



纳米磁性功能材料

李国栋

Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 从无序变为有序的温度)为 119 K, 但 8nm 的 Fe_3O_4 磁微粉的 Verwey 温度却低于 80K; 又如, $\alpha-Fe_2O_3$ 块体的 Morin (相变) 温度 (Fe^{3+} 的磁矩转变方向的温度) 为 260K, 但小于 8nm 的 $\alpha-Fe_2O_3$ 磁微粉却不

(一) 纳米磁性和介观磁性

从本世纪初起, 物理学发展的一个重要特点是从经典物理学发展到量子物理学, 从宏观物质的研究发展到微观物质和微观结构的研究。其主要结果是推动了原子分子物理学、原子核物理学和固体物理学的蓬勃发展, 产生了电子学、半导体、激光和原子核技术等高新技术。到本世纪末, 物理学发展的又一个重要特点是在经典和量子物理学的基础上诞生了介于两者之间的介观物理学, 在宏观与微观之间开始了介观物态的研究。这一新的领域目前还处于初期发展阶段, 其各种研究成果尚在不断涌现, 但已推动和孕育了表面物理、微电子学和纳米科学技术等新兴学科和高新技术, 开创了新的广阔前景。

纳米磁性功能材料正是在这样新的背景下发展起来的。一般说来, 纳米材料是指材料的线度在 1—100 nm 之间, 纳米线度可以出现在三维的超细微粉一维的超薄膜或二维的超细纤维, 或由它们组成的固态或液态材料。它们的一些物理和化学性质既不同于宏观的物体, 也不同于微观的原子和分子。纳米材料的这些特殊性质可称为介观物性。磁有序和其他的纳米材料表现的特殊磁性(纳米磁性)或称介观磁性主要有以下几点:

(1) 单(磁)畴结构 线度约为纳米级的超细磁粉(磁微粉)的粒径小于一临界尺寸时, 其磁畴壁能量的增加会超过退磁能的减小, 因而如生成磁畴结构反而会增大磁微粉的总能量, 违反自由能最小的原理, 使磁畴结构变为不稳定, 单畴结构变为稳定的结构。

(2) 超顺磁性 单畴磁微粉构成的单畴磁性材料在一定临界线度以下和临界温度以上不会出现磁滞回线现象, 即剩余磁化强度 M_r 和矫顽力 H_c 都为零, 而且不同温度 T 下的磁化曲线 ($M-H$ 曲线) 化为 $M/M_s - H/T$ 曲线时将互相重合 (M_s, M_r, H 分别为磁化强度、饱和磁化强度和外加磁场)。这些特点类似于磁性原子、分子的顺磁性, 故称超顺磁性。

(3) 磁相变温度改变 一些纳米磁粉的相变温度会不同于宏观块体材料的该相变温度。例如, Fe_3O_4 块体的 Verwey (相变) 温度 (Fe_3O_4 中八面体晶位的

再出现 Morin 相变。

(4) 表面磁结构改变 纳米磁粉的表面原子数与体内原子数相近, 但两者的近邻状态却不相同, 因而块体材料和纳米磁粉内部的磁性和磁结构会不同于纳米磁粉的表面。例如, $\gamma-Fe_2O_3$ 和 CrO_2 纳米磁粉的表面为非共线磁结构, 但粉内部却为共线磁结构。

(5) 量子尺寸效应 由于物质中能级平均间距与其电子总数成反比, 故纳米磁粉在低温下会出现磁性与磁粉粒径有关的量子尺寸效应。例如, 一般块体金属的磁化率为常数, 遵从 Pauli 磁化率定律, 但在低温低磁场下, 含奇数电子的纳米磁粉的磁化率却遵从 Curie-Weiss 定律, 而含偶数电子的纳米磁粉, 其磁化率却变为零。

(6) 宏观量子隧道效应 由于量子力学作用, 在一些宏观物体、特别在纳米微粉或薄膜中会出现微观粒子贯穿势垒的量子隧道效应, 因而产生一些特殊的物理现象和磁现象。例如, Ni 微粉在 4.2K 仍出现超顺磁性, Ni-Fe 薄膜的畴壁运动速度在一定临界温度以下与温度无关, $Sm(Co, Cu)$ 单晶的反磁化曲线在低温下出现阶梯状。这些现象都可应用宏观量子隧道效应来解释。

