

铁磁纳米颗粒系统磁性质对尺寸和各向异性效应的依赖*

郑勇林

(重庆长江师范学院 物理系, 重庆 408100)

摘要: 研究了随机分布颗粒系统的尺寸、各向异性、矫顽力和温度之间的关系. 从 Fe_xCu_{1-x} , Fe/SiO_2 , Fe/Al_2O_3 颗粒膜实验结果入手, 以 Néel- Bron 理论和 Stoner- Wohlfarth 模型为依据, 建立了描述细磁性颗粒矫顽力 H_c 与颗粒大小 d 、热力学温度 T 的函数关系, 并得出在粒径小于 $d_m (= 18 \sim 20 \text{ nm})$ 范围内, 矫顽力随着颗粒的尺寸的增加而迅速地增大, 而在颗粒尺寸大于这个范围, 则按照 $H_c \propto 1/d$ 规律变化.

关键词: 纳米颗粒尺寸; 各向异性; 矫顽力; 纳米颗粒磁效应

中图分类号: TM 271; TB 383 文献标识码: A 文章编号: 0258- 7971(2008)03- 0276- 05

目前已对磁性颗粒膜的磁性、磁化率、极细颗粒的相互作用和它们在技术领域的重要应用进行了多方面的研究^[1~3]. 文献[4]用真空蒸发法制备了 Fe_xCu_{1-x} 颗粒样品, 文献[5, 6]研究了粗粒多晶 Fe , $Ni-Fe$ 和 $Co-Fe$ 磁性质与粒径的关系. 早期的这些对细磁性颗粒的实验研究表明粒径在 $0 \sim 6 \text{ nm}$ 范围, 矫顽力 H_c 没什么变化, 粒径进一步增大 H_c 较快地增加, 但在粒径 ($d \approx 18 \sim 20 \text{ nm}$) 时具有最大 $(H_c)_{max}$, 在 $d > 20 \text{ nm}$ 尺度范围, 矫顽力将按 $H_c \propto 1/d$ 规律变化. 对于磁性颗粒的这些变化, 至今还没有理论完整地给予解释说明, 细小颗粒磁性质为什么对粒径有强烈的依赖呢? 本文针对这个问题, 结合前人及我们的实验认真研究 Fe/SiO_2 , Fe/Al_2O_3 , Fe_xCu_{1-x} 粒径在 $1 \sim 50 \text{ nm}$ (甚至更大粒径) 范围的磁性质, 并以 Néel- Bron 理论和 Stoner- Wohlfarth 模型为依据, 建立描述细磁性颗粒矫顽力 H_c 与颗粒大小 d 、热力学温度 T 的关系. 最后利用导出的关系对磁晶各向异性 $k_s = 4 \times 10^{-8} \text{ J/cm}^3$ 的 $\alpha-Fe$ 进行计算, 并与实验结果比较.

1 矫顽力与粒径、磁晶各向异性和温度的关系

1.1 粒径与温度的关系 文献[4]对厚为 500 nm 的 $Fe_{0.3}Cu_{0.7}$ Fe/Al_2O_3 ($p = 0.2$), Fe/SiO_2

($p = 0.3$) 实验样品经不同温度退火后进行 X 射线衍射, 然后对衍射峰进行半峰宽分析, 图 1 所示为利用 Scherrer 公式计算的粒径随退火温度的变化曲线, 从图可见, 粒径大小与相应退火温度有关. 当温度较低 ($t < 300 \text{ }^\circ\text{C}$, 对 3 种颗粒) 时膜颗粒粒径变化很小, 粒径在 $5 \sim 10 \text{ nm}$ 左右; 而当温度较高 ($t > 300 \text{ }^\circ\text{C}$) 时, 膜颗粒的粒径随退火温度升高而增大, 可达到几十纳米 (对 $Fe_{0.3}Cu_{0.7}$ 变化更显著).

