

镍超细微颗粒的磁性*

都有为 徐明祥¹⁾ 吴 坚 史莹冰 陆怀先

南京大学固体微结构物理国家实验室, 南京, 210008

薛 荣 华

南京大学物理系, 南京, 210008

1991 年 1 月 28 日收到

本文报道了镍超细微颗粒的磁性。比饱和磁化强度随颗粒尺寸减小而降低, 当颗粒尺寸小于 15nm 时将会呈现剧烈地下降, 此时矫顽力 H_c 亦将趋近于零。有效磁各向异性常数估算为 $K = -5.8 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$, 远大于块状镍的数值。反磁化机制可用球键模型描述。对平均直径为 9nm 的样品, 居里温度 T_c 值明显地低于块状镍的数值, 这可能与点阵收缩有关。

PACC: 7560J; 7550C; 7530S

一、引 言

超细微颗粒的尺度介于宏观物体与原子、分子之间, 通常泛指 $10-10^5 \text{ \AA}$ 尺寸范围内的凝聚相微颗粒。从尺度上考虑, 超细微颗粒属于准零维的范畴, 颗粒尺寸的量变在一定条件下会产生物理、化学特性的质变, 如声学、光学、电学、磁学、热学以及催化等性质将显著地不同于原来的宏观物体, 对超细微颗粒的研究将会涉及到无限大系统中所忽略的一些基本的物理学、化学问题, 将会开拓出宽广的新应用领域。磁性是物质的基本属性之一, 对足够小的超细微颗粒, 当量子尺寸效应为主时, 具有电子奇、偶数颗粒的低温磁化率将显著地不同。微颗粒的磁化强度, 量子相干器件中的磁通量在低温时将会呈现宏观量子隧道效应。当超细微颗粒的尺度与单畴尺寸相当时将会呈现矫顽力极大值。远小于单畴尺寸时将会转变为超顺磁性状态。随着颗粒尺寸变小, 比表面积将会显著增加, 由于表面原子排列空间周期性的破缺, 通常导致表面磁各向异性能的增加。原子间距亦将随着颗粒尺寸的减小而改变, 从而导致居里温度的变化。有关超细微颗粒磁性的综述可参阅文献[9]。

本文将研究随着镍超细微颗粒尺寸的减小所导致磁学性能的改变。镍超细微颗粒亦是一类重要的催化剂, 对其磁性的研究将有助于人们对超细微颗粒物理、化学性质的深入了解。

* 国家自然科学基金资助的课题。

¹⁾ 现在工作单位: 浙江大学材料系, 杭州, 310027。

二、制 备

采用氮气氛中蒸发冷凝的工艺,控制氮气压,可以得到不同粒径的镍超细微颗粒,颗粒平均粒径 d 与氮气压 P 的关系曲线见图 1. 在我们的实验条件下,最小的平均粒径为 9nm, 最大为 85nm, X 射线物相分析表明镍超细微颗粒呈 fcc 晶体结构,晶格常数与大块材料基本一致,氧化物谱线很弱,未见与氮化物对应的谱线,所制备的样品在常温、常压下暴露于大气中半年后,比饱和磁化强度值基本不变, X 射线衍射结果亦未见氧化物峰增强. 这意味着在微颗粒表面存在着一层十分致密的氧化物薄层,从而阻止了内部进一步被氧化. 透射电子显微镜的观察表明,颗粒形态接近球状,由于静磁的互作用,相互联结而呈链状构型,如图 2 所示.

