

密级:_____



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

铁基磁性纳米颗粒的化学制备及磁学性能的研究

作者姓名: _____ 宋宁宁

指导教师: _____ 成昭华 研究员

_____ 中国科学院物理研究所

学位类别: _____ 理学博士

学科专业: _____ 凝聚态物理

研究所: _____ 中国科学院物理研究所

2014 年 5 月

Chemical synthesis of Iron-based magnetic nanoparticles
and the investigation on magnetic properties

By
Ningning Song

A Dissertation Submitted to
The University of Chinese Academy of Sciences

In partial fulfillment of the requirement

For the degree of

Doctor of Science

Institute of Physics Chinese Academy of Sciences

May, 2014

摘要

铁基磁性纳米颗粒因其较高的矫顽力、居里温度、饱和磁化强度、及良好的化学稳定性等特点被广泛应用于高密度信息磁记录、磁流体、高频微波器件和生物医药等多个领域。在保证纳米颗粒粒径和形貌均一、结晶性良好的前提下，能否大规模制备纳米颗粒极大限制了铁基磁性纳米颗粒更广泛的研究和应用。本文利用高温油相法成功地实现了 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒的克规模制备，并对其合成原理进行了初步的研究，以期推广到更多的纳米颗粒体系。同时对铁基磁性纳米颗粒的静磁、自旋输运及高频性质进行了研究，主要结果如下：

(1) 通过改进的“heating-up”成方法，以乙酰丙酮铁为前驱体成功实现了 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒的克规模合成。通过调节前驱体浓度及前驱体/表面活性剂比例可以在保证产量较大且形状为规则球形的前提下在 3nm 到 20nm 的范围内调控纳米颗粒的粒径。在调控过程中发现，纳米颗粒粒径的变化随表面活性剂/前驱体比例的改变表现为非单调性。表面活性剂对纳米颗粒的合成起关键作用，且在纳米颗粒合成的不同阶段，所起的作用不同，分别为：抑制小粒径纳米颗粒的生长、阻止成核和控制铁的羧酸盐化合物的热分解。

(2) 采用调控纳米颗粒体系压力大小进而调控颗粒接触状态的方法研究 Fe_3O_4 纳米颗粒输运机理。发现纳米颗粒体系压力的改变导致了 Fe_3O_4 纳米颗粒输运机理的转变。压力为 1.0GPa 到 5.0GPa 的 Fe_3O_4 纳米颗粒体系，温度-电阻率关系曲线满足 $\rho \propto T^{1/4}$ ，符合 Mott's VRH 输运机制；压力为 20.0MPa 的纳米颗粒体系温度-电阻率关系曲线满足 $\rho \propto T^{1/2}$ ，符合 Efros's VRH 输运机制。并利用蒙特卡洛模拟方法对这一实验结果进行了拟合和分析。研究表明，在 Fe_3O_4 纳米颗粒体系，压力较小时纳米颗粒体系的输运只体现出电荷的传输；压力增大后电子自旋在体系的输运中起主要作用。

(3) 进一步对 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒和包覆 SiO_2 壳层后的 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒的磁性和高频性能进行了研究。利用穆斯堡尔谱对其磁性研究发现，由于颗粒间偶极相互作用的影响，室温下包壳后 Fe_3O_4 纳米颗粒由铁磁性转变为超顺磁性。

而 SQUID 直流磁性研究表明,包壳前后 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒均表现为超顺磁性,只是闭锁温度 T_B 从包壳前的 86K 降低到包壳后的 37K。同一个体系,由于 SQUID 的测试时间窗口为毫秒到秒量级,而穆斯堡尔谱的测试时间为 10^{-9} 秒,从而导致纳米颗粒体系表现出不同的磁性,这是由于测量时间窗口与纳米颗粒弛豫时间 (10^{-10}s) 之间相对关系决定的。我们希望能在高频领域也观测到这种超顺磁/铁磁性质的转变对其高频性质的影响。研究表明未包壳的 Fe_3O_4 纳米颗粒截止频率为 5.3GHz,包壳后截止频率增大到 6.9GHz。高频磁性研究发现,超顺磁态/铁磁态的转变,可以大大提高其截止频率,甚至可以超过材料本身的自然共振频率。

(4) 利用高温油相法,以乙酰丙酮铁和乙酰丙酮钴作为前驱体成功制备了 13、20 和 40nm 方块形状的 CoFe_2O_4 纳米颗粒。分别研究了它们的静磁和高频性能。研究表明, CoFe_2O_4 纳米颗粒的饱和磁化强度、矫顽力和剩磁均随粒径的减小而减小。截止频率随粒径的减小而增大,这可能是由粒径减小后有效各向异性增强所导致。

(5) 另外,还研究了优异的磁热材料 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{Co}_{0.2}\text{H}_{1.7}$ 金属间化合物的微波吸收和磁制冷性质。我们第一次实现了将电磁吸收和磁制冷能力集合在一个多功能材料中,同时得到 -42dB 的微波吸收及 $-20\text{JKg}^{-1}\text{K}^{-1}$ 的磁熵变。优良的微波吸收性能源于较大的磁损耗、介电损耗以及两种损耗的有效互补;同时巨大的磁热效应为其在微波吸收过程中避免温度升高及减小红外辐射提供了一种新的技术手段。

关键词: 磁性纳米颗粒, 高温油相合成法, Fe_3O_4 纳米颗粒, CoFe_2O_4 纳米颗粒, $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{Co}_{0.2}\text{H}_{1.7}$ 金属间化合物, 电子自旋, 微波吸收, 磁热效应, 穆斯堡尔谱。

Abstract

Iron-based magnetic nanoparticles with novel properties such as high coercivity, high Curie temperature, high saturation magnetization and good chemical stability, have attracted much interest due to the potential applications in ultrahigh density magnetic storage, magnetic fluid, high-frequency microwave devices and biomagnetism. While up to now, it is difficult to synthesis nanoparticle with narrow size distribution, regular shape and good structure in lage-scale. In this paper, we presented a scale-up synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles, and it is expected that such a scale-up synthesis is helpful for the development of the gram-scale or kilogram-scale synthesis of monodisperse nanoparticles. On the other hand, the static magnetic, spin-transport and high-frequency properties were investigated. The main results are as follows:

(1) Large-scale Fe_3O_4 nanoparticles were prepared using $\text{Fe}(\text{acac})_3$ as precursors via heating-up synthesis method. By changing the concentration of the precursor and the ratio of the surfactant/precursor, the size of the synthesized spherical Fe_3O_4 nanoparticles could be controlled from 3 to 20nm. It is found that the size of the Fe_3O_4 nanoparticles did not show a monotonic change with an increasing molar ratio of surfactant/precursor. The surfactant played an important role in the synthesis process. The roles in different stages of the “heating-up” synthesis method are preventing the aggregation of small nanoparticles, suppressing the nucleation process, and inhibiting the pyrolysis of the iron carboxylate, respectively.

(2) The transport mechanisms of Fe_3O_4 nanoparticles were investigated by only changing the cold-press pressures. It is found that the transport mechanisms can be changed by tuning the pressure. For the samples pressed under 1.0-5.0GPa, the temperature dependence of resistivity curve is best fitted by the $\rho \propto T^{1/4}$, revealing the Mott’s VRH mechanism; while the temperature dependence of resistivity curve for the sample pressed under 20MPa can be best fitted with the relation of $\rho \propto T^{1/2}$,

suggesting the Efros' VRH mechanism. Monte Carlo simulation indicated that the spin-dependent exchange energy plays a dominant role in the former mechanism, while the charging energy is dominated in the latter one.

(3) We further investigated the magnetic and high-frequency properties of Fe_3O_4 nanoparticles and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ core-shell nanoparticles. The Mössbauer spectra at room temperature clearly showed a ferromagnetic behavior in the Fe_3O_4 nanoparticles sample while a superparamagnetic behavior in the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ core-shell nanoparticles sample which is caused by the dipole interaction. The DC magnetization measurement indicates that a superparamagnetic behavior in both the two samples, the T_B is 86K for the Fe_3O_4 nanoparticles sample 37K for the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ core-shell nanoparticles sample. The different results obtained from Mössbauer spectrum with those from DC magnetization measurements can be explained by the relationship between the experimental observation time and relaxation time. We expect the superparamagnetic/ferromagnetic behavior could affect the high-frequency properties in the higher frequency regime. It is found that the cut-off frequency can be enhanced from 5.3GHz for Fe_3O_4 nanoparticles to 6.9GHz for $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ core-shell structure superparamagnetic nanoparticles, which are much higher than the natural resonance frequency for Fe_3O_4 bulk material.

(4) Monodisperse CoFe_2O_4 cubic nanoparticles were prepared via the high-temperature organic-phase method, using $\text{Fe}(\text{acac})_3$ and $\text{Co}(\text{acac})_2$ as precursor. The size of as-prepared CoFe_2O_4 cubic nanoparticles is 13, 20 and 40nm, respectively. The saturation magnetization, coercivity and remanence decreased with the decreasing of the particle size, while the cut-off frequency increased with the decreasing of the particle size. This is possibly because of the increasing of effective anisotropy with decreasing of particle size.

(5) We also investigated the microwave absorption and magnetic refrigeration properties in the excellent magnetocaloric materials, $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{C}_{0.2}\text{H}_{1.7}$ intermetallic

compound. To our knowledge, the results of giant microwave absorption of -42dB and magnetic entropy change of $-20\text{J Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ in one multifunctional material have never been reported. The excellent electromagnetic wave absorption results from the large magnetic loss and dielectric loss as well as the efficient complementarity between relative permittivity and permeability. The giant magnetocaloric effect in this material provides an ideal technique for cooling the MAMs to avoid temperature increase and infrared radiation during microwave absorption.

Key words: magnetic nanoparticles, high-temperature organic-phase method, Fe_3O_4 nanoparticles, CoFe_2O_4 nanoparticles, $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{C}_{0.2}\text{H}_{1.7}$ intermetallic compound, electron spin, microwave absorption, the magnetocaloric effect, Mössbauer spectra.

目录

摘要	I
Abstract	III
第一章 绪论	1
1.1 零维纳米材料总论	1
1.1.1 纳米科技与纳米材料	1
1.1.2 零维纳米材料	2
1.2 零维磁性纳米材料概述	3
1.2.1 零维磁性纳米材料的性质	3
1.2.2 零维磁性纳米材料的磁性调控	6
1.2.3 零维磁性纳米材料的应用	6
1.3 高频磁性概述	8
1.3.1 高频磁性的理论基础	8
1.3.2 高频微波的反射吸收原理	13
1.3.3 高频磁性材料电磁参数的测量方法及原理	14
1.4 纳米材料的制备方法	18
1.4.1 金属及金属氧化物纳米材料的液相制备方法	20
1.4.2 金属及金属氧化物纳米材料高温油相法制备方法	21
1.4.3 磁性金属及金属氧化物纳米颗粒的高温油相制备方法	24
1.4.4 复合结构的磁性纳米颗粒的制备方法	24
1.5 本课题的提出, 内容和意义	25
第二章 单分散、粒径可控的 Fe_3O_4 纳米颗粒的克规模合成	27
2.1 引言	27
2.2 实验方法和表征手段	28
2.2.1 纳米颗粒的制备	28
2.2.2 纳米颗粒的表征	29
2.3 实验结果及讨论	29
2.4 小结	39
第三章 Fe_3O_4 纳米颗粒自旋依赖的输运效应	41
3.1 引言	41
3.2 实验部分	42
3.2.1 实验方法	42
3.2.2 表征手段	42
3.3 实验结果和讨论	43
3.4 小结	53
第四章 超顺磁效应对 Fe_3O_4 纳米颗粒高频性质的影响	54
4.1 引言	54
4.2 实验部分	55
4.3 实验结果和讨论	56
4.4 小结	62
第五章 不同粒径 CoFe_2O_4 方块纳米颗粒的高频性质研究	64
5.1 引言	64

5.2 实验部分	65
5.2.1 纳米颗粒的制备	65
5.2.2 纳米颗粒的表征	65
5.3 实验结果和讨论	66
5.4 小结	70
第六章 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{C}_{0.2}\text{H}_{1.7}$ 多功能金属间化合物微波吸收和磁制冷性能研究	71
6.1 引言	71
6.2 实验部分	72
6.3 实验结果和讨论	74
6.4 小结	79
第七章 结论	81
参考文献	83
博士期间发表论文	95
申请专利	95
学术会议列表	95
获奖	96
致谢	97

第一章 绪论

1.1 零维纳米材料总论

1.1.1 纳米科技与纳米材料

纳米科技是早在 20 世纪 80 年代逐步兴起的一门多学科交叉的综合性前沿学科。其基本含义是在纳米尺度（1-100nm 之间）研究物质的性能、相互作用及应用，包括原子、分子的直接操作和安排等[1]。纳米技术的研究领域主要包括以下几个方面：（1）纳米材料学。主要是纳米材料的制备，表征及性能的研究；（2）纳米计量学。主要是在纳米尺度下长度和大小的测量，测量误差小于 1 纳米；（3）纳米电子、光电和信息与通讯技术。主要是利用量子效应的原子组装、原子操控、纳米材料表征、纳米机构的光电性质及纳米电子器件；（4）纳米生物与医药技术。比如认识纳米尺度的生物大分子的精细结构，并且按照自己的意图进行嫁接或剪裁，进而使生物大分子具有新的特殊的功能；还可以通过自组装将零件或组件放入细胞内进而形成新的材料[2]。

经过 20 多年的发展，纳米技术发展之迅速，涉猎范围之广，应用前景之大使得全世界的科学家都认识到了纳米技术的重要性，纷纷不惜重金开展纳米技术的研究。而纳米材料学是纳米技术研究的基础，同时也是纳米技术最富活力，研究内容最丰富的分支学科。

所谓纳米材料，是指其特征尺寸在三维空间至少有一维处于纳米尺度，或它们做基本单元所构成的材料。并且此时的材料具有常规尺寸材料所没有的新的物理化学性质。根据维数，纳米材料可以划分为三类：（1）零维纳米材料，指在三维空间下特征尺度都处于纳米级，如量子点，纳米团簇纳米颗粒等；（2）一维纳米材料，指在空间中二维下特征尺度处于纳米级，如纳米管，纳米棒，纳米线等；（3）二维纳米材料，指在空间中三维下特征尺度处于纳米级，如超晶格、多层膜、超薄膜等。尺度的下降使其衍生出不同于传统材料的新的物理效应，如量子尺寸效应，体积效应，表面效应等。材料也因此因此在磁学，光学、电学、热学、力学、生物学、化学等方面获得了更多神奇的性质，并且在生物医药、军事国防、化工、电子、航空、冶金、轻工等领域突显了其应用价值。

纳米材料的发现使凝聚态物理出现了很多新奇的研究课题。无论是零维，一维

还是二维的纳米材料在各个学术及应用领域均有非常深远的应用价值。其中，零维纳米材料作为构建低维纳米材料的基础，也是低维纳米体系重要的组成部分，在纳米材料的发展中具有举足轻重的地位。下面重点介绍零维纳米材料。

1.1.2 零维纳米材料

由于零维纳米材料在空间三个维度的尺度均受到限制，使得纳米尺度的各种效应在零维纳米材料上得到淋漓尽致的体现，进而使之具有很多新奇的特性。除了之前提到的量子尺寸效应、体积效应、表面效应之外，还有宏观量子隧道效应、库伦阻塞与量子隧穿、介电效应等。

另外，值得一提的还有纳米颗粒的自组装特性。纳米颗粒自组装后会展现出与孤立纳米颗粒不同的物理、化学性质，这一点同原子、分子组成块体材料后会表现出不同的整体性能一样[3]。通常纳米体系自组装的相互作用力有磁相互作用、氢键作用、亲水性的吸引力、范德华力、表面张力等。Shouheng Sun 教授、JiYe Fang 教授、Stephen Mann 教授等都实现了不同种类纳米颗粒的超大面积自组装超晶格。如图 1.1.1-1 所示。

