低矫顽力,其磁化率是普通金属的 20 倍,而饱和磁场是普通金属的 1/2,可用来制造纳米微晶软磁。

纳米磁性材料的发现使材料磁性能发生了质的飞跃,利用纳米微粒制备的纳米磁粉材料、纳米微晶软磁、纳米稀土永磁材料及纳米磁性流体材料具有优异的性能,因此研究和开发新型纳米磁性材料已引起了世界各国的广泛兴趣。

在纳米磁性材料中,金属磁性纳米粒子,以及具有核壳结构的球型粒子,近几年来受到了极大的关注。由于材料的结构与性质的相关联,使其具有重要应

用, 比如超高密记忆存贮材料, 纳米磁性装置, 医药等。金属 Ni 在催化、电池电极、磁性存贮介质方面已经被广泛应用。Ni 纳米微粒的制备方法有: 超声波辐射、化学还原、羟基还原法等。

具有核壳结构的磁性纳米粒子, 如果核是铁磁性金属, 壳由反铁磁物质构成, 则可能存在铁磁-反铁磁交换耦合, 从而在磁滞回线上出现交换偏置现象。反铁磁对铁磁的界面耦合效应, 对控制铁磁纳米颗粒磁矩自旋方向、稳定磁畴结构、提高矫顽力、实现磁性记忆单元的高密度非常重要。而具有该结构的纳米晶硬磁和软磁耦合材料, 能获得高磁能积。

尽管界面耦合作用对材料的性能影响是如此明显和有广泛的应用价值, 但是, 在铁磁/反铁磁界面上的交换作用是个很复杂的问题, 依赖于铁磁层和反铁磁层的种类, 厚度, 以及界面处的铁磁和反铁磁层的织构, 畴和畴壁的构型等 [37-42]。其物理的机理至今仍然不甚清楚, 吸引着众多研究者的注意, 特别是对铁磁—“核”与反铁磁—“壳”结构, 研究有待深入。

在最近的研究中, 我们使用微波辅助羟基还原法获得了直径范围在 5~10 nm (超顺磁)、100~180 nm (铁磁性单畴) 的单分散 Ni 球。虽然以前传统的化学还原法可用来制备亚微粒金属 Ni 粒子, 然而相应的微波辅助下的制备还未见报道, 而且在这项研究中我们还报告了由 Ni 球合成的高度球型的  $\text{Ni}_{\text{core}} \text{NiO}_{\text{shell}}$  的核壳结构, 并且研究了这种结构的磁性质。

# 第一章 绪论

早在 1959 年,著名的理论物理学家,诺贝尔物理学奖获得者理查德-费曼(Richard Feynman)曾经预言:“我不怀疑,如果我们对微小规模的排列加以控制的话,我们就能使物体得到大量可能的物性”,这句话概括了 20 世纪下半叶和 21 世纪初新材料的动向之一,即通过设计和控制材料在细微尺度上的微结构,从而获得传统材料所无法达到的物理性质。”

## §1.1 磁性纳米粒子的基本概念

大块铁磁晶体一般具有多畴结构。多畴结构的形成减少了退磁场能,增加畴壁能。由于退磁场能与磁畴的体积成比例,畴壁能与畴壁的面积成比例,因此当铁磁晶体的体积减小时,退磁场能比畴壁能下降得更快。当铁磁物质的体积减小到这样的大小,即整个晶体粒子成为一个磁畴在能量上更加有利时,我们称这样的粒子尺小为单畴粒子的临界尺寸;如果铁磁晶体的尺寸等于或小于单畴粒子的临界尺寸,它将不再分畴。单畴临界尺寸与磁各向异性能有密切关系<sup>[1]</sup>。

由于单畴粒子不存在畴壁,它的磁化和反磁化过程都是磁化矢量的转动过程。这样的过程产生较高的矫顽力并使磁导率降低。因此,准确地计算单畴粒子的临界尺寸可以为我们制备单畴微粒高矫顽力永磁材料提供借鉴,同时还可以为我们在软磁材料的生产中避免单畴粒子的出现给予理论指导。所以,计算单畴粒子的临界尺寸有着重要的应用价值。

另外如果将单畴体的临界尺寸继续减少到一定程度后,由于面积与体积比大大增加,热震动可能和磁晶各向异性能相当,这是微粒的磁矩不能固定地沿着易磁化方向排列,它随着热震动自由改变,单畴微粒就变成超顺磁体。由单畴体转变为超顺磁体的临界尺寸  $D_{pch}$  称为超顺磁体的临界尺寸。例如,对于传统的 CoCrPt 类型纳米材料,超顺磁临界尺寸约 7 nm,对于高矫顽力的 FePt、CoPt 材料分别约 2.8 nm, 3.6 nm<sup>[2]</sup>。由此可见,磁性块材的矫顽力越大,矫顽力  $D_{pch}$  的值越小。

## §1.2 磁性纳米粒子的特性

纳米磁性材料的特性不同于常规的磁性材料,是因为与磁性相关的特征物理

长度恰好处于纳米量级。例如，超顺磁性临界尺寸、交换作用长度，以及电子平均自由程等大致处于几个 nm。当磁性体的尺寸与这些特征物理长度相当时，就会呈现反常的磁学性质<sup>[1]</sup>。

### 1 超顺磁性

纳米微粒尺寸小到一定临界值时即进入超顺磁状态，而不存在固定的易磁化方向，这时磁化率  $\chi$  不再服从居里-外斯定律。如  $\alpha$ -Fe、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$  在粒径分别为 5 nm、16 nm 和 20 nm 时就变成了超顺磁体。产生超顺磁状态的主要原因是：在纳米尺度，微粒各向异性能已减小到与热运功能可相比拟，因此磁化方向就不再固定，而呈易磁化方向做无规律的变化，从而导致超顺磁性的出现。当然不问种类的纳米磁性微粒显现超顺磁的临界尺寸是不相同的。

### 2 矫顽力

纳米微粒尺寸高于超顺磁临界尺寸时通常呈现高的矫顽力  $H_c$ ，如用惰性气体蒸发冷凝的方法制备的纳米铁微粒，当粒径为 16 nm 时，其矫顽力在室温下为  $7.96 \times 10^4$  A/m，而常规的 Fe 块体矫顽力通常低于 79.62 A/m，前者为后者的 1000 倍。对于纳米微粒具有高矫顽力的解释存在一致转动模式和球链反转磁化模式两种观点。一致转动磁化模式认为：当粒子尺寸小到某一尺寸时，每个粒子就是一个单磁畴，例如对于 Fe 和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  单磁畴的临界尺寸分别为 12 nm 和 40 nm。每个单畴的纳米微粒实际上成为一个永久磁铁。要使这个磁铁去掉磁性，必须使每个粒子整体地磁矩反转，这需要很大的反向磁场，即具有较高的矫顽力。

但一些实验表明，纳米微粒  $H_c$  测量值与一致转动的理论值不相符合，例如，粒径为 65 nm Ni 微粒具有大于其他粒径微粒的矫顽力， $H_{c\max} \approx 1.99 \times 10^4$  (A/m)，这远低于一致转动的理论值  $H_c \approx 1.27 \times 10^5$  (A/m)。因此，有人认为，纳米微粒 Fe、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和 Ni 等的高矫顽力的来源应当按静磁作用下球型纳米微粒形成链状来解释，故采用球链反转磁化模式来计算纳米微粒的矫顽力。

### 3 居里温度

居里温度  $T_c$  为衡量物质磁性的重要参数，通常与交换积分  $J_e$  成正比，并与原子构型和间距有关。研究表明，纳米微粒具有较低的居里温度，主要是由于小尺寸效应和表面效应所导致纳米粒子内在的磁性变化。例如 85 nm 粒径的 Ni 微粒的居里温度约 623 K，对平均粒径为 9 nm 的样品，其  $T_c$  值近似估计为 573 K，



低于 85 nm 时的  $T_c$  (623 K)。

许多实验证明, 纳米微粒内原子间距随粒径下降而减小。Apai 等人用 EXAFS 方法直接证明了 Ni、Cu 的原子间距随着颗粒尺寸减小而减小。standuik 等人用 x 射线衍射法表明 5 nm 的 Ni 微粒点阵参数比常规块材收缩 2.4%。因此, 根据铁磁性理论, 纳米 Ni 微粒的居里温度随粒径的减小而有所下降是由于纳米 Ni 微粒中的原子间距随粒径的减小而减小所导致的。

### §1.3 磁性纳米粒子研究的历史

对微细、超微细磁性粒子的基础研究, 大约始于 1970 年代。当初, 多以纯铁 ( $\alpha$ -Fe) 为研究对象, 目的是想制出高矫顽力 ( $H_c$ ) 的磁记录介质; 制备工艺几乎都是采用化学沉积法。后来, 运用真空蒸镀、溅射等技术, 将这项研究工作向实用化阶段推进了一大步<sup>[4]</sup>。

最早实用的纳米磁性材料, 应当从美国宇航局和国家金属研究所开发成功的金属粒子磁性液体算起。磁性液体 (又叫铁磁流体) 是把纳米级的磁性颗粒通过表面活性剂, 均匀地分散到载液中形成的稳定胶状体物质; 已在宇航服、轴承、硬磁盘机 (HDD) 的密封和扬声器减震等方面得到广泛应用。磁性液体的基本参数是饱和磁化强度 ( $M_s$ ), 其大小主要由构成胶体的磁性粒子的性质决定。最初的磁性颗粒, 是采用真空化学汽相沉积 (CVD) 或球磨法制得的金属 (Fe, Co, Ni) 或合金粒子, 平均粒径 5~7 nm, 制成的磁性液体的  $\mu_0 M_s = 120 \sim 150$  mT。后来, 又制成了低成本的氧化物 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  等) 粒子磁性液体, 其  $\mu_0 M_s \approx 40$  mT。为了提高材料性能, 对高  $M_s$  氮化铁做了很多的研究。例如, 把用等离子体 CVD 法制得的  $\epsilon$ - $\text{Fe}_x\text{N}$  粒子 (直径 2~10 nm) 分散在甲苯中, 制出的磁性液体  $\mu_0 M_s = 220$  mT。提高磁记录密度, 需要高  $H_c$  记录介质和高饱和磁感应强度 ( $B_s$ ) 高磁导率 ( $\mu$ ) 磁头材料。采用共沉淀、水热合成等方法制出的纳米级 Co 代换  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、Co-Ti 代换的  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  氧化物粒子磁粉, 利用真空蒸发、溅射等工艺制成的金属纳米粒子磁粉、连续薄膜介质相继投放市场, 推动了高密度音视频磁记录装置和 HDD 的快速发展。

单畴磁性粒子的概念是弗仑克尔和多尔弗曼最早提出的。较准确的理论计算是基特尔、奈尔以及斯东纳和沃尔法斯进行的, 而对这个问题的严格求解是康多

尔斯基做出的<sup>[5]</sup>。

在实验上首次证明单畴粒子的存在是安契克和库比什基卡在研究铁磁性汞合金今给出的。豪尔和什翁(R. Haul and T. Schvon)、拜舍尔和文凯耳(D. Beischer and A. Winkel)、文凯耳和豪尔先后在平均大小为 100~200 Å 间的  $\delta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和镍的气胶液中发现了均匀磁化(即单畴)现象。埃耳摩尔(W. C. Elmore)也在铁磁性悬胶液中发现了类似的现象。奈尔研究了热涨落对铁磁微粒的磁化影响问题后证明:如果要磁化稳定,微粒的大小就不应小于约 150 Å。

同样,铁磁薄膜达到一定厚度时,亦可成为单畴状态。实验的证据是德瑞戈(Drigo)和皮佐(Pizzo)曾证明铁、镍、钴薄膜厚度小到  $10^{-5}$  cm 时,无巴克豪生效应,因此可以认为是单畴的。

## §1.4 国内外发展趋势:

### 1.4.1 机理与性能的研究

尽管20年来人们对纳米磁性粒子的结构及各种性能的机理进行了积极的探索,对磁化过程、交换偏置、超顺磁、单畴临界尺寸等作了理论研究,取得很多研究成果,但得到的大多是唯象的公式、理论以及经验,没有从最根本的量子力学的角度对纳米磁性粒子的机理与性能进行探索研究,不能精确计算或预测磁性金属的磁化过程、交换偏置,表面吸附对磁性的影响、阻塞温度、矫顽力等磁学现象。

### 1.4.2 制备方法的研究

目前,纳米粒子的合成方法主要是化学合成方法,这种方法可大量制备纳米磁性粒子,得到所需性质,并且粒径分布窄,形状可通过控制反应温度、反应时间、稳定剂来调节,控制形状对于全面控制各向异性性能很关键。这种方法的主要问题是饱和磁化强度低,主要是因为先驱体或还原剂残留;稳定剂的表面配位也是一个关键问题,纳米粒子的尺寸和形状可通过粒子表面与有机矩阵基体或配位基体的交互作用来控制,这导致对表面电子性质的强烈干扰,从而干扰粒子表面磁性;纳米粒子制备和处理过程中因氧化而表面产生氧化层导致磁性的损失。另外,纳米粒子的团聚也是一个问题,由于范德瓦尔斯引力和磁性力的作用,粒子有团聚的倾向。

### 1.4.3 拓宽应用领域研究

现在的应用范围只是利用了其良好性能的一部分,还有许多方面有待于进一步去拓展和开发。例如: 1、传统软硬磁性材料改性: 纳米级强磁性颗粒尺寸为单畴临界尺寸时,具有甚高的矫顽力,因此用单畴强磁颗粒作为“分子”组成的硬磁块材达到最大磁能积、剩磁、矫顽力三者并高,其中最大磁能积更是翻了数倍。纳米磁性颗粒的尺寸进一步减小( $\sim 5$  nm),显示出极强的顺磁效应。软磁性能达到高磁导率、高磁感应强度和低矫顽力; 2、超高密度磁记录材料: 超高密度磁记录材料要求磁性颗粒尺寸小( $< 8$  nm)、尺寸分布窄、颗粒不团聚、具有热稳定性和低介质噪音,然而如果尺寸过小,磁性颗粒则转变称超顺磁态,因此寻找具有甚高磁晶各向异性常数的磁性材料以进一步降低颗粒尺寸成为当前研究的热点; 3、催化剂、气湿敏传感器: 纳米颗粒由于其粒径的减小,表面原子数所占比例很大,吸附力强,因而具有较高的化学反应活性,可用来作为催化剂、气湿敏传感器,在这方面拓展和开发的空間很大; 4、生物应用: 磁性纳米颗粒在靶向药物、磁性免疫细胞、造血干细胞分离中的应用,也是当前生物医学的一个热门研究课题,有的已步入临床试验阶段; 5、磁性流体: 磁性液体可以应用于旋转轴动态密封、扬声器、阻尼器件、选矿分离、传感器、精密研磨和抛光,极大地提高了生产效率或产品或设备性能。

### 1.4.4 相关实验研究报道

2000年, Michael P. Zach等人<sup>[6]</sup>用 $H_2$ 共生成电化学法在石墨表面电沉积制备了粒径从20 nm到600 nm的Ni纳米粒子,这种方法允许粒径可选择的沉积,并且分布尺寸很窄,在上述的粒径范围内,直径的相对标准偏移 $RSD_{dia}$ 在8~15%之间,分散性相对溶液法制备的Ni纳米粒子是最好的。除尺寸分散性较好外, $H_2$ 共生成法所生成的Ni纳米粒子是一种纳米晶复合结构: 每个纳米粒子是由1~10 nm面心立方(f.c.c)纳米晶组成的“雪球”。该方法在研究粒子的与尺寸相关磁性质方面将会有所作为,并且可作为催化剂,对其他纳米材料(比如球壳状碳分子、碳纤维)的尺寸可选择的生长有帮助。

2003年, Yanglong Hou等人<sup>[7]</sup>用sodium tetrahydridoborate还原 $Ni(acac)_2$  (acac ~ acetylacetone)制备了越3.7 nm单分散Ni纳米球,该反应中用hexadecylamine (HDA)作溶液和稳定剂,而没有其他尺寸选择手段,制备的Ni纳米粒子显示超顺磁性,

阻塞温度  $T_B = 12$  K。其磁滞回线在 5 K 和 300 K 时测量，在 5 K 和 50 Koe 磁场下，饱和磁化值是  $27.7 \text{ emu g}^{-1}$ ，远低于 Ni 块材的饱和值  $55 \text{ emu g}^{-1}$ ，这可能与表面效应有关，这在  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  系统中已经发现。5 K 时样品矫顽力大约 200 Oe，300 K 时可以忽略，对应于超顺磁状态。在该样品中没有发现交换偏置现象，说明制备过程中没有生成 NiO。

2002 年，Dong-Hwang Chen 等人首次<sup>[8]</sup>在阳离子表面活性剂 CTAB/TC<sub>12</sub>AB (cetyltrimethylammonium bromide/tetradodecylammonium bromide) 的水溶液中用联氨 (hydrazine) 还原氯化镍从而合成纯 Ni 纳米粒子，该过程需要适当数量的 NaOH、少量丙酮 (acetone) 以及提高反应温度，但无需要在氮的氛围中进行。所形成的纳米晶为 f.c.c 结构，平均直径尺寸 10~36 nm，其直径随氯化镍浓度的增高或联氨浓度的降低而增大。当联氨与氯化镍的浓度比在 40 以上时，平均直径达到常数。平均尺寸 12 nm 的合成样品的磁性测量结果表明属超顺磁。其饱和磁化、剩磁、矫顽力分别是  $32 \text{ emu g}^{-1}$ ， $5.0 \text{ emu g}^{-1}$ ，and 40 Oe，随温度的降低，磁性逐渐增强。

交换增强永磁体是一种纳米复合物，由纳米级硬磁相和软磁相通过磁交换耦合作用构成，相对于传统的单相材料有巨大的磁能积，这是因为这种材料是永磁（提供磁场）和软磁（被磁化）的结合体。Hao Zeng 等人<sup>[9]</sup>使用纳米自组装技术制备交换耦合纳米复合永磁 FePt-Fe<sub>3</sub>Pt，FePt 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子作为原材料被组装成纳米级别的二元体系，紧接着退火使这种自组装材料形成 FePt-Fe<sub>3</sub>Pt 纳米复合物，FePt 是硬磁相，Fe<sub>3</sub>Pt 是软磁相，通过独立控制原材料的尺寸和复合比例，可以在纳米级别有效控制硬磁相和软磁相，使之充分耦合，可以优化交换耦合作用，从而优化最大磁能积。他们制备的交换耦合各向同性 FePt-Fe<sub>3</sub>Pt 纳米复合物具有磁能积达到 20.1 MGOe，比非交换耦合各向同性 FePt 磁体性能高 50%。