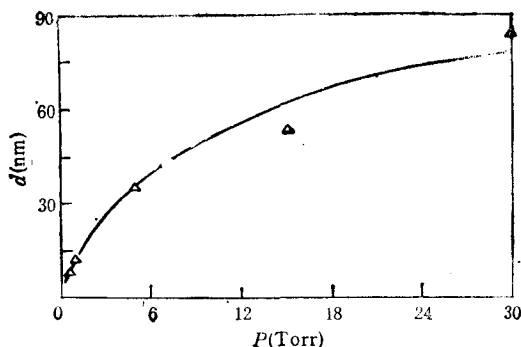


图 1 镍超细微颗粒的平均粒径 d 与氮气压 P 的关系曲线

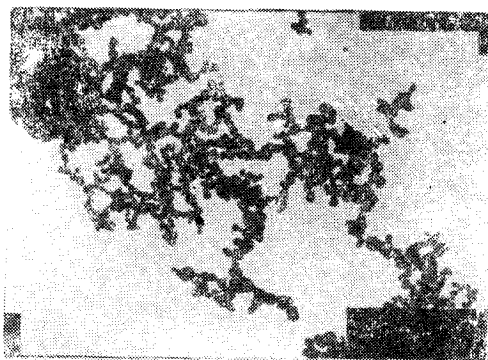


图 2 镍超细微颗粒的电子显微镜照片 $\times 50000$

三、饱和磁化强度与矫顽力随颗粒尺寸的变化

室温比饱和磁化强度 σ_s 与平均颗粒直径 d 的关系曲线见图 3, σ_s 随颗粒直径的减小而相应降低,尤其是 $d < 15\text{nm}$ 时下降曲线十分陡峭. 这意味着大部分微粒进入超顺磁状态. 矫顽力 H_c 与颗粒直径 d 的关系曲线如图 4. 当 $d < 15\text{nm}$ 时 H_c 趋近于零,与上述超顺磁性的估算相符合,因此我们有理由设想室温下超顺磁性临界尺寸大致在 15nm 附近,根据超顺磁性理论, $KV = 25kT$, 设 $T = 300\text{K}$, 估算室温有效各向异性常数 $K \approx 5.8 \times 10^5 \text{erg/c.c.}$, 较块状镍样品的 K 值 ($K_1 \sim -3.4-5.1 \times 10^4 \text{erg/c.c.}$)^[1] 为高,与铁的超细微颗粒的情况相似^[2]. 有效各向异性常数增大的原因有可能由于颗粒间联成链状而增加形状各向异性,以及微细颗粒的表面各向异性的增强. 这方面尚需深入地进行研究,尤其是小尺寸效应导致各向异性增强的机制. 由图 4 显见,当 $d_c \approx 65\text{nm}$ 时, H_c 呈现极大值, $H_{c\text{max}} \approx 250\text{Oe}$, 远低于一致转动的理论值; $H_c = 4K_1/3M_s \approx 1600\text{Oe}$, 因此对镍超细微颗粒的反转磁化过程尚不能用一致转动的模型进行描述,从电子显微镜的照片(图 2)显见,球状的镍微颗粒联结成链状结构,反转磁化过程拟以扇型球链反转磁化模式^[3]进行解释.