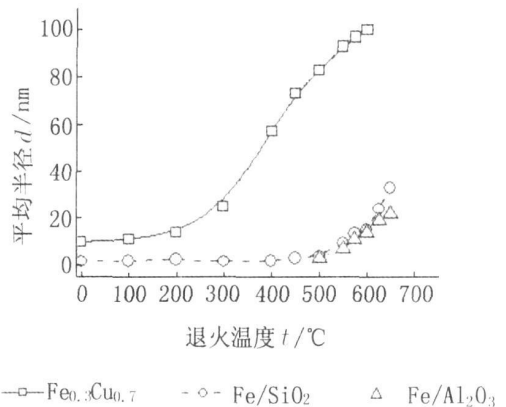


图 1 退火温度和 Fe 颗粒的平均粒径的变化

Fig. 1 The annealing temperature and the average grain size of nanostructure Fe grain

1.2 矫顽力、剩磁率、饱和磁化强度和温度的关系

* 收稿日期: 2007- 09- 06

基金项目: 重庆市教委科学技术研究项目资助(KJ061305); 重庆涪陵师范学院重点学科建设基金资助课题(2003148);

作者简介: 郑勇林(1957-), 男, 重庆人, 教授, 主要从事近代物理实验、凝聚态表面复合材料研究. E- mail: zhyong303@ 163. com.

图 2 所示为 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($p = 0.2$), Fe/SiO_2 ($p = 0.3$) 混合物的饱和磁化强度 (M_s)、剩磁率 (M_r/M_s)、矫顽力 (H_c) 对退火温度的依赖关系 ($p = V^{\text{Fe}}/V^{\text{film}}$, V 是体积). 可见, 当 $\alpha\text{-Fe}$ 体积比保持不变时, 在整个退火温度范围, 对于 Fe/SiO_2 ($p = 0.3$) 的剩磁比 (M_r/M_s) 直到 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 才从 0 增加到 0.5, 达到 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时达到 0.54, 然后就开始减少; 对 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($p = 0.2$) 情况, 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时达到 0.7, 这

个值一直保持到 $650\text{ }^\circ\text{C}$, 说明在这个温度附近粒间作用是强烈的, 剩余磁比在应用领域给出了粒子间相互作用的一种测量. 从矫顽力和温度的关系看, 从 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 温度退火直到 $600\text{ }^\circ\text{C}$, H_c 随颗粒粒径 d 的增加而增大 (结合图 1 看), 当颗粒尺度大约在 $15\sim 20\text{ nm}$ 时, $H_c \rightarrow H_{\text{max}}$; 这之后若进一步增加退火温度, 则矫顽力开始减小, 如图 2(a) 所示. 但应注意, 矫顽力更大程度上依赖于颗粒尺寸.

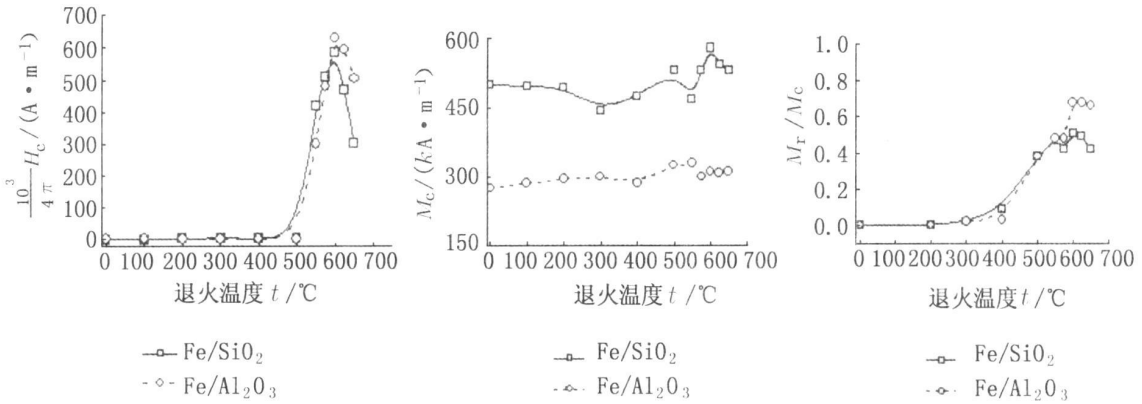


图 2 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($p = 0.2$), Fe/SiO_2 ($p = 0.3$) 混合物的饱和磁化强度 (M_s), 剩磁率 (M_r/M_s), 矫顽力 (H_c) 对温度的依赖关系

Fig. 2 Annealing temperature dependence of saturation magnetization M_s , remanence ratio M_r/M_s , coercivity H_c and particle size d for both composition of $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and Fe/SiO_2