(二) 纳米磁粉材料

纳米磁粉和由其构成的固体统称为纳米磁粉材料。目前已应用纳米磁粉材料研制成多种性能优良的磁性材料。

磁记录材料是当今信息时代产量和产值都最高的磁性材料。较早的磁记录材料都是采用微米级的针状 $\gamma-Fe_2O_3$ 、包 Co-或掺 Co- $\gamma-Fe_2O_3$ 和 CrO_2 磁粉, 随着磁记录密度和频率的提高, 已要求采用纳米级的超细磁粉, 这时由于退磁效应的增大, 也要求矫顽力相应地提高。例如, 含约 3%Co 的 $\gamma-Fe_2O_3$ 的针状磁粉长径约 0.2—0.5 μm 时的矫顽力 H_c 为 38.4 kA/m, 而同样成分的非针状超细磁粉在粒径约 50—80nm 时, H_c 提高到 41.2—48 kA/m; 六角晶系的 $BaFe_{12}O_{19}$ (钡铁氧体) 薄片状磁粉在平均粒径约 300, 5 和 0.1 μm 时的矫顽力 H_c 分别为约 1.59, 159 和 426 kA/m, H_c 随粒径减小而增大的趋势是很明显的。金属磁粉具有远

高于铁氧体(如 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 的饱和磁化强度和居里点, 可以获得高的输出信号和温度稳定性。但是, 金属磁粉容易氧化, 使磁性和稳定性都显著降低。近年来这一问题已经得到解决, 因而使金属磁记录粉进入实际应用。例如, 将针状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁微粉在氢气中还原, 可以制得平均粒径约 10—80nm 的金属 Fe 磁微粉, 其矫顽力可达 32—80kA/m, 而 Fe-Co(70%Fe)合金磁微粉的矫顽力更可高达 100kA/m, 远高于 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁微粉。可以看出, 磁记录介质从微米级磁粉发展到纳米级超细磁粉(磁微粉), 也促进了高密度磁记录的发展。但是, 磁记录微粉粒径也不能太小, 因为太小会出现超顺磁性, 这样又会显著降低矫顽力和温度稳定性。

稀土永磁材料是目前最大磁能积和内禀矫顽力都最高的永磁材料, 但其制造工艺较复杂。为了简化其部分工艺过程, 特别是最后的烧结工艺及获得特殊形状的异型材料, 有时会宁可牺牲其部分永磁性能(如最大磁能积)而采用较简便的工艺, 如粘结工艺、热压工艺等。但为了提高矫顽力, 也常采用减小材料的粒径的方法。例如, 采用新的 HDD(氢化-歧化-脱氢)工艺, 通过气相-固相反应, 可以使晶粒粗大的稀土永磁材料变为微晶磁粉, 再由这些微晶磁粉制成 Nd-Fe-B 热压永磁体和粘结永磁体, 其内禀矫顽力 H_{ci} 分别达到 1120 和 920 kA/m, 而采用其他方法制粉的对照值分别为 960 和 848 kA/m。

由真空蒸发 Fe, Co 和 Ni 金属到液体表面, 可制得直径约 2nm 的胶态超细磁粉。在 1.2MA/m 磁场中测得并外推到 0K 的饱和磁化强度, 都与块体材料的不同, 与块体饱和磁化强度的比值分别为稍大于 1(Fe), 约 0.9(Co) 和约 0.5(Ni), 产生这些偏离的原因可能是表面磁矩受到吸附于表面的活性分子的影响所致。

(三) 纳米磁膜材料

厚度为纳米级的磁膜为一维的纳米材料, 称为纳米磁膜材料, 又称超薄膜材料; 有的是其晶粒大小在纳米范围, 则称为(超)微晶磁膜材料, 亦可统称为纳米磁膜材料。这些材料的磁性与一般磁膜材料在某些方面有显著的不同, 常利用这些磁特性以获得多种优良的磁性材料。纳米多层(调制)磁膜的磁性特点也很值得注意, 如出现巨磁(致)电阻效应等。

将超快速冷却而得到的非晶磁性材料, 再经过适当的热处理, 可使非晶结构变为微晶结构, 因而可改善其磁性。例如, 将加入少量 Cu 和 Nb 的 Fe-B-Si 非晶软磁材料进行适当的热处理, Cu 可促进 Fe 成核而形成晶粒, 但 Nb 却能抑制晶粒长大, 因而可制成微晶(约 10 nm)磁膜或磁带材料, 其软磁性能可得到显著改善。如 Fe-B-Si 非晶磁性材料的磁导率 $\mu(100\text{kHz})$ 和矫顽力 H_c 分别为 5.8×10^3 和 6.9A/m, 但相近成分的微晶磁性材料则分别为 1.6×10^4 和 1.3A/m。又