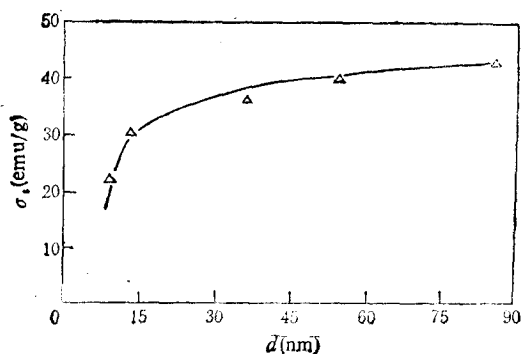


图3 室温比饱和磁化强度 σ_s 与平均颗粒直径 d 的关系曲线

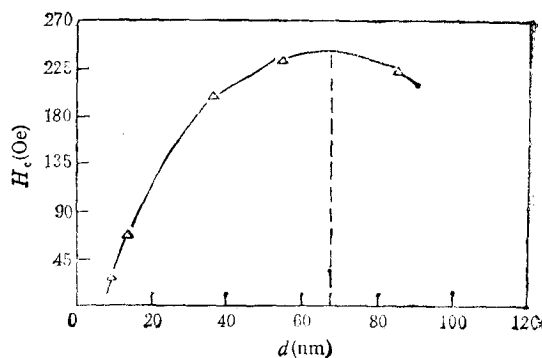


图4 镍微颗粒的矫顽力 H_c 与颗粒直径 d 的关系曲线

$$H_{c_n} = \mu(6K_n - 4L_n)/d^3$$

其中

$$K_n = \sum_{j=1}^n (n-j)/n^3,$$

$$L_n = \sum_{j=1}^{n-1} [n - (2j-1)]/[n(2j-1)^3],$$

n 为球链中的颗粒数, μ 为颗粒磁矩, d 为颗粒间距. 设 $n=5$, $H_{c_n} \approx 550\text{Oe}$, 大于实验值. Ohshiner^[4] 引入缺陷对球链模型进行修正后, 矫顽力将较上述理论计算为低, 而颗粒表面氧化层可能起着类似缺陷的作用, 从而可以定性地解释上述的实验事实.

四、居里温度

居里温度 T_c 为物质磁性的重要参量, 通常与交换积分 J 成正比例, 并与原子构型和间距有关, 从中可以获得重要的微观信息, 对于薄膜, 理论与实验研究表明, 随着铁磁薄膜厚度的减小, 居里温度将下降. Allan^[9] 推导得 T_c 与薄膜中原子层数 D 的关系式为

$$T_c(D) = T_c(\infty)(1 - C_0 D^{-1}),$$

其中 C_0 , λ 分别为与交换积分、有序度有关的参数.

为了确定镍超细微颗粒的 T_c 值, 我们测量了低场磁化率, 低场比磁化强度 σ 值, 以及高场比饱和磁化强度 σ_s 值随温度的变化, 以利于相互印证, 所有的测量均在纯的氮气或氩气保护气氛中进行, 交流低场磁化率在居里温度附近将呈现剧烈变化, 从而可以确定居里温度. 实验装置与原理见文献[6], 将细颗粒样品置于小试管中, 在 $f=5\text{kHz}$, $H_0=10\text{Oe}$ 条件下进行测量, 9nm, 13nm 以及 85nm 的镍微颗粒样品的 $V(\chi)-T$ 曲线见图5. $V(\chi)$ 为与交流磁化率 χ 有关的检测信号电压, $V(\chi) = \chi/[1 + N\chi]$, N 为样品的退磁因子, 显见, 对 85nm 样品的 $V(\chi)-T$ 曲线与镍块状样品基本一致, T_c 约为 350°C , 而对 d 约 13nm 与 9nm 的样品, $V(\chi)-T$ 升温曲线显著地不同于块状样品, 呈现缓慢的变化, 且在 T 约 300°C 时出现一小峰, 当测量温度达 400°C 后, 继而测定该样品的降温曲线, 则发现降温曲线的形状已变得与 $d=85\text{nm}$ 的样品相似[图5(b)], 这种不可逆的现象以及