1.3 矫顽力对颗粒尺度的依赖 图 3 为 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 Fe/SiO_2 颗粒膜的矫顽力 H_c -Fe 颗粒直径 d 曲线图, 图中标记点为实验数据, 3 种线为计算结果, 将在后面部分讨论. 从实验的结果看, H_c 是由颗粒尺寸和颗粒所在基质所决定. 当 $d < 6\text{ nm}$ 时, H_c 几乎保持在零水平上不变, 这可能是由于超顺磁效应; 当颗粒的尺寸继续增加, H_c 开始很快地增大, 而在 d 为 18 nm 左右时达到最大, d 进一步增加曲线呈现 $H_c \propto 1/d$ 规律, 这种现象在各种磁性粉末中也有类似显现^[6,7]. 但对此行为至今也没有理论完整地予以说明, 基特尔 (Kittel)^[8] 曾基于磁畴壁的成核模型用简单公式给予描述, 认为矫顽力 H_c 与粒径 d 的关系为 $H_c/H_c^\infty = 1 - (d/d_0)$, 其中 $H_c^\infty = 2\gamma/\delta M$, $d_0 = 24\gamma/M_s^2$, γ 和 δ 分别为布洛赫 (Bloch)^[9] 壁的表面能密度和壁厚, 显然这个模型不能解释图 3 中 H_c 与 d 相关的实验行为. 为了对此予以说明, 下面我们以热力学理论为依据, 进行一些相关计算讨论.

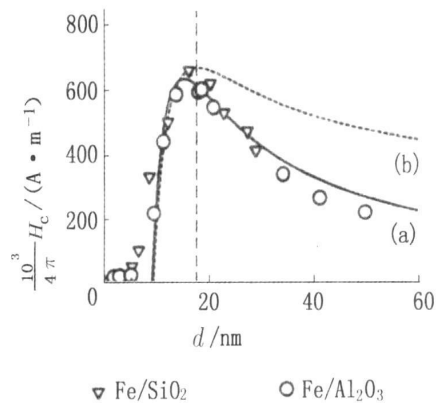


图 3 矫顽力对颗粒尺度的依赖, 标记点为实验数据; (a) 实线是假设单轴表面各向异性 $K_s = 0.4 \times 10^{-3}\text{ J/m}^2$ 的计算值; (b) 虚线: 立方各向异性计算曲线

Fig. 3 Size dependence of coercivity. The marks are experimental data. Lines are calculated results by assuming that the particle has (a) uniaxial surface anisotropy $K_s = 0.4 \times 10^{-3}\text{ J/m}^2$ (solid line), (b) cubic volume

2 理论计算

假设立方各向异性磁性单畴颗粒为随机分布, 由于热波动引起的矫顽力可写成

$$H_c = H_a \left[1 - \left(\frac{100kT}{K_1 V} \right)^{2/3} \right],$$

$$H_a = 0.64 K_1 / M_s. \quad (1)$$

这里 k 是玻尔兹曼(Boltzmann) 常数, T 是热力学温度, V 是颗粒体积, K_1 是立方磁晶各向异性常数, M_s 是饱和磁化强度, H_a 为三维随机取向的平均各向异性场. α -Fe 其参数 $K_1 = 50.0 \times 10^3 \text{ J/m}^3$, $M_s = \frac{1.7}{4\pi} \times 10^3 \text{ A/m}$, 代入到方程(1)中, 得平均各向异性场 $H_a \approx \frac{180}{4\pi} \times 10^3 \text{ J/m}^3$, 由此得到在任何温度的 H_c 将比 H_a 小, 其它温度比 0K 时的小. 计算结果在图 3 中虚线示出, 从图可见方程(1)在解释高矫顽力上是不成功的, 而在较大 d 的区间, 从实验拟合可得 $H_c \propto 1/d$ 依赖关系.

在 d 较小区间矫顽力增强的因素可能是金属核和氧化物外壳之间交换各向异性(即所谓: 核/壳模型)^[9] 所至, 磁滞弹性减少各向异性是由于金属颗粒和周围基质之间大的应力^[8] 作用, 形状各向异性是由于颗粒的形状引起. 首先, 交换各向异性在室温情形可被忽略, 因为, 对于反铁磁的 FeO 有很低的 Néel 温度(185 K), 事实上, 极小 Fe 颗粒只在低温下交换耦合才起作用; 第 2, 如果每个 Fe 颗粒由于大的相互作用在颗粒和基体之间有极强的作用, 磁滞弹性效应就能解释 Fe 颗粒膜较大的矫顽力. 根据这种讨论, 可以估算磁滞弹性为 $\lambda\sigma$, 这里 λ 是磁滞弹性系数, σ 是应力. 对 Fe, $\lambda \approx 10^{-5}$, 弹性极限时 $\sigma_{\max} \approx 1 \times 10^6 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$, 所以磁滞弹性能限制在 $1 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$, 这个能量比磁晶各向异性能小得多, 因而不可能对 Fe 颗粒大的矫顽力给出合理的解释. 从 Fe 衍射峰我们也发现, 峰的位置与 Fe 样品的一样, 其偏差 $\Delta 2\theta = 0.04^\circ$ 角度小于 Fe(110) 的 0.1%^[4]. 矫顽力增强的另一个可能因素是形状效应, 假设 Fe 颗粒是旋转椭球, 长轴沿 z 方向, 则磁晶各向异性能为 $K_u = (N_{\parallel} - N_{\perp}) M_s^2 / 2$, N_{\parallel} 分别表示退磁因子沿短轴 x, y 方向, N_{\perp} 沿长轴 z 方向. 利用此关系的形状效应恰好能解释观察到的临界点大的矫顽力, 但这个模型构架又不能引出 $H_c \propto 1/d$ 关系.