如, 利用射频溅射方法制成的 Fe-(Zr, Ta)-C 微晶(约 10nm) 纳米磁膜, 得到高起始磁导率 [$\mu_i(1\text{MHz}) \sim 6 \times 10^3$]、高饱和磁通密度 ($B_s \sim 1.4\text{—}1.7\text{T}$) 和高居里点 ($\theta_f \sim 700^\circ\text{C}$) 的三高软磁纳米磁膜材料, 作磁记录头的输出要比非晶磁膜材料高 5dB, 实验表明在一定微晶粒径 (d) 范围内, $\mu_i \propto d^{-2}$, $H_c \propto d^2$, 可以看出其软磁性的改善随微晶的细化是十分显著的。还有由铁磁共振法论证了 Fe-Ni 纳米磁膜(5—100nm) 的表面磁性递变结构。

在提高磁记录密度的过程中, 虽然减小磁粉粒径, 使用纳米磁粉材料取得了一定的改进, 但由于磁粉需要使用粘结剂和分散剂, 降低了磁粉的有效体积和限制了记录密度的进一步提高, 因而研制和使用高矫顽力 H_c 和高剩余磁化强度 M_r 的连续磁膜、尤其是纳米级厚度的连续磁膜便成为重要的发展方向。制备这类连续纳米磁膜记录材料的方法有化学方法和物理方法两大类, 化学方法又可分为电镀法和化学镀法, 都需要在溶液中制备磁膜, 故又称为湿法; 物理方法又可分为溅射法、真空蒸镀法和离子喷镀法等, 都不需要使用溶液, 故又称干法。这些方法各有其特点和适宜制备的材料。例如, 长轴约 0.2—0.5 μm 的针状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉和磁层厚约 170nm 的溅射 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁膜的矫顽力 H_c 分别为 24—32kA/m 和 56kA/m; 溅射的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁膜(厚约 170nm) 和 Co-Ni-P 磁膜(厚约 8nm) 的矫顽力 H_c 和剩余磁通密度 B_r 分别为 56 和 48kA/m, 0.25 和 0.72T。可以看出, 连续纳米磁膜的记录磁性优于磁粉, 而金属纳米磁膜又优于铁氧体(金属氧化物)纳米磁膜。

(四) 磁性液体

纳米磁粉的一种重要应用是作磁性液体的基质。目前既未发现天然的(强)磁性液体, 又未制成人造的纯磁性液体, 而是采用纳米磁粉与一种液体均匀混合而成的胶状液体。这样制成的磁性液体既具有磁性材料的多种磁特性, 又具有液体的流动等特性。已在一些传统技术和高新技术中得到许多重要的应用。

磁性液体是由单磁畴的纳米磁粉作为基质, 不易挥发的液体载液和具有表面活性的分散剂三种材料均匀混合而制成的。制造磁性液体所用的单磁畴纳米磁粉的方法有化学沉淀法、热分解法、机械研磨法和电解法等。根据不同的用途, 可以采用特性不同的载液, 例如水、酯类和二酯类, 烃类, 氟碳类, 聚苯醚类和水银等。分散剂是在磁体基质和载液之间构成一层缓冲层, 以阻止磁粉在磁场或电场作用下凝聚, 因此要求分散剂为有适当链长的直链形分子, 一端吸附于磁粉表面, 另一端与载液胶溶。目前应用的分散剂主要有阴离子分散剂, 阳离子分散剂, 两性分散剂和中性(非离子)分散剂。常用的有油酸、亚油酸及多种聚二甲基硅氧烷等有机酸和聚合物等。

俄罗斯高能物理研究现状简介



· 毛慧顺 ·

俄罗斯的高能物理研究主要分布在科学院所辖的一些研究所中。但个别研究所仅有一、两个研究组。本文主要简介几个具有相当规模,在高能物理研究上有相当实力的研究中心。

1. 联合核子研究所 JINR (Joint Institute for Nuclear Research, Dubna)

联合核子研究所位于莫斯科北郊的杜布纳 (Dubna), 原是苏联、中国以及东欧等社会主义国家共同投资建立起来的核物理研究基地。50年代末, 60年代初, 不少中国原子能专家和留学生在该所从事过核科学和基本粒子的研究。但我国在60年代中已宣布退出联合所。