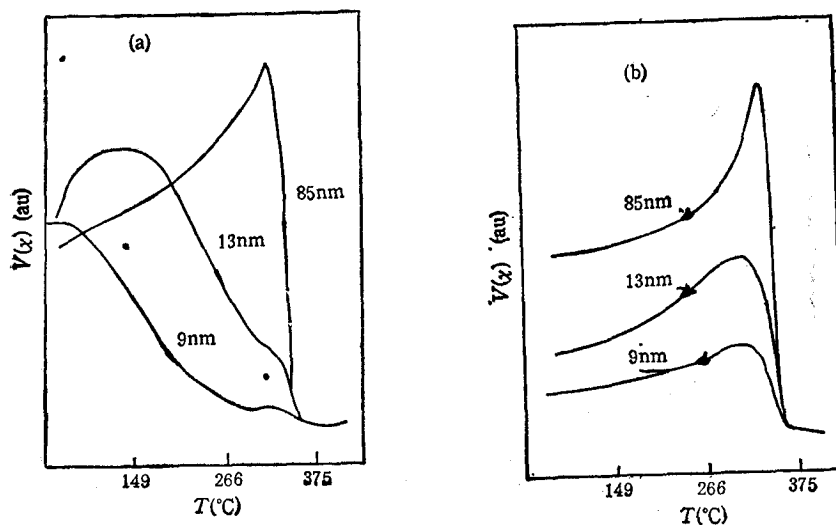


图5 镍微颗粒样品的 $V(\chi)$ - T 曲线 (a) 为升温曲线; (b) 为降温曲线

反常的 $V(\chi)$ - T 曲线可以用超顺磁性与颗粒长大的观点进行解释。对平均颗粒直径为 9nm 和 13nm 的样品,大部分颗粒处于超顺磁性状态,可以用郎之万公式来描述, $M_p = M_s \mathcal{L}(\mu H/kT) \approx \mu H/3kT$ ($\frac{\mu H}{kT} \ll 1$) 在居里点附近没有明显的 χ 值突变。而对 85nm 的颗粒,磁化强度与温度的关系服从布里渊函数,磁化率 χ 服从居里-外斯定律, $\chi = c/(T - T_c)$, 在居里点 T_c 附近呈现极大值。对于 9nm, 13nm 样品的 $V(\chi)$ - T 降温曲线不同于升温曲线而接近于正常的 85nm 样品, 这种不可逆现象可解释为镍超细微颗粒在升温过程中的凝聚与烧结长大, 300°C 温度附近的小峰标志着颗粒长大的临界温度。为了证实此点,我们将镍微颗粒在高纯氮气保护下升温至 400°C 然后降温至室温,进行电子显微镜观察与 σ_s 值对比, 电子显微镜观察表明热处理后粒子形状比原来变得不规则,而且粒径变大, σ_s 值在热处理前后的变化列于表 1。对 9nm 样品, 热处理后 σ_s 值显著增大,这意味着部分颗粒由于粒径的增大而在室温脱离超顺磁性状态。

由于 $\chi(T)$ 曲线的测量无法确定超顺磁性颗粒的居里温度,为此,我们又进行低磁场与高磁场下比磁化强度与温度关系的测量, 200Oe 下的 σ - T 曲线见图 6, 升、降温的循环曲线是不重合的,其理由与 $\chi(T)$ 曲线相同已作了解释。

表 1 镍微颗粒 400°C 热处理前后 σ_s 值对比

样 品	9nm	85nm
热处理前 σ_s 值 (emu/g)	22.5	43.5
热处理后 σ_s 值 (emu/g)	30.2	46.5
$\Delta\sigma_s/\sigma_s$	34.2%	6.8%

高磁场即 $H = 12000\text{Oe}$ 下的 $\sigma_s(T)$ 曲线见图 7, 由于外加强磁场, 可以使部分超顺磁性颗粒脱离超顺磁性状态, 按 $V(K_1 + M_s H) = 25kT$ 公式估算, 超顺磁性临界尺寸