从常规理论来说, H_c 遵从 K_{eff}/M_s 规律, 这里

K_{eff} 是有效磁晶各向异性, 大的 H_c 主要由 K_{eff} 和颗粒大小(如果 M_s 假设依赖颗粒的大小) 所确定, 如图 3 所示. 细小颗粒的磁反转将要克服通常依赖体积的能带($\Delta E = K_{\text{eff}} V$), H. Suhl 等^[11] 报道了小颗粒系统相应的高能带不依赖样品的体积, 但要依赖于表面积.

实际上 H_c 有一个复杂的依赖关系, 现讨论如下. 假设颗粒为球形、随机分布, 且是无相互作用的单畴颗粒, 其单轴表面各向异性常数为 K_s , 直径为 d , 一个颗粒的磁反转能带为

$$\Delta E = K_s S = K_s \pi d^2 = \frac{6K_s \pi d^2}{d} = K_{\text{eff}} V, \quad (2)$$

这里

$$K_{\text{eff}} = \frac{6K_s}{d} \quad (3)$$

是有效各向异性常数, $S = \pi d^2$, $V = \pi d^3/6$ 分别是颗粒的表面积和体积. 能带可以被热激励克服, 从 Néel-Brown 理论得到热弛豫时间

$$\tau = \frac{1}{f_0} \exp \left[\frac{K_s \pi d^2}{kT} \right], \quad (4)$$

式中 f_0 为弛豫频率等于 10^9 s^{-1} , 假设 $\tau = 100 \text{ s}$, 那么由上面关系可得到临界直径

$$d_p = \left(\frac{25 kT}{\pi K_s} \right)^{1/2}, \quad (5)$$

这个颗粒直径即为超顺磁行为的上限, 相应的临界体积 $V_p = \pi d_p^3/6$. 这样假设的三维随机单轴颗粒的矫顽力就表示为

$$H_c = \begin{cases} H_{c0} \left[1 - \left(\frac{V_p}{V} \right)^{0.77} \right], & V \geq V_p \\ 0, & V \leq V_p \end{cases} \quad (6)$$

式中

$$H_{c0} = 0.48 H_K = 0.48 \frac{2K_{\text{eff}}}{M_s}. \quad (7)$$

根据 Stoner-Wohlfarth 模型^[12], 将方程(3), (5) 和(7) 代入到方程(6) 就得到

$$H_c = \frac{5.76 K_s}{M_s d} \left[1 - \left(\frac{25 kT}{K_s \pi d^2} \right)^{1.155} \right]. \quad (8)$$

在 $V \geq V_p$ 情况, 方程(8) 显示 H_c 对温度和颗粒大小的依赖. 根据方程(8) 可知, 当 $T = 0$ 时, 矫顽力 H_c 与颗粒直径成反比. 在有限温度, H_c 在 $d = d_m \approx 20 \text{ nm}$ 处出现最大值. 当 $d \gg d_p = \left(\frac{25 kT}{K_s \pi d^2} \right)^{1/2}$ 时, 最后一项可忽略, 这时 $H_c \propto 1/d$