目前该研究所共有员工约6000人。合作成员国的约300个研究单位和30多个科学组织参加该所的研究工作。

过去几年, 联合核子所的研究内容集中在高能核物理和基本粒子物理, 如相对论核相互作用机制: 重要课题有“在相对论四速度空间中强子物质的反对称特性”, “四速度空间中多粒子过程的物理规律”, 利用俄罗斯高能物理所的70GeV原子加速器, 研究40GeV π 介子在核的库仑场中, 在阈值附

近产生 π 对的过程……等; 再如新元素的同位素和新的核的合成等也是该所的重要研究内容。近几年来, 联合所在粒子物理方面的重要实验成果来自两个方面: 一是在西欧核子中心 (CERN) 的加速器 LEP 上的物理工作 DELPHI, 该实验是与 CERN 合作完成的。联合所还参加了西欧中心的 NA-4 等实验; 二是在俄罗斯高能物理研究所的加速器完成的实验。

目前, 联合核子所已成立一个超高能实验室, 其实验主要在俄罗斯高能物理所, 西欧中心或美国费米实验室的加速器上进行。

联合核子所在1958年建的10GeV加速器还在。但目前已开始筹建对撞机, 计划分三步完成:

- (1) 1993—1994年完成重离子贮存环。
- (2) Charm- τ 工厂, 最大能量2.5GeV/束, 亮度 $1.1 \times 10^{31}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ 。希望1996—1997年完成。
- (3) 正负电子对撞机, 超导加速器, 8—10GeV/束, 希望2000年完成。

该加速器的预制研究已达十年, 已有1.5GeV的超导加速器模型。但目前经费是最大问题。若经费不允许, 准备用单束先作内靶实验, 暂不对撞。

2. 高能物理研究所

高能物理研究所位于莫斯科南郊的雪比古夫 (Серпухов) 城的布鲁特维诺镇 (Protvino)。1963年开始设计70GeV质子加速器(最大能量76GeV), 1967年建成, 1968年开始正式成立高能物理所。现有职工约6000人, 其中高级物理学家250人, 科学家和电子学等专家600人。高级物理学家配有1:10的助手。行政人员和工人约占总职工的1/2, 约3000人, 其中200名工人专门从事新加速器磁铁的生产。与德国、美国、法国和日本等国有关协作关系。

从1985年开始考虑筹建名为 UNK 的3TeV 质子-质子对撞机, 希望以此超过美国费米国立加速器实验室 (FNAL) 的2TeV 质子对撞机, 并与美国正在建造的超级超导对撞机 (SSC) 相抗争。原计划分三步

磁性液体既兼有磁性材料和液体的一些性质, 还具有另一些特有的性质。例如, (1) 典型的超顺磁性, 在磁场作用下无磁滞回线现象, 即剩余磁化强度和矫顽力都为零; (2) 可控的粘滞性, 可用外加磁场来控制其粘度; (3) 可调节的磁浮力, 可用外加磁场来改变磁性液体的表观密度和浮力; (4) 磁致双折射和二向色性, 可用外磁场使光在磁液中传输时产生各向异性和偏振; (5) 高度稳定性, 能长期保持均匀状态, 在磁场和重力场中不会发生凝聚和成团现象; (6) 磁致超声传输各向异性等。

根据磁性液体的组成和特性, 磁性液体可以分为三类: (1) 非金属磁性液体, 磁性基质和载液均为非金属; (2) 金属磁性液体, 磁性基质为 Fe、Co 或其合金

的纳米磁粉, 载液为非金属液体; (3) 全金属磁性液体, 磁性基质和载液(如水银)均为金属的磁性液体, 具有良好的导热性和导电性。

磁性液体因兼有磁性材料和液体的特点, 目前已在许多方面得到重要应用和显示独特的优点。例如, 用于轴密封和润滑, 具有承受高转速、非接触、基本无泄漏、无污染, 兼有润滑作用等优点; 用于扬声器, 可提高承受功率、改善音质和频率特性; 用它作磁液阻尼器, 可由磁场精确定位和控制; 用它作磁液传感器, 可用于高灵敏度测量加速度和非接触式测量输电线电流; 利用其磁光效应特点, 可制成磁控光快门、磁光调制器; 还可在宇航失重条件下用于磁流体发电、磁液陀螺、磁性燃料和磁性笔等, 利用磁力代替重力的作用。