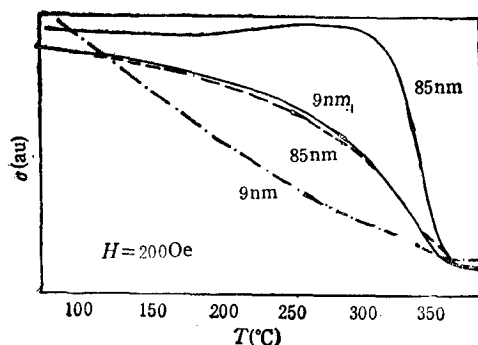


图6 低磁场 (200Oe) 下的比磁化强度与温度 T 的关系

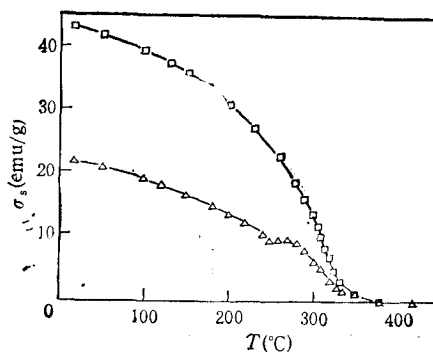


图7 高磁场 (12000Oe) 下的饱和磁化强度 σ_s 与温度 T 的关系
□ 为 85nm; △ 为 9nm; $H = 12000\text{Oe}$

下降为 6.7nm, 即使对平均粒径为 9nm 的样品, 仍可根据 σ_s - T 曲线确定居里温度, 但如图 7 所示, 对 9nm 样品在 260°C 温度附近 σ_s - T 曲线存在一突变。这突变如上所述是由于在测量升温过程中部分颗粒产生烧结长大所致。根据突变前 σ_s - T 曲线外插, 可近似获得 9nm 样品的 T_c 值近似为 300°C。

从以上实验结果出发, 尽管由于超顺磁性与微颗粒烧结长大因素的影响, 以致难以精确地确定 T_c 值, 但定性地可以确证随着颗粒粒径变小, 居里温度有所下降。

Apai 等人^[7]用 EXAFS 方法直接证明了镍、铜原子族的原子间距随着颗粒尺寸的减小而减小, 其可能的原因是随着颗粒减小, 比表面积增大, 而表面原子的最邻近配位数显然低于体内, 导致非键电子对的排斥力降低, 从而使原子间距减小。Standnik 等人^[8]用 ^{61}Ni 作穆斯堡尔元素研究了镍微颗粒的表面磁性, 用 X 射线衍射方法亦表明对 50 Å 的镍微颗粒点阵收缩约为 2.4%, 根据铁磁性理论, 对镍, 随着原子间距的减小将会导致交换积分减弱, 从而可以解释随着颗粒尺寸的减小导致居里温度的降低。

本课题还得到中国科学院磁学开放研究实验室的资助, 深表感谢。

- [1] R. M. Bozorth, *J. Appl. Phys.*, **8**(1937), 575; 物質の磁性, 共立出版株式会社, (1958), 262.
- [2] S. Nafis, Z. X. Tang, B. Date, C. M. Sorensen, G. C. Hadjipanayis, K. J. Klabunde, *J. Appl. Phys.*, **64** (1988), 5835.
- [3] I. S. Jacob and C. P. Bean, *Phys. Rev.*, **100**(1955), 1060.
- [4] K. Z. Ohshiner, *IEEE Trans. on Mag.*, **MAG-23**(1987), 2826.
- [5] G. A. T. Allan, *Phys. Rev.*, **B1**(1970), 352.
- [6] 薛荣华、赵骥万、路权, 南京大学学报, **4**(1986), 11.
- [7] G. Apai, J. F. Hamilton, J. Stohr and A. Thompson, *Phys. Rev. Lett.*, **43**(1979), 165.
- [8] Z. M. Standnik, P. Griesbach, G. Dehe, P. Gutlich, T. Kohara and G. Stroink, *Phys. Rev.*, **B35** (1987), 6588.
- [9] 都有为, 磁性材料及器件, **3**(1990), 20.

MAGNETIC PROPERTIES OF ULTRAFINE NICKEL PARTICLES

DU YOU-WEI XU MING-XIANG WU JIAN SHI YING-BING LU HUAI-XIAN

National Laboratory of Solid State Microstructure, Nanjing University, Nanjing, 210008

XUE RONG-HUA

Department of Physics, Nanjing University, Nanjing, 210008

(Received 28 January 1991)

ABSTRACT

In this paper we report the magnetic properties of ultrafine Ni particles. The specific magnetic moment drastically decreases with reducing the diameter d of particles when $d < 15$ nm. The coercivity H_c also approaches zero when d is about 15 nm. The value of effective magnetic anisotropy constant is determined as $K = -5.8 \times 10^5$ (erg/c.c.). It is found to be larger than the bulk one. The mechanism of reversal magnetization can be understood by sphere chain model. Curie temperature T_c is obviously lower for 9 nm average diameter particles as compared with the bulk, this may result from the lattice contraction.

PACC: 7560J; 7550C; 7530S