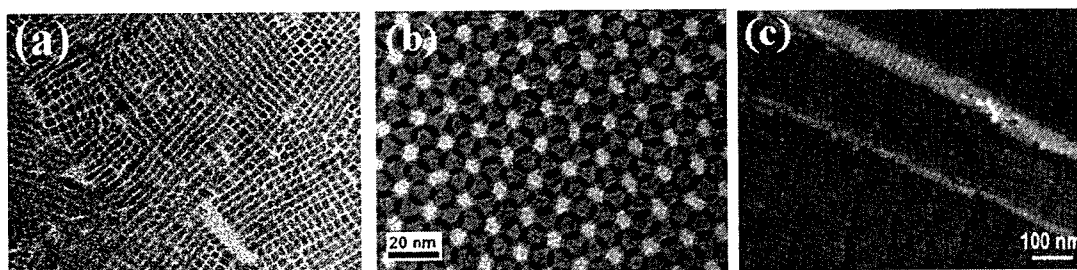


图 1.1.1-1 纳米颗粒的自组装超晶格：a) BaCrO_4 纳米颗粒 [4]；b) Fe_3O_4 超晶格结构[5]；c) In_2O_3 纳米颗粒超晶格结构[6]

这些优越的结构特征及物理性能，使得零维纳米材料在纳米电子学、新材料、高频微波、光学及生物医学领域有着深远、广泛的应用价值。比如：半金属或稀磁半导体纳米颗粒在自旋阀器件中的应用可以极大的降低器件功率，提高磁信息的存储密度进而提高运行速度[7]；Pd, Pt 或 PdPt 纳米颗粒应用于有机的催化反应中可以更大的提高催化效率[8]；纳米颗粒应用于纳电子晶体管器件中，可以大大的降低能耗，提高信噪比，加快反应速度[9]；不同粒径的 CdSe 纳米颗粒会

随着粒径的减小而出现吸收峰的蓝移现象[10]，而 NiO 纳米颗粒相对块材在 200-1400 纳米范围的三个吸收峰则会发生明显的红移现象[11]；基于零维纳米材料生物医药方面已经发展出标记、示踪、检测诊断和治疗五个大的研究方向[12]。

总之，零维纳米材料作为最小的构建单元由于其在纳米尺度下各种神奇的效应使其在近几十年来受到了广大科学工作者的高度重视。

1.2 零维磁性纳米材料概述

作为纳米材料家族的一员，磁性纳米材料由于同时具备特殊的磁性及电学，光学等性质，已经受到了材料学界的广泛关注。早在 20 世纪 70 年代，人们就已经开始了对磁性纳米材料的研究。1988 年，巨磁电阻效应在 Fe/Cr 纳多层膜中的发现推动了磁性纳米材料的进一步发展，也因此掀起了人们研究磁性纳米材料的热潮[13]。磁性纳米材料的性质很大程度上区别于常规的磁性材料是因为磁性纳米材料的长度已经非常趋近于一些磁性特征长度，例如，超顺磁临界尺度（几纳米到几十纳米），交换长度（ $\sim 1\text{nm}$ ），磁畴壁宽度（ $\sim 10\text{nm}$ ）等。很多神奇的磁学性质也因此而表现出来。这种因为几何上的受限而导致的材料磁学性能的变化无论在理论上还是实验上均得到了验证及广泛的研究[14]。目前，无论是在基础研究还是应用研究，磁性纳米材料都取得了长足的进步，在国民经济以及国防技术的发展中处于举足轻重的地位。纳米磁性材料的研究已经成为最具吸引力的热点研究之一。因此对磁性纳米材料物理和化学等特殊物性进行研究，并探索合成具有新性能的磁性纳米材料，进一步设计新的材料和器件以顺应时代的发展和需要已经迫在眉睫。

1.2.1 零维磁性纳米材料的性质

当材料尺寸降低至纳米级后，由于量子尺寸效应、体积效应、表面效应等不同于块体材料的物理效应，磁性纳米材料会衍生出很多显著区别于块体磁性材料的神奇的磁学特性。下面将对文献中常见的磁性纳米材料的磁学性质进行总结：

1. 超顺磁性

实际上超顺磁性并不是材料特性的改变。每个磁性纳米颗粒的磁各向异性能使

其磁矩保持在某个固定的方向，它的表达式为 $E(\theta) = K_{eff}V \sin^2 \theta$ ，其中 V 是颗粒体积， θ 是易磁化轴与磁化方向的夹角。磁各向异性能会随着粒径的减小而减小。随着磁性纳米颗粒粒径的减小，当磁各向异性能($E(\theta)$)减小到可以与热运动能($k_B T$)相比拟时，磁性纳米颗粒的磁矩就不会再固定在一个确定的方向上，而是由于热扰动而做无规的转动，由此导致了超顺磁现象[15]。此时的磁化矢量不再被固定于易磁化方向，而是有一定的统计涨落。这种涨落分为两种：集体磁激发，指磁化矢量围绕易磁化方向的微小涨落；超顺磁弛豫，磁化矢量沿易磁化方向跳跃。当温度降低到一定程度时，随着热运动能降低，磁性纳米颗粒会呈现铁磁性，这个特定的温度被叫做冻结温度或临界温度（Blocking Temperature）[16]。

2. 高矫顽力

高矫顽力是小尺寸效应作用于磁性纳米颗粒磁学性质的另一个表现。在宏观磁性材料中，由于静磁能（magnetostatic energy, ΔE_{MS} ）和畴壁能（domain-wall energy, E_{dw} ）的竞争作用会形成多磁畴的复杂畴壁结构。随着磁性纳米颗粒粒径的减小，静磁能减小而畴壁能增大。达到某一临界尺寸时，磁性纳米颗粒不再是多磁畴结构而是单磁畴结构。这一临界尺寸的大小主要取决于各种各向异性能之和。在单畴的磁性纳米颗粒中，所有磁矩都统一地沿一个方向排列。由于不存在畴壁位移，所以它的磁化反转机制是自旋的一致转动。也因此单畴磁性纳米颗粒中矫顽力会有所升高[17]。在磁滞回线上表现为，在高于居里温度时较小的感应磁场就会使磁性纳米颗粒饱和并且总会经过原点，也就是说磁性纳米颗粒会在一定磁场下饱和但没有剩磁。

3. 磁化率

磁性纳米颗粒的磁学性质不仅受温度的影响，还受所包含电子数的奇偶的影响。当所包含电子数的奇偶不同时，磁性纳米颗粒的磁学性质随温度也会有不同的表现。电子数是奇数时，其磁化率遵从居里-外斯定律， $\chi = C / (T - T_c)$ ；电子数是偶数时，则遵从 $\chi \propto k_B T$ 。磁性纳米颗粒在高磁场下为超顺磁特性，磁性纳米金属的磁化率则是块材金属的 20 倍[18]。

4. 居里温度和磁相变温度

居里温度 T_c 作为磁性的重要参数之一，正比于交换积分 J_e ，并与原子间距和

构型有关。根据铁磁性理论,对于纳米颗粒,随着原子间距减小,交换积分 J_e 也会随之减小,从而居里温度 T_c 也会随粒径减小而降低[19]。实验证明[20],随着磁性纳米颗粒粒径的减小,其内部的原子间距也随之减小。例如, 85nm 的 Ni 纳米颗粒其居里温度大约 623K, 低于块材 Ni 的居里温度(631K), 当粒径降到 9nm 时, 其居里温度下降至 573K。

在强磁性纳米颗粒体系中,随着磁性纳米颗粒粒径的减小,表面原子比例增大,表面作用增强,因此其物理特性相对于块体会发生显著的变化。以 Fe_3O_4 为例,在一定温度以上 Fe_3O_4 块材位于八面体 B 位上的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 离子是混乱排列的,这两种 Fe 离子上的价电子因容易发生跳跃而使材料的电阻率随之降低。当低于这一温度时,相应的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 离子则会有序排列,使这两种 Fe 离子上的价电子不容易发生跳跃而使材料的电阻率随之增大。这个临界温度被称为维尔韦温度(Verwey),这种相变也被称之为维尔韦相变[21]。实验研究表明, Fe_3O_4 块材的 Verwey 温度为 120K, 而 8nm Fe_3O_4 纳米颗粒的 Verwey 温度却低于 80K。

5. 因表面效应而引起改变的几种的磁学性能

随着磁性纳米颗粒粒径的减小,比表面积增大,而表面和界面的效应所起的作用也因此增大。例如, 1.6nm 面心立方 Co 纳米颗粒中,有将近 60% 的自旋来自表面自旋,这些表面自旋的存在通常会导致磁化率的增大,与此同时对称性的破坏也会改变晶格常数,能带结构等[22]。经常观察到的由于表面效应引起的磁性纳米颗粒磁学性能的变化有:饱和磁化强度的降低(在氧化物纳米颗粒中尤其明显)[23];表面各向异性的出现会导致磁各向异性 (k_{eff}) 的增强[24];较低温度时在反铁磁性纳米颗粒中容易产生弱铁磁性[25];铁磁反铁磁的界面交换耦合作用会产生交换偏置效应(exchange-bias effect),常见体系有 Fe_3O_4 -CoO, Fe-FeS, Fe/ Fe_2N , Ni/NiO, Co/CoO 纳米结构[26];在铁磁-铁磁界面上由于交换耦合会产生某些纳米永磁材料[27]。

此外,磁性纳米颗粒还有很多其它的磁学性质。例如,由于介观量子隧穿效应,某些具有高磁晶各向异性的磁性纳米颗粒其低温反磁化曲线会呈现阶梯状的变化[28];在 Au、Ag、Cu 等材料中掺入 Fe、Co、Ni 等磁性纳米颗粒后将会产生明显的巨磁阻效应等。总之,磁性纳米颗粒的磁学性质受组分、形状、尺寸、以及纳米晶的有序程度等因素的影响,并呈现多样化的特点。

1.2.2 零维磁性纳米材料的磁性调控

除了磁性纳米材料的组分、形状、尺寸及纳米晶的有序程度等因素会影响其磁学性质外,通过调控颗粒间的偶极相互作用也会在很大程度上影响磁性纳米颗粒的磁学性质。以超顺磁性质为例,根据 Neél-Brown 理论[29],

$$\tau_m = \tau_0 \exp(E_a/k_B T)$$

$$E_a = E_K = KV \cos^2 \theta$$

单个纳米颗粒由铁磁到超顺磁性的转变只取决于磁晶各向异性性能与热能的相对关系。而对于纳米颗粒的集合体,有效各向异性性能 E_a 不只是磁晶各向异性性能,还包括偶极相互作用能和外磁场能, $E_a = E_K + E_{dip} + E_{appl}$ 。其中 τ_m 是磁矩翻转的时间, τ_0 被称为 attempt time。 E_a 是有效各向异性性能, E_K 是磁晶各向异性性能, E_{dip} 是偶极相互作用能, E_{appl} 是外场能。调控纳米颗粒间偶极相互作用的方法有很多,例如曾报道过 Si 片上长 Fe 纳米颗粒薄膜[30], Co 颗粒膜上包覆 Pt[31], Co 纳米颗粒上包覆 Al_2O_3 [32], 纳米颗粒分散于溶液中[33]等。但是这些方法存在颗粒分散不均匀,颗粒间偶极相互作用调控不精确等问题。而采用化学方法将单分散磁性纳米颗粒进行表面活性剂的添加或取代进而得到核壳结构的纳米颗粒可以有效调节纳米颗粒间的间距,接触状态等,进一步精确调控磁性纳米颗粒间的偶极相互作用。进行纳米颗粒包覆的无机材料主要是 SiO_2 。 SiO_2 包壳后的磁性纳米颗粒具有生物惰性,无论在生物体中还是空气中都非常稳定。并且 SiO_2 的材质相对较硬,因此在调控纳米颗粒间距时不会因为纳米颗粒间的相互碰撞、挤压而变形。

1.2.3 零维磁性纳米材料的应用

随着信息社会的高速发展,信息存储的高密度化,电子器件的小型化以及反应速度的快速化越发需要具有特殊磁学性能的纳米材料。与此同时,随着生物纳米技术的不断进步,为了解决医学界难以攻克诊断、治疗等问题,纳米材料尤其是具备良好的生物相容性的磁性纳米材料与生物学的综合交叉成为了当务之急。在这种背景下,鉴于磁性纳米颗粒诸多独特的磁学特性,越来越多的科学家对磁性纳米材料进行基础科学研究和应用探索。

1. 生物医药领域[34,35]

磁性纳米颗粒在生物医药领域的应用主要集中在两方面：体外应用和体内应用。体外应用主要是利用表面的化学修饰与特定细胞、DNA、蛋白质等发生识别而相结合，进而从混合物中分离出或标定出这些物质。体内应用主要为磁共振成像技术（MRI），这种技术由于可以用来对生物内脏器官和软组织进行无缺的快速检测，已经成为诊断软组织病变尤其是检测肿瘤的最为有效的临床诊断方法之一。

临床应用的磁性纳米颗粒主要集中于磁性铁氧化物方面（主要是四氧化三铁 Fe_3O_4 和三氧化二铁 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ），它也是唯一被 FDA 批准应用于临床的磁性纳米材料。特别是四氧化三铁磁性纳米颗粒的稳定性、靶向性强、药物包含率高及释放速度可控等特点，被广泛研究应用于生物医药领域，在疾病的诊断方面表现出显著的功能特性。

2. 高频微波领域

磁性纳米材料在高频微波领域的应用主要包括信息技术和国防军事两个方面。信息技术主要包括计算机技术和通讯技术。目前计算机的运行速度飞速提高，时钟频率和传输线路都工作在 GHz 以上。同时，面对海量信息的处理及传输需要，卫星广播电视、移动无线通讯及雷达设备的工作频段也都处在 GHz。而且通讯网络已经广泛使用并且在全国普及，3G 手机（工作频率 1.8-2.4GHz）马上就要被 4G 手机（工作频率 3.5 GHz 左右）所取代，而 5G 的通讯设备（工作频率接近 5 GHz）已经开始研发试用。另外，新型高频电子器件在高频段化、微型化、高性能化及低能耗化的同时也伴随出现了严重的电磁干扰现象。因此抗电磁干扰也是磁性纳米材料在高频电子器件中的另一重要应用[36]。现代军事技术方面则主要应用在雷达的探测、跟踪及攻击。雷达隐身技术就是针对这一应用形成的一项专门技术。减小目标在雷达上的截面积(RCS)是雷达隐身技术的核心，主要通过：材料隐身、阻抗隐身和外形隐身三条途径来实现。其中，材料隐身因其吸波性能卓越，制作工艺简单等，在隐身技术中占有非常重要的地位[37]。目前磁性纳米颗粒和绝缘介质构成的复合材料是被广泛研究应用于高频微波的材料之一。其中磁性纳米颗粒主要包括铁氧体、铁磁金属及合金等。而磁性纳米颗粒的种类、形状、尺寸、取向等特征以及其在复合材料中所占的体积分数均对复合材料的高

频微波性能有影响[38,39]。

3. 数据存储记录领域[40]

为了适应目前社会的信息大爆炸,磁性纳米颗粒在数据存储记录领域的应用也越来越广泛。材料的颗粒尺寸,磁学性能尤其是自旋电子的应用直接决定了信息的记录密度和质量。磁性纳米颗粒因其尺寸小,单磁畴以及高矫顽力等特点已被广泛应用于高密度的信息记录,大大提高了信噪比,图像质量和存储密度。例如,自旋阀磁读出头,磁自旋随机存储器和自旋阀三极管等。

4. 纳米磁性液体领域[41]

磁性液体是一种稳定的胶体系统,通过界面活性剂(羧基等)将具有超顺磁性的颗粒高度分散或悬浮于载液中(有机硅油、水、矿物油酒酯类等)而形成的。又被称作磁性胶体、磁流体或铁磁流体。其特点是磁性纳米颗粒在强磁场、重力或离心力的长期作用下,既不会因发生团聚而破坏其磁性液体的胶体状态,同时也会保持磁性能的长期稳定。磁性液体同时具备软磁体的磁性,而且还具备液体的流动性。目前磁性液体已被广泛应用于密封、阻尼减振、机械加工、传感等方面。

1.3 高频磁性概述

铁磁性材料在交变磁场下其磁感应强度的改变落后于外加的交变磁场,同外加的交变磁场间存在着相位差,因此磁导率表现为复数形式。不仅外加磁场的频率、幅值变化会改变复数磁导率,而且不同频段下其改变的物理机制也不尽相同。在外加的交变磁场作用下,铁磁材料的动态磁化过程必然伴随着损耗的问题,主要包括磁滞损耗、涡流损耗、畴壁共振以及自然共振等。另外,交变磁场(特别高频交变场)是交变磁场与交变电场的共同作用,铁磁材料也因此同时表现出铁磁性和介电性[42]。

1.3.1 高频磁性的理论基础

1. 复数磁导率[43]

表征材料磁电性质的宏观参数有很多种,而在极宽的频率范围内通常采用复

数形式的磁导率和介电常数表示。它的主要表达式为:

$$\mu = \mu_0 \mu_r = \mu_0 (\mu_r' - j\mu_r'')$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r = \varepsilon_0 (\varepsilon_r' - j\varepsilon_r'')$$

其中, μ_r 是相对复磁导率, μ_0 是真空磁导率, μ_r' 是相对复磁导率的实部, μ_r'' 是相对磁导率的虚部。 ε_r 是相对复介电常数, ε_0 是真空介电常数, ε_r' 是相对介电常数的实部, ε_r'' 是相对介电常数的虚部。

在外加的交变磁场下, μ_r' 与其在交变磁场下铁磁体内部的储能密度 w 有关系, 而 μ_r'' 与铁磁体的损耗功率 P 有关。其中, 储能密度 w 和损耗功率 P 分别可以表示为:

$$w = \frac{1}{2} \mu_0 \mu_r' H_m^2$$

$$P = \frac{1}{2} \omega \mu_0 \mu_r'' H_m^2$$

而复数磁导率的虚部和实部的比值被定义为铁磁体的损耗系数或损耗角正切。

$$\tan \delta = \frac{\mu_r''}{\mu_r'}$$

这是铁磁性材料的一个内禀参量, 是铁磁性材料在交变磁场的每个周期中损耗与存储能量比值的反映。

2. 磁性材料的共振方式

磁性材料的共振方式主要有下面几种: 磁滞效应和磁后效、尺寸共振、畴壁共振、自然共振、自旋波共振等。磁滞效应和磁后效 (频率范围小于 1MHz) 会使磁矩的转动较磁场的转动落后, 这样就会导致磁导率虚部的出现。尺寸共振 (频率范围小于 1MHz) 同样也会影响铁磁性材料的复数磁导率。当材料的尺寸接近 0.5 或者 0.5 的整数倍电磁波波长时, 样品内部将形成驻波, 从而电磁波能量将会被强烈的吸收, 这种现象被称为尺寸共振。通常在制备样品尺寸或选择使用频率时可以避开上面提到的尺寸, 就可以避免尺寸共振的发生。畴壁共振 (频率范围 1MHz-100MHz) 产生的主要原因是随着外加交变磁场的变化材料内的畴壁也随之变化, 表现出磁导率实部的突然下降, 而磁导率虚部急剧的上升的特点。目前

对高频的研究主要集中在 GHz,这是自然共振 (100MHz-10GHz) 发生的主要频段,如果要在这一频段内提高材料的性质,就必须重点研究磁性材料的自然共振行为。当没有外加磁场时,铁磁性材料内部的各向异性最小的方向决定了其磁化强度 M 在材料内的分布方向。这个方向也即易磁化轴方向,当铁磁性材料内部的磁化强度 M 相对易磁化轴偏离很小的角度时,磁化强度 M 会绕易磁化方向进动

$$\frac{dM}{dt} = -\gamma(M \times H) + \frac{\alpha}{M_s}(M \times \frac{dM}{dt})$$

这个方程被称为 Landau-Lifshitz-Gilbert 进动方程[44]。其中, M_s 是原子的饱和磁矩, γ 是旋磁比, α 是阻尼因子。磁矩进动的固有频率 f_r ,

$$f_r = \gamma H$$

不加交变磁场时,上述进动就是阻尼进动,磁性材料内部的磁矩 M 最终转向外磁场方向而在外加的交变磁场的作用下,当磁矩 M 进动的固有频率与外加交变磁场的频率一致时,铁磁性材料将吸收交变磁场的能量而发生共振。此时,磁导率的实部迅速下降而虚部则达到极大值,磁矩被迫进动。这种没有稳恒磁场,只有自然存在于铁磁材料内部的等效各向异性场的作用而产生的共振行为被称为自然共振。还有一种共振行为叫做自旋波共振 (大于 10GHz)。由于材料内部的交换作用导致了在其内部形成一种旋波,进而发生共振现象。

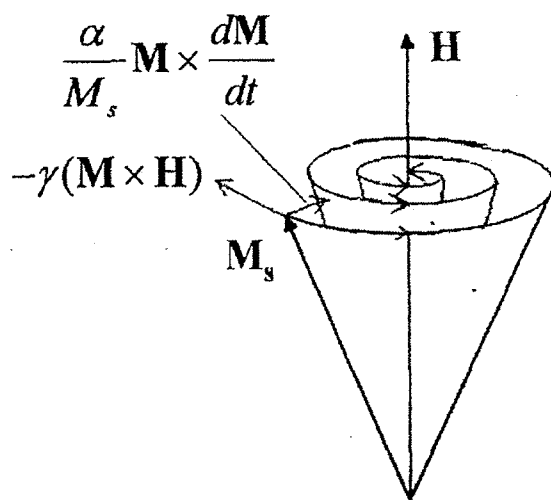


图 1.3.1-1 M_s 进动示意图。

3. Snoek 极限及突破

磁性材料的起始磁导率 μ_i 及共振频率 f_r 只受材料的内禀属性的影响, 表达式为:。

$$(\mu_i - 1)f_r = \frac{4}{3}\gamma M_s$$

这一关系被称为 Snoek 极限, 其中 $\gamma = 2.8\text{GHz} / \text{KOe}$, M_s 是饱和磁化强度[45]。

由此可以看出, 对某一确定的材料来说, 在饱和磁化强度不变的情况下, 随着起始磁导率的升高, 自然共振频率 f_r 会随之下降; 相反, 随着自然共振频率 f_r 的升高, 起始磁导率则会下降。这样, 几乎不能实现材料的起始磁导率和自然共振频率的同时提升。Gorter 等人系统测量了 NiZn 铁氧体的自然共振时发现, 当只存在自然共振时, 改变成分后的 NiZn 铁氧体的起始磁导率 μ_i 与自然共振频率 f_r 的变化关系受到了 Snoek 极限的限制, 如图 1.3.1-1[46]。

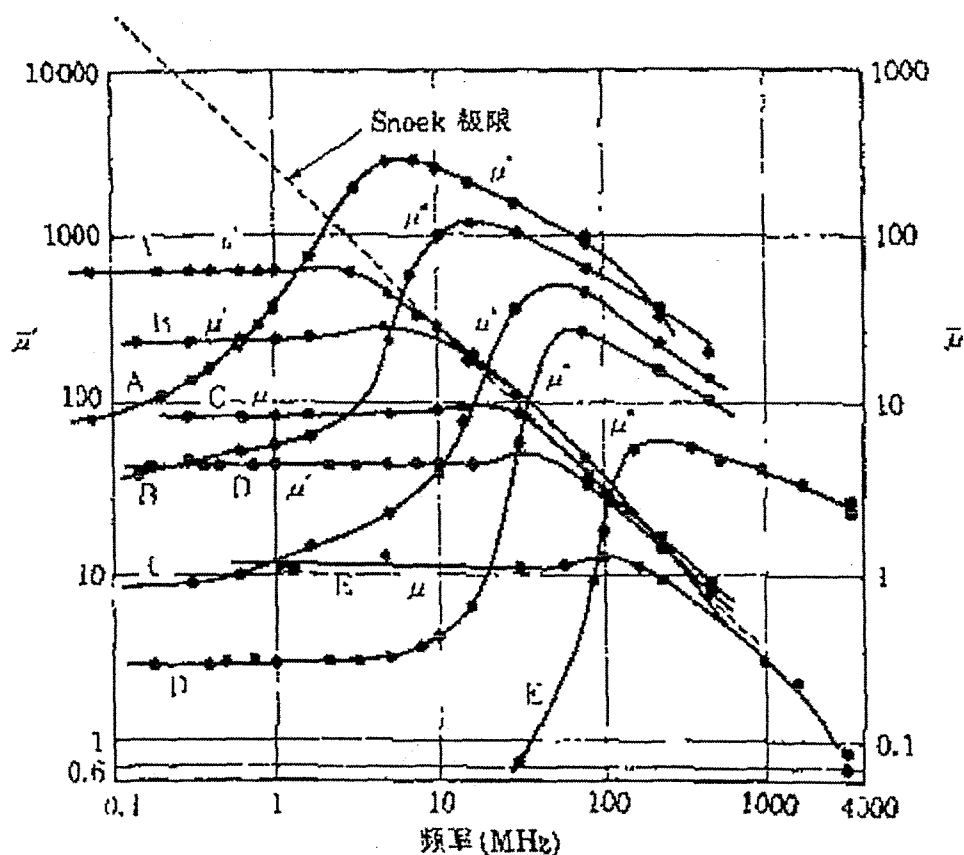


图 1.3.1-2 不同成份的 NiZn 铁氧体材料中的自然共振现象, NiO:ZnO 的克分子比率分别为: (A) 17.5:33.2, (B) 24.9:24.9, (C) 31.7:16.5, (D) 39.0:9.4, (E) 48.2:0.7, 剩余的都是 Fe_2O_3 。

有研究表明,在易面六角型铁氧体内利用其具有两个各向异性场的特点成功突破了 Snoek 极限的限制[47]。另外磁性纳米颗粒的形状各向异性和超顺磁性能也被应用在高频领域以突破 Snoek 极限[48]。

4.有效介质理论

在复合材料中,磁性颗粒的种类,形状,取向,尺寸及在整体的复合材料中所占的体积分数对其高频微波性能起主要作用[49-51]。为了有效的计算复合材料的等效电磁参数,必须引入有效介质理论。它是一种自洽的平均场理论,通过利用各组分不同的本征电磁参数,对其进行对称处理,进而计算出等效的电磁参数。

目前有两种主流的有效介质理论,Bruggeman 有效介质理论和磁化率各向同性模型。前者已经被广泛应用于球形颗粒所构成的多相复合体系[50,51]。在球形磁性颗粒和非磁性材料所组成的两相复合材料体系中,其复数磁导率满足:

$$p \frac{\mu_i - \mu}{\mu_i + 2\mu} + (1-p) \frac{1 - \mu}{1 + 2\mu} = 0$$

对于在实验上无法测出本征磁导率的金属磁性颗粒来说,我们先从实验上测出复合材料的总磁导率,再进一步推导出金属磁性颗粒本征的磁导率:

$$\mu_i = \frac{\mu [2\mu + (3p - 2)]}{\mu(3p - 1) + 1}$$

其中磁性纳米颗粒的磁导率为 μ_i , 体积分数为 p , 非磁性材料的磁导率是 1. 该理论的适用条件是,球形颗粒的粒径要远远小于入射电磁波的波长,并且颗粒浓度不能过低或过高(不得超过渗流阈值,一般在 20%-50%)。当磁性颗粒的形状为非球形时,在 Bruggeman 有效介质理论的基础上引入颗粒的形状退磁因子 N_z 和有效形状因子 N [52]。修正后有效介质理论可以表达为:

$$\mu_i = \frac{(1-N)\mu^2 + (N-1+p)\mu}{N + (p-N)\mu}$$

$$N = \frac{2 + 3\delta N_z(1 - N_z)}{6 + \delta + 3\delta N_z}$$

$$\delta = (\mu_i - \mu) / \mu$$

其中, μ_i 是磁性颗粒的磁导率, μ 是两相复合材料的总磁导率, p 为磁性颗

粒在复合材料中所占的体积浓度, N 是有效形状因子, 它与颗粒的浓度和形状相关, N_z 是形状退磁因子, N 和 N_z 用来表征在复合体系中颗粒形状的分布状态。

1.3.2 高频微波的反射吸收原理

电磁波在介质中的吸收主要包括电磁波在材料中的损耗和电磁波反射后的干涉两个方面。在绝大多数材料中, 这两种效应是同时存在的。电磁波在材料中的损耗是电磁波能量与热能的转化过程, 通过电磁波在材料中介电损耗和磁损耗实现。

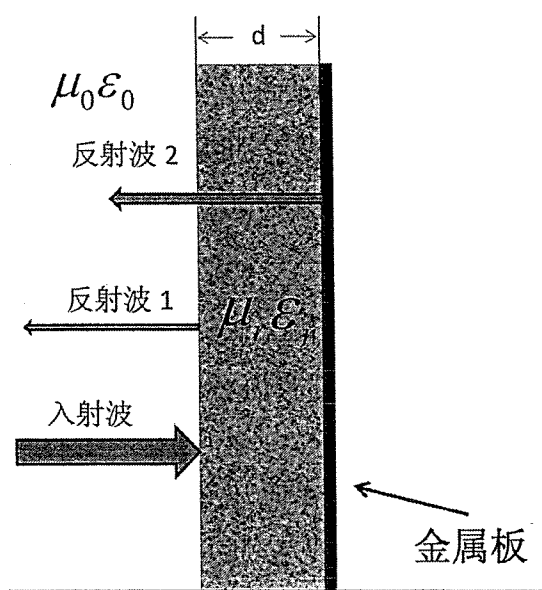


图 1.3.2-1 金属良导体衬底的高频微波结构模型。

电磁波从自由空间射入到吸波体后, 一部分电磁波会被反射, 另一部分会进入材料的体内。材料阻抗和自由空间阻抗的匹配关系决定了电磁波在材料中吸收与反射的比[53,54], 如图 1.3.2-1。材料这种吸收入射电磁波的能力可以用反射损耗来表示。它的表达式是:

$$RL = -20 \log \left| \frac{Z_m - Z_0}{Z_m + Z_0} \right|$$

RL 值越低, 则材料吸收的电磁波越多。其中, Z_m 是有良导体衬底的吸波材料的输入阻抗, Z_0 是空气也即自由空间的阻抗。

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\mu_r / \varepsilon_r} \tanh(j(2\pi f d / c) \sqrt{\mu_r \varepsilon_r})$$

$$Z_0 = (\mu_0 / \varepsilon_0)^{1/2} = 337\Omega$$

其中 μ_r 和 ε_r 分别是吸波材料的复磁导率和复电导率, f 是电磁波的入射频率, d 是吸波材料的厚度, c 是光速。

电磁波反射后的干涉相消是指从材料表面和它后面的金属板反射的两束电磁波相位相反发生干涉由此达到吸波的效果。电磁波进入材料后除去被吸收的部分还有一大部分在材料中继续传播。传播过程中首先经过良导体衬底的反射重新进入自由空间, 然后与在材料表面反射的电磁波相遇发生干涉。这两个界面反射的电磁波相位相反, 波长相同时电磁波的损耗最大[55]。对应关系可以表示为:

$$t_m = n \frac{1}{4} \lambda_g = n \frac{1}{4} \frac{c}{\sqrt{|\mu(f)| |\varepsilon(f)|}} (n=1, 3, \dots)$$

其中, t_m 是材料厚度, f 是入射电磁波的频率, $\mu(f)$ 和 $\varepsilon(f)$ 分别是相应频率下的复磁导率和复电导率。 λ_g 是电磁波在材料中的波长。由此, 材料的吸波频率的性能可以通过调控材料的电磁参数和厚度实现。

1.3.3 高频磁性材料电磁参数的测量方法及原理

利用微波的测量方法能够同时测得材料的复磁导率和复介电常数。这些测量方法有: 谐振腔法, 自由空间法 (如图 1.3.3-1), 探头法, 多个终端的单端口传输线法, 多厚度法 (如图 1.3.3-2), 多状态法 (如图 1.3.3-3) 以及传输反射法 (如图 1.3.3-4) 等[56-60]。谐振腔法的测量方法是样品置于谐振腔中, 电场最小而磁场最大的时候测量磁导率; 电场最大而磁场最小的时候测量介电常数。自由空间法的测量方法是样品做成大板状并将其放在发射和接收的天线之间, 通过对不同极化方式、不同入射角下, 矢量的传输系数和反射吸收的测量得到样品的复磁导率和复介电常数。探头法被分为有法兰和无法兰两种, 主要包括终端开路矩形波导探头法和终端开路同轴探头法。单端口传输线法的测量过程中要使用多个终端, 多次测量反射系数进而获得复磁导率和复介电常数。多厚度法是对不同厚度样品的复反射系数进行多次测量, 计算出不同厚度样品的输入阻抗, 并联立方

程求解出被测样品的复磁导率和复介电常数。多状态法分别多次测量样品终端开路 and 短路情况下相应的反射系数进而得到复磁导率和复介电常数。反射传输法是目前在微波测量中应用最多，最广泛的一种。在测量时采用双端口的传输线法，测量传输和反射系数进而确定样品的复磁导率和复介电常数。根据测量夹具的不同，传输反射法有带线型、微带线型、圆波导型、矩形波导型、同轴型等。下面重点介绍同轴型的传输线法。

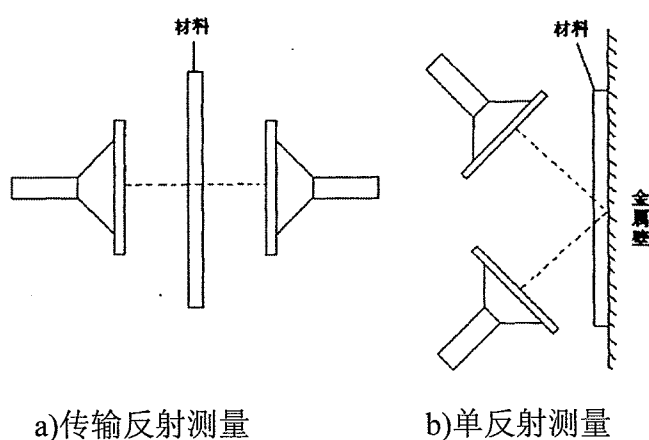


图 1.3.3-1 自由空间法测试原理图

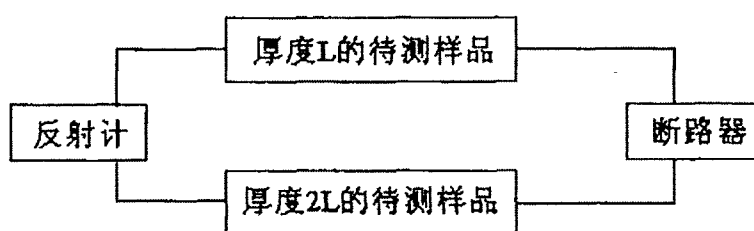


图 1.3.3-2 多厚度法测试原理图

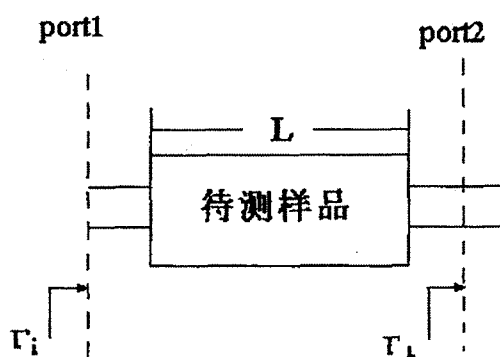
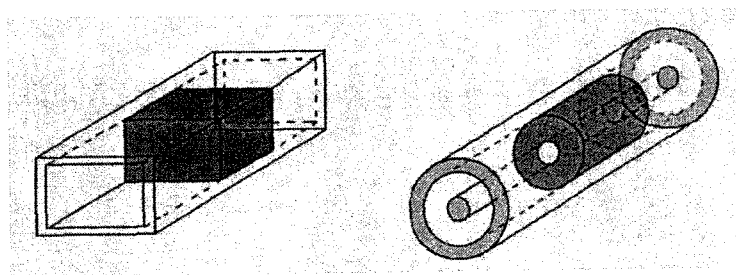


图 1.3.3-3 多状态法测试原理图



a)矩形波导夹具

b)同轴传输线夹具

图 1.3.3-4 传输反射法样品夹具 a)矩形波导夹具和 b)同轴传输线夹具示意图

传输/反射法由于其测量频带宽(测量的频带的范围是 0.1-18GHz),精度高,速度快,无辐射损耗,且操作简单等优点成为到目前为止在高频微波电磁参数测量领域被应用最多的一种手段。矢量网络仪是应用该原理对微波电磁参数测量的最早的工具之一。它将阻抗,反射和传输转化成单个图像以便迅速测量和观测;应用 S 参数(散射参数)来对微波网络进行分析。S 参数是指与入射、传输及反射波相对应的二端口的参数,它是反射特性和传输特性的体现。当输出端匹配时,输入端的反射系数被称为 S_{11} 参数;当输入端匹配时,输出端的反射系数被称为 S_{22} 参数; S_{21} 和 S_{12} 分别等效于正向的传输系数和反向的传输系数。如图 1.3.3-5。

$$S_{11} = \frac{\text{反射}}{\text{入射}} = \frac{a_1}{b_1} \bigg|_{a_2=0} \quad S_{21} = \frac{\text{入射}}{\text{反射}} = \frac{b_2}{a_1} \bigg|_{a_2=0}$$

$$S_{22} = \frac{\text{反射}}{\text{入射}} = \frac{b_2}{a_2} \bigg|_{a_1=0} \quad S_{12} = \frac{\text{入射}}{\text{反射}} = \frac{b_1}{a_2} \bigg|_{a_1=0}$$

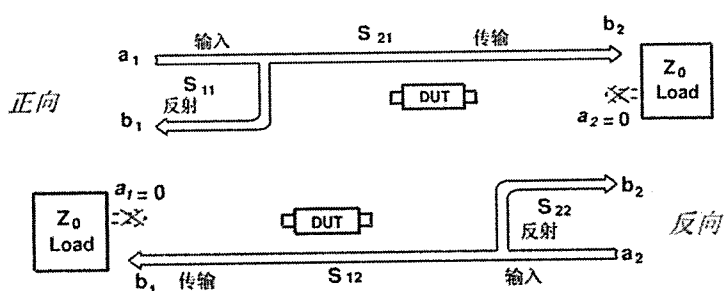


图 1.3.3-5 矢量网络分析仪测量电磁波的入射、反射、传输和 S 参数

这四个 S 参数可以被矢量网络分析仪方便快捷的直接测量。但是,由于矢量

网络仪的测量存在误差：系统误差、随机误差及漂移误差。这样在测量时必须首先进行校准。随机误差是不可重复的误差项,如接收机、信号源等中的噪声，连接端口的测量及开关的重复性等因素导致了随机误差，该项误差是不可重复的，可以通过对数据的平滑或平均处理以减小随机误差。而温度的变化则会导致漂移误差，在稳定温度的环境下漂移误差能最大程度的减小。最大的误差源是系统误差，它是由于不完善的微波、毫米波所导致的。因此在测试之前有必要首先进行系统的校准。矢量网络分析仪包括多种校准件能够修正其系统误差。

传输反射法的测量原理是 Nicolson 和 Ross 提出的，被称为传输/反射模型 [61,62]。这种测量方法有着求解过程不用迭代和同时适用于同轴、波导系统的优点，但是对极薄的样品不适用，且存在多值性问题和厚度的谐振问题。后来又有工作者对其进行改进，发展出短样品法、多频率法、多样品法、迭代求解等方法 [63]。在 Nicolson 模型中（如图 1.3.3-6），对无限长厚度的样品，入射到样品表面的电磁波反射系数是：

$$\Gamma = \frac{Z_d - Z_0}{Z_d + Z_0} = \frac{\sqrt{\mu_r / \epsilon_r} - 1}{\sqrt{\mu_r / \epsilon_r} + 1}$$

其中， Z_0 和 Z_d 分别是空气线和样品的阻抗， μ_r 和 ϵ_r 分别是样品的相对复磁导率和介电常数。当样品长度是有限长度 L 时，通过样品的电磁波的传输系数为：

$$T = \exp(-j\omega\sqrt{\mu\epsilon}L) = \exp(-j\frac{\omega}{c}\sqrt{\mu_r\epsilon_r}L)$$

其中， μ 和 ϵ 分别是样品的复数磁导率和复介电常数， c 是光速。 S_{11} 、 S_{21} 与反射系数，传输系数的关系为：

$$S_{11} = \frac{(1 - T^2)\Gamma}{1 - \Gamma^2 T^2}$$

$$S_{21} = \frac{(1 - \Gamma^2)T}{1 - \Gamma^2 T^2}$$

按照 Nicolson 的算法可以得到，

$$\mu_r = \sqrt{c_1 c_2} ; \quad \epsilon_r = \sqrt{\frac{c_2}{c_1}}$$

其中,

$$\frac{\mu_r}{\varepsilon_r} = \left(\frac{1+\Gamma}{1-\Gamma} \right)^2 = c_1$$

$$\mu_r \varepsilon_r = - \left\{ \frac{c}{\omega L} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \right\}^2 = c_2$$

具体的操作流程是,通过实际测量时首先得到的散射 S 参数进而得到传输和反射系数,再进一步确定样品的复磁导率和复介电常数。

粉状材料的电磁参数不像固体材料那样可以直接测量,必须与石蜡、树脂、

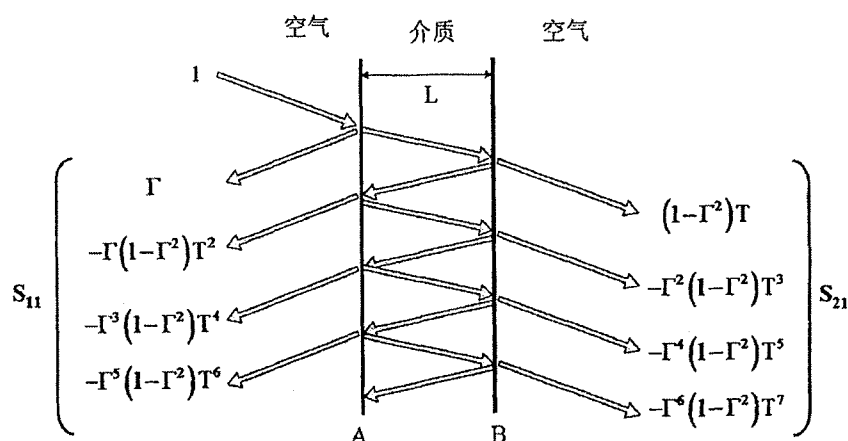


图 1.3.3-6 样品对电磁波反射和传输过程

橡胶等低损耗、低介的粘结剂相混合形成均匀的混合物,然后测量该均匀混合物的等效电磁参数,进而间接获得。从混合物的等效电磁参数转换为粉状材料的电磁参数需要混合媒介电磁参数等效公式的应用。主要有Corkum公式、Bottcher公式、Lichtenecker公式、Nelson-You公式、Maxwell-Garnett公式、Bruggeman公式、Landau-Lifshitz-Looyenga公式、Logarithm公式等[64-66]。

1.4 纳米材料的制备方法

总的来说,纳米材料的制备分为物理和化学两种方法。物理方法的制备过程不涉及化学反应,只发生了物理变化,而化学方法根据其反应媒介的不同又可以分为气相和液相合成法两种。具体方法的列总如图 1.4-1。而对于零维的纳米材

料主要的制备方法有：液相制备法、气相制备法、冷冻干燥法、金属蒸发法和溅射法等[67]。

液相法是利用加热分解、加还原剂或射线照射等途径在匀相溶液中（含有悬浮的或可溶性的盐）发生化学反应。经过成核或生长过程得到具有一定粒径分布的，一定形状的甚至表面被功能化的纳米颗粒，进而进行纳米颗粒的有序排列或在基底上的可控附着。液相合成法包括声化学法、反相胶束法、液-液两相法和高温液相等。气相制备法是指在一定温度下，将挥发的化合物或金属蒸汽在化学反应的过程中生成要制备的化合物，并在惰性气体的保护下快速冷却进而得到需要的纳米颗粒。这种方法又被叫做化学气相沉积法(CVD, Chemical Vapor Desition)。冷冻干燥法的过程是先在冷冻剂中将溶液喷雾冷却，然后通过低温低压的环境下将溶剂干燥进而升华去除，就得到相应的纳米颗粒了。如果反应原料是盐溶液，则将其热分解而得到对应的纳米颗粒；而如果反应原料是水溶液，则会直接得到对应的纳米颗粒。真空热蒸发沉积法首先将原材料或与催化剂的混合物加热（电阻、激光、电子束或高频感应的方法加热），然后蒸发出的物质在载气的输运下到达处于下游的基底上，蒸汽将直接沉积在基底上最终成为所需要的纳米材料。溅射法是指通过高温高压的方法将原材料或与催化剂的混合物做成靶材，利用高频交流或直流电场在真空室内将其分子电离进而辉光放电产生等离子体，然后用等离子体轰击靶材并与靶材的原材料发生反应。最后，调节温度和基底位置等条件后，所需要的纳米材料就可以收集在衬底上了。

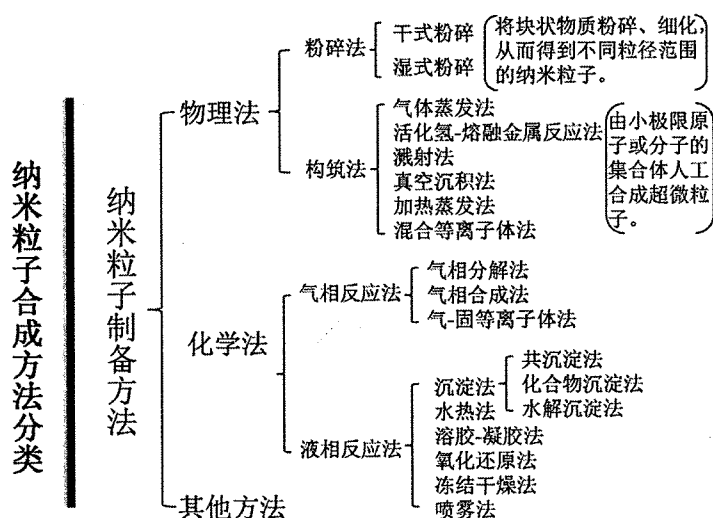


图 1.4-1 纳米粒子合成方法和分类

1.4.1 金属及金属氧化物纳米材料的液相制备方法

液相法制备纳米颗粒的方法因为可以在原子、分子的水平上对物质进行装配和控制,因此能够更好的调控纳米颗粒的组分、形状和粒径及粒径分布情况。此外尽管该方法的制备过程有污染,产量低,副产物多等不足之处,但是其操作简单,通用性强,可操作性强,使其在制备金属及金属氧化物方面得到广泛的研究和应用[67]。根据反应温度的不同,液相法可以简单的分为常温 and 高温两种液相反应法。其中常温液相法又包括反胶束法、液-液两相法、电化学沉积法、溶胶-凝胶法、共沉淀法和水热法等。

正相与反相胶束法合称为微乳液法。它的反应原理是利用反应体系中两种液体不相溶的特性,使其在不同比例下形成不同的纳米尺寸的反应器,原材料在反应器内反应形成纳米级别的材料[68]。以非极性溶剂为例,在表面活性剂和水浓度比达到某一确定的比值时,亲水的反应液滴会被表面活性剂上的亲水基团向内包住进而形成反相胶束。这些反相胶束聚集的分子层的厚度、形成的内部空穴的体积以及质点的大小接近纳米级别,由此提供了一个制备纳米颗粒的微反应器的环境。胶束的大小可以通过调节反应物的浓度、表面活性剂和水的比例、反应时间、反应温度等条件来实现,进而调控纳米颗粒的形状和粒径[3]。

液-液两相法的反应包括三个步骤:首先,将金属盐的水溶液与有机溶剂和相转移试剂进行充分混合,利用金属离子与表面活性剂的络合或电荷吸引的相互作用使金属盐转移到有机相中;然后,经过分液操作除去反应溶液中的水相溶液,在剩余的有机相溶液中加入硫醇等表面稳定剂;最后,一边剧烈的搅拌反应溶液一边加入还原剂的水溶液(例如:硼氢化钠溶液)还原与表面活性剂相结合的金属离子,最终得到所需要的纳米颗粒。在整个过程中相转移剂的作用至关重要,它的存在使金属离子在有机溶剂和水的界面上被还原剂还原。

电化学沉积法是一种在电场作用下化合物的熔盐、水溶液或非水溶液中的金属、金属合金或金属化合物在电极表面沉积出来从而获得纳米颗粒的合成方法。该方法应用的是正、负电荷相互吸引的作用,整个过程伴随着电子的得失。通过外加电流的围绕信号、实施电流或电位的阶跃或有选择性的控制、调节电流或电位可以非常方便的调控纳米颗粒的粒径和形貌。目前人们利用电化学沉积的方法

已经成功的制备出了 Pt 纳米线、Pd 和 Ni 的纳米颗粒等[69,70]。

溶胶-凝胶法的制备要经过溶胶的制备、溶胶凝胶的转化、时效过程、凝胶的干燥、脱水和凝胶的分解六个过程。另外，在溶胶-凝胶法中有一种应用于合成复杂结构金属氧化物的比较特殊的方法。这种方法要先合成金属离子与二元或三元配合物的螯合物，再经过多元醇的酯化反应与螯合物形成网格。人们利用溶胶-凝胶的方法已经成功制备出 UO_2 、 TnO_2 、 SiO_2 及 SiO_2 复合物的纳米颗粒[71,72]。

水热法是在高压反应釜中反应的，反应条件要求高温高压，在水的溶液或蒸汽等流体中发生化学反应得到纳米颗粒的一种化学方法。该方法反应的过程中反应温度能够远高于溶液的沸点温度，这样就能在远低于固相反应的反应温度下得到结晶性良好的产品。具体又可以分为：水热结晶法、水热分解法、水热合成法、水热沉淀法、水热氧化法等。

共沉淀法的反应过程主要分三步：第一步，利用沉淀剂将溶解在水等其他溶剂中的前驱体（一般是指含有一种或一种以上阳离子的盐或其配合物）沉淀出来；第二步，对第一步中得到的沉淀物（主要是不溶于溶剂的水和氧化物、氢氧化物和对应的盐类等）反复洗涤，将过量的沉淀剂和未完全沉淀的沉淀物除去；第三步，经过干燥、加热等方法进行热处理，使其成为性能稳定的纳米颗粒并脱去溶剂，最终得到需要的纳米颗粒。经典的 Fe_3O_4 和 MgFe_2O_4 就是通过这种方法得到的[73,74]。

下面将重点介绍高温油相法制备金属及金属氧化物磁性纳米颗粒。

1.4.2 金属及金属氧化物纳米材料高温油相法制备方法

高温油相法由于其反应温度较常温液相法高，因此这种方法制备的纳米颗粒克服了常温下制备的纳米颗粒结晶性差，反应时间长，无法精确控制颗粒的形状、尺寸、粒径分布等缺点，得到的纳米颗粒具有结晶性好、粒径分布窄、形状易于调控、热稳定性强等诸多优点。同时，纳米材料制备中的成核过程和生长过程可以通过调节反应的温度或反应速度而分开或更好的调控，这样将更加利于对纳米颗粒粒径或尺寸的控制。

目前，高温液相法在合成金属、金属合金和金属氧化物纳米颗粒方面已经发展成非常成熟的体系。包括金属盐醇解还原法[75]、有机金属化合物 ($\text{M}(\text{acac})_n$)

还原法[76]、金属有机配合物($M(CO)_n$)高温热解法[77]、高温液相还原法等[78]。

高温液相法又可以分为合成法和分解法两种。其中,高温液相合成法是一种在高温下迅速发生的化学反应,首先将前驱体的溶液加热到足够温度(大于200高温,然后快速加入反应物,如图1.4.2-1所示。反应物在这样一个高温的溶液中会形成一个超过成核极限的饱和溶液,成核过程会在这个饱和溶液中剧烈发生。随着成核过程的进行溶液中反应物的浓度会逐渐降低,当降低到低于成核浓度的极限时,成核过程停止。之后只能发生核的长大过程,即反应物生长在已经形成的核上,纳米颗粒随之长大。而高温液相分解法是在加热到足够高的温度后,前驱体的溶液直接分解反应得到纳米颗粒的过程。

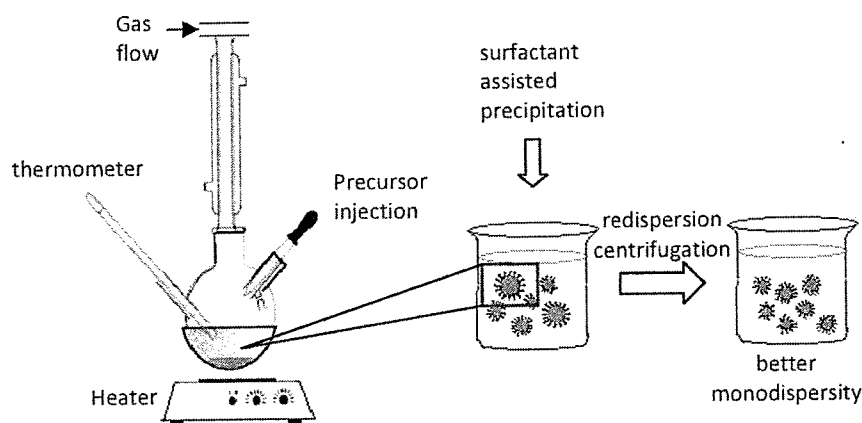


图 1.4.2-1 高温液相合成法的装置示意图。

人们为了追求不同的物理性能,往往希望得到不同粒径、不同形状及不同粒径分布的纳米颗粒,这就成为纳米颗粒制备中一个重要的研究课题。采用高温液相法制备的纳米颗粒,影响其粒径、形状和粒径分布的因素通常包括前驱体或表面活性剂的浓度、反应时间、反应温度及表面活性剂或溶剂的种类等。高温液相法制备单分散的纳米颗粒通常都要经过短暂的成核过程和缓慢的长大过程[79]。

一般来说,随着反应时间的增长,加到纳米颗粒表面的反应物会随之增多;而随着温度的升高,反应物增加到核上的速度也随之增快。相应的,得到的纳米颗粒的粒径也随之增大。在很多体系中还明显的存在二次生长阶段,这个过程被称为奥斯瓦尔德成熟[80],它的原理是小的纳米颗粒在高表面能的促使下将会分解并生长到较大的纳米颗粒上。增大反应时间或升高反应温度都会加剧奥斯瓦尔德

成熟, 纳米颗粒的平均粒径会随之增大而纳米颗粒的数量会随之减少, 如图 1.4.2-2。反应物的临界浓度决定了成核过程的长短, 在颗粒长大的过程中伴随着奥斯瓦尔德成熟。通过冷却反应溶液可以停止纳米颗粒的生长过程, 阻止纳米颗粒的进一步长大。这样得到的纳米颗粒的粒径分布偏差 δ 一般小于10%, 通过粒径选择可进一步窄化到小于5%。

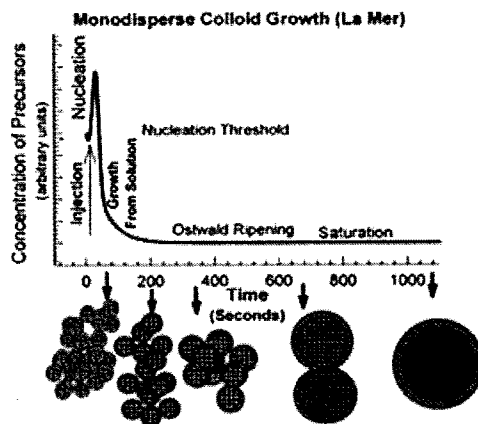


图1.4.2-2纳米颗粒生长过程: 1.成核, 2.生长, 3.奥斯瓦尔德, 4.饱和, 四个过程。

纳米颗粒的粒径改变也可以通过调节反应物、表面活性剂的浓度, 或反应物和表面活性剂的浓度比来实现。增大稳定剂或反应物的浓度会导致在成核过程形成更多的初始小晶核, 纳米颗粒的粒径则会因此减小。此外, 通过控制反应物加入原液的过程, 在纳米颗粒生长的时候使原料能够以同样的速度附加在所有的纳米颗粒上, 纳米颗粒的粒径分布也能得到很好地集中或窄化。这一现象已经在Co纳米颗粒的制备中得到验证[81]。

改变表面活性剂的种类及化学性质同样也可以很好的调控纳米颗粒的粒径和形状。在纳米颗粒的生长阶段, 纳米颗粒的表面会可逆的吸附上表面活性剂。这是一个动态的有机包覆壳层, 能够保证纳米颗粒在反应溶液中稳定的生长, 并起调节的作用。紧密缠绕在纳米颗粒表面的表面活性剂上所带的大分子会形成一个较大的空间位阻进而大大的降低纳米颗粒表面的生长速度, 纳米颗粒的粒径也会随之减小。通过选择多种表面活性剂使其在不同晶面有不同的吸附作用, 调控生长过程中纳米颗粒不同晶面的生长速度, 就可以实现对不同纳米颗粒形状调控

的目的。这部分工作已经在Co棒状纳米颗粒的制备中得到证实[82]。

1.4.3 磁性金属及金属氧化物纳米颗粒的高温油相制备方法

磁性金属及金属氧化物纳米颗粒的高温油相制备方法主要有两种：表面活性剂存在下的金属盐的还原法和金属有机化合物作为前驱体的高温热解法。前一种方法的前驱体一般是具有多溶解性的盐，后一种方法的前驱体主要使用一些小分子金属的复合物（如乙酰丙酮的配合物）或羰基化合物。这两种方法都是液相合成法[83,84]。目前用这种方法得到的磁性金属单质纳米颗粒有 Fe、Co、Ni 等[85,86]，磁性氧化物纳米颗粒有 Fe_3O_4 、 FeO 、 MnFe_2O_4 等[87,88]。磁性氧化物纳米颗粒的化学性质相对磁性金属单质纳米颗粒要稳定的多，也相对更容易制备。

根据奥斯瓦尔德成熟理论，单分散纳米颗粒的合成包括极短时间内的成核和后续核的缓慢生长两个过程。在调控成核的过程中，通过将前驱体快速的加入到反应原液中或者合适的调控反应温度和升温速度可以在成核过程中增大成核的量，使成核迅速发生。在磁性纳米颗粒的制备中，由于其高的磁相互作用能和表面能使得团聚现象难以避免。这样就需要颗粒间较强的排斥力来克服其相互作用，使纳米颗粒均匀稳定的分散在溶液中。这一排斥力可以通过电排斥或空间排斥的作用实现。

1.4.4 复合结构的磁性纳米颗粒的制备方法

复合磁性纳米颗粒不仅具备纳米颗粒本身的特性还会出现很多新的特性，比如溶解性、磁性、电性、光学性质、化学稳定性等。到目前为止，制备复合结构磁性纳米颗粒的方法主要有：化学转化法、包埋法、分散聚合法、活性聚合法和乳液聚合法等。

化学转化法,又叫原位法。首先，制备聚合物胶体,然后在该胶体中加入磁性纳米颗粒的有机盐溶液，使其进行表面渗透。纳米颗粒会在交替表面直接生成，最终得到磁性纳米颗粒的聚合物杂化微球；包埋法的反应过程是先将磁性纳米颗粒均匀分散在分子溶液中，然后通过脱水、雾化、絮凝等手段将高分子包裹在磁性颗粒的外部,进而形成磁性纳米颗粒的高分子核壳微球；分散聚合法,是通过

聚合反应将本来溶于反应介质的单体转变为不溶于原来反应介质的单体,进而形成一种新的稳定的分散体系。多用于在颗粒表面引入功能基团或合成单分散性良好、粒径较大的磁性纳米颗粒的复合微球;活性聚合法要求在所有的聚合反应过程中,只发生增长反应和引发反应,生成的活性中心的活性可以在整个聚合过程中持续。其中,为了保证活性中心增长速度相同,引发速度必须大于增长速度;目前在制备磁性纳米颗粒的复合微球方面应用最多的是乳液聚合法,它又包括无岛乳液聚合、反转微乳液聚合、种子乳液聚合、微乳液聚合等。

1.5 本课题的提出, 内容和意义

综上所述,纳米磁性材料在表面效应、量子隧穿效应和尺寸效应的作用下产生了明显区别于传统磁性材料的很多新奇的物理,化学及生物性质。而在本文中,我们将关注于铁基磁性纳米颗粒(Fe_3O_4 、 CoFe_2O_4)的制备和应用。铁基磁性纳米颗粒较高的居里温度和饱和磁化强度等磁学性质使其在 MRAM, 磁流体, 磁记录等方面得到广泛的应用,人们对铁基磁性纳米颗粒的研究也因此经久不衰。近年来,由于其化学稳定、磁信号强等特点被人们广泛应用于生物医药领域,掀起了人们对 Fe 基磁性纳米颗粒研究的另一个热潮[89]。因此,本文中我们利用高温油相法制备了 Fe 基磁性纳米颗粒。利用透射电镜(TEM),高分辨透射电子显微镜(HR-TEM)等对样品的形貌进行表征;X 射线衍射仪(XRD),穆斯堡尔谱等对样品的结构和化学成分进行表征;超导量子干涉仪(SQUID),综合物性测量系统(PPMS)等对样品的磁学性能进行表征;拉曼反射,红外傅里叶变换,热失重等对反应过程进行表征;矢量网络分析仪对样品的高频性能进行研究。此外,随着快速、高效的信息社会的发展,具备良好的高频性能的磁性材料成为信息技术进一步发展,高频器件得以进一步应用的瓶颈。因此在本文中我们对不同维度不同体系的材料(Fe 基磁性纳米颗粒和 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{C}_{0.2}\text{H}_{1.7}$ 粉末)进行了高频性能的研究。

本文主要工作如下:

- 1.利用高温油相法实现了克规模,不同粒径 Fe_3O_4 纳米颗粒的制备。并对其反应机理进行研究。(见第二章)

- 2.分别在 20MPa, 1GPa, 3GPa, 5GPa 四个压力下对粒径为 10nm 的 Fe_3O_4 纳米颗粒粉末进行压片处理,并对其进行输运性质及磁电阻效应进行研究。发现

通过改变压力，对应的输运机理也发生了变化：从 MPa 量级下 Efros's variable range hopping (VRH) 机理转变到 GPa 量级下的 Mott's VRH 机理。同时，我们还利用蒙特卡洛模拟对实验结果进行拟合，拟合结果很好的符合了实验结果，具体见第三章；

3.通过对 10nm Fe_3O_4 纳米颗粒及 SiO_2 包壳后的 Fe_3O_4 纳米颗粒的高频性质进行研究，利用超顺磁性质使其磁导率的截止频率大大超过了自然共振频率，具体见第四章；

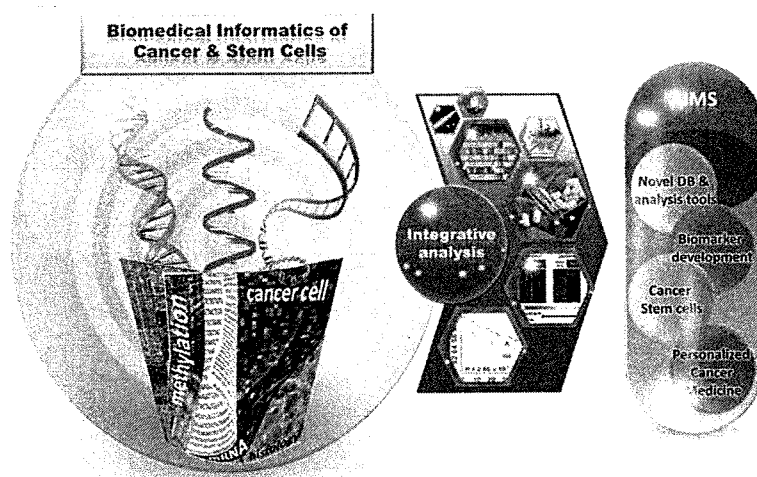
4.利用高温油相法成功制备了不同粒径方块形状的 CoFe_2O_4 纳米颗粒。系统研究了不同粒径 CoFe_2O_4 纳米方块的磁学和高频性质，发现随着粒径的减小磁导率的截止频率向高频方向移动，具体见第五章；

5.系统研究了 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{C}_{0.2}\text{H}_{1.7}$ 的高频性质和磁制冷性质。发现其微波吸收最大达到-42dB，磁熵变最大达到-20JKg⁻¹K⁻¹，具体见第六章；

第二章 单分散、粒径可控的 Fe_3O_4 纳米颗粒的克规模合成

2.1 引言

磁性纳米颗粒在磁场的作用下易于控制，无毒，化学稳定等特点为标记生物分子或细胞提供了一种有效的手段。这些性质被广泛研究应用于生物医药领域，如：高效的生物分离或药物递送，高度敏感的生物传感，对比增强的磁共振成像（MRI）等[90-92]。四氧化三铁纳米颗粒（ Fe_3O_4 ）作为磁性纳米颗粒大家族中的一员，具有居里温度高（ $T_c \sim 850 \text{ K}$ ）、生物相容性强、较大的饱和磁矩和化学稳定性强等特点已经受到了越来越多人的关注。

图2.1-1 Fe_3O_4 纳米颗粒在生物医药领域的应用图

在保证 Fe_3O_4 纳米颗粒具有较大饱和磁化强度并且形状、粒径可控的情况下，能否将 Fe_3O_4 纳米颗粒的合成规模扩大到的克量级甚至千克量级极大的限制其在生物医药及其它纳米技术中应用。目前，高温油相法已经被广泛应用于制备 Fe_3O_4 纳米颗粒。相对于传统的共沉淀法等其他化学方法，高温油相法制备的纳米颗粒形状、粒径可控，具有良好的结晶性和分散性等诸多优点。使用的前驱体有五羰基铁（ $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ），乙酰丙酮铁（ $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ）和油酸铁（ $\text{Fe}(\text{OA})_3$ ）等。此外，为了应用于生物医药，油相法合成的疏水性的 Fe_3O_4 纳米颗粒可以通过配体的交换耦合作用转换为亲水性的纳米颗粒[93]。然而，作为实验手段，通过高温油相法一次只能制备几毫克或者十几毫克的 Fe_3O_4 纳米颗粒，这些产量是远远不能满足于实际应用。到目前为止，只有Hyeon报道过通过高温降解油酸铁得到了克规模

铁的氧化物的纳米颗粒[94]。此外，在扩大反应规模的过程中，用来调控纳米颗粒粒径、形状等性质的合成规律不符合小规模合成规律的简单线性叠加，而是与其大不相同。有研究表明，仅仅改变表面活性剂与前驱体的比例或者改变两种联合使用的表面活性剂的比例都会大大改变得到纳米颗粒的形状、粒径和粒径分布等性质。例如，*yang*曾报道过要获得单分散的纳米颗粒，油酸（表面活性剂）与五羰基铁（前驱体）的比例不能低于3[95]；杨海涛[96]和*Hyeon*[97]等人的研究还表明，油酸（表面活性剂）与乙酰丙酮铁（前驱体）的比例大于4时就能够得到 Fe_3O_4 纳米方块；而孙守恒[98]在油酸（表面活性剂）与乙酰丙酮铁（前驱体）的比例小于3时得到了球形的 Fe_3O_4 纳米颗粒。*Wu*[99]等人在制备 UO_2 纳米颗粒时发现当改变两种表面活性的比例，得到的纳米颗粒的粒径变化呈现非单调的现象。为了实现纳米颗粒一次性合成达到克规模甚至千克规模，非常有必要通过逐步增加表面活性剂的浓度和比例来调控纳米颗粒的粒径及其分布，进而总结出一个一般的规律应用于大规模的合成 Fe_3O_4 纳米颗粒。

2.2 实验方法和表征手段

2.2.1 纳米颗粒的制备

本文中所用到的化学试剂在购买后直接用于反应，没有经过进一步的纯化：水合氧化铁（ $\text{FeO} \cdot \text{OH}$ ，50–80目）、十八烯(1-octadecene, ODC)、油酸(OA)、酒精、丙酮、正己烷等。以5nm Fe_3O_4 纳米颗粒的合成为例，反应过程如下：将0.528克（6mmol）水合氧化铁，10.296克（36mmol）油酸和40mLODC混合在圆底的三颈瓶中。将混合溶液以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温到 315°C ，在磁子的转动下回流保温1小时。随着反应的进行，反应溶液由原来的棕红色转变为棕黑色。回流结束后，去掉加热源，反应溶液自然冷却至室温。冷却后，在大气环境下将酒精和丙酮加入到反应溶液中，经过离心处理在溶液底部得到黑色沉淀物。除去上层透明溶液，将黑色沉淀物溶解在正己烷中。在3000转速的离心作用下除去溶液中团聚及较大粒径的纳米颗粒。在剩余溶液中加入适量酒精，经过8000转速的离心作用去除溶液中残留的反应溶剂、多余的表面活性剂和小粒径的纳米颗粒。此时的产量可以达到80%。为了得到进一步窄化的粒径分布，上面的步骤可以多次重

复进行，这个过程被称为粒径选择过程。经过两次粒径选择的操作，产量降低到70%。

2.2.2 纳米颗粒的表征

采用120KV的加速电压下的Toshiba H8100透射电镜（TEM）对 Fe_3O_4 纳米颗粒的形貌、粒径及粒径分布进行表征。将粒径选择后的纳米颗粒溶解在正己烷溶液中，选择合适的浓度后将溶液滴于无定形碳涂覆的铜网上并自然干燥等待TEM表征。高分辨透射电镜用来表征单个纳米颗粒的晶格结构，样品的制备过程与TEM样品的制备过程相同。X射线粉末衍射仪（XRD）对样品的晶格结构和粒径大小进行表征，测量时步长 0.02° ，停留时间5秒。利用室温测量的穆斯堡尔谱对纳米颗粒的结构及铁离子的价态进行研究。热重-差示扫描量热法和傅里叶变换红外光谱用来原位的研究化学反应的过程。通过超导量子干涉仪（SQUID）和综合物性测量系统（PPMS）对纳米颗粒低温及室温下的磁学性能进行测量。

2.3 实验结果及讨论

未经过粒径选择的3nm, 5nm, 12nm和16nm Fe_3O_4 纳米颗粒的透射电镜图（如图2.3-1所示）表明：用本文中提到的方法制备的纳米颗粒形状为规则球形，粒径分布均匀，粒径分布小于10%，可以部分形成规则结构的自组装阵列；经过进一步粒径选择后，粒径分布可以被极大的窄化（小于5%），并且3nm和16nm的纳米颗粒可以形成标准的超晶格结构（如图2.3-1e和f）。从12nm Fe_3O_4 纳米颗粒的高分辨透射电镜图（如插图2.3-1c）可以清楚的看出单个纳米颗粒内原子的晶格条纹，条纹间的距离是0.292nm这代表了（220）面的原子排列。这表明得到的纳米颗粒是单晶结构且晶格类型是反尖晶石结构。

采用粉末X射线衍射对不同粒径的 Fe_3O_4 纳米颗粒（3nm, 5nm, 12nm和16nm）的晶体结构进行分析，如图2.3-2（a）。从X射线衍射图可以看出不同粒径的纳米颗粒均表现出高度的结晶性，且其衍射峰位与反尖晶石结构（JCPDS no. 894319）的块材 Fe_3O_4 粉末的X射线衍射峰位完全吻合。

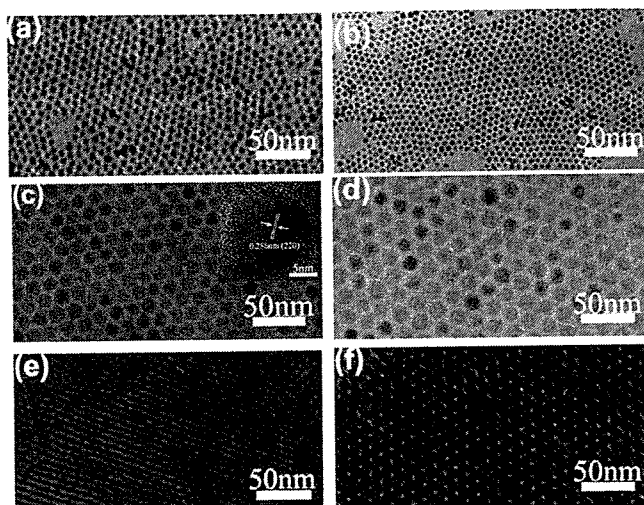


图2.3-1 不同粒径纳米颗粒的透射电镜图，(a) 3nm，(b) 5nm，(c) 12nm，(d) 18nm；不同粒径纳米颗粒的大面积超晶格结构图，(e) 3nm，(f) 16nm；图c的插图是12nm Fe_3O_4 纳米颗粒的高分辨透射电镜图。

由于 Fe_3O_4 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的X射线衍射峰非常相似，因此我们进一步应用 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱对12nm Fe_3O_4 颗粒的相与其他氧化铁的相进行区分（如图2.3-2 (b)）。该谱线是在室温下测得的，可以拟合成三套谱。其中两套是六线谱，一套是两线谱。两套六线谱的超精细场（ H_{hf} ）分别是487.55 kOe，456.5 kOe；同质异能移（CS）分别是 0.32 mm s^{-1} ， 0.66 mm s^{-1} ，证明了纳米颗粒中 Fe^{3+} ，和 $\text{Fe}^{2.5+}$ 离子的存在。 $H_{\text{hf}} = 487.5 \text{ kOe}$ 和 456.5 kOe 分别代表了四面体上的 Fe^{3+} 和八面体上的 $\text{Fe}^{2.5+}$ 。这个结果与之前室温下测到的 Fe_3O_4 纳米颗粒的结果相同[100,101]。将该结果与 Fe_3O_4 块体材料的结果相比较发现超精细场有所降低，而共振线宽有所展宽。当粒径减小时纳米颗粒比表面积增大，原子之间附加压力的增大，以及超顺磁现象的出现都会导致穆斯堡尔谱的变化[102,103]。我们还利用两套谱下方面积的比计算纳米颗粒的化学配比。从下面的公式[104]可以得出：

$$x = \text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+} = \frac{1/2^{\text{oct}} \text{Fe}^{2.5+}}{1/2^{\text{oct}} \text{Fe}^{2.5+} + 1^{\text{tet}} \text{Fe}^{3+}}$$

Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的比大约是46.7%，也就是说合成的纳米颗粒的化学配比是 $\text{Fe}^{3+}_{2+0.066}\text{Fe}^{2+}_{1-0.066}\text{O}_4$ 。得到的化学配比略微偏离于 $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+} = 2:1$ ，可能是纳米颗粒表面 Fe^{2+} 离子被部分氧化或者在四面体上存在少量空位造成的。

对不同粒径 Fe_3O_4 纳米颗粒的磁学性质进行研究如图2.3-2 (c) 和2.3-2 (d)。在100Oe的外加磁场下，测量了四个不同粒径纳米颗粒的ZFC和FC曲线，测量的温度范围从20K到300K。如图2.3-2 (c)，从曲线上可以看出四个粒径的纳米颗粒均表现出超顺磁的性质。3nm、5nm、12nm和18nm的纳米颗粒对应的blocking温度分别为40 K、96 K、145 K 和235 K。随着粒径的增大，blocking温度也随之增大。室温下不同粒径的磁滞回线（图2.3-2 (d)）表明随着粒径的增大，饱和磁化强度也随之增大。3nm、5nm、12nm和16nm的纳米颗粒对应的饱和磁化强度分别是56.0、59.0、67.0 和79.0emu/g。其中，小于16nm Fe_3O_4 纳米颗粒的饱和磁化强度都比市售的 Fe_3O_4 粉末要低（Alfa，产品编号12962）。

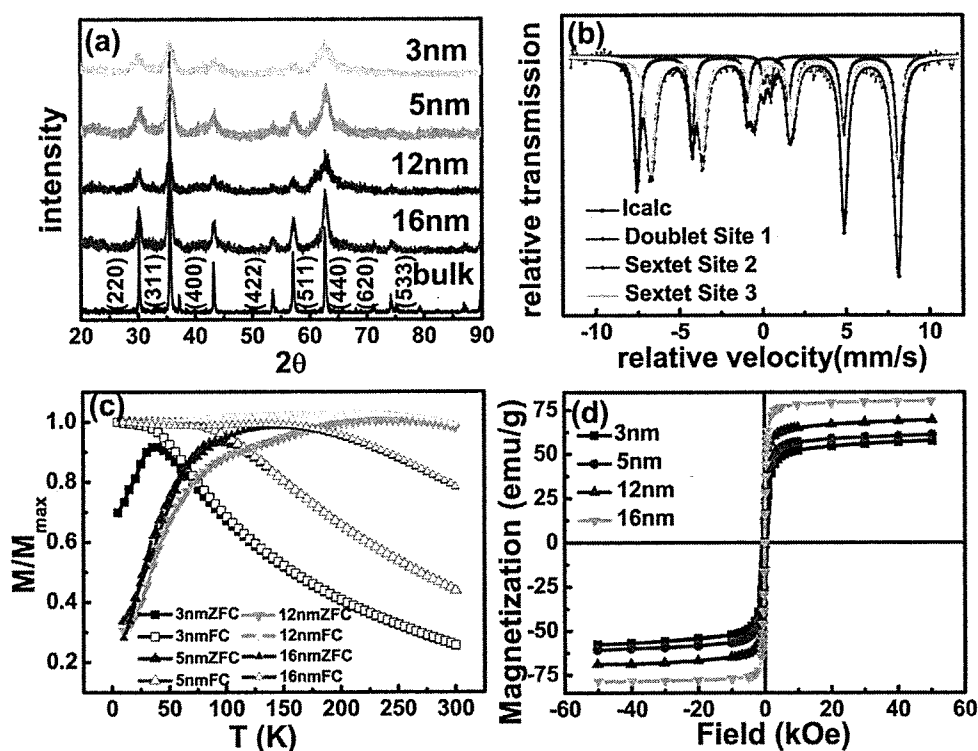


图2.3-2 (a) 不同粒径 Fe_3O_4 纳米颗粒的粉末X射线衍射：3nm，5nm，12nm和16nm；(b) 12nm Fe_3O_4 纳米颗粒的室温穆斯堡尔谱；(c) 不同粒径 Fe_3O_4 纳米颗粒的ZFC和FC曲线；(d) 室温下不同粒径 Fe_3O_4 纳米颗粒的磁滞回线。

为了揭示纳米颗粒的合成规模从微克量级增大到克量级时合成规律的变化，我们系统的研究了逐步增加表面活性剂的浓度及表面活性剂与前驱体的比例对

纳米颗粒粒径的影响。为此我们展开了一系列的合成反应：前驱体的浓度分别选择0.0125 M、 0.05 M、 0.1 M、 0.15 M、 0.2 M和 0.45 M；表面活性剂与前表2.3-1反应条件与实验结果对比的详细汇总。

FeO·OH concentration (M)	OA/FeO·OH	Size (nm)	FeO·OH concentration (M)	OA/FeO·OH	Size (nm)
Series 1 0.0125	1:1	20	Series 3 0.1	1:1	18
	2:1	20		2:1	12
	4:1	20		4:1	2
	6:1	20		6:1	3
	8:1	19		8:1	10
	10:1	10		10:1	22
	15:1	19		12:1	0
	18:1	19	Series 4 0.15	1:1	20
	20:1	2		2:1	16
	24:1	0		4:1	3
Series 2 0.05	1:1	18		6:1	5
	2:1	20		8:1	6
	4:1	18		9:1	1
	6:1	6		10:1	0
	8:1	11	Series 5 0.2	1:1	20
	10:1	18		2:1	20
	11:1	19		4:1	18
	12:1	16		6:1	5
	12.5:1	11		8:1	22
	12.25:1	1		10:1	0
	13:1	0	----	----	----

驱体的浓度比（OA/FeO·OH）从1:1逐步增加到24:1。这些反应条件的改变对纳

米颗粒粒径的影响总结在表2.3-1中。纳米颗粒粒径的大小与反应前驱体浓度的关系图汇总在图2.3-3 (a) 中。从图中可以看出四个不同OA/ $\text{FeO} \cdot \text{OH}$ 比例下, 随着前驱体浓度增大, 粒径都呈现出非单调的趋势。当OA/ $\text{FeO} \cdot \text{OH}$ =1:1时, 随着前驱体浓度从0.0125M增大到0.2M, 纳米颗粒的粒径从20nm缓慢减小到18nm; 当OA/ $\text{FeO} \cdot \text{OH}$ =4:1时, 随着前驱体浓度从0.0125M增大到0.1M, 纳米颗粒的粒径从20nm迅速减小到2nm, 当前驱体的浓度继续增大到0.2M, 纳米颗粒的粒径开始逐渐增大到18nm。这些结果表明在扩大合成规模的过程中, 按比例地增大各个反应物的量将不能得到小规模下制备的纳米颗粒, 其粒径会发生巨大的变化。

因此, 在不同表面活性剂浓度下, 我们也系统的研究了OA/ $\text{FeO} \cdot \text{OH}$ 与纳米颗粒粒径的关系, 如图2.3-3 (b)。实验结果表明, 随着OA/ $\text{FeO} \cdot \text{OH}$ 的增大, 纳米颗粒的粒径并不是单调变化的, 而是先减小再增大最后又变小。值得一提的是, 随着OA/ $\text{FeO} \cdot \text{OH}$ 的增大, 开始粒径减小和随后粒径增大的阶段纳米颗粒的产量并没有太大变化。而在最后一个粒径减小的阶段, 纳米颗粒的产量将急剧减小, 如果OA/ $\text{FeO} \cdot \text{OH}$ 继续增大超过某一确定的值(在这里我们定义为截止比例)将不会再有纳米颗粒生成。随着前驱体浓度从0.0125M增大到0.2M, 截止比例分别为24、13、13、10和10。这表明过剩的表面活性剂的确会阻碍纳米颗粒的成核和长大过程。为了清晰的描述扩大规模的合成过程, 我们用3维图像来描述这一合成规律, 如图2.3-3 (c)。

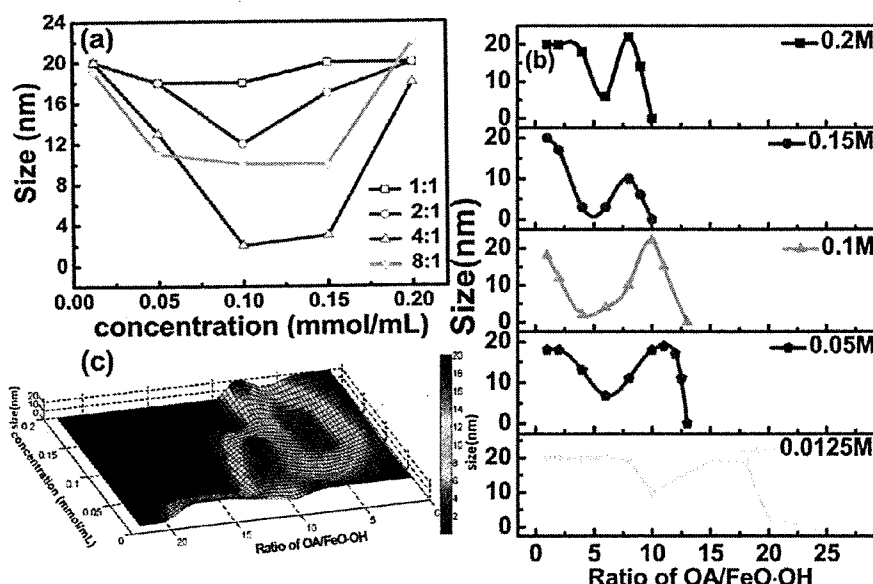


图2.3-3 (a) OA/ $\text{FeO} \cdot \text{OH}$ 比例分别为1:1、2:1、4:1和8:1时纳米颗粒的平均粒径与表面活性

剂浓度的变化关系图；（b）前驱体浓度分别为0.2M、2M、4M、6M和8M时纳米颗粒的平均粒径与OA/FeO·OH比例的变化关系图；（c）前驱体浓度、OA/FeO·OH比例与纳米颗粒平均粒径的三维变化关系图。

至此，我们对扩大规模的Fe₃O₄纳米颗粒的合成规律总结如下：（1）表面活性剂与前驱体的比例为10时就足够合成粒径从1到50nm的纳米颗粒，即使再增加这个比例对扩大合成纳米颗粒的粒径范围也没有更大的贡献了；（2）表面活性剂的浓度大到一定程度后将不再有利于克及以上规模合成纳米颗粒的粒径调控；（3）在扩大合成规模的过程中，较高的表面活性剂与前驱体的比例通常有利于窄化纳米颗粒的粒径分布。从纳米颗粒合成的高质量和低成本的角度考虑，表面活性剂与前驱体的比例限制在5到10最佳。

为了理解在扩大合成规模时FeO·OH的热分解过程及油酸在这一过程中所起的作用，我们对三个典型的OA/FeO·OH比例的反应进行了原位的红外傅里叶和热重-差示扫描量热分析。这三个比例分别是3:1、6:1和9:1，表面活性剂的浓度选择0.15M。用来进行红外傅里叶分析的样品制备方法是：分别在溶液250℃溶解时、315℃回流时、回流2分钟时、5分钟时、10分钟时、30分钟时、60分钟时和回流90分钟时八个反应不同阶段直接取出1mL热的反应原液（6mmol FeO·OH和40mLODC）。OA/FeO·OH摩尔比例为3:1的反应过程的红外分析图见图2.3-4(a)。与OA的红外特征峰比较可以发现，反应原液加热至250℃前驱体溶解时，在1598cm⁻¹和1552cm⁻¹处出现了两个明显的特征峰，而这两个特征峰是OA所没有的，这说明了油酸铁的络合物的形成。油酸铁的特征峰通常会出现在1608cm⁻¹,1519cm⁻¹,和1444cm⁻¹处[105]。这说明这种油酸铁的络合物不是油酸铁。有可能在溶液原位反应到250℃以后，FeO·OH和OA中的Fe³⁺与-COOR（R代表碳链）化学键之间通过单齿或双齿的协调模式形成了(FeO)-COOR形式的铁的羧酸盐络合物。随着反应进行，当反应溶液达到315℃的回流温度，并在此温度下回流反应10分钟后这两个特征峰就消失了。这表明在315℃温度下很短的时间内铁的羧酸盐络合物作为一种中间产物已经完全被降解为铁的氧化物单体。然而对于OA/FeO·OH的摩尔比例为6:1和9:1的反应来说，当反应温度升高到250℃时只有一个比较宽的峰出现在大约1598cm⁻¹到1552cm⁻¹处。这有可能是多余的OA与

COO-Fe群的相互作用导致了特征峰位展宽为一个宽峰。在OA/FeO·OH摩尔比例为6:1的反应中，这个宽峰在回流反应60分钟后消失；而在OA/FeO·OH摩尔比例为9:1的反应中，这个宽峰在回流反应90分钟后仍然存在。这说明在OA/FeO·OH摩尔比例为6:1的反应中，铁的羧酸盐络合物在回流反应60分钟后被全部降解为铁的氧化物；而在OA/FeO·OH摩尔比例为9:1的反应中，铁的羧酸盐络合物在回流反应90分钟后仍没有被完全降解。 1708cm^{-1} 和 1463cm^{-1} 处的峰分别代表了OA上的C=O键和C-H(CH_2)键。 1411cm^{-1} 和 1284cm^{-1} 处的峰分别代表了面内弯曲振动的C-O-H键($\delta_{\text{C-O-H}}$)和伸展振动的C-OH键($\nu_{\text{C-OH}}$) [106]。在OA/FeO·OH摩尔比例为3:1的反应中：C-H(CH_2) 键(1463cm^{-1})没有变化；C-O-H键(1411cm^{-1})和C-OH键(1284cm^{-1})全部消失；而C=O键(1708cm^{-1})轻微的移动到 1716cm^{-1} 处并且峰的强度也大大减小(如图2.3-4(a))。反应溶液温度达到 315°C 且回流反应2分钟后，在OA/FeO·OH摩尔比例为6:1的反应中，C=O键(1708cm^{-1})处的峰强明显减弱；而在OA/FeO·OH摩尔比例为9:1的反应中，该峰的峰强也表现出缓慢的减弱(如图2.3-4(b)和(c))。这些结果表明在制备 Fe_3O_4 纳米颗粒的过程中，C=O键(1708cm^{-1})、C-O-H键(1411cm^{-1})和C-OH键(1284cm^{-1})起重要作用。根据以上结果合成过程可以总结为：OA中的部分C=O键(1708cm^{-1})在反应温度达到 250°C 后，参与合成铁的羧酸盐络合物；另一部分则被吸附到 Fe_3O_4 单体的表面作为前驱体调控 Fe_3O_4 纳米颗粒的成核和长大过程。我们还对FeO·OH粉末(Aldrich, 产品编号371254)和摩尔比例为3:1的OA/FeO·OH混合物进行了TGA-DSC测量，如图2.3-4(d)。FeO·OH粉末的DSC数据表明，在 60°C 、 175°C 和 240°C 时出现了三个吸热峰，分别代表了水的吸收、结晶水合物中水的除去以及FeO·OH的分解。在 315°C 保温加热，发现DSC曲线呈现一条水平线，说明在这个阶段没有吸热反应发生。而OA/FeO·OH混合物的DSC数据表明，在 230°C 和 315°C 时出现了两个吸热峰。这两个吸热峰分别代表了铁的羧酸盐络合物的形成及分解。在 315°C 保温加热，发现在很长时间内DSC曲线呈现缓慢上升的趋势。这个结果表明大部分铁的羧酸盐络合物在温度达到 315°C 后的两分钟内被分解，但是仍然存在少量的铁的羧酸盐的络合物在后来的保温过程不断被分解。

基于以上实验结果，结合一些颗粒成核和长大的实验原理，单分散、粒径可控的 Fe_3O_4 纳米颗粒大规模合成可能的原理被总结如下。在我们扩大规模的合成

过程中，室温下准备的反应原料被加热到比较高的温度进而制备纳米颗粒，

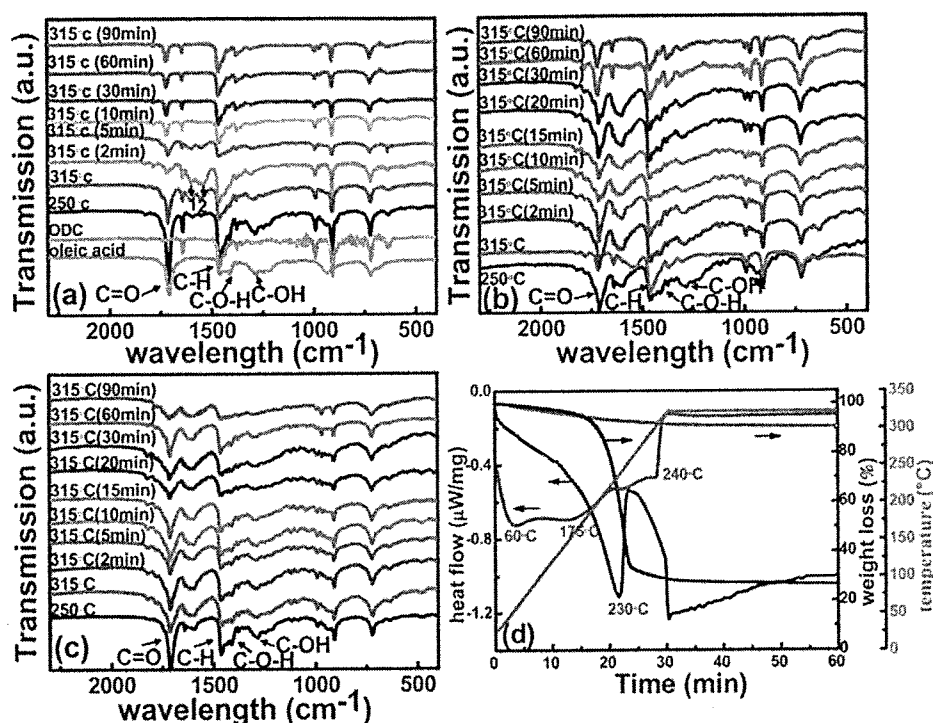
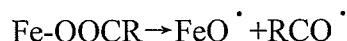
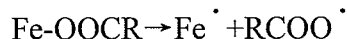


图2.3-4 反应原液的红外傅里叶光谱：（a）OA/FeO·OH摩尔比例为3:1，FeO·OH浓度是6mmol/40mL：溶液250℃溶解时、315℃回流时、5分钟时、30分钟时、60分钟时；（b）OA/FeO·OH摩尔比例为6:1，FeO·OH浓度是6mmol/40mL：溶液250℃溶解时、315℃回流时、回流2分钟时、5分钟时、10分钟时、15分钟时、20分钟时、30分钟时、60分钟时；（c）OA/FeO·OH摩尔比例为9:1，FeO·OH浓度是6mmol/40mL：溶液250℃溶解时、315℃回流时、回流2分钟时、5分钟时、10分钟时、20分钟时、30分钟时、60分钟时；（d）FeO·OH粉末和摩尔比例为3:1的OA/FeO·OH混合物的TGA-DSC数据。

这个过程被叫做“heating-up”合成方法。这个方法与热注入法最大的不同在于这种方法合成纳米颗粒的过程中没有任何操作会导致瞬间过饱和和反应单体的生成。瞬间过饱和的反应单体会导致快速的均相成核反应以及随后的扩散控制生长过程，进而导致了纳米颗粒的粒径分布[107]。而在heating-up的过程中，反应单体的形成过程需要相当长的时间，纳米颗粒的成核和长大过程同时进行。我们制备 Fe_3O_4 纳米颗粒的过程可以被分为三步：第一步，原位的合成铁的羧酸盐络合物；第二步，铁的羧酸盐络合物分解为反应单体；第三步， Fe_3O_4 纳米颗粒的成核和

长大。中间产物铁的羧酸盐络合物的热分解反应是通过热自由基的形成来实现的。铁的羧酸盐络合物中Fe-O键和FeO-C键断裂后形成不同种类的热自由基，如下[108,109]:



这些不同种类的热自由基可以通过重新联合、分解或者与铁的羧酸盐络合物进一步反应完成铁的羧酸盐络合物的分解过程。通常，固态的铁的羧酸盐络合物加热分解会生成氧化铁以及CO、CO₂、H₂、水、和不同链长的酮类、酯类、烃等副产物。尽管有些反应公式揭示了铁的羧酸盐络合物热分解的过程，但是分解后形成铁的氧化物的确切化学配比及具体过程却还不清楚。当溶液加热到250℃后反应物溶解形成透明溶液，在8000rpm的转速下离心没有发现沉淀物。结合红外傅里叶数据，表明此时FeO·OH粉末已经溶解并与OA反应生成了铁的羧酸盐络合物。在300℃以下没有纳米颗粒生成，当温度升高到315℃以上时发现纳米颗粒的生成。在这个温度下回流反应5分钟，在红外傅里叶数据中仍然能够发现铁的羧酸盐络合物的特征峰。在反应10分钟后，其对应的特征峰消失。这说明反应过程会首先经历一个缓慢的铁的羧酸盐络合物的热分解过程。为了跟踪Fe₃O₄纳米颗粒的成核和长大过程，我们在原位回流反应的不同阶段等量取出反应溶液，并对其进行TEM表征，如图2.3-5。当溶液达到315℃回流反应2分钟时取出反应溶液，TEM图像表明（如图2.3-4（a））此时已经有纳米颗粒生成，平均粒径为3nm，形状为不规则球形。图2.3-4（b）表明当反应进行到5分钟时，溶液中纳米颗粒的粒径分布发生了展宽，粒径最大达到10nm。随着反应进行到10分钟，溶液中纳米颗粒的粒径分布变窄，平均粒径为10nm且形状为规则球形，而粒径较小的纳米颗粒基本消失，如图2.3-4（c）。考虑到纳米颗粒粒径分布均匀的时间，纳米颗粒的生长几乎在成核过程完成之后很快发生。如果是这样的话，结合粒径分布及红外傅里叶数据可以得出结论：当反应溶液达到315℃且回流反应10分钟时，铁的羧酸盐络合物被全部分解同时成核过程结束。图2.3-4（a）到（c）图清晰的表明纳米颗粒的长大是一个非常迅速的过程，并且反应温度在315℃。图2.3-4（d）和（e）分别记录了溶液继续反应至30分钟和60分钟时纳米颗粒的TEM图。由此可以看出，在接下来的反应过程中，纳米颗粒的表面逐渐光滑平整，生长速度变

慢。随着反应继续至90分钟时，纳米颗粒粒径出现展宽，形状变成不规则球形，如图2.3-4（f）。如果溶液中的反应单体能够可逆的溶解或再生成到纳米颗粒的表面，那么就会有一种趋势使反应单体最终从能量较高的区域迁移到能量较低的区域。当溶液中反应单体的浓度较低时，这个趋势会导致反应单体在纳米颗粒内部及纳米颗粒之间的再分配（也就是成熟过程）。经过这个过程，得到的纳米颗粒具有热稳定性且表面光滑。根据Gibbs-Thomson理论，小的颗粒表面具有更大的表面自由能，所以反应单体会从小的纳米颗粒转移到大的纳米颗粒上。这就是在成熟过程中最终会出现纳米颗粒形貌改变及粒径分布展宽的原因。这种反应单体在纳米颗粒之间再分配的过程被称为奥斯瓦尔德成熟。

到目前为止，反应的整个过程已经被清晰的展示出来：首先经历一个缓慢的反应单体的形成过程，这个过程伴随着铁的羧酸盐络合物的热分解；然后是一个缓慢连续的成核过程；最后是一个纳米颗粒快速生长的过程又被称为奥斯瓦尔德成熟。通过纳米颗粒成核-生长理论与我们实验的结合，我们希望能够对扩大规模的纳米颗粒合成过程中出现的非单调粒径变化趋势进行合理的解释。从红外傅里叶数据可以看出：（除了前驱体的浓度为0.0125M的反应溶液）OA/FeO·OH的摩尔比小于5:1时，铁的羧酸盐络合物基本在315℃回流反应10分钟后全部消失；将OA/FeO·OH的摩尔比增大到介于5:1与10:1之间时，铁的羧酸盐络合物基本在315℃回流反应60分钟后全部消失；继续增大OA/FeO·OH的摩尔比到10:1以上时，铁的羧酸盐络合物在315℃回流反应90分钟后仍然存在。

我们对OA在整个反应中所起的作用总结如下：（1）当OA/FeO·OH的摩尔比小于5:1时，OA主要作用发生在生长阶段；（2）当OA/FeO·OH的摩尔比介于5:1到10:1之间时，OA主要作用发生在成核阶段；（3）当OA/FeO·OH的摩尔比大于10:1时，OA主要作用发生在反应单体的生成阶段。对于前驱体浓度极低的情况下（低于0.0125M），OA/FeO·OH摩尔比的分割点可以分别升高到10:1和18:1。当OA/FeO·OH的摩尔比小于5:1（或10:1，在极低反应浓度下）时，OA除了用来合成铁的羧酸盐络合物之外，还在奥斯瓦尔德成熟过程中阻碍纳米颗粒的长大。此时增大OA/FeO·OH的摩尔比会导致纳米颗粒粒径的减小。当OA/FeO·OH的摩尔比介于5:1到10:1（10:1到18:1，在极低反应浓度下）时，OA除了用来合成铁的羧酸盐络合物外还能够用来溶解部分反应单体；更确切的说多余的OA能够促使反应

单体溶解的速度大于在纳米颗粒表面上沉积的速度，因此溶液中成核减少而在热动力的驱动下更多的反应单体倾向于生长在溶液中现存的纳米颗粒上。此时增大 $\text{OA}/\text{FeO}\cdot\text{OH}$ 的摩尔比会导致纳米颗粒粒径的增大。继续增大 $\text{OA}/\text{FeO}\cdot\text{OH}$ 的摩尔比至10:1（18:1，在极低反应浓度下）以上，溶液中剩余的OA有足够大的化学势能抑制铁的羧酸盐络合物的热分解，因此导致反应单体和成核的急剧下架，进而导致纳米颗粒粒径的减小和产量的降低。

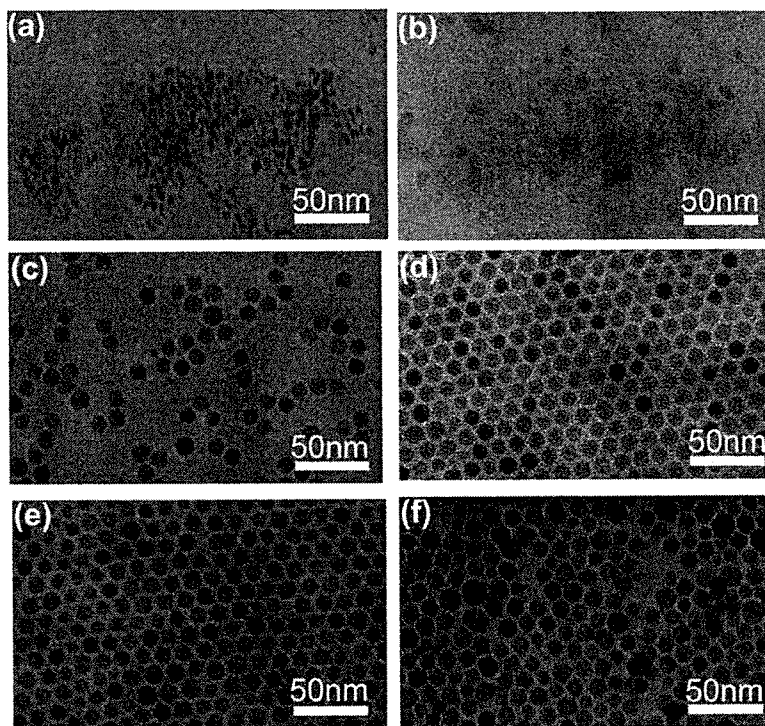


图2.3-4 在反应溶液加热至315溶后反应2分钟（a），5分钟（b），10分钟（c），30分钟（d），60分钟（e），90分钟（f）六个不同阶段等量反应原液样品的TEM图。

尽管我们对原理解释是经验的或者定性的，我们仍然希望通过这个工作能够为其他科研工作者提供有价值的信息。下一步我们将根据Finke-Watzky的两步动能理论[110]建立理论模型进行数学描述。Finke-Watzky的两步动能理论是指：（a）缓慢、连续的成核过程；（b）快速、自催化的表面生长过程。进一步理论模型对控制粒径和粒径分布的机理研究，能够进一步优化理论模型以控制克规模或千克规模 Fe_3O_4 纳米颗粒的制备。

2.4 小结

本文中我们成功的用高温油相法实现了克规模 Fe_3O_4 纳米颗粒的制备。通过大范围调控反应前驱体的浓度及表面活性剂/前驱体的摩尔比，可以合成粒径为3nm到20nm不同粒径的 Fe_3O_4 纳米颗粒。在六种不同的前驱体浓度下，逐步增大表面活性剂与前驱体的摩尔比，发现纳米颗粒的粒径均呈现非单调的变化趋势。在合成过程中的不同条件下，表面活性剂对粒径的调控起不同作用，包括：抑制小的纳米颗粒的生长、阻止成核和控制铁的羧酸盐络合物的热分解。鉴于操作简单、安全、经济实惠等诸多优点，“heating-up”合成方法非常适合于工业化的制备 Fe_3O_4 纳米颗粒。我们希望本文中观测到的纳米颗粒粒径非单调的变化趋势不仅能够有助于进一步理解在本文中观测到的合成方法中成核、长大的合成原理，同时能够指导合成克规模甚至千克规模的单分散四氧化三铁纳米颗粒。

第三章 Fe₃O₄ 纳米颗粒自旋依赖的输运效应

3.1 引言

Fe₃O₄作为一种典型的半金属材料由于具有较高的居里温度（850K）、100%的自旋极化率，使其在自旋电子学领域具有广泛的应用前景[111,112]。为了开发Fe₃O₄纳米颗粒新的性质，纳米颗粒体系自旋依赖的输运及机理研究已经受到越来越多人的关注[113-116]。在1998，Coey等人发现室温下无法在Fe₃O₄单晶中观测到磁电阻效应却可以在Fe₃O₄多晶膜和压片后的粉末中观测到[117]。在Co纳米颗粒体系中观测到了与颗粒接触状态相关的自旋依赖输运[114]。最近，一些课题组报道了通过表面活性剂的包覆、不同条件的退火、与石蜡的混合等手段修饰Fe₃O₄纳米颗粒的表面结构和纳米颗粒之间的接触状态进而调控Fe₃O₄纳米颗粒的输运性质[117-121]。例如，根据Zeng和Lu等人的报道，自组装Fe₃O₄纳米颗粒阵列经过退火处理后的MR值分别在60K（H=35kOe）时达到35%和55K（H=5kOe）时达到-17%。电子在纳米颗粒阵列之间传播的机理有两种[122]，然而到目前为止纳米颗粒之间的间隔对自旋依赖的电子输运机理的影响还不太清楚。

在纳米颗粒体系中，粒径的大小及分布对输运性质有重大影响。例如，曾在La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃样品中观测到，随着纳米颗粒的粒径从10.0μm减小到20.0nm其对应的电阻增大了6个数量级；当粒径减小到400纳米时，其低场下的磁电阻达到了30%[123]。而在Nd_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃纳米颗粒体系中，当纳米颗粒的粒径从320nm减小到42nm在输运性质上出现了从金属态到绝缘态的转变[124]。在纳米颗粒体系中，有很多特征长度能够决定其输运机制，比如：纳米颗粒的粒径、电子的跃迁长度及样品厚度等[125]。其中，电子的跃迁长度是决定纳米颗粒体系输运机制的最重要因素。由于烧结过的粉末粒径分布非常宽，且颗粒间的间距分布也极不均匀，利用高温油相法制备的Fe₃O₄纳米颗粒成为研究纳米颗粒间接触状态对自旋依赖的电子输运机制影响的理想体系。此外，我们还在Ar气的保护下通过加热处理除去了包覆在纳米颗粒表面的表面活性剂，以排除具有介电性质的高分子表面活性剂对其输运性质的影响。

在本文的工作中，我们不需要改变纳米颗粒的结构、粒径或引入其他介电因素，仅仅通过改变纳米颗粒压片时压力的大小这样一个简单的操作就能够清楚的揭示出纳米颗粒表面或界面之间自旋依赖的电子散射或隧穿原理。

3.2 实验部分

3.2.1 实验方法

利用高温油相法制备了平均粒径为 $9.0\pm0.5\text{nm}$ 的 Fe_3O_4 纳米颗粒，详细步骤见第二章[126]。这种简单易行且大规模制备 Fe_3O_4 纳米颗粒的方法得到的样品能够有效的排除粒径分布及杂相对输运性质的影响。 Fe_3O_4 纳米颗粒典型的制备过程如下：将4mmol水合氧化铁，32mmol油酸和40mLODC混合在圆底的三颈瓶中。将混合溶液以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温到 320°C ，在磁子的转动下回流保温1小时。随着反应的进行，反应溶液由原来的棕红色转变为棕黑色。回流结束后，去掉加热源，反应溶液自然冷却至室温。冷却后，在大气环境下将酒精和丙酮加入到反应溶液中，经过离心处理在溶液底部得到黑色沉淀物。除去上层透明溶液，将黑色沉淀物溶解在正己烷中。在3000转速的离心作用下除去溶液中团聚及较大粒径的纳米颗粒。在剩余溶液中加入适量酒精，经过8000转速的离心作用去除溶液中残留的反应溶剂、多余的表面活性剂和小粒径的纳米颗粒。为了避免具有介电性质的表面活性剂对输运性质的影响，我们将得到的黑色产物在Ar气的保护下加热到 600°C 火处理，以除去包覆在纳米颗粒表面的表面活性剂。最后分别在20.0MPa、1.0GPa、1.5GPa、3.0GPa和5.0GPa的压力下对得到的纳米颗粒粉末冷压处理，得到五个样品分别编号为样品1、2、3、4、5，用来进行输运测量。

3.2.2 表征手段

采用120kV加速电压下的Toshiba H8100透射电镜（TEM）和XL30 S-FEG扫描电镜对 Fe_3O_4 纳米颗粒的形貌、粒径及粒径分布进行表征。将粒径选择后的纳米颗粒溶解在正己烷溶液中，选择合适的浓度后将溶液滴于无定形碳涂覆的铜网上并自然干燥等待TEM表征。高分辨透射电镜用来表征单个纳米颗粒的晶格结构，其样品的制备过程与TEM样品的制备过程相同。X射线粉末衍射仪（XRD）对样品的晶格结构和粒径大小进行表征，测量时步长 0.02° ，停留时间5秒。利用超导量子干涉仪（SQUID）、综合物性测量系统（PPMS）和直流源表Keithley 2611A对样品的输运及磁电阻（MR）进行测量。用于输运测量的样品电极采用四端法。

3.3 实验结果和讨论

我们利用透射电镜和高分辨透射电镜对得到的纳米颗粒进行表征,如图3.3-1 (a)。从TEM和HRTEM的数据可以看出,我们制备的Fe₃O₄纳米颗粒形状为规则球形,平均粒径为9.0 nm且粒径分布非常均匀($\sigma=5\%$)。从图3.3-2可以看出,经过600℃退火后的纳米颗粒其形状和粒径均未发生改变。粒径分布均匀可以减小不同粒径对纳米颗粒体系输运性质的影响,为研究纳米颗粒体系自旋依赖的输运性质提供了有利的条件。高分辨透射电镜图表明我们制备的纳米颗粒是单晶结构,没有任何缺陷存在。0.286nm的2d间距代表了Fe₃O₄的(220)面。从XRD数据(如图3.3-3)上所有的峰位与Fe₃O₄单晶的标准峰位(JCPDS Nos. 894319 and 19-0629)对应,这说明得到的样品为纯相的Fe₃O₄纳米颗粒。

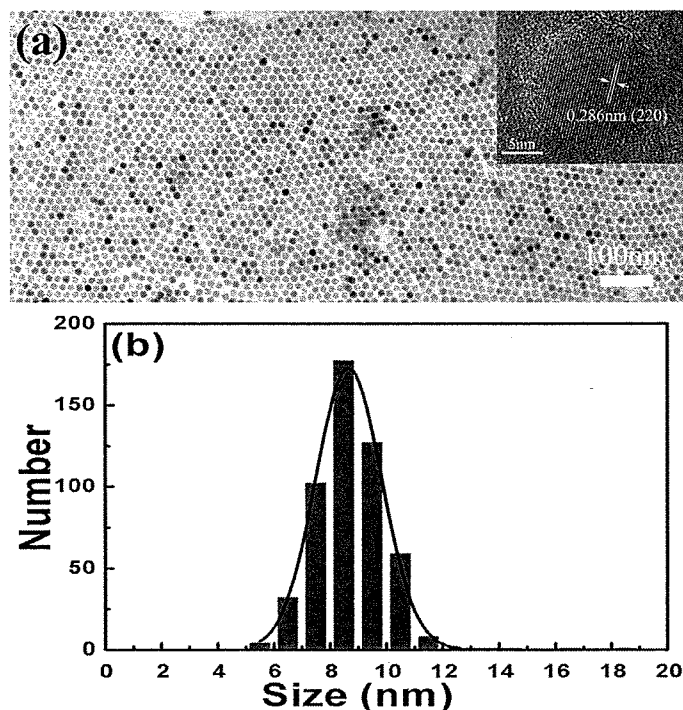


图3.3-1 (a) 高温油相法制备的Fe₃O₄纳米颗粒的TEM图; 插图展示的是Fe₃O₄纳米颗粒的高分辨TEM图; (b) Fe₃O₄纳米颗粒的粒径分布统计图。

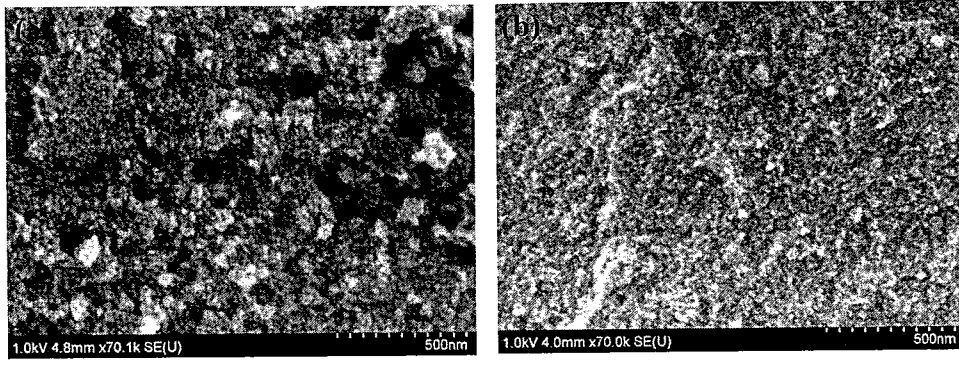


图3.3-2 退火后 Fe_3O_4 纳米颗粒在 (a) 20MPa和 (b) 5GPa压力下压片后的SEM图。