核壳结构除磁性应用外，催化也是其重要的一方面，包含过渡族元素的核壳结构在化学反应中的催化作用十分有效，这是因为在催化过程中核和壳的化学活性很好，这种不同寻常的催化行为来自与反应物与核和壳的相互作用。2002 年，Klabunde 及其合作者<sup>[10]</sup>证明包裹 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的金属氧化物核壳结构 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@MgO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@CaO 在 SO<sub>2</sub> 吸附、H<sub>2</sub>S 去除、氯碳化合物化合物结构的破坏等反应过程中的催化作用比纯粹的 MgO、CaO 要高效的多。

2001年, Sun 等人<sup>[1]</sup> 首先报道了在经过改性的硅衬底上自组装  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$  纳米磁性粒子, 制成超高密度磁记录介质薄膜, 其信息记录密度高达  $1 \text{ Tb/in}^2$ 。自组装包括两步骤: 1、硅衬底的表面改性; 2、用聚合物(比如 PVP、PEI(vinylpyrrolidone) (PVP) and poly(ethylenimine) (PEI)) 的特定功能基团取代纳米粒子制备过程中的稳定剂, 聚合物将磁性纳米粒子稳固在硅衬底上, 从而形成超高密度磁记录薄膜。他们的具体实验做法如下: 将表面带有羟基 HO- 的硅衬底浸入 PEI 氯仿溶液中并持续 30 s, 然后用乙醇漂洗干燥; 把干燥后的硅衬底浸入用己烷作分散剂的 FePt 纳米粒子溶液中并持续 30 s, 紧接着用乙醇漂洗和干燥, 这样就自组装形成了一层 FePt 纳米粒子薄膜。重复这样的两步过程, 一个多层 PEI/FePt 的自组装纳米粒子薄膜就制成了。

当前, 纳米磁性材料的发展方向和趋势是: 不仅仅要研究纳米颗粒的合成手段以及它的表征, 更要为物性的研究, 人为地设计排列精细的结构, 使之具有明显的功能特征的新材料。

## §1.5 磁性纳米粒子的应用

纳米化的磁性粒子由于同时具备磁性颗粒和纳米颗粒的双重优势, 受到越来越多的关注, 已被广泛应用于信息存储、生物、医学、化学、环境保护等领域中。

### 1、传统软硬磁性材料改性

当纳米级强磁性颗粒尺寸为单磁畴临界尺寸时, 具有甚高的矫顽力, 因此用单畴强磁颗粒作为“分子”组成的硬磁块材达到最大磁能积、剩磁、矫顽力三者并高, 其中最大磁能积更是翻了数倍。由于单磁畴粒子的磁各向异性产生高矫顽力的重要永磁材料中, 属于形状各向异性机制的有: 铝镍钴合金, Fe-Cr-Co 合金(析出型); 属于晶体磁各向异性机制的有  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、钕铁氧体永磁体。

纳米磁粉在磁记录等领域应用潜力很大, 而块体纳米磁性材料在微控制器、电机、变压器、磁头等领域有广泛应用前景。纳米磁性材料的发现使材料磁性能发生了质的飞跃。利用纳米微粒制备的纳米磁粉材料、纳米微晶软磁、纳米稀土永磁材料及纳米磁性流体材料具有优异的性能。因此研究和开发新型纳米磁性材料已引起了世界各国的广泛兴趣。

### 2、超高密度磁记录材料

超高密度磁记录材料要求磁性颗粒尺寸小 ( $< 8 \text{ nm}$ )、尺寸分布窄、颗粒不团聚、

具有热稳定性和低介质噪音，然而如果尺寸过小，磁性颗粒则转变称超顺磁态，因此寻找具有甚高磁晶各向异性性能常数的磁性材料以进一步降低颗粒尺寸成为当前研究的热点。目前已发现 FePt、CoPt 复合磁性纳米材料具有高矫顽力，其超顺磁临界尺寸分别为约 2.8 nm, 3.6 nm, 由 Sun 等人首先报道的自组装 FePt 纳米粒子磁记录材料具有高达 1 Tb/in<sup>2</sup> 的存储能力<sup>[2]</sup>。

#### 4、催化、气湿敏传感器

纳米颗粒由于其粒径的减小，表面原子数所占比例很大，吸附力强，因而具有较高的化学反应活性。暴露在大气中的无机纳米材料会吸附气体，形成吸附层，因此可以利用纳米材料的气体吸附性制成气敏元件，以便对不同气体进行检测。通过对金属纳米材料的催化性能研究，发现其在适当的条件下可以催化断裂 H-H、C-C、C-H 和 C-O 键，这主要是其比表面积大，出现在表面上的活性中心数增多所致。纳米材料作为催化剂具有无细孔、无其他成分、能自由选择组分、使用条件温和以及使用方便等优点，从而避免了常规催化剂所引起的反应物向其内孔缓慢扩散生成某些副产物，并且这类催化剂不必附在惰性气体上使用，可直接放入液相反应体系中，反应产生的热量会随着反应液流动而不断想周围扩散，从而保证不会因为局部过热导致催化剂结构破坏而失去活性<sup>[12]</sup>。

#### 5、生物应用

磁性纳米颗粒在靶向药物、磁性免疫细胞、造血干细胞分离中的应用，也是当前生物医学的一个热门研究课题，有的已步入临床试验阶段<sup>[13]</sup>。

#### 6、磁性流体

磁性液体是由纳米级（10 nm 以下、单畴或近单畴<sup>[39]</sup>）的强磁性微粒高度弥散于某种液体之中所形成的稳定的胶体体系，由强磁性微粒、基液以及表面活性剂三部分组成。这些磁性微粒，在磁液中处于布朗运动状态，它们的磁矩是混乱无序的，故磁性液体显现超顺磁性。为了得到稳定的磁性液体，强磁性微粒必须足够小，如对铁来说，微粒直径要小于 3 nm；对 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 来说，直径不能大于 10 nm。磁性液体可以应用于旋转轴动态密封、扬声器、阻尼器件、选矿分离、传感器、精密研磨和抛光，极大地提高了生产效率或产品或设备性能。

#### 7、核磁共振造影成像

## §1.6 关于交换偏置的研究

### 1.6.1、交换偏置概念及机制

一般认为，将有界面接触的铁磁/反铁磁材料在稳定的外磁场作用下从某一高于反铁磁体的奈尔温度  $T_N$  又低于铁磁体的居里温度  $T_C$  的温度冷却到奈尔温度以下，材料的磁滞回线将会沿着 X 轴偏移（或正或负），这个磁滞回线的偏移称为交换偏置 ( $H_E$ )，同时伴随着矫顽力  $H_c$  的变化。

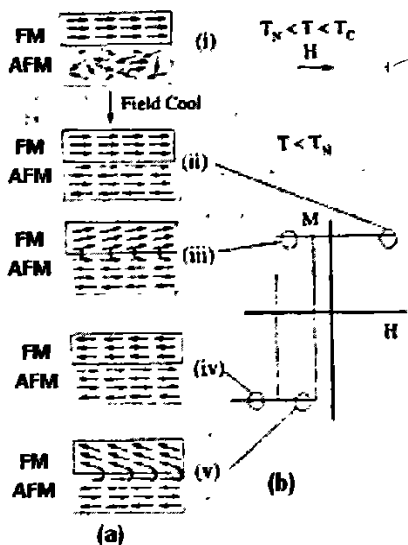


图 1.1：对于铁磁/反铁磁系统自旋构型的简单理解 (a) 对应于磁滞回线不同阶段相应的自旋构型 (b) 其磁滞回线。

Figure 1.1 : Schematic diagram of the spin configuration of an FM-AFM bilayer (a) at different stages. (i)-(v) of an exchange biased hysteresis loop (b). Note that the spin configurations are just a simple cartoon to illustrate the effect of the coupling and they are not necessarily accurate portraits of the actual rotation of the FM or AFM magnetizations.

定性理解单向各向异性和交换偏置现象可以假设在铁磁-反铁磁界面上存在着交换相互作用（如图 1.1）。在某个温度 ( $T_N < T < T_C$ ) 下加一定的磁场，铁磁体的自旋沿着磁场方向排列而反铁磁体的自旋混乱分布。当冷却到奈尔温度以下，反铁磁体中的那些靠近铁磁体的自旋将沿着铁磁体的自旋方向平行或反平行的排列。反铁磁体内的其它自旋就要跟随着按照反铁磁序排列起来。当磁场反转时，铁磁体自旋就要跟着反转，而由于强大的反铁磁体的各向异性，使反铁磁体的自旋保持不变。通过界面上的交换耦合作用，反铁磁体试图让铁磁体自旋保持在原来方向。因此铁磁体的自旋就有一个单一的稳定构型，这个各向异性就是单向的。

### 1.6.2 交换偏置研究的历史与现状

1956 年，交换偏置现象首次被 Meiklejohn and Bean 发现。他们在 10 nm~100 nm 的外裹 Co 氧化层的 Co 颗粒中发现了磁滞曲线不对称现象，由此推导出应存

在一种新的各向异性——除已知的晶体磁各向异性、形状磁各向异性、形变磁各向异性之外的单向各向异性——起源于铁磁—反铁磁界面耦合的交换偏置。

细微粒子是第一类被发现交换偏置现象的系统<sup>[14]</sup>。此后，交换偏置在很多种材料中被发现，其中主要是外裹了反铁磁或亚铁磁氧化物的铁磁性粒子体系：Co-CoO, Ni-NiO, Fe-FeO, FeCo-FeCoO, Fe-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。然而其他复合体系也被研究，例如Fe-Fe<sub>2</sub>N, Co-CoN, Fe-FeS。这些粒子通常在纳米尺度(10~100 nm)，并通过一系列制备方法生成，比如电化学沉积，蒸汽沉积，气体浓缩，氧化物还原或机械合金方法。大多数细微粒子系统的共同表现是存在non-vanishing旋转磁滞<sup>[14]</sup>和低于 $T_N$ 时矫顽力增强现象。然而仅仅对于Co-CoO和Co-CoN，较大的磁滞回线偏置被报道过，Co-CoO粒子交换偏置场高达1600 Oe。

值得注意的是回线偏置和矫顽力增强在纯亚铁磁或AFM纳米粒子体系中也发现有发现。这些效应可能与粒子的表面层有关，表面层原子配位的变化形成了一个自旋失序的层（即自旋玻璃态）。因此，在实际系统中，粒子的行为象是两个磁系统的结合。

由于很难确定小粒子中 FM 和 AFM 层的精确厚度，而且，粒子尺寸及形状的分布总是存在的，这使得难于表征 AFM 层的界面、化学计量比、结晶度等性质。因此这些系统不是研究交换偏置基本现象的理想模型，对交换偏置的研究采用的模型通常是 FM 和 AFM 耦合形成的薄膜。

制备“核”与“壳”的纳米结构的新型的硬磁和软磁耦合材料，主要手段除了保持传统的熔炼快淬，机械合金，溅射法<sup>[15-20]</sup>外，出现了以微波 polyol 还原，超声化学等的制样手段，并形成名为自组装的新方法<sup>[21-27]</sup>。通过人为地调节纳米结构中的相组成，控制形状，尺寸，厚度等，以期得到性能优越的纳米晶高磁能积材料<sup>[28-33]</sup>。由于这些新的材料合成方法能精确地调整纳米结构，因而能研究不同的磁结构，得到各种侧重点不同的具有广阔的应用前景的新材料。

尽管界面耦合作用对材料的性能影响是如此明显和有广泛的应用价值，但是，在铁磁/反铁磁界面上的交换作用是个很复杂的问题，依赖于铁磁层和反铁磁层的种类，厚度，以及界面处的铁磁和反铁磁层的织构，畴和畴壁的构型等。其物理的机理至今仍然不甚清楚，吸引着众多研究者的注意，特别是对铁磁—“核”与反铁磁—“壳”结构，研究有待深入<sup>[34]</sup>。



### 1.6.3、交换偏置的应用

利用矫顽力增强效应制备纳米颗粒，制造超高密存储器件。反铁磁对铁磁的界面耦合效应，对控制铁磁纳米颗粒磁矩自旋方向，稳定磁畴结构，实现磁性记忆单元的高密度非常重要。而具有该结构的纳米晶硬磁和软磁耦合材料，能获得高磁能积。

正是在自旋阀巨磁电阻和隧道结巨磁电阻装置中的重要应用，铁磁-反铁磁双层膜中的交换偏置效应才被人们广泛研究。由于自旋相关散射，造成在某个磁场范围内平行和反平行磁化状态分别对应着低电阻态和高电阻态，从而形成了巨磁电阻效应。由于反铁磁对铁磁层的耦合效应，它可以在相对较低的磁场范围内应用。自从交换偏置的自旋阀和隧道结发现后，大量的器件应运而生，应用在诸如读出头，传感器以及磁电阻存储器中。

### 1.6.4、核壳结构与交换偏置

现在一般认为纳米磁性材料，其技术磁化过程由晶粒的磁各向异性（内禀性质）和晶粒间的磁相互作用（外禀性质）所决定<sup>[35]</sup>。由于颗粒尺寸小于 100 nm，且为单畴颗粒，纳米晶粒的磁各向异性与晶粒的形状、晶体结构、内应力以及晶粒表面的原子状态，显然与体材料有着显著的区别，表现出明显的小尺寸效应。根据原子模型与量子力学的能级概念可以认为，铁磁金属，特别对 3d 过渡金属的磁性，Fermi 面附近的能带结构决定了大块金属的磁矩数。纳米材料由于维度的降低，表面的原子数比例增加。这些表面的原子由于配位不全而导致能带变窄，平均每个原子的磁矩数急剧的变化，比大块材料的磁矩数要高<sup>[36]</sup>。对于半金属离子型材料，局域化的磁性离子的磁矩本质源于磁性离子本身的自旋-轨道耦合，由 Hund 规则决定。尽管单个离子的磁矩对表面不太敏感，但是，每个离子的磁矩还受到周围晶场的作用，在整个纳米颗粒中磁矩的择优化方向是由交换作用竞争的结果<sup>[37]</sup>。由此，表面层由于不完全配位，导致自旋倾斜，而使净磁矩而比大块材料的磁矩数要低<sup>[38]</sup>。可以说，磁性纳米材料的基态强烈依赖于粒径的大小和每个纳米颗粒的内部—“核”和表面—“壳”的特性。

## §1.7 本文研究内容

我们提出并使用微波辅助羟基还原法获得了直径范围在 5~10 nm（超顺磁）、100~180 nm 的单分散 Ni 球，对其磁性进行了测量分析；并通过对单畴 Ni

球表面进行氧化制备了高度球型的  $\text{Ni}_{\text{core}} \text{NiO}_{\text{shell}}$  的核壳结构。虽然以前传统的化学还原法可用来制备亚微粒金属 Ni 粒子，然而相应的微波辅助下的制备还未见报道，在该研究中我们还对制备的  $\text{Ni}_{\text{core}} \text{NiO}_{\text{shell}}$  的核壳结构的交换偏置现象进行了讨论。

#### 参考资料

- [1] 姜寿亭, 李卫. 凝聚态磁性物理[M].北京: 科学出版社, 2003: 273~276,278.
- [2] H.L. Wang, Y. Huang, Y. Zhang, Effects of annealing on the magnetic and structural properties of FePt nanoparticles prepared by chemical synthesis[J]. JMMM, 2007, 310 :22~27
- [3] 施周, 张文辉. 环境纳米技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 33~35
- [4] 马昌贵. 纳米磁性材料及器件的进展 [J]. J Magn Mater Devices , 2002,33(5):36~38
- [5] 王国梅, 万发荣. 材料物理[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2004: 246
- [6] Michael P. Zach Reginald M. Penner, Nanocrystalline Nickel Nanoparticles[J].Adv. Mater. 2000, 12: 878~879
- [7] Yanglong Hou, Song Gao. Monodisperse nickel nanoparticles prepared from a monosurfactant system and their magnetic properties[J]. J. Mater. Chem., 2003, 13:1510~1512
- [8] Dong-Hwang Chen, Chih-Hsuan Hsieh .Synthesis of nickel nanoparticles in aqueous cationic surfactant solutions[J]. J. Mater. Chem., 2002, 12: 2412~2415
- [9] Hao Zeng, Jing Li, et al. Exchange-coupled nanocomposite magnets by nanoparticle self-assembly[J]. NATURE ,2002,420:395~397
- [10] Xiaowei Teng, Donald Black. Platinum-Maghemite CoreShell Nanoparticles Using a Sequential Synthesis[J]. Nano Lett., 2003 ,3, (2): 261
- [11] Shouheng Sun, Simone Anders. Polymer Mediated Self-Assembly of Magnetic Nanoparticles[J].J. AM. CHEM. SOC. 2002 ,124(12): 2884
- [12] 盖国胜. 超微粉体技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 6
- [13] 郭小英, 王永宁等.  $\text{Co@SiO}_2$  核壳式纳米磁性粒子的合成、性质表征及在细胞分离和细胞芯片上的应用[J]. 高等学校化学学报, 2006, 9: 1725~1728

- [14] J. Nogués, I. K. Schuller, Exchange bias[J], *J. Magn. Magn. Mater.* 1999, 192:203.
- [15] J. Li, Z. L. Wang, H. Zeng, S. H. Sun, J. P. Liu, Interface structures in FePt/Fe<sub>3</sub>Pt hard-soft exchange-coupled magnetic nanocomposites[J], *Appl. Phys. Lett.* 2003, 82: 3743~3745.
- [16] W. Gong, G. C. Hadjipanayis, Mechanically alloyed nanocomposite magnets[J], *J. Appl. Phys.* 1994, 75: 6649~6651.
- [17] C. Y. You, X. K. Sun, L. Y. Xiong, W. Liu, B. Z. Cui, X. G. Zhao, D. Y. Geng, Z. D. Zhang, Effects of the precursor ingot for Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/ $\alpha$ -Fe nanocomposite magnets prepared by mechanical milling[J], *J. Magn. Magn. Mater.* 2004, 268: 403~409.
- [18] J. Zhang, S. Y. Zhang, H. W. Zhang, B. G. Shen, B. H. Li, Structure and magnetic properties of Sm<sub>x</sub>Co<sub>5</sub> /  $\alpha$ -Fe ( $x = 0.65-1.3$ ) prepared by mechanical milling and subsequent annealing[J], *J. Appl. Phys.* 2001, 89: 2857~2860.
- [19] L. Castaldi, M. R. J. Gibbs, H. A. Davies, Deposition of hard magnetic rare-earth-Fe-B thin films by magnetron sputtering[J], *J. Appl. Phys.* 2003, 93: 9165~9169.
- [20] T. Shima, T. Moriguchi, T. Seki, S. Mitani, K. Takanashi, Fabrication of L1<sub>0</sub> ordered FePt alloy films by monatomic layer sputter deposition[J], *J. Appl. Phys.* 2003, 93: 7238~7240.
- [21] Z. L. Zhao, J. Ding, J. S. Chen, J. P. Wang, Coercivity enhancement by Ru pinning layer in FePt thin films[J], *J. Appl. Phys.* 2003, 93: 7753~7755.
- [22] T. S. Vedantam, J. P. Liu, H. Zeng, S. Sun, Thermal stability of self-assembled FePt nanoparticles[J], *J. Appl. Phys.* 2003, 93: 7184~7186.
- [23] H. Zeng, J. Li, Z. L. Wang, J. P. Liu, S. H. Sun, Bimagnetic core/shell FePt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles[J], *Nano Lett.* 2004, 4: 187~190.
- [24] F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, M. Respaud, P. Fejes, P. Renaud, P. Zurcher, Unprecedented crystalline super-lattices of monodisperse cobalt nanorods[J], *Angew. Chem. Int. Edit.* 2003, 42: 5213~5216.
- [25] J. C. Love, A. R. Urbach, M. G. Prentiss, G. M. Whitesides, Three-dimensional

- self-assembly of metallic rods with submicron diameters using magnetic interactions[J], *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125: 12696~12697.
- [26] S. H. Sun, H. Zeng, Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles[J], *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124: 8204~8205.
- [27] Y T. Didenko, K. S. Suslick, The energy efficiency of formation of photons, radicals and ions during single-bubble cavitation[J], *Nature*, 2002, 418: 394~397.
- [28] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, Colloidal synthesis and self-assembly of CoPt<sub>3</sub> nanocrystals[J], *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124: 11480~11485.
- [29] H. T. Yang, C. M. Shen, Y. K. Su, T. Z. Yang, H. J. Gao, Y. G. Wang, Self-assembly and magnetic properties of cobalt nanoparticles[J], *Appl. Phys. Lett.* 2003, 82: 4729~4731.
- [30] H. Zeng, S. H. Sun, T. S. Vedantam, J. P. Liu, Z. R. Dai, Z. L. Wang, Exchange-coupled FePt nanoparticle assembly[J], *Appl. Phys. Lett.* 2003, 80: 2583~2585.
- [31] Z. R. Dai, S. H. Sun, Z. L. Wang, Shapes, multiple twins and surface structures of monodisperse FePt magnetic nanocrystals[J], *Surf. Sci.* 2002, 505: 325~335.
- [32] J. S. Yin, Z. L. Wang, Ordered self-assembling of tetrahedral oxide nanocrystals[J], *Phys. Rev. Lett.* 1997, 79: 2570~2573.
- [33] X. W. Teng, D. Black, N. J. Watkins, Y. L. Gao, H. Yang, Platinum-maghemite core-shell nanoparticles using a sequential synthesis[J], *Nano. Lett.* 2003, 3: 261~264.
- [34] L. Signorini, L. Pasquini, L. Savini, R. Carboni, F. Boscherini, E. Bonetti, A. Giglia, M. Pedio, N. Mahne, S. Nannarone, Size-dependent oxidation in iron/iron oxide core-shell nanoparticles[J], *Phys. Rev. B* 2003, 68: 95423~95439.
- [35] H. Ohldag, A. Scholl, F. Nolting, E. Arenholz, S. Maat, A. T. Young, M. Carey, J. Stohr, Correlation between exchange bias and pinned interfacial spins[J], *Phys. Rev. Lett.* 2003, 91: 017203~017306.
- [36] R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, Atomic-scale magnetic modeling of oxide nanoparticles[J], *Phys. Rev. B* 1999, 59: 6321~6336.

- [37] P. W. Anderson, Antiferromagnetism. Theory of superexchange interaction[J], Phys. Rev. 1950, 79: 350~356.
- [38] J. M. D. Coey, Noncollinear spin arrangement in ultrafine ferrimagnetic crystallites[J], Phys. Rev. Lett. 1971, 27: 1140~1142.
- [39] 田民波. 磁性材料[M]. 北京: 清华大学出版社. 2001:351~353

## 第二章 纳米磁性粒子的基本理论

### §2.1 单畴颗粒的临界尺寸<sup>[1]</sup>

由于单畴粒子不存在畴壁，它的磁化和反磁化过程都是磁化矢量的转动过程。这样的过程产生较高的矫顽力并使磁导率降低。因此，准确地计算单畴粒子的临界尺寸可以为我们制备单畴微粒高矫顽力永磁材料提供借鉴，同时还可以为我们在软磁材料的生产中避免单畴粒子的出现给予理论指导。所以，计算单畴粒子的临界尺寸有着重要的应用价值<sup>[2]</sup>。单畴临界尺寸与磁各向异性能有密切关系

作为一级近似，可以假定临界颗粒直径应与畴壁宽度可比较，既颗粒直径  $d < d_{dw} = p(A/K)^{1/2}$  (这里  $A$  是交换积分， $K$  是磁各向异性能)，可以不存在畴壁。但这种方法没有考虑促使磁畴形成的静磁能，对于小颗粒的更加分析的途径，应考虑能量平衡，若单畴状态是稳定的，生成一个畴壁跨过半径为  $r$  的球形颗粒所需要的能量：

$$s_{dw} p r^2 = 4 p r^2 (AK)^{1/2} \dots\dots\dots (1)$$

必须要超过单畴状态相对于多畴状态静磁能：

$$\Delta E_{ms} \approx \mu_0 M_s^2 V = (4/9) \mu_0 M_s^2 p r^3 \dots\dots\dots (2)$$

(这里假设由两个相同磁畴组成的球形颗粒的静磁能相对于单畴状态可以忽略不计) 令这两个能量相等得到球的临界半径：

$$r_c \approx 9(AK_U)^{1/2} / (\mu_0 M_s^2) \quad (K_U \text{大}) \dots\dots\dots (3)$$

对于 Fe，由该方法得  $r_c \approx 3 \text{ nm}$ ；对于  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ； $r_c \approx 30 \text{ nm}$ 。这些值甚小于相应的畴壁宽度。这中模型假设颗粒中的畴壁与无限材料中的畴壁结构相同。当各向异性强到足以保证  $M_s$  的取向沿着易轴，尽管存在表面磁极  $K_U > (\mu_0 M_s^2 / 6)$ ，这种近似是可以接受的。但另一方面，假如各向异性较弱，磁化强度取向倾向于沿着颗粒表面。方程 (3) 忽略了为限制畴壁是三维的，而不是一维的，所消耗的交流能很大。磁化强度磁扭线三维限制显著增大了交换能贡献，该方程不再适用。

在三维情况下，交换能的消耗应与畴壁形成节省的静磁能可比较。在颗粒半径  $r$  处，交换能密度可以通过在半径上自旋转动  $2p$  弧度来写出：

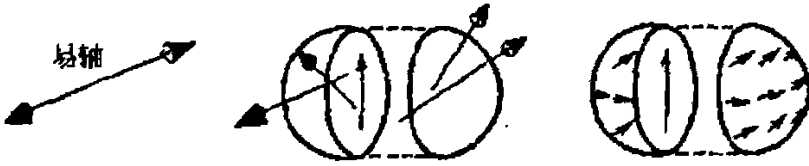


图 2.1 铁磁性小颗粒的模型 (左) (其中的畴壁类似于横切颗粒中部本体材料中的畴壁) 以及使磁化强度与颗粒表面一致所需的附加交换能 (右)

Figure 2.1 the model of the small ferromagnetic grain (left), and the extra exchange energy needed for the consisting of the magnetization orientation with the surface of the grain (right)

$$f_{ex} \otimes = A(\partial\theta/\partial x)^2 = A[2p/(2p r)]^2 = A/r^2$$

把球形颗粒分割成半径为  $r$  的圆柱, 每一圆柱的自旋在对称轴上具有相同的投影, 可以确定球的整个体积上的交换能密度。

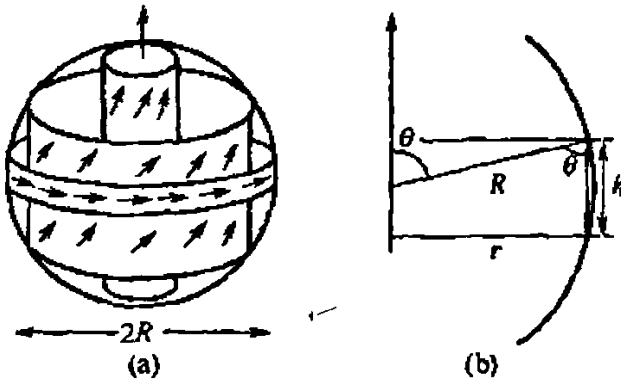


图 2.2 因卷曲去磁颗粒交换能的计算图示 (与图 2.1 右侧相似)

Figure 2.2 the illustration of calculating exchange energy of the demagnetized grain with curling spins (similar to the right part of Figure 2.1)

在圆柱坐标系中, 交换能密度在球形体积上进行积分:

$$\langle f_{ex} \rangle = \int f_{ex} \otimes r dr h dF = 4\pi \int_0^R [(R^2 - r^2)^{1/2}/r] dr$$

这里  $h = 2(R^2 - r^2)^{1/2}$ 。排除在对称轴上半径  $a$  处的奇点, 进行积分得:

$$\langle f_{ex} \rangle = 3A[\ln(2R/a) - 1]/R^2$$

(这种解的形式与核心奇点已被消除的边缘位错能的连续解相似)。核心奇点的半径选为品格常数  $a$ 。沿  $z$  轴方向磁化的核心静磁能可以忽略不计。

如果磁交换能密度的损耗与一个均匀磁化球的静磁能密度  $\mu_0 Ms^2/3$  (假设  $\mu_0 Ms^2/3$  是允许磁化强度卷曲且与表面平行节省的能量)相等, 单畴球形颗粒的临

界半径是:

$$r_c = \{9A[\ln(2r_c/a) - 1] / \mu_0 M_s^2\}^{1/2} \quad (K_U \text{较小}) \dots\dots\dots (4)$$

该方程有交换长度的形式,但含有圆柱因子,这是因为沿轴有奇点而产生的。由于方程两侧都有临界半径  $r_c$ , 可以解出  $\mu_0 M_s^2$ , 并把  $\mu_0 M_s^2$  作为  $r_c$  的函数作图。

图 2.3 所示是强各向异性情况。 [方程(3) (假设  $K_U=10^6 \text{ J/m}^3$ )]和弱各向异性 [方程(4)]规定的不同饱和磁化强度值时的  $r_c$  值。单畴铁颗粒(弱各向异性)的临界半径较由方程(3)所得到的大得多(是 25 nm 而不是 3 nm)。

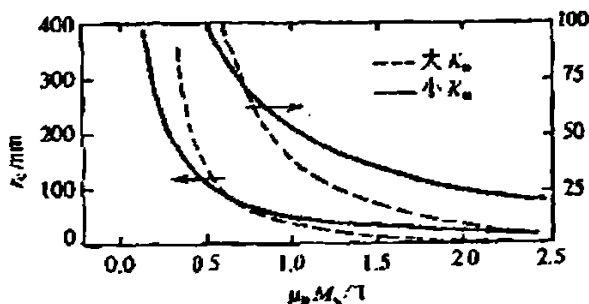


图 2.3 适合于方程 (3) ( $K_U$  较大  $10^6 \text{ J/m}^3$ ) 和方程 (4) ( $K_U$  较小) 的单畴颗粒临界半径与试样饱和磁化强度之间的函数关系

[饱和磁化强度大于 0.5 T 时的临界半径  $r_c$  放大 4 倍 (右边的标尺)]

Figure 2.3 the  $r_c$  curves (higher  $K_U$  and lower  $K_U$ ) as a function of  $M_s$ , corresponding to the equation(3) and the equation (4), respectively. [the right rule is magnified by 4 while the  $M_s$  is higher than 0.5T]

为更加可靠地计算单畴颗粒的半径, 必须应用微磁学。其中的公式揭示了制约这一行为的重要因素, 并对临界半径的大小做出合理估计。

## §2.2 超顺磁性

磁性颗粒不可能无限减小而仍保持有用的磁性。小于某一尺寸, 剩余磁化强度不再固定在被颗粒的形状或晶体各向异性决定的方向上。室温热能可能已大到足以使磁矩在两个不同的磁化强度稳定取向间跳跃, 这与 Brown 运动相似。热分子运动是随机的, 对大的系统, 或一个颗粒的时间平均都相互抵消; 速度  $\langle v \rangle_{x \text{ or } t} = 0$  和磁化强度  $\langle M \rangle_{x \text{ or } t} = 0$ 。然而在局部区域和短时间观察, 可以看到分子运动的效应:  $v \neq 0$ ; 同样在短时间内不多几个磁性颗粒,  $M \neq 0$ 。在磁性颗粒半



径小于 20 nm 数量级, 呈现出超顺磁性是典型的。大于超顺磁性界限和小于临界半径是磁性颗粒大小的一个有兴趣的范围。让我们来分析这类颗粒的行为。

当该系统处于介稳态平衡时, 若处于剩磁状态, 系统由介稳态转变为更稳定的去磁化态, 单位时间内的几率  $P$  为:

$$P = \nu_0 \exp[-\Delta f V / (k_B T)] \quad \dots\dots\dots(5)$$

此处  $\nu_0$  是试验频率因子, 近似为  $10^9/s^{-1}$ ;  $V$  是试样体积;  $\Delta f V$  是颗粒磁矩离开介稳态所必须克服的自由能垒。在具有强形状或晶体各向异性的颗粒中,  $\Delta f$  分别与  $\Delta\mu_0 Ms^2$  或  $K_u$  相等。对于体积充分小的颗粒, 磁化强度在实验室时间尺度内可能会停留在介稳剩磁状态, 可以测量到剩磁变小。而对于更小的颗粒, 去磁化作用会快到使磁场消失。在 Curie 温度以下, 这类颗粒是铁磁性的, 因为它们有自发磁化强度(其值为  $N'\mu_m/V$ ,  $N'$  是颗粒中的磁性原子数)。颗粒整个体积中磁化强度在任何瞬间是基本上均匀的, 然而时间平均磁化强度为零。对热去磁颗粒的集合施加外磁场较对顺磁体的磁响应要大得多。因为现在每个定域磁矩的数值是  $N'\mu_m$ , 而不是  $\mu_m$  因此超顺磁体的磁化率增大为  $(N')^2$  倍。超顺磁体的  $M-H$  曲线可能与铁磁体的相似, 但有两个鲜明的特征: (1) 趋向于饱和遵从 Langevin 行为; (2) 无矫顽力。超顺磁性的去磁化作用在无矫顽力的情况下发生, 因为这不是外磁场的作用而是热能的作用。

知道最小颗粒或微粒尺寸很重要, 它对于室温热去磁是磁性稳定的。对于  $K_u = 10^5 \text{ J/m}^3$  的球形颗粒, 从方程(5)的倒数可得, 越过 1 年和 1 秒稳定性的超顺磁性半径分别为:

$$r_0^{1y} \approx (10k_B T / k_U)^{1/3} \approx 7.3 \text{ nm} \quad r_0^{1s} \approx (6k_B T / k_U)^{1/3} \approx 6 \text{ nm}$$

稳定性定义为在关心的整个时段内反向几率  $P$  小于 10%。注意, 这些值较磁化强度低于 2.5 T(图 2.3)的球形颗粒的单畴行为的临界半径小。超顺磁性半径随着颗粒中各向异性的增强而减小。同样知道给定颗粒大小后, 在给定时间内少于 10% 颗粒反向需要怎样的各向异性也是重要的。对于 1 年和 1 秒的稳定性, 一个半径 10 nm 的颗粒需要的各向异性分别为  $4 \times 10^4 \text{ J/m}^3$  和  $2.3 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ 。低于超顺磁性限, 颗粒在规定时间内没有自身剩磁状态的记忆, 并且没有矫顽力。

### §2.3 单磁畴微粒子的磁化机制及矫顽力<sup>[3]</sup>

块体状铁磁体具有复数磁畴的结构, 出下述的模型可以理解其磁化过程: 经

历可逆的畴壁移动、不可逆的畴壁移动行程，经磁化旋转最后达到饱和。这种复数磁畴的结构、如下图

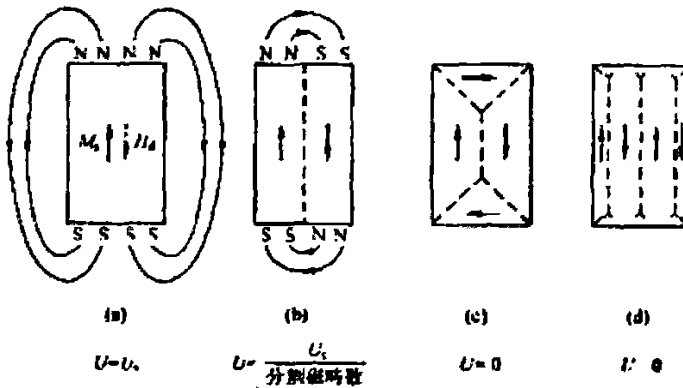


图 2.4 磁畴与静磁能的关系

Figure 2.4 the relation between the domain and the static magnetic energy

所表明的那样，为实现单磁畴而要求的静磁能的增加，采取受阻力最小的方式，其静磁能由式

$$U_{ms} = (-1/2) M_s H_d V = N M_s^2 V / (2\mu_0) \quad \text{MKS 单位制}$$

$$U_{ms} = N M_s^2 V / 2 \quad \text{CGS 单位制}$$

由上式可以看出，磁畴的体积  $V_i$  越小，这种静磁能越低；而随着壁面积增加，畴壁能增加。但是，如果这种铁磁体的尺寸小到亚微米( $<1 \mu\text{m}$  以下)。从某一尺寸开始会变成不存在畴壁的单磁畴结构。这种单磁畴微细组织或物质称为单磁畴微粒。对于实用永磁体来说是非常重要的。

由于单磁畴微粒子不具有畴壁，因此其磁化机制仅考虑旋转即可。对于图

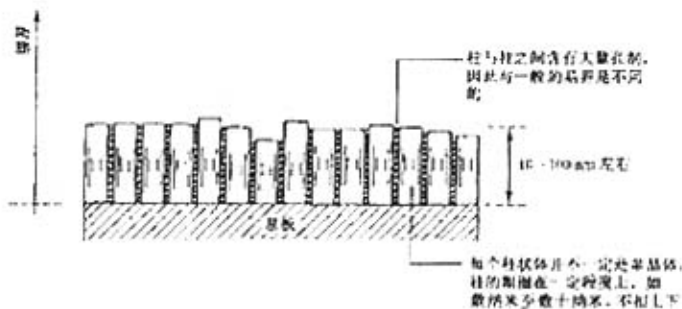


图 2.5 薄膜的柱状结构

Figure 2.5 the histogram structure of the film

2.5 所示的柱状或针状的单磁畴微粒子来说，具有长轴方向单轴磁各向异性时，其高矫顽力及矩形比近似等于  $1 (M_r/M_s \approx 1)$  的特性都与无畴壁有关。如图 2.6(a)

所示,具有长轴方向易磁化抽的单畴微粒。当长轴方向施加磁场时,磁滞回线的矩形比近似等于 1,并可以获得向残留磁化(或高残留磁通密度)。与此相对,而在垂直于易磁化抽力向施加磁场时,则得不到残留磁化及残留磁通密度。

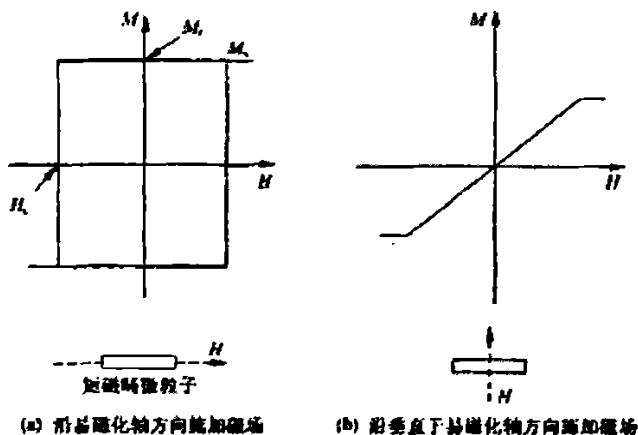


图 2.6 单畴微粒的磁化曲线

Figure 2.6 the hysteresis loop of the single domain grain

关于单畴微粒具有单轴磁各向异性的机制,形状磁各向异性及晶体磁各向异性都很重要。据此,矫顽力  $H_c$  可表示为:

$$\text{形状磁各向异性时 } H_c = M_s / 2\mu_0$$

$$\text{晶体磁各向异性时 } H_c = 2K/M_s$$

式中,  $\mu_0$  为真空中的磁导率,  $K$  为各向异性常数,  $M_s$  为饱和磁化强度。

由于单畴微粒的磁各向异性产生高矫顽力的重要永磁材料中,属于形状磁各向异性机制的有: 铝镍钴合金、Fe-Cr-Co 合金(析出型); 居于晶体磁各向异性机制的有  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、钕铁氧体永磁体。

### 参考资料

- [1] R.C. 奥汉德利. 现代磁性材料原理和应用[M]. 北京: 化学工业出版社. 2002: 297~300
- [2] 姜寿亭, 李卫. 凝聚态磁性物理[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 273~276.
- [3] 田民波. 磁性材料[M]. 北京: 清华大学出版社. 2001: 99,84

## 第三章 纳米磁性粒子制备与表征方法

### §3.1 纳米粉体的制备<sup>[1]</sup>

纳米材料的广阔应用前景促使各种制备方法不断出现,反过来又促进了纳米材料的研究与发展,比较常见的制备方法有固相法、气相法、化学气相沉积法、液相等。各种制备方法又可进一步细划,以反映各自的特点。

#### 3.1.1 固相法

##### 3.1.1.1 传统粉碎法

此法是用各种超微粉碎机将原料直接粉碎研磨成微粉,由于具有低成本、产量高、以及制备工艺简单易行等优点,在一些对粉体的纯度和粒度要求不高的场合仍然适用。此法目前工业应用较多,尤其适用于制备脆性材料的超细粉。几种较为突出的超微粉碎机有球磨机、高能球磨机、塔式粉碎机和气流磨等。1988年 Shingu 等人报道了用此法制备纳米晶材料,其原理是把软合金化的金属粉末混合,在高能球磨机中长时间运转,并在冷态下反复挤压和破碎,使之成为弥散分布的超微粉。

##### 3.1.1.2 固相化学反应法

###### 1) 高温固相化学反应法

此法是将反应原料按一定比例充分混合研磨后进行煅烧,通过高温下固相反应直接制成或再次粉碎制得。如制备  $\text{BaTiO}_3$  就是将  $\text{TiO}_2$  和  $\text{BaCO}_3$  等摩尔混合后在 800—1200 °C 下煅烧,即发生固相反应:



合成  $\text{BaTiO}_3$  后再进行粉碎即制得成品。

###### 2) 室温固相反应法

将室温固相反应尤其是配位化学反应应用于纳米材料的合成中,是一种近年来发展起来的新方法,此法克服了传统湿法存在团聚现象的缺点,同时也充分显示了固相合成反应无须溶剂、产率高、反应条件易掌握等优点。

#### 3.1.2 气相法

##### 3.1.2.1 蒸发凝聚法

将金属、合金或化合物在真空条件下或在惰性气体中加热蒸发气化，然后在气体介质中冷凝而形成超微粉。通过蒸发温度、气体种类、和压力控制颗粒的大小。加热源有以下几种 (1) 电阻加热 (2) 等离子 (3) 高频感应 (4) 电子束 (5) 激光

### 3.1.2.2 溅射法

用两块金属板分别做成阳极和阴极，阴极为蒸发用材料，在两极内充入 Ar 气 (40~250 Pa)，两电极内施加的电压范围是 0.3~1.5 kV。由于两电极间的辉光放电使 Ar 离子形成，在电场作用下 Ar 离子冲击阴极靶材表面，使靶材原子从其表面蒸发出来形成超微离子，并在附着面上沉积下来。粒子的大小及尺寸分布主要取决于两电极间电压、电流和气体压力。靶材的表面积越大，原子的蒸发速率越高，超微粒的获得量越多。

用溅射法制备纳米微粒有以下优点：(1) 可制备多种纳米合金，包括高熔点和低熔点金属，常规的热蒸发法只能适用于低熔点金属；(2) 能制备多组元的化合物纳米微粒，如  $\text{Al}_{52}\text{Ti}_{48}$ 、 $\text{Cu}_{91}\text{Mn}_9$ 、及  $\text{ZrO}_2$  等；(3) 通过加大被溅射的阴极表面，可提高纳米微粒的获得量。

### 3.1.3 化学气相沉积法 (CVD)

用挥发性金属化合物或金属单质的蒸气通过化学反应合成所需的化合物，既可以是单一化合物的热分解，也可以是两种以上化合物之间的化学反应。根据反应类型可分为气相氧化、气相还原、气相热解、气相水解等。按加热的方式又可分为电炉法、化学火焰法、等离子体法、激光法等。该法采用的原料通常是容易制备、蒸气压高、反应性也比较好的金属氯化物、氧氯化物、金属醇盐烃化物和羰基化合物等。用化学气相沉积法可以制备金属及其氧、氮、碳化物的超微粉。该法的优点是：设备简单、容易控制、颗粒纯度高、粒径分布窄，能连续稳定生产，而且能量消耗少。

### 3.1.4 液相法

这是液相化学合成高纯度纳米颗粒采用最广泛的方法之一，包括直接沉淀法、均匀沉淀法、共沉淀法等。

#### 3.1.4.1 直接沉淀法

直接沉淀法是制备超细微粒广泛采用的一种方法。其原理是在金属盐溶液中

加入沉淀剂，于一定条件下生成沉淀并从溶液中析出，将阴离子除去。经洗涤、热分解等处理可制得超细产物。选用不同的沉淀剂可以得到不同的沉淀产物，常见的沉淀剂有  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  等。

直接沉淀法操作简便易行，对设备、技术要求不高，不易引入杂质。产品纯度高，有良好的化学计量性。成本较低。该法的缺点是洗除原溶液中的阴离子较困难，得到的粒径分布较宽，分散性较差。

#### 3.1.4.2 均匀沉淀法

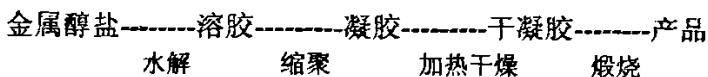
一般的沉淀过程是不平衡的，但如果控制溶液中的沉淀浓度，使之缓慢增加，可使溶液中的沉淀处于平衡状态，且沉淀能在整个溶液中均匀地出现，这种方法称为均匀沉淀法。通常是通过溶液中的化学反应使沉淀剂慢慢生成，从而克服了由外部向溶液中加入沉淀剂而造成沉淀剂的局部不均匀导致的沉淀不能在溶液中均匀出现的缺点。在均匀沉淀过程中，构晶离子的过饱和度在整个溶液中比较均匀，所得沉淀物的颗粒均匀致密，便于洗涤过滤，制得的产品粒度小，分布窄，团聚少。但是阴离子的洗涤较繁杂，这是沉淀法普遍存在的问题。

#### 3.1.4.3 水热合成法

水热合成法制备超细微粉的技术始于 1982 年，近年来，将一些新技术如微波技术、超临界技术引入水热法，合成了一系列纳米化合物，使其成为重要的合成技术之一。通过高温高压在水溶液或蒸汽等流体中合成物质，再经分离和热处理得到纳米微粒。水热条件下离子反应和水解反应可以得到加速和促进，一些在常温下反应速度很慢的热力学反应在水热条件下可以实现快速反应。依据反应类型不同可分为水热氧化、还原、沉淀、合成、水解结晶等，其特点是粒子纯度高、分散性好、晶形好且大小可控。

#### 3.1.4.3 溶胶—凝胶法

该法的基本原理是：易于水解的金属化合物（无机盐或金属醇盐）在某种溶剂中与水发生反应，经过水解与缩聚过程逐渐凝胶化，再经过干燥烧结等后处理可得到所需材料。基本反应有水解反应和聚合反应，可在低温下制备纯度高、粒度分布均匀、化学活性高的但多组分混合物（分子级混合），并可制备传统方法不能或很难制备的产物，特别适用于制备非晶态材料。其制备过程如下：



由于 sol-gel 法是以金属醇盐为起始原料, 有人亦称之为醇盐水解法。sol-gel 法之所以是一种很有前途的方法, 是因其借助于胶体分散体系 (分散质粒子直径 1~100 nm), 通过溶胶-凝胶-干燥-煅烧工艺, 可以得到超细粉末。

#### 3.1.4.4 溶液蒸发法

此法是把溶剂制成小滴后快速蒸发使起组分偏析最小, 得到的纳米粉末一般可通过喷雾干燥法、喷雾热分解法或冷冻法加以处理。

#### 3.1.4.5 有机配合物前驱体法

采用容易通过热分解去除的多齿配合物。如以柠檬酸为分散剂, 通过配合物与不同金属离子的配合作用得到高度分散的前驱体, 最后通过热分解的方法去除有机配位体得到纳米氧化物。同溶胶-凝胶法相比, 有机配合物前驱体法原料来源广, 价格便宜, 一些不能水解聚合的金属离子也可以通过该方法制备得氧化物纳米晶。早期该方法采用的配位体大多是柠檬酸、EDTA 等小分子, 由于不同金属的配位能力不同, 小分子配体在形成复合前驱体过程中一部分金属离子容易发生偏析现象, 使得金属离子混合效果不尽理想。采用大分子配位则可能较好地克服以上缺点。另外, 溶剂可以采用有机物质如硬酸脂 (兼有溶剂和表面活性剂作用), 从而避免了一些金属离子在水溶液中容易发生水解反应进而生成沉淀、影响不同金属离子的均匀分散。

#### 3.1.4.6 乳胶法

微乳胶法是近年来发展起来的一种制备纳米微粒的有效方法。用于制备超细微粒的反乳胶团或微乳液体系一般由 4 个组分组成: 表面活性剂、助表面活性剂、有机溶剂、 $H_2O$ 。

微乳液中, 微小的“水池”被表面活性剂和助表面活性剂所组成的单分子层界面所包围形成微乳颗粒, 其大小可控制在几至几十纳米之间。微小的“水池”尺度小且彼此分离, 因而不构成水相, 通常称之为“准相”(pseudophase)。这种特殊的微环境, 或称“微反应器”(microcreator), 已被证明是多种化学反应如酶催化反应、聚合物合成、金属离子与生物配体的络合反应等的理想的介质, 且反应动力学也有较大的改变。

微乳颗粒在不停地作布朗运动, 不同颗粒在相互碰撞时组成界面的活性剂

和助表面活性剂的碳氢链可以相互渗入,与此同时,“水池”中的物质可以传过界面进入另一颗粒中。例如,由阴离子表面活性剂构成的微乳液的电导渗滤现象,就是“水池”中的不断穿越界面,在颗粒间跃迁时所形成的长程导电链所致。微乳液的这种物质交换的性质使“水池”中进行化学反应成为可能。

纳米微粒的微乳液制备法正是微乳液“水池”作为“微反应器”的又一重要应用,也是微乳液“水池”间可以进行物质交换的例证。通常是将两种反应物分别溶于组成完全相同的两份微乳液中,然后在一定条件下混合。两种反应物通过物质交换而彼此遭遇,产生反应。在微乳颗粒界面强度较大时,反应产物的生长将受到限制。如微乳颗粒控制在几纳米,则反应物以纳米微粒的形式分散在不同的微乳液“水池”中,且可以稳定存在。通过超速离心或将水和丙酮的混合物加入反应后的微乳液等办法使纳米微粒与微乳液分离,再以有机溶剂清洗以后去除附着在表面的油和表面活性剂,最后在一定的温度下高燥处理,即可得到纳米微粒的固体样品。

#### 3.1.4.7 微波水热合成法

微波水热合成法<sup>[2]</sup>可用于制备氧化物粉体、氮化物粉体、沸石分子筛等。用微波辐照强迫水解  $\text{FeCl}_3$  时,由于能使盐溶液在很短的时间内被均匀地加热,消除了湿度梯度的影响,同时可使沉淀相在瞬间萌发成核,制备的粉体粒径更小、更均匀,且可实现定量沉淀,提高了产率。类似地也可用微波照射金属-有机化合物溶液来制备超细氧化物粉末。由于微波可使反应体系在短时间内均匀加热,因此可促进晶核的萌发,加速晶化速率,从而实现分子筛的合成,现已有不少有关分子筛合成的报道,合成的分子筛包括 Y 型沸石、ZSM-5 等。Gedye 等<sup>[3]</sup>将微波应用于有机合成,发现可大大加快反应速率,降低反应时间。他们比较了在微波炉内与常规条件下进行的酯化、水解、氧化和亲核取代反应的结果,发现在微波炉内进行的高锰酸盐氧化甲苯为甲苯酸的反应比常规回流快 5 倍,而 4-氰基酚盐与苯甲基氯的反应要快 240 倍。由于微波作用下有机反应的速率可比传统加热方法快几倍至几千倍,且具有操作方便、产率高、产品易纯化等特点,所以微波有机合成发展非常迅速。

本研究所使用微波辅助羟基还原法制备单分散 Ni 颗粒:我们使用微波对醋酸 Ni (II) 四水合物[99.998%, Aldrich Chemical Co.]的乙二醇或丙三醇溶液进



行还原反应，成功制备了尺寸分布较窄的单分散 Ni 颗粒。

在所有液相法制备中，颗粒团聚的原因及防止措施是研究的重点之一。防止团聚的方法有如下几种：

(1) 选择适当的干燥条件。干燥条件对纳米粉体性能有显著的影响，溶剂转化法利用醇类洗去胶粒表面配位水分子，并以烷氧基取代颗粒表面的 OH 基，得到较轻微团聚的纳米粉体。冷冻干燥法利用凝胶中一定量的水冷冻成冰时体积膨胀的特性使原来相互接近的胶体颗粒被胀开，加上冰的生成使胶粒在其中的位置被固定，这就限制了胶粒的布朗运动，从而有效地防止了纳米粒子在干燥过程中的聚集。

(2) 化学表面改性法防止团聚的生成。采用化学表面改性法，即在液相法制备过程中通过添加各种表面改性剂与颗粒表面进行化学反应或将表面进行包覆处理，改变颗粒的表面状态。当干燥时，由于改性剂吸附或键合在颗粒表面，从而降低了表面羟基的作用力，消除颗粒间的氢键作用。阻止氧桥键的形成，从而防止了硬团聚。当温度升高到一定程度时，改性剂分解为气体放出，留下松散无团聚的纳米粉体。

本研究所使用防团聚方法为：为了使生成的镍颗粒分散均匀，适当地加一些表面活性剂或分散剂，即聚乙烯吡咯烷酮 (PVP, 平均分子量为 40000, Sigma Chemicals)，结果表明可以有效地分散镍颗粒，防止团聚。