独立的不依赖于温度. 由此推论可以解释细小颗粒对温度依赖的实验结果^[13], 从方程(8)可直接计算 $H_c - d$ (如图3所示), 图中实线为计算的结果, 在这里假设 $T = 290\text{ K}$, $K_s = 0.4 \times 10^{-3}\text{ J/m}^2$. 计算结果与该条件下的实验数据很好地吻合. H_c 的这种朝着小颗粒尺度方向急剧减小的定性解释是, 在颗粒材料中近邻颗粒之间交换耦合可能克服每个颗粒的磁晶各向异性. 这种交换耦合的结果减少磁晶各向异性的效应, 表现在相互关联的颗粒磁晶各向异性的平均值 $\langle k_r \rangle$ 上. 颗粒的各向异性轴的无规方向的各向异性效应按 $1/\sqrt{N}$ 因子减少, 这里 N 是关联的磁颗粒数. 因此, 除各向异性能的减少, 同时还有矫顽力随颗粒尺度的减小而减少. 但在小尺寸 ($d \leq 6\text{ nm}$) 范围, 计算值与实验值有一定的偏差, 这可能是由于颗粒尺寸的分布所致: 在超细颗粒假设中存在大的颗粒, 这些大颗粒引起上面偏差.

现在再考虑颗粒为非单轴各向异性但仍是体各向异性的情况, 为简单, 假设在单颗粒中, 表面和体各向异性一致, 则能带可写成

$$\Delta E = K_1 V + K_s S = \left(K_1 + \frac{6K_s}{d} \right) V = K_{\text{eff}} V, \quad (9)$$

这里有效各向异性常数是

$$K_{\text{eff}} = K_1 + \frac{6K_s}{d}. \quad (10)$$

用同上面讨论超顺磁行为颗粒直径的方法, 得到在这种情况下临界直径为 d'_p , 用方程(6), (7)能计算 H_c 与尺寸的关系, 假设 $K_s = 0.3 \times 10^{-3}\text{ J/m}^2$, $K_1 = 0.5 \times 10^5\text{ J/m}^3$, 其曲线在图3中的(点线)画出; 为了比较我们也对 $\alpha\text{-Fe}$ 立方各向异性颗粒进行了计算, 其结果也在图3中(虚线)画出. 无论怎样, 应用导出的方程(8)计算的结果能很好地解释实验数据. 所以, 我们认为在极小 $\alpha\text{-Fe}$ 颗粒系统里, 当细 Fe 的表面各向异性常数是 $0.4 \times 10^{-3}\text{ J/m}^2$ 时, 矫顽力是依赖单轴表面各向异性.

图3还表明, 在大颗粒尺度上矫顽力 H_c 增加的另一种可能是多畴效应代替表面各向异性效应. 因此, 这里有必要讨论单畴 $\alpha\text{-Fe}$ 颗粒的临界尺寸, 如果采用关系^[8]

$$d_c = \frac{18}{\pi M_s^2} (A_{\text{Fe}} K_{\text{eff}})^{1/2}, \quad (11)$$

这里 A_{Fe} 是 Fe 的交换常数, Kitté 给出的值为 $A_{\text{Fe}} = 2 \times 10^{-9}\text{ J/m}^2$. 如果从方程(3)的 $K_{\text{eff}} = 6K_s/d$ 出发, 那么临界尺寸是 $d_c = 26\text{ nm}$; 如果用方程(10)的 K_{eff} , 则 $d_c \approx 30\text{ nm}$. 这里我们用的参数仍是 $K_s = 0.4 \times 10^{-3}\text{ J/m}^2$, $M_s = 1.700 \times 10^6\text{ A/m}$, 所以单畴颗粒系统的临界直径比非单轴各向异性临界直径的最小值 $d_c = 20\text{ nm}$ 直径大 30%. 因此, 在更多的尺寸范围内 H_c 研究的实验变化将有助于我们对由于表面各向异性引起的单畴颗粒的固有行为的认识. 在 $30 \sim 50\text{ nm}$ 的大颗粒范围, 多畴结构发生的效应在我们的实验中没有清楚的数据.

3 结 论

上面分析表明: 对于极细纳米(Fe)颗粒构成的颗粒膜系统, 矫顽力随着颗粒尺寸增加而变化.

(1) 在小尺寸 ($d \leq 6\text{ nm}$) 范围, 矫顽力 H_c 几乎保持在零水平上不变, 这可能是由于超顺磁效应所致;

(2) 当颗粒的尺寸继续增加, H_c 开始很快地增大, 当在 $d_m \approx (18 \sim 20\text{ nm})$ 时达到最大;

(3) 当 d 进一步增加, 则矫顽力按照 $H_c \propto 1/d$ 规律变化. 在热力学温度 T 时, 矫顽力对颗粒尺寸依赖的函数关系可以成功地用公式(8)式描述. 将该式用在单轴表面各向异性 ($K_s = 0.4 \times 10^{-3}\text{ J/m}^2$) 的 $\alpha\text{-Fe}$ 颗粒上进行计算, 其结果与实验数据的拟合曲线能很好地吻合.