## §3.2 样品的表征方法

对制备的样品进行测试表征，是纳米材料研究中的重要内容，通过对样品的晶态、结构粒度分布、形貌，化学成分、磁性参量等的分析，获取纳米材料样品的重要信息。

### 3.2.1 X 射线衍射技术(XRD)<sup>[4,5]</sup>

X 射线衍射技术作为材料的物相组成、晶体的结构类型和晶体学数据的重要方法之一，被广泛地应用在物质的结构分析之中。其基本原理是：将一束电子在高压下加速，使其轰击金属靶(如铜靶)。高能电子使靶中原子的内壳层电子(K 电子)激发，处在外轨道上的电子便会跃迁到该轨道，同时辐射出特征 X 射线。经滤波之后的 X 射线照射在样品上，当 X 射线的波长  $\lambda$  和样品晶面间距相近时便

发生衍射。图 3.2 给出了 X 射线衍射仪的方框图：

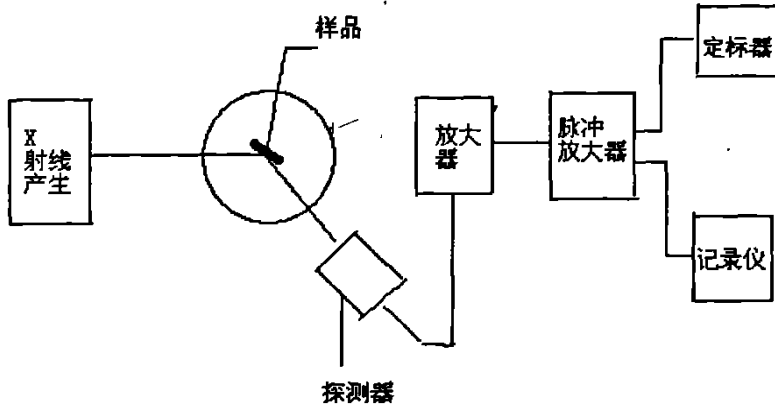


图 3.2 X 射线衍射仪的方框图

Fig.3.2 The block diagram of x-ray diffractometer

X-射线衍射方法被广泛地用于研究材料的晶体结构和进行物相分析。晶体结构具有一定的空间平移和转动对称性。晶体中原子或晶胞在空间按照一定的周期和规律排列，形成一簇簇可用密勒(Miller)指数 $h$ 、 $k$ 、 $l$ 表示的相互平行的晶面，其晶面间距 $d$ 可写成：

$$d_{hkl} = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \dots\dots\dots (3.1)$$

当与晶面间距相当波长的X射线入射且满足Bragg衍射条件，即

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \dots\dots\dots (3.2)$$

被某一簇晶面( $hkl$ )散射发生相位干涉，出现一衍射峰。其中 $\theta_{hkl}$ 为晶面簇( $hkl$ )的入射角， $\lambda$ 为X射线的波长， $n$ 为衍射级数。不同的晶体结构有着完全不同的一套衍射峰。材料的微结构和相成分的微弱不同都会影响到衍射峰的高度和宽度。晶粒尺寸的变化也会导致衍射峰的变化。晶粒尺寸变小和畸变的晶格都会导致衍射峰的变宽。对于尺寸小于100 nm的晶粒，由于晶粒的细小可引起衍射峰的宽化，其衍射峰的半高宽的宽化度 $B$ 与晶粒尺寸 $D$ 的关系(即Sherrer公式)可写为：

$$B = 0.94 \lambda / D \cos \theta \dots\dots\dots (3.3)$$

式中 $B$ 表示单纯因晶粒尺寸效应而引起的宽化度 $B$ ，为实测宽化 $B_M$ 与仪器宽之差：

$$B = B_M - B_S \text{ 或 } B = B_M^2 - B_S^2 \dots\dots\dots (3.4)$$

$B_S$ 可通过测量标准样品(尺寸 $>10^{-4}$  cm)的半高宽而得。 $B_S$ 的测量峰位与 $B_M$ 测

量峰位应尽可能近。用Sherre公式可估算出晶粒的尺寸。

### 3.2.2 振动样品磁强计(VSM)

振动样品磁强计(Vibrating Sample Magnetometer)(简称VSM)是基于电磁感应原理制成的仪器。它是测量磁性材料性能的重要仪器。它能给出一些重要的磁性参数,例如矫顽力 $H_c$ 、饱和磁化强度 $M$ 和剩磁 $B$ 等,由电磁铁、振动系统和检测系统组成。

振动样品磁强计的测量原理就是将一个小尺度的被磁化了的样品视为磁偶极子,并使其在零点附近做等幅振动,利用电子放大系统,将处于偶极场中的检测线圈中的感生电压进行放大检测,再根据已知的放大后的电压和磁矩关系求出被测磁矩,如图3.3。

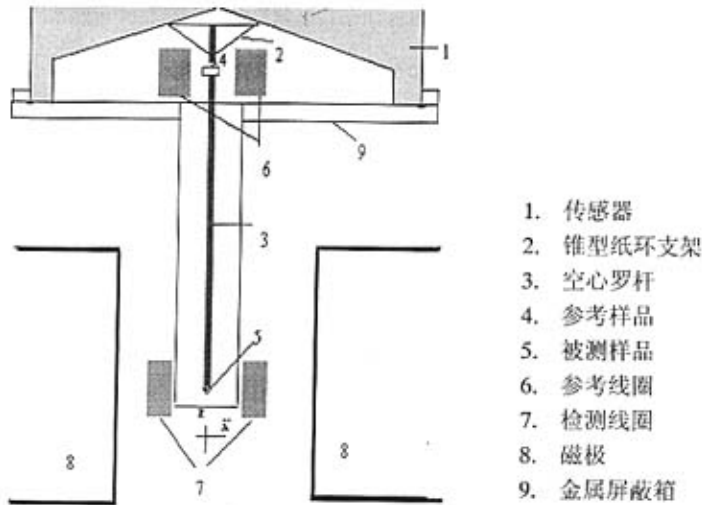


图3.3 振动样品磁强计原理

Fig.3.3 Mechanism of the vibrating sample magnetometer

设磁化场沿 $x$ 轴向,而样品沿 $z$ 向做等幅振动。在磁铁极头端面处对称放置匝数为 $N$ ,截面为 $s$ 的检测线圈,其对成轴垂直于 $z$ 轴。则可得到穿过第 $n$ 匝内 $ds$ 面积元的磁通为

$$d\phi = H_z(r_n)ds_n = \frac{3MX_nZ_n}{4\pi r_n^5} \dots\dots\dots(3.5)$$

而  $\phi = \sum_n \phi_n$ , 由此可得出检测线圈内的总感生电压为:

$$\varepsilon(t) = -\frac{d\phi}{dt} = -\frac{3M}{4\pi} \alpha_0 \omega \cos \omega t \sum_n \int \frac{X_n (r_n^2 - 5z_n)}{r_n^7} ds_n \dots\dots\dots(3.6)$$

其中  $\alpha_0$  为样品的振幅,  $\omega$  为振动频率。从方程可以得到, 检测线圈中的感生电压正比于样品总磁矩  $M$  及其振动频率  $\omega$  和振幅  $\alpha_0$ , 同时和线圈的匝数、大小形状及线圈和样品间的距离有关。因此, 将线圈的几何因素及与样品的间距固定, 样品的振幅和频率也固定, 则感生电压仅和样品的总磁矩成正比。经过定标以后, 就可以根据感生电压的大小推知样品的总磁矩。将该磁矩除以样品体积或质量, 就可得出该样品的总磁矩。必须在相同的测试条件下, 用已知磁矩的标准样品对输出电压定标, 则仪器的输出电压大小就指示出被测磁矩的大小。如果将高斯计的输出信号和感生电压分别输入到 X-Y 记录仪的两个输入端, 就可以得到样品的磁滞回线。

根据测量的需要, 可用超导材料获得高达 80 kOe 的外场。此外, 还可通过变温从 900 K 到 4.2 K 的测量区间, 获得诸如 Curie 温度, Neel 温度和阻塞温度  $T_B$  (Blocking temperature) 等丰富的物理信息。

我们采用日本 Riken denshi 公司的振动样品磁强计 (VSM-55 型) 测量样品的磁性, 测量精度  $10^{-5} \text{ emu g}^{-1}$ , 最大磁场  $H=2T$ 。

### 3.2.3 原子力显微镜

原子力显微镜 (AFM) 是通过原子之间非常微弱的相互作用力来检测样品表面的。用一个大约几个微米的三角形的微悬臂, 顶部有个锥形体做尖针。这种悬臂像一个弹簧一样, 对作用力很敏感。当这个针尖向表面逼近时, 针尖的尖端与样品表面原子相互作用, 两者到一定距离就会产生原子间的排斥力。这个斥力一般是其他几种作用力的综合。这种排斥就会使针尖往上翘, 这和手摸盲文的感觉差不多, 当受到的作用力大, 它就翘得高一些。探测时通过一束激光打在这个微悬臂的背面, 激光的反射通过一个位置探测器和光电二极管接收下来, 当这个微悬臂由于针尖和样品之间相互作用发生偏移或者针尖弯曲时, 这个形变就会通过位置探测器记录下来, 从而能计算出来针尖这个方向的位移量。同样地, 在 X、Y 方向扫描 (实际上是样品扫描), 可以得到样品的三维形貌。这个方法的最大特点是不要求样品具有导电性。

### 3.2.4 磁力显微镜

磁力显微镜 (MFM) 与原子力显微镜工作原理一样, 都是利用探针与样品的相互作用来探测表面或界面在纳米尺度上表现出的物理性质和化学性质, 但各有其使用范围和优势。与 AFM 不同的时。MFM 探针使用的是一磁性探针, 通过检测针尖离开样品表面 10~20 nm 范围内磁力这一长程力的变化得到样品表面磁畴结构的信息。它具有高分辨率、不破坏样品表面及样品无须特别制备等特点。

### 3.2.5 透射电镜

透射电子显微镜 (TEM) 的原理是: 以高能电子 (50~200 keV) 穿透样品, 由于样品不同位置的电子透过强度不同或电子透过样品的衍射方向不同, 经过后面电磁透镜的放大后, 在荧光屏上显示出图象。透射电镜在加速电压 100 keV 下, 电子的波长为 3.7 微米, TEM 分辨率达 0.3 nm, 晶格分辨率达到 0.1~0.2 nm。

### 3.2.6 超导量子干涉器<sup>[6]</sup>

超导量子干涉器 (Superconducting Quantum Interference Device, SQUID) 的基本原理是超导电子对隧道效应。被一薄势垒层分开的两块超导体构成一个 Josephson 隧道结。当含有 Josephson 隧道结的超导体闭合环路被适当大小的电流偏置后, 会呈现一种宏观量子干涉现象, 既隧道结两端的电压是该闭合环路环孔中的外磁通量变化的周期性函数, 其周期为单个磁通量子  $\phi_0 = h/2e = 2.07 \times 10^{-15} \text{ Wb}$ ,  $h$  和  $e$  分别为普朗克常数和电子电量,  $\phi_0$  为磁通量子。这样的环路就叫做超导量子干涉器。根据超导环构成结构及工作原理的不同又被分为两种类型: 一种是超导环中含有两个 Josephson 结, 用于直流偏置工作, 称为 dc SQUID, 另一种是超导环中含有一个 Josephson 结, 在射频偏置下工作, 称为 rf SQUID。SQUID 就其功能来讲, 是一种磁通传感器, 不仅可以用来测量磁通量的变化, 而且还可以测量能转换成磁通的其他物理量, 如电流、电压、电阻、位移等。SQUID 配上输入和读出电路, 构成磁强计, 它的灵敏度、动态范围、频率响应、响应时间比同类仪器高几个数量级。

用工作于液氮温度 (4.2 K) 的低温超导 (低  $T_c$ ) 材料制成的 SQUID 磁强计, 其灵敏度可达  $10^{-15} \text{ T/Hz}^{1/2}$  (白噪声), 因而可被广泛用于物理研究, 大地电磁测量、无损探伤及实验室中的精密磁性测量等微弱磁信号的检测中, 但受其所需液

氮提供低温条件的限制,低温 SQUID 磁强计的应用始终处于一个相对较小规模的状态。自 20 世纪 80 年代发现了能工作于液氮温度 (77 K) 的铜氧化物高温超导体后,由于液氮相对于液氦的廉价和使用上的方便,给高温超导体 SQUID 的应用提供了较多有利条件,国际上又掀起了高温超导体量子干涉(高  $T_c$  SQUID)磁强计的研制和应用热潮。

#### 参考资料

- [1] 盖国胜 《超微粉体技术》[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 6
- [2] 张寒琦, 金钦汉. 微波化学[J]. 大学化学, 2001, 16 (1): 32~36
- [3] Gedye R, Smith F, Westaway K, et al. The use of microwave ovens for rapid organic synthesis[J]. Tetrahedron Lett, 1986,27(3):278
- [4] 李树棠. x 射线衍射实验方法[M]. 北京, 冶金工业出版社, 1993.第一章。
- [5] 韩建成等.多晶 X 射线结构分析[M]. 上海, 华东师范大学出版社, 1989:145
- [6] 马平, 杨涛等. 高温超导量子干涉磁强计的发展现状及其应用[J].现代仪器, 2001, 第五期

## 第四章 纳米 Ni 球的制备与磁性研究

### §4.1 100~180 nm 镍球的制备与磁性研究

#### 4.1.1 样品制备

首先, 在一个 100 ml 的玻璃烧瓶中配制含 0.125 M 醋酸 Ni (II) 四水合物 (分子式:  $\text{Ni}(\text{NH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) [99.998%, Aldrich Chemical Co.] 的丙三醇溶液 50 ml。按文献报道<sup>[1]</sup>, 将玻璃烧瓶放置在微波炉中 (Spectra 900W) 并连接到冷凝器上。反应前, 向烧瓶充入氩气 20 分钟, 以排净瓶内空气。之后, 使用微波发生器总功率的 70% 对溶液辐射加热, 并持续通入氩气, 一旦黑色悬浮物出现, 即停止反应过程, 并立即用冰水冷却。得到的沉淀物用酒精清洗并用离心机分离, 清洗及分离过程重复 5 遍。为防止空气氧化, 有关的操作在手套箱中进行。

#### 4.1.2 测试仪器

我们使用 Bruker AXS D\* Advance Powder X-ray 衍射仪 (使用 Cu—K $\alpha$  靶,  $\lambda=0.15418$  nm) 获得 Ni 球的 XRD 衍射图。用工作在 100 kV 的 JEOL-JEM 100 SX 显微镜 (TEM) 分析 Ni 微粒的尺寸、形态、性质。为观察到纳米微粒的三维图像, 我们使用了 Digital instruments 3100 dimension AFM。为进一步研究磁结构, 我们使用 MESP Veeco nanoprobe tips 扫描样品, 获取 MFM 图像。X 射线光电子能谱由 AXIS, HIS165, ULTRA (Kratos Analytical) 记录。物质的元素成分分析由 EDAX (JEOL-JSM 840 scanning electron microscope) 完成。

室温下磁性测量由 Oxford Instrument 的振动样品磁强计 (VSM) 完成。为此, 将 20~25 mg 的 Ni 纳米微粒放入明胶胶囊中并用棉花封口以防粉粒散出。变温的磁化强度测量使用 Quantum Design MPMS SQUID 磁力计。具体过程是: 零场从 300 K 冷却到 4 K (ZFC), 在磁场强度 20 kOe 下开始测量, 以每分钟几 K 的速度升温, 选择不同的温度点测量 (直到 300 K)。然后, 将样品加热至 550 K, 在 VSM 中由 10 kOe 磁场下冷却至 300 K。随后, 将样品放入 SQUID 中, 加外磁场 (20 kOe), 冷却样品至 4K (FC), 在相应 ZFC 的测量温度点测量磁滞回线。

#### 4.1.3 样品结构

##### (1) 成分

使用 EDAX 分析了微粒中 Ni 元素组成。如图 4.0 所示: Ni 定量测量分别

为 92.94% (原子百分比)。虽然 EDAX 对于氧这样的轻元素的定量测量不是一种好方法, 然而, 我们所得氧的百分比数据 (7.06%), 表明 Ni 球表面轻微氧化。

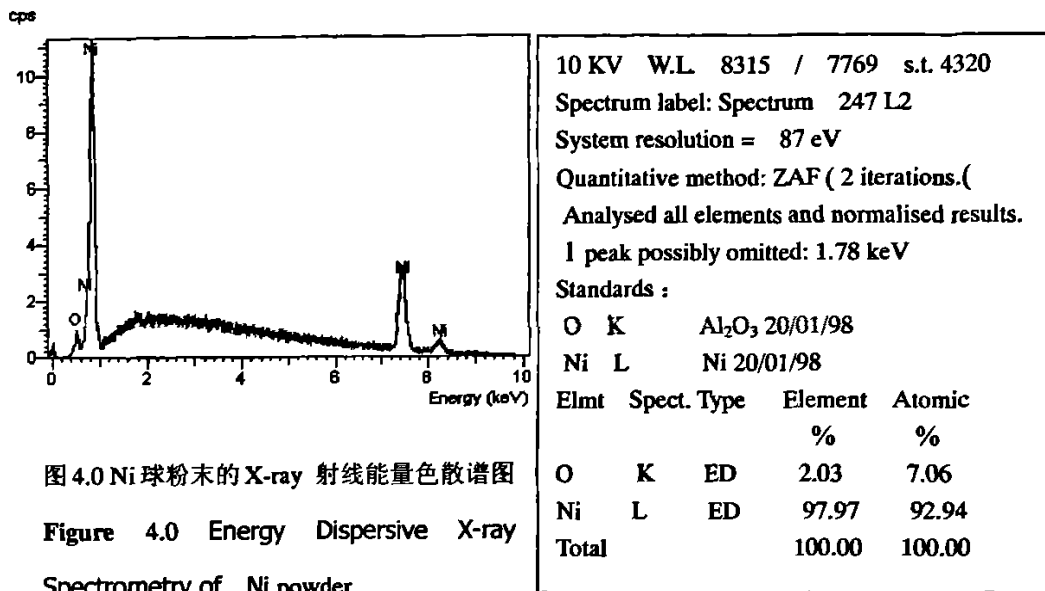


图 4.0 Ni 球粉末的 X-ray 射线能量色散谱图  
 Figure 4.0 Energy Dispersive X-ray Spectrometry of Ni powder

### (2) 晶体结构

X 射线衍射结果表明, 该样品是面心立方结构 (f.c.c) 镍晶体。

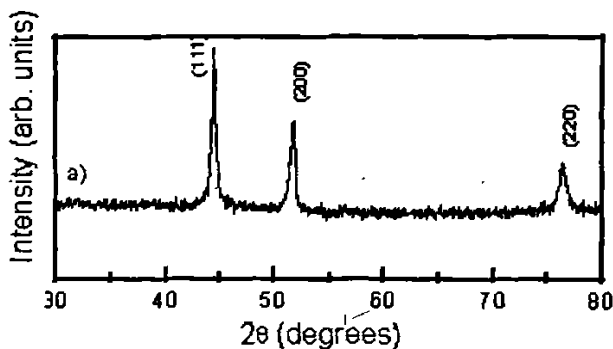


图 4.1 Ni 球粉末的 X-ray 射线粉末衍射图

Figure 4.1 X-ray powder diffraction pattern of the samples

### (3) 尺寸分布

如图 4.2 所示, 在 TEM 图片上对 Ni 球粒径统计, 粒径平均尺寸 140 nm, 粒径分布相对标准偏差  $RSD_{dia}$  在 15% 左右, 表明尺寸分布较窄。



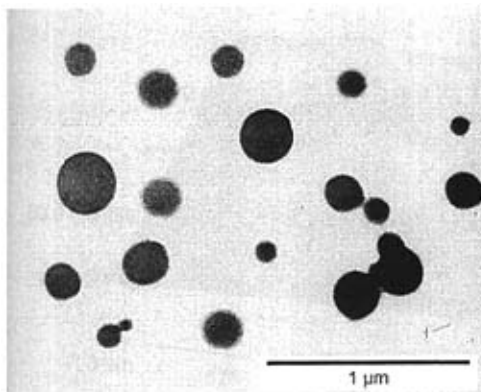


图 4.2 样品的 TEM 图片

Figure 4.2 TEM of Ni particles

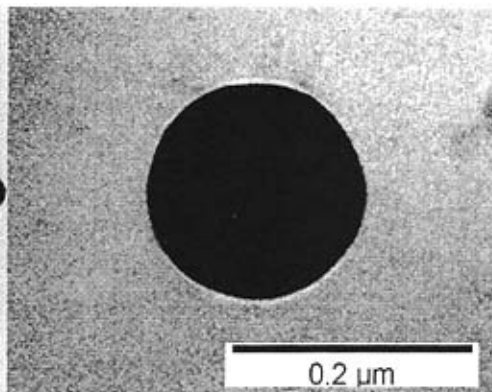


图 4.3 Ni 球的 TEM 图像, 表明高度球形

Figure 4.3 TEM of a nickel sphere

#### (4) 形貌分析

我们使用 TEM、AFM 对所制备的样品进行了形貌分析, 测试结果表明样品是比较理想的球型 (图 4.3、4.4)。

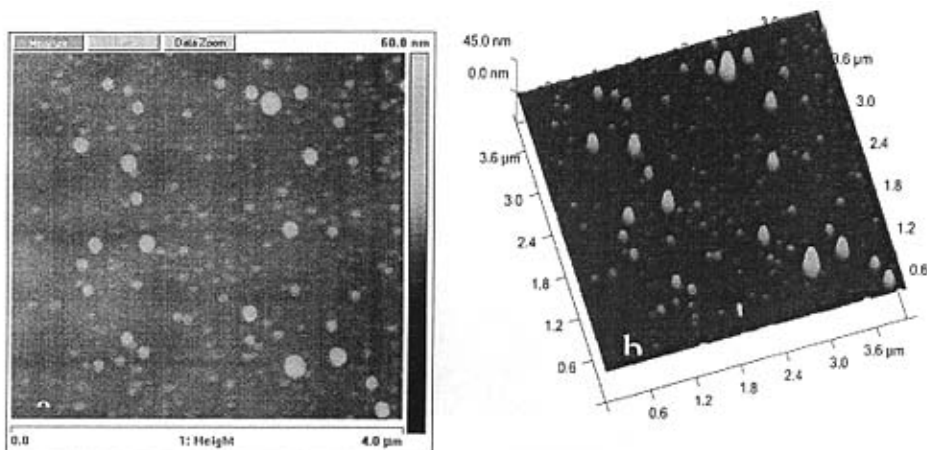


图 4.4 (a) 和 (b) 分别是单散 Ni 球的 2D 3D AFM 图像, 所涉及的高度来自与 2D 图像  
Figure 4.4 2D (a) and 3D (b) AFM images of monodisperse nickel nanospheres. The heights mentioned in the text were taken from the 2D image.

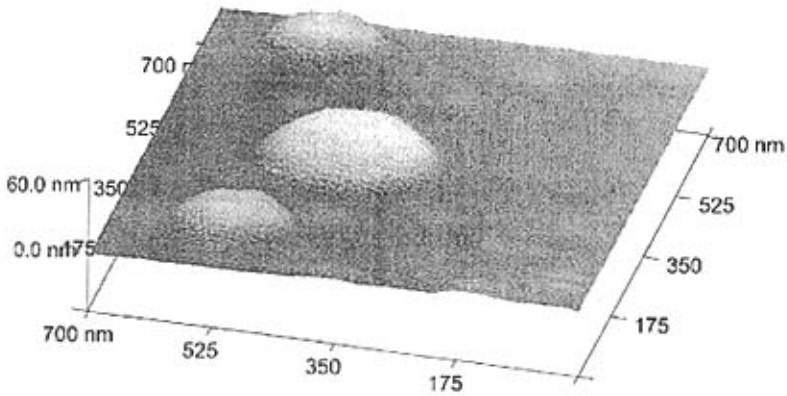


图 4.5 使用 AFM 轻敲模式操纵 Ni 球，整体相貌没有明显改变，维持了初始的球型

Figure 4.5, we tried to move them using an AFM manipulation in non contact mode. demonstrating that the spheres maintained their original geometry without noticeable change of the overall shape.

#### 4.1.4 样品的磁性

通过 MFM 观测，可以证明单分散 Ni 球的磁畴是单畴结构，图 4.6 表示同一镍球的 AFM 与 MFM 图片，每一对 AFM、MFM 图像在同一区域拍摄。图 (b) 的 MFM 图像与图 (a) 不同，似乎显示某种磁化方向的取向。

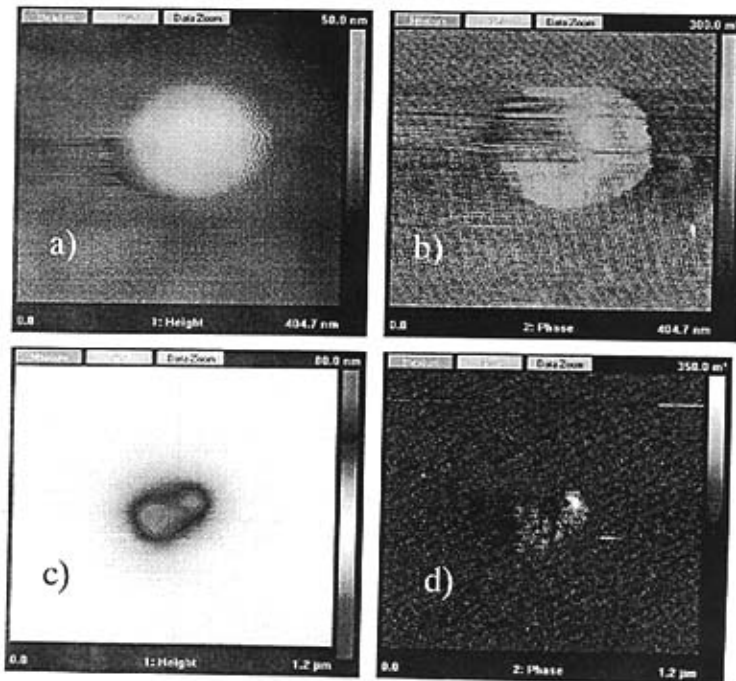


图 4.6 使用 MFM 观察到的单分散纳米 Ni 球的磁畴结构, 每一对 AFM、MFM 图像在同一区域拍摄。(a) 由 AFM 对一个 Ni 球的形貌扫描; (b) 相应的 MFM 图象, 表明一个单畴结构; (c) 两相连纳米 Ni 球的 AFM 图象; (d) MFM 表明了二个磁畴。

Figure 4.6 Magnetic domain structure of monodisperse nickel nanospheres observed using an MFM. (a) a topographic scan by AFM for one sphere, (b) MFM image of the particle of 4a showing a one domain structure. (c) AFM image of two-connected nanospheres, (d) MFM image of 4c demonstrating two magnetic domains.

Ni 的单畴临界尺寸理论值约为  $46 \text{ nm}^{[3]}$ , 而我们制备的颗粒尺寸在  $100\sim 180 \text{ nm}$ , 仍为单畴, 原因分析如下: 表面化学吸附导致磁性减小<sup>[4]</sup>, 以及颗粒外层的界面区域为弱铁磁或非铁磁性的<sup>[5]</sup>, 可促成更大的颗粒尺寸仍保持单畴。颗粒表面原子晶格错位, 导致自旋玻璃态<sup>[6]</sup>, 以及表面轻微氧化也可导致更大尺寸的单畴颗粒, 这是因为表面的自旋玻璃态和氧化层形成一个反铁磁层, 从而与 Ni 颗粒铁磁核心耦合而形成一个附加的各向异性场, 相当于增大了 Ni 的磁晶各向异性性能, 使大颗粒仍保持单畴状态, 不过在我们的样品磁性测试中未发现磁滞偏置现象, 说明表层反铁磁对铁磁的耦合很弱, 附加场影响在此可忽略不计。

我们使用 VSM 在  $1.6\text{T}$  磁场下测得室温下磁滞回线, 从中看到 Ni 纳米球具有典型的铁磁性。其饱和磁化强度  $M_s$  及矫顽力  $H_c$  分别是  $44 \text{ emu/g}$  (块材饱和值  $55 \text{ emu g}^{-1[7]}$ ) 和  $40 \text{ Oe}$ , 根据文献报道, Ni 单畴的矫顽力可达到  $200 \text{ Oe}$  以上, 我们认为差异的根源主要在于样品颗粒尺寸比 Ni 单畴临界尺寸大很多, 导致矫顽力变小。磁滞回线对轴  $H$  是对称的图形, 根据 EDAX 结果, Ni 球表面轻微氧化, 但所形成的反铁磁层不足以导致铁磁—反铁磁交换耦合或很弱, 以至于观察不到磁滞回线的偏移。

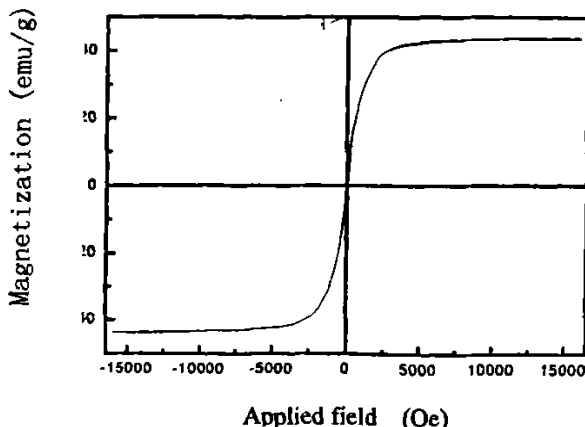


图 4.7 室温下由 VSM 测量的纳米 Ni 球的磁滞回线。

Figure 4.7 the hysteresis of Ni spheres by VSM at room temperature

## §4.2 5 nm~10 nm 镍球的制备与磁性研究

在该实验中我们控制 PVP 分散剂的加入量, 制备了直径 10 nm、8 nm、5 nm 的三种样品, 对其磁性进行了测量, 结果表明样品具有超顺磁性, 并存在交换偏置现象。

### 4.2.1 样品制备

把四水乙酸镍[99.998%, Aldrich Chemical Co]溶解在乙二醇[>99%, Bio Lab Ltd.]中, 配制成溶液。根据文献的报道, 把一个 100 ml 的烧瓶放入一个微波炉中(功率为 900 W), 用氩气保护。为了使生成的镍颗粒分散均匀<sup>[9]</sup>, 适当地加一些表面活性剂或分散剂, 即 1~5g 聚乙烯吡咯烷酮(PVP, 平均分子量为 40000, Sigma Chemicals), 制备 10 nm、8 nm、5 nm 样品所用 PVP 量分别为 1、2、5 g。反应前, 向盛有 50 ml 的 0.100 M 的 Ni(Ac)<sub>2</sub> 溶液的烧瓶中通入氩气 20 min。在保护气氛下进行反应, 当有黑色悬浮物出现时停止反应, 并立即放到冰水中冷却。生成的样品, 在隔绝空气下, 用乙醇洗涤, 并用离心机进行分离。重复五次后, 在真空中干燥。开放操作, 在手套箱中进行。

### 4.2.2 测试仪器

用 Bruker AXS D\* Advance Powder 型 X 射线衍射仪(XRD, Cu-K $\alpha$ ,  $\lambda=0.15418$  nm) 分析样品的物相组成, 用 JEOL-JSM 840 型 EDAX 分析样品的成分。用 JEOL-JEM 100 SX 型透射电子显微镜(TEM, 100 kV) 观察镍颗粒的大小、形貌。样品用超声波分散 20 min 后, 滴在铜网支持的碳膜上(400 目, Electron Microscopy Sciences), 晾干铜网做 TEM 和 HRTEM。HRTEM 是 JEOL-3010 型高分辨率电子显微镜(HRTEM, 200 kV)。图片由分辨率为 768 $\times$ 512 像素的黑白 CCD 照相机来拍照, 图像的数字化和电子衍射指标化用 Gatan, Inc., Pleasanton, CA, USA 数字软件包来处理。在室温下用 Oxford 型振动样品磁强计(VSM) 进行磁性测量。将 20~25 mg 镍纳米颗粒放进胶囊中, 用棉花塞住一端以防止粉末散落。用超导量子干涉磁强计(SQUID) 来测量低温下的磁滞回线。测量过程如下, 在零磁场中冷却样品至 4.2 K, 在设定的温度点加 20 kOe 外场测出其磁滞回线(ZFC), 直至室温。随后, 加一个 20 kOe 的外场, 冷却到 4.2 K 后, 样品以几 K/min 慢慢升至相应的零场测量的温度点, 测量其磁滞回线(FC)。

### 4.2.3 样品结构

#### (1) 成分

用 EDAX 分析样品成分,对一系列样品的测量结果表明,镍的含量为 92.13%~95.17% (原子百分比)。此外我们测得氧含量为 7.87%~4.83%,这可能是颗粒表面部分被氧化的缘故。

#### (2) 晶体结构

图 4.8 是镍样品的 HRTEM 的照片,由图片测量发现,镍颗粒是粒径约为 5nm 的球体。其插图是镍晶粒的条纹相,其面间距为 2.033 Å。这与文献报道的镍的 f.c.c.结构 (100) 面的 2.034 Å 比较吻合[JCPDS: 4-850],证明 Ni 球为 f.c.c. 结构。

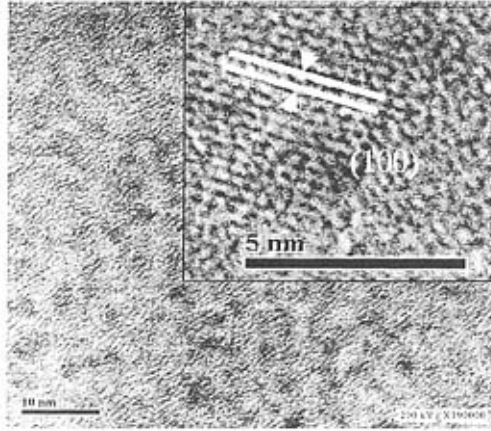


图 4.8 镍样品的 HRTEM 的照片,插图为纳米镍颗粒晶格的条纹相 ([100]f.c.c. 晶向)

FIG.4.8 HRTEM images of nickel particles. The inset shows nanoparticle with [100]f.c.c. crystallographic orientation.

#### (3) 形貌分析

图 1 为所制备样品的 TEM 照片。可以看出,图 4.9(a)中的镍颗粒大小和形貌与 (b) 中的不同。(a) 中的粒径小于 10 nm,但不如 (b) 中的颗粒均匀。我们发现,在微波 polyol 还原法中加入适量的 PVP (我们实验中加了 2 g PVP) 能稳定纳米颗粒分布,抑制颗粒生长、稳定磁畴结构、防止团聚。实验中通过增加 PVP 可以制得粒径约为 5 nm 的颗粒。然而镍颗粒要受到较强的范德瓦斯力和磁偶极子的相互作用,这些作用影响了镍颗粒系统的稳定,在 (b) 中就有许多颗粒粘在了一起。

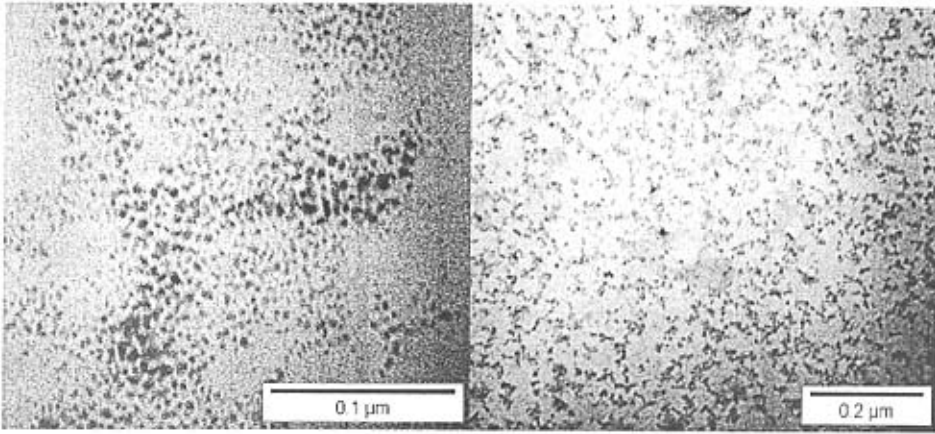


图 4.9 镍纳米颗粒的 TEM 照片。(a) 微波 polyol 还原法制得的颗粒, (b) 加入 PVP 后制备的颗粒

FIG.4.9 TEM images of nickel nanoparticles. (a) normal microwave-assisted polyol method; (b) prepared nickel nanoparticles stabilized by PVP.

#### 4.2.4 样品的磁性

我们用 VSM 在 16 kOe 外场下测量粒径不同样品的磁滞回线。图 4.10 是温度为 300 K 时样品的磁滞回线。

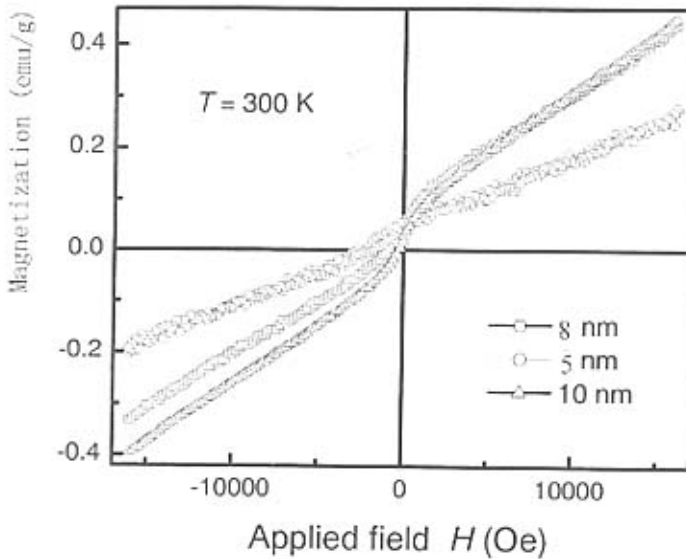


图 4.10 粒径不同的纳米金属镍样品的磁滞回线, 测量温度为  $T=300\text{K}$ 。

Figure 4.10. Hysteresis loops measured at  $T = 300\text{ K}$  on samples with different size nanoparticles.

可以看出, 尽管样品颗粒大小不同, 但磁滞回线都发生了偏移。在 16 kOe 外场下, 它们的比饱和磁化强度都非常小, 可以认为样品在 300 K 时是超顺磁性

的。我们把各向异性偏置场定义为： $H_b = -(H_R + H_L)/2$ ， $H_R$  和  $H_L$  是在回线上当  $Y=0$  时  $X$  的值。从图中可以看出，较大的 10 nm 颗粒向外磁场方向偏移得较少，而较小的颗粒偏移得较多。10 nm、8 nm、5 nm 颗粒的  $H_b$  分别为 300、900、2100 Oe。5 nm 与 10 nm 样品颗粒的磁化曲线中有很大大差异：前者几乎是一个斜线，而后者是一个近似的磁滞回线。因此可以说，大颗粒具有某种铁磁性。

温度从 4 K 升高到 300 K 中，测量 5 nm 镍样品的  $M_{ZFC}$ 。随后冷却样品(保持 20 kOe 外场)，测量其  $M_{FC}$ 。图 4.11 比较了温度在  $T = 4.2$  K 时 ZFC 和 FC 的磁滞回线， $M-H$  曲线是对称的，没有发生偏移，表明没有发生交换偏置效应。这与其它文献报道的，平均粒径小于 30 nm 的 Ni/NiO 颗粒中，观察到磁滞回线偏置有明显的不同 [10-12]。

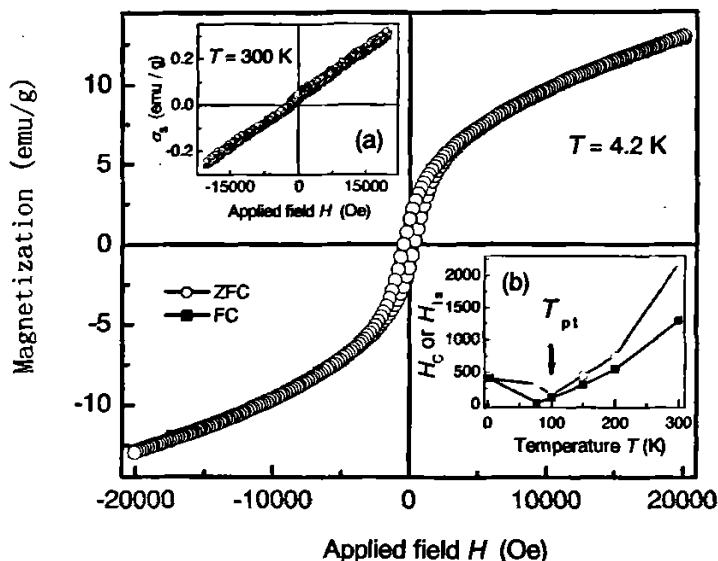


图 4.11 4.2 K 时 5 nm 镍样品的磁滞回线。插图：(a) 镍样品经过零场冷和场冷的磁化曲线，测量温度为  $T = 300$  K，(b)  $H_c$  和  $H_b$  随温度的变化曲线

FIG 4. Hysteresis loops at 4.2 K of 5 nm nickel particles. Inset: (a) the loops of superparamagnetic nickel particles measured at 300 K both ZFC and FC; (b) coercivity  $H_c$  and loop shift  $H_b$  as functions of temperature.

图 4.11 (a) 显示的是 300 K 时 5 nm 镍颗粒 ZFC 和 FC 的磁化曲线。可以看出 ZFC 和 FC 曲线相对于 X 轴零点是不对称的，且 ZFC 的  $H_b$  大于 FC 的  $H_b$ 。图 4.11 (b) 是温度从 4.2 K 到 300 K 过程中  $H_b$  和  $H_c$  的变化曲线。当温度大于  $T_{pr} = 100$  K 时，5 nm 镍颗粒是超顺磁性的。随着温度的升高，ZFC 和 FC 的曲线发生偏移，且  $H_b$  的值在增大。在  $T_{pr}$  之下，曲线没有发生偏移，但矫顽力随着温

度的降低而增大。以上所有结果表明：不论是 ZFC 还是 FC, 其磁化曲线的偏置与磁场冷却条件无关, 但  $H_E$  的值的大小与冷却过程有关。从图 4.11 (b) 可以看出, 温度从 100 K 到 300 K 的过程中, ZFC 的  $H_E$  始终大于 FC 的  $H_E$ 。

超顺磁滞回线沿着晶轴方向偏移, 其物理的机理至今仍然不甚清楚, 有可能是铁磁/反铁磁界面上的交换作用<sup>[13]</sup>。磁滞回线发生大的偏置, 说明样品中可能有自旋玻璃态结构存在。有 HRTEM 研究结果发现, 在 5~10 nm 镍颗粒样品的表面和内部有着不同的结构和磁序。在这种情况下, 纳米颗粒中的缺陷和小的空洞将会导致表面电子自旋无序或倾斜<sup>[14-15]</sup>, 我们认为是导致纳米颗粒超顺磁回线偏置的可能原因。

在零磁场冷却 (ZFC) 和场冷 (FC) 后, 用 SQUID 磁强计测量饱和磁化强度  $s_s$  对温度的变化关系 (应用磁场强  $H_{app} = 20 \text{ kOe}$ ), 结果如图 4.12 所示。

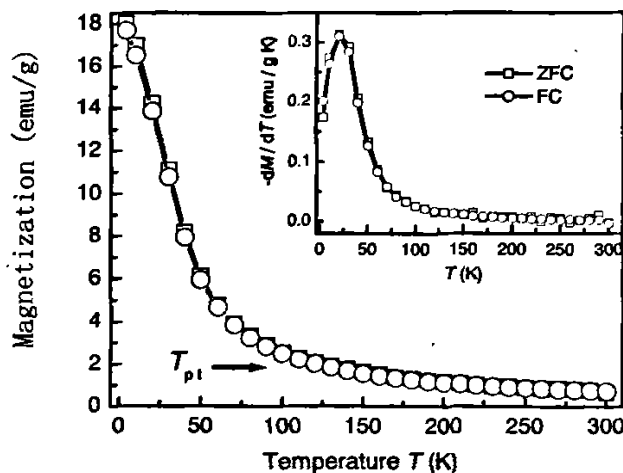


图 4.12 5-nm 颗粒的饱和磁化曲线。图中显示的是零场冷却 (ZFC, 方形符号) 和场冷 (FC;  $H = 20 \text{ kOe}$ ) 后随温度变化的饱和磁化曲线。插图: ZFC 和 FC 下磁化对温度的微分 ( $-dM/dT$ )

FIG. 4.12 Saturation magnetization of 5-nm nickel particles. Shown is the temperature dependence of the zero-field cooled (ZFC; square symbols) and field-cooled (FC;  $H = 20 \text{ kOe}$ ) saturation magnetization of 5-nm nickel particles. Inset: Temperature derivative ( $-dM/dT$ ) of ZFC and FC magnetization

$T_{pt}$  即相变温度, 是磁性纳米颗粒开始呈现超顺磁状态时的温度, 体现在 FC 和 ZFC 磁化曲线上, 该温度之下, 颗粒从超顺磁相转变成铁磁相, 该温度之上, 饱和磁化强度和矫顽力消失。我们得到了样品的相变温度  $T_{pt}$  是大约 100 K, 应当指出的是在磁化曲线上  $M_{ZFC}$  要高于  $M_{FC}$ , 虽然在坐标轴上很难区分这两条曲线。显然, Ni 的  $T_{pt}$  不同于它的 Curie 温度  $T_C = 631 \text{ K}$ , 根据我们的分析, 相



变温度  $T_p$  类似于 Curie 温度, 在该相变温度之下, 铁磁纳米颗粒的磁畴内磁矩部分平行排列, 当相变开始时, 热涨落增大, 破坏了这种平行排列, 直到在相变温度之上净磁矩变成零。

我们计算了饱和磁化强度对温度的微分, 图 4.12 是其微分曲线( $-dM/dT$ )。在 20 K 低温下,  $M_{FC}$  和  $M_{ZFC}$  的微分曲线都出现了一个峰值, 这种现象在纳米级的 Fe/Fe oxide 颗粒系统中也出现过<sup>[16]</sup>, 可以认为这种现象反映了在纳米颗粒之间互不作用的松散系统中各向异性能势垒的分布状态<sup>[7, 17]</sup>, 微分曲线越尖锐, 说明势垒的分布越窄, 我们认为这种特征与低温下冻结、失序的磁状态有关。

### §4.3 本章小节

我们用微波辅助 poly 还原方法制备单分散 Ni 球颗粒, 粒度范围在 100~180 nm。测试表明制备过程中样品被轻微氧化, 但没有发现交换偏置现象。制备的单分散 Ni 球高度球型。

为制备 5~10 nm 单分散镍颗粒, 我们使用微波辅助 poly 还原方法的同时, 在反应溶液中加入 PVP, PVP 加入量越大, 颗粒越小。测试结果表明, 5 nm 单分散的镍颗粒从铁磁到超顺磁的相变温度大约为 100 K。观察到超顺磁磁滞回线偏置, 并且偏置的大小取决于磁冷过程。但这种偏置与铁磁/反铁磁之间无补偿的交换耦合作用明显不同, 因为在  $T_p$  之下 FC 回线是对称的。

#### 参考文献

- [1] Palchik O, Avivi S, et al. Preparation and Characterization of Ni/NiO Composite Using Microwave Irradiation and Sonication[J]. Nanostruct Mater, 1999, 11: 415~419.
- [3] 姜寿亭, 李卫。凝聚态磁性物理[M].北京: 科学出版社, 2003: 278.

- [4] N. Cordente, C. Amiens. Chemisorption on nickel nanoparticles of various shapes: Influence on magnetism[J], J Appl Phys, 2003, 94 (10) : 6358 ~6365
- [5] 石力航. 纳米金属材料[J]. 湖南冶金, 2000, 第六期: 43~46
- [6] Nogués J, Schuller I K. Exchange Bias[J]. J Magn Mater 1999, 192: 203 ~232
- [7] Yanglong Hou, Song Gao. Monodisperse nickel nanoparticles prepared from a monosurfactant system and their magnetic properties[J]. J. Mater. Chem., 2003, 13: 1510~1512
- [8] 宋清涛,潘谷平,戴志晖.有序 Ni 纳米线阵列的样模制备法及其磁单畴特性[J]. 南京师大学报(自然科学版), 2000, 23: 65
- [9] Suslick K S, Fang M. M et al . Sonochemical Synthesis of Iron Colloids[J]. J. Am. Chem. Soc[J], 1996, 118(47):11960.
- [10] Löffler J, Swygenhoven H . Influence of grain size and oxidation on the magnetic properties of nanostructured Fe and Ni[J] . Nanostruct. Mater, 1997,9: 523.
- [11] Löffler J, Wagner W et al . Nanoscale characterization of magnetic properties in nanostructured Fe, Ni and Co by small-angle neutron scattering[J]. Nanostruct. Mater, 1997,9: 331.
- [12] Yao Y D, Chen Y Y et al . Thermal and magnetic studies of nanocrystalline Ni[J]. Nanostruct. Mater, 1995,6:933.
- [13] Meiklejohn W P, Bean C P . New Magnetic Anisotropy [J].Phys. Rev, 1957 105:904.
- [14] Coey J M D. Noncollinear Spin Arrangement in Ultrafine Ferrimagnetic Crystallites[J]. Phys. Rev. Lett, 1971, 27:1140.
- [15] Kodama R H . Magnetic nanoparticles[J]. J. Magn. Magn. Mater, 1999,200:359.
- [16] L. Del Bianco, D. Fiorani, A. M. Magnetothermal behavior of a nanoscale Fe/Fe oxide granular system[J]. Phys. Rew. B 2002, 66:174418.
- [17] K O Grady, R W Chantrell, Magnetic Properties of Fine Particles[M]. North-Holland, Amsterdam, 1992: 93.

# 第五章 核-壳结构的纳米 Ni/NiO 的制备与磁性研究

## §5.1 实验过程

### 5.1.1 样品制备

在本研究中, Ni/NiO 的制备分二个步骤。首先, 在一个 100 ml 的玻璃烧瓶中配制含 0.125 M 醋酸 Ni (II)四水合物[99.998%, Aldrich Chemical Co.]的丙三醇溶液 50 ml。按文献报道<sup>[1]</sup>, 将玻璃烧瓶放置在微波炉中 (Spectra 900W) 并连接到冷凝器上。反应前, 向烧瓶充入氩气 20 分钟, 以排净瓶内空气。之后, 使用微波发生器总功率的 70%对溶液辐射加热, 并持续通入氩气, 一旦黑色悬浮物出现, 即停止反应过程, 并立即用冰水冷却。得到的沉淀物用酒精清洗并用离心机分离, 清洗及分离过程重复 5 遍。为防止空气氧化, 有关的操作在手套箱中进行。

将 100 mg 的 Ni 球微粒盛入瓷舟, 放置在管式炉中。在反应过程中, 氧气以  $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  速率通过过氧化氢溶液[30%的  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Bio Lab Ltd]流入管式炉, 反应温度分别控制在 300, 325, 350  $^\circ\text{C}$ , 反应时间 3 h, 最后随炉降温。

### 5.1.2 测试仪器

我们使用 Bruker AXS D\* Advance Powder X-ray 衍射仪 (使用 Cu—K $\alpha$  靶,  $\lambda=0.15418 \text{ nm}$ ) 获得 Ni 球的 XRD 衍射图。用工作在 100 kV 的 JEOL-JEM 100 SX 显微镜 (TEM) 分析 NiO/Ni 微粒的尺寸、形态、性质。为观察到纳米微粒的三维图像, 我们使用了 Digital instruments 3100 dimension AFM。为进一步研究磁结构, 我们使用 MESP Veeco nanoprobe tips 扫描样品, 获取 MFM 图像。X 射线光电子能谱由 AXIS, HIS165, ULTRA (Kratos Analytical) 记录。物质的元素成分分析由 EDAX 完成 (JEOL-JSM 840 scanning electron microscope)。

## §5.2 样品结构

### 5.2.1 X 射线光电子能谱 (XPS)

Ni/NiO 的表面特征也可由 X 射线光电子能谱 (XPS) 表征, 如图 5.1 所示。测量发现,  $2\text{P}_{3/2}$  核电子结合能是 854.4 eV, 这与  $\text{Ni}^{+2}$  离子的 XPS 数据正好吻合。NiO 的  $2\text{P}_{3/2}$  峰值位置应在 853.0 eV。氧的 1s XPS 光谱揭示了在 529.0 eV 附近有

很宽的峰值, 氧的 529.0 eV 峰值 (1s) 归因于氧原子与二价 Ni 的结合。XPS 光谱表明了在外壳中 Ni<sup>+2</sup> 及氧的存在, 其原子浓度分别是 44.5% 和 55.5%。化学计量比表明氧轻微过量, 这是由于微粒表面吸附了水分子缘故<sup>[2]</sup>。

我们也使用 EDAX 分析了微粒中 Ni 元素组成。Ni 球氧化反应前后的定量测量分别为 92.94% 和 57.80% (原子百分比)。虽然 EDAX 对于氧这样的轻元素的定量测量不是一种好方法, 然而, 我们所得氧的百分比数据, 表明 Ni 球表面确实被氧化了。

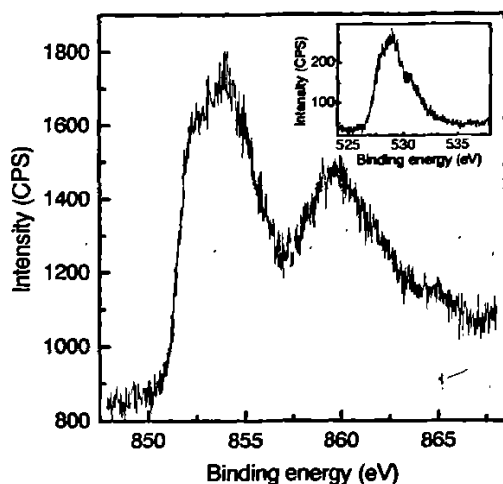


图 5.1 Ni<sub>core</sub>NiO<sub>shell</sub> 的 X 射线光电子能谱, 样品为 Ni 球微粒在 300 °C 氧化后所得。插图是氧的 1s XPS 能谱

Figure 5.1 XPS-spectra of Ni<sub>core</sub>NiO<sub>shell</sub> spheres for nickel particles oxidized at 300 °C. The inset is the O 1s XPS spectrum.

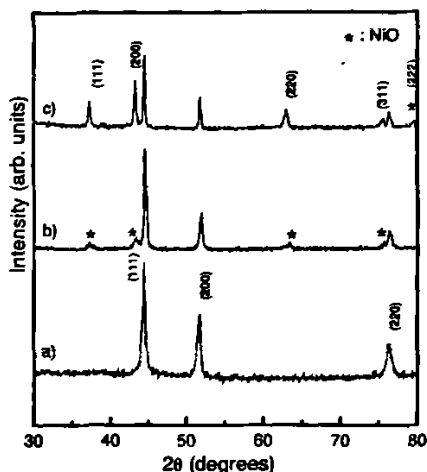


图 5.2 X-ray 射线粉末衍射图 (a) Ni 球, (b) 和 (c) 分别是在 300 和 350 °C 制备的 Ni/NiO 核壳结构

Figure 5.2 X-ray powder diffraction pattern of the samples: (a) Ni, (b) and (c) Ni/NiO prepared at 300 and 350 °C,

### 5.2.2 晶体结构

我们分析了所得样品的 XRD 衍射图, 如图 5.2 所示, Ni 衍射峰值位置与 JCPDS (4-850) 相符。结果表明, 内核是面心立方结构 (f.c.c.) 镍晶体。NiO 衍射峰值位置与 JCPDS (78-643) 一致, 表明外壳也是面心立方结构 (f.c.c.) NiO 晶体。因此, 我们得到了 f.c.c 结构的 Ni/NiO 纳米粉。

### 5.2.3 形貌

图 5.3 (a) 表示一个直径约 180 nm 的 Ni 球 TEM 照片。图 5.3 (b) 给出了一些被氧化后的 Ni 球, 显示外层壳比较明亮, 内部核较暗。另外, 我们还发现在球形的

Ni 球表面有一些小粒子，这也表明氧化前后形态的差别。这种核壳结构的纳米球（图 b）有类似于 Ni 球（图 a）的形貌，估算 NiO 壳层厚度大约为 30 nm。

外壳的 NiO 厚度取决于氧化反应时间、反应温度及流入的  $\text{H}_2\text{O}_2$  的量。为控制 NiO 层厚度，我们改变了反应温度，同时保持其它参数不变即：反应时间固定在 3 h， $\text{H}_2\text{O}_2$  的流入速率保持  $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  的流入速率。我们发现随着反应温度提高，NiO 壳层变厚。一个约 30 nm 厚的 NiO 壳层（图 b）是在 350 °C 的反应温度下形成的。同时，随反应温度的提高，我们观察到 Ni 氧化物 XRD 衍射峰高增加。在所有三个设定的温度下，都观察到透明均匀的 NiO 壳层。

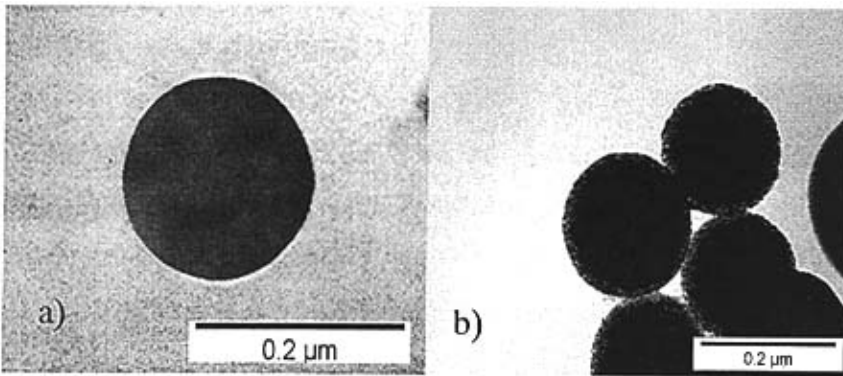


图 5.3 (a) Ni 球的 TEM 图像，(b) 高度球型 Ni core NiO shell 结构的 TEM 图像。  
Fig.5.3 TEM of (a) a nickel sphere, (b) highly spherical Ni<sub>core</sub>NiO<sub>shell</sub> structures.

### §5.3 样品的磁性与交换偏置

在反铁磁物质 (AFM) 和铁磁物质 (FM) 的界面处会引起磁性交换各向异性，交换偏置即是与磁性交换各向异性相联系的一种现象。将铁磁-反铁磁材料在稳定磁场作用下从某一高于反铁磁体的奈尔温度  $T_N$  又低于铁磁体的居里温度  $T_C$  的温度冷却到奈尔温度以下，材料的磁滞回线将会沿着  $x$  轴偏移到冷却场的相反方向，这个磁滞回线的偏移就叫做交换偏置 ( $H_E$ )，同时伴随着矫顽力  $H_c$  的增大<sup>[3-4]</sup>。这种现象必然会出现在 Ni<sub>core</sub> NiO<sub>shell</sub> 球上，因为 Ni 是铁磁性的，而 NiO 是反铁磁性的。

对 AFM-FM 系统中，要观察到较显著的交换偏置现象，通常是在某一磁场作用下，从高于反铁磁材料的 Néel 温度 (NiO 大于 550 K) 将样品冷却<sup>[5]</sup>。图 4 比较了 ZFC 和 FC 下的磁滞回线，可看出磁滞回线是对称的，表明没有交换偏置

现象。图 5.4 插图 b 表明 ZFC 和 FC 的磁化强度随温度的提高而迅速下降，并且表明在整个温度变化范围内 ZFC 和 FC 没有交点。以 ZFC 和 FC 的磁化曲线大致平行这一点来说， $\text{Ni}_{\text{core}}\text{NiO}_{\text{shell}}$  和嵌入在 PMMA 中的 20 nm 铁微粒系统<sup>[6]</sup>是类似的，而与平均尺寸低于 30 nm 的 Ni/NiO 微粒相反（该系统中已观察到非对称的磁滞回线<sup>[7]</sup>）。

对此，我们可以讨论如下：设因交换耦合产生的磁场为  $H_{\text{ex}}$ （交换场），那么在两 FM 磁矩方向上耦合能的差别是<sup>[8]</sup>：

$$\Delta E = -1/2 \Delta\chi_{\text{AFM}} \mu_0 H_{\text{ex}}^2 \quad (1)$$

这里  $\Delta\chi_{\text{AFM}}$  是与 AFM 界面磁化系数相联系的一个差值。要使 FM 磁矩旋转的  $\text{Ni}_{\text{core}}\text{NiO}_{\text{shell}}$  微粒能量最小值是：

$$\Delta E_{\text{min}} = \mu_0 H_c M_S V_{\text{FM}} \quad (2)$$

这里  $V_{\text{FM}}$  是铁磁性 Ni 核心的体积， $M_S$  是饱和磁化强度。因为球的体积与  $r^3$  (球半径) 成正比，所以可以计算出我们的微粒（约 180 nm 的  $\text{Ni}_{\text{core}}\text{NiO}_{\text{shell}}$ ）中的 Ni 的体积要比文献报道的微粒（低于 30 nm）的体积大得多，需要引起磁矩转动的能量更大。也就是要引起较大的铁磁颗粒的磁矩转动需要更大的界面耦合能。

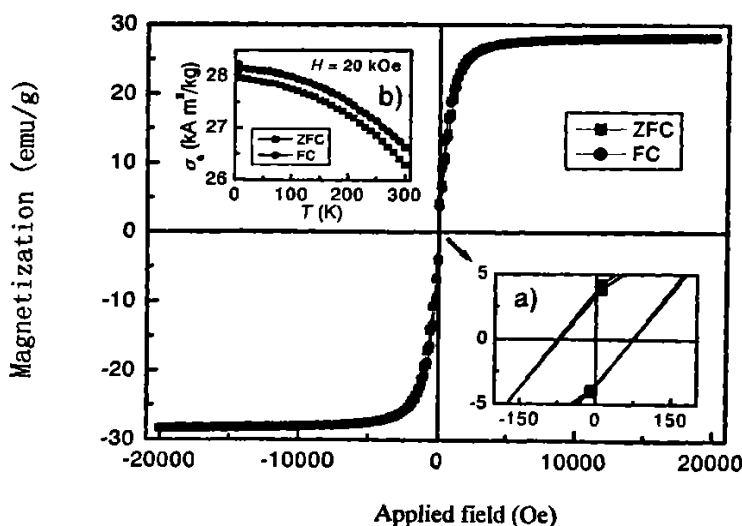


图 5.4  $\text{Ni}_{\text{core}}\text{NiO}_{\text{shell}}$  球在 4 k 下的磁滞回线。注意 FC 和 ZFC 下的图像几乎不可区分，并且观察不到磁滞回线的偏移。插图：(a) ZFC 和 FC 在原点附近的放大曲线，注意曲线关于  $H=0$  对称，(b) 磁场强度作为温度函数的曲线，温度从 4 k 到 300 k。

Fig.5.4. Hysteresis loops at 4 K of  $\text{Ni}_{\text{core}}\text{NiO}_{\text{shell}}$  sphere particles. Note that the results for FC and ZFC are practically indistinguishable and in both cases no shift is observed. Inset: (a) A zoom of the curve near the origin for ZFC and FC. Note the symmetry around  $H=0$ . (b) ZFC

and FC magnetization curves as a function of temperature from 4 to 300 K.

## §5.4 结果与讨论

我们用微波辅助 poly 还原方法制备单分散 Ni 球及高度球型的  $\text{Ni}_{\text{core}} \text{NiO}_{\text{shell}}$  结构的单畴颗粒, 粒度范围在 100~180 nm。我们还试图解释了这种具有核壳结构的  $\text{Ni}_{\text{core}} \text{NiO}_{\text{shell}}$  微粒中的磁性交换耦合作用的机制。当前结果表明, 铁磁-反铁磁耦合的  $\text{Ni}_{\text{core}} \text{NiO}_{\text{shell}}$  核壳结构诱导了一个各向异性场, 但这不足以引起  $M-H$  回线的偏置, 这是因为存在较大体积的 FM 核, 这种球型粒子或许对研究磁有序结构以及对理解核壳结构的磁性粒子的交换偏置方面将会有所帮助

## §5.5 本章小节

我们对 100~180 nm 单畴 Ni 球颗粒表面进行氧化后形成高度球型的  $\text{Ni}_{\text{core}} \text{NiO}_{\text{shell}}$  核壳结构, 当前结果表明, 铁磁-反铁磁耦合的  $\text{Ni}_{\text{core}} \text{NiO}_{\text{shell}}$  核壳结构诱导了一个各向异性场, 但这不足以引起  $M-H$  回线的偏置, 这是因为存在较大体积的 FM 核, 同时我们也估算了磁性交换偏置耦合场与颗粒尺寸的关系

### 参考文献

- [1] Palchik O, Avivi S, et al. Preparation and Characterization of Ni/NiO Composite Using Microwave Irradiation and Sonication[J]. Nanostruct Mater, 1999, 11: 415~419.
- [2] Palchik O, Zhu J J, et al. Microwave Assisted Preparation of Binary Oxides Nanoparticles[J]. J Mater Chem, 2000, 10:1251~1255.
- [3] Nogués J, Schuller I K. Exchange Bias[J]. J Magn Magn Mater 1999, 192: 203~232
- [4] Kiwi M. Exchange Bias Theory[J]. J Magn Magn Mater, 2001, 234:584~595.
- [5] Yao Y D, Chen Y Y, et al. Thermal and Magnetic Studies of Nanocrystalline Ni[J]. Nanostruct Mater, 1995, 6: 933~936.
- [6] Wilson J L, Poddar P, et al. Synthesis and Magnetic Properties of Polymer Nanocomposites with Embedded Iron Nanoparticles[J]. J Appl Phys, 2004, 95:1439~1443.
- [7] Löffler J, Swygenhoven H V, et al. Influence of Grain Size and Oxidation on the Magnetic Properties of Nanostructured Fe and Ni[J]. Nanostruct Mater, 1997,

9:523~526.

- [8] Vassil Skumryev, Stoyan Stoyanov, Yong Zhang, George Hadjipanayis, Dominique Givord, Josep Nogués. Beating the superparamagnetic limit with exchange bias[J]. Nature, 423:850~853



## 第六章 结论

本论文第一章是绪论, 概述了纳米磁性粒子研究历史与现状, 背景及意义, 以及本文的主要研究工作。

本论文第二章是纳米磁性粒子的基本理论, 阐述了纳米磁性粒子的磁化机制, 单畴临界尺寸的计算方法, 超顺磁粒子的特性及超顺磁临界尺寸的计算理论。

第三章概述了纳米磁性粒子的制备与表征方法、防止磁性纳米粒子团聚的方法。本研究所使用微波辅助羟基还原法, 微波辅助可在很短的时间内均匀地加热溶液, 消除了温度梯度的影响, 同时可使沉淀相在瞬间萌发成核, 制备的粉体粒径更小、更均匀。我们使用微波对醋酸 Ni (II) 四水合物 [99.998%, Aldrich Chemical Co.] 的丙三醇溶液进行水解反应, 成功制备了尺寸分布较窄的单分散 Ni 颗粒。本研究所使用防团聚方法为: 为了使生成的镍颗粒分散均匀, 适当地加一些表面活性剂或分散剂, 即聚乙烯吡咯烷酮 (PVP, 平均分子量为 40000, Sigma Chemicals), 结果表明可以有效地分散镍颗粒, 防止团聚。

第四章详细阐述了 Ni 球的制备、分析过程, 我们采用微波辅助 polyol 还原法成功制备了直径 5 nm、8 nm、10 nm 以及 100~180 nm 尺寸分布较窄的单分散 Ni 球。我们使用 XRD、TEM、AFM、MFM、XPS、EDAX、VSM、SQUID 对其形貌、晶体结构、磁性进行了深入研究。主要研究成果如下:

- 1、成功制备单分散磁性纳米 Ni 的颗粒, 形貌分析表明, 获得的样品颗粒尺寸分布较窄、高度球型, 晶体结构是面心立方 f.c.c. 结构, EDAX 数据表明制备过程中镍球被轻微氧化。
- 2、在  $T_{pt}$  之下, 5~10 nm 镍球的磁滞曲线没有发生偏移, 但矫顽力随着温度的降低而增大; 在  $T_{pt}$  之上, 呈现明显的超顺磁状态在, 存在交换偏置现象, 颗粒尺寸越小, 偏置越大, 这与其它文献报道的, 平均粒径小于 30 nm 的 Ni/NiO 颗粒中, 观察到磁滞回线偏置有明显的不同, 我们认为这与自旋玻璃态有关。100~180 nm 镍球是单磁畴结构, 呈现铁磁性状态, 没有发现交换偏置现象。

第五章对  $Ni_{core}NiO_{shell}$  核壳结构中的磁性进行了研究。对 100~180 nm 单磁畴 Ni 球颗粒表面氧化后形成高度球型的  $Ni_{core}NiO_{shell}$  核壳结构, 当前结果表明, 铁磁—反铁磁耦合的  $Ni_{core}NiO_{shell}$  核壳结构诱导了一个各向异性场, 但这不足以

引起  $M-H$  回线的偏置，这是因为存在较大体积的 FM 核，同时我们也估算了磁性交换偏置耦合场与颗粒尺寸的关系

## 致谢

本论文从选题、实验、直至最后的撰写工作都是在导师刘先松教授的精心指导下完成的。刘老师渊博的学识、严谨求实和精益求精的治学作风、敏锐的洞察力和刻意的创新精神令我敬佩不已,并将终生受益。在研究生三年的求学期间,刘老师不仅在学术上对我悉心指导,在生活上也给了我无微不至的关怀和帮助,在此,对刘老师表示最衷心的感谢!

衷心感谢方庆清教授、孙兆奇教授、冯双久教授、徐峰教授、黄守国教授在专业基础课和实验课的教育和指导,他们在专业上的博学和科研态度上的严谨给我留下深刻的印象,这将使我终生受益。

在样品结构测试中,感谢以色列 Bar-Ilan University 大学 Udi Meridor, Aviad Frydman, Aharon Gedanken 教授在样品制备及测量方面的交流指导。

三年的研究生生活,我和我的同学之间关系融洽,建立了深厚的友谊。在本论文的完成过程中,他们对我的工作也提出了许多宝贵的建议,特别感谢蔡琪博士的指导和帮助,在此向他们表示真挚的感谢!同时感谢陈鲁国、邓玉新、徐小兵同学的帮助。

最后我要深深感谢我的妻子在我求学期间给予我精神上的理解和鼓励以及物质上的支持!

最后,感谢参加本论文评审的各位专家学者。

周圣强

2006年4月20日

## 攻读硕士学位期间发表论文：

- 1、刘先松，周圣强，黄凯，Udi Meridor, Aviad Frydman, Aharon Gedanken, 单分散 Ni 球制备及 Ni/NiO 的磁性研究, 稀有金属材料与工程(已录用)
- 2、L IU XianSong, ZHANG ChengWen, ZHOU ShengQiang. SingleDomain Nanosphere Observation and Ferromagnetic/ Antiferromagnetic Coupling of Ni/NiO , 高压物理学报, 2006, 2
- 3、黄凯, 刘先松, 周圣强, 王勇, 蔡霞, 孙红军, 马宝, La、Co 掺杂取代对 M 型锶铁氧体的结构和磁性能的影响, 磁性材料及器件, 2006, 3
- 4、Xiansong Liu, Kai Huang , Shengqiang Zhou, Peng Zhao, Udi Meridor, Aviad Frydman, Aharon Gedanken Phase transition from the ferromagnetic to superparamagnetic with a loop shift in 5-nm nickel particles, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2006, (305): 504 - 508
- 5、黄凯, 刘先松, 周圣强, La-Co 取代 M 型锶铁氧体的结构和磁性能研究, 第五届全国磁性薄膜与纳米磁学会议论文摘要. 2006, 苏州.
- 6、刘先松, 黄凯, 周圣强, Udi Meridor, Aviad Frydman, Aharon Gedanken, 纳米金属镍的制备与磁性研究, 第五届全国磁性薄膜与纳米磁学会议论文摘要. 2006, 苏州.