参考文献:

- [1] CHIEN C L, LIOU S H, KOFALT D, et al. Magnetic Properties of $\text{Fe}_x\text{Cu}_{100-x}$ Solid solutions[J]. *Phy Rev B*, 1986, 33: 3 247-3 250.
- [2] CHILDRESS J R, CHIEN C L. Granular Fe in a metallic matrix[J]. *Appl Phys Lett*, 1990, 56: 95-97.
CHILDRESS J R, CHIEN C L. Granular cobalt in a metallic matrix[J]. *J Appl Phys*, 1991, 70: 5 885-5 887.
- [3] 郑勇林, 杨敏. 磁性纳米颗粒系统的铁磁共振和共振线宽分析[J]. *云南大学学报: 自然科学版*, 2007, 29(3): 386-392.
- [4] 郑勇林. Fe 含量和粒径对 Fe/Cu 颗粒膜结构和磁性的影响[J]. *物理实验*, 2005, 25: 17-21.
- [5] BERTRAM H N, BHATIA A K. The effect of interactions on the saturation remanence of particulate assemblies[J]. *IEEE Trans Magn Mag*, 1973, 9: 127-133.
- [6] DEGAUQUE J, ASTI B, PORTESEIL J L, et al. Infl-

ence of the grain size on the magnetic and magnetomechanical properties of high-purity iron[J]. J Magn Magn Mater, 1982, 26: 261-263.

[7] PFEIFER F, RADELOFF C. Soft magnetic Ni-Fe and Co-Fe alloys – some physical and metallurgical aspects [J]. J Magn Magn Mater, 1980, 19: 190-207.

[8] KITTEL C. Physical theory of ferromagnetic domains [J]. Rev Mod Phys, 1949, 21: 541-583.

[9] 姜寿亭, 李卫. 凝聚态磁性物理[M]. 北京: 科学出版社, 2003.

[10] GANGOPADHYYAY Y, HADJIPANAYIS G C, DALE B, et al. Magnetic properties of ultrafine iron particles[J]. Phys Rev B, 1992, 45: 9778-9787.

[11] SUHL H, NEAL BERTRAM H, Localized surface nucleation of magnetization reversal [J]. J Appl Phys, 1997, 82: 6128-6137.

[12] STONER E S, WOHLFARTH E P. A mechanism of magnetic hysteresis. in heterogeneous alloys[J]. Philos Trans R Soc London Ser, 1948, A240: 599-605.

[13] MEIKLEJOHN W H. Experimental study of the coercive force of fine particles[J]. Rev Mod Phys, 1953, 25: 302-306.

The character of ferromagnetic nanoparticle system depend to particle size and anisotropy effects

ZHENG Yong-lin

(Department of Physics, Yangtze Normal University, Chongqing 408003, China)

Abstract: It was studied that relation of particle size, anisotropy, and temperature. A relation of coercivity (H_c), particle size (d), and temperature (T) was built by according to experimental results of Fe/SiO₂, Fe/Al₂O₃ and Fe_{0.3}Cu_{0.7} granular film, and Néel-Bron theory and the Stoner-Wohlfarth model. It was found that the coercive force is granular films as a function of particle diameter (d). With increasing the particle size, H_c increases abruptly and attains maximum around d_m ($= 18-20$ nm), and then decreases as $H_c \propto 1/d$.

Key words: nanoparticles size; anisotropy effects; coercivity force; nanoparticles magnetic effects

* * * * *

• 简讯 •

2008 年工业生物化学与分子生物学学术大会暨 25 周年纪念活动

中国生物化学与分子生物学会工业生物化学与分子生物学分会拟定于 2008 年 11 月上旬在杭州举行“2008 年工业生物化学与分子生物学学术大会暨 25 周年纪念活动”，将邀请著名院士及资深专家作学术报告，并组织学术交流。热忱欢迎各界代表参会，并提交论文摘要。论文摘要内容包括生物化学与分子生物学各领域的理论、技术和产业开发研究，字数在 800~1000 字内(包含图表)，以 E-mail 方式提交，邮箱: yyjj413@163.com，截至时间: 2008 年 9 月 30 日。咨询电话: 021-64252515, 张惠展 副理事长, 021-62248069, 金新根 秘书长。

(谭德勇 供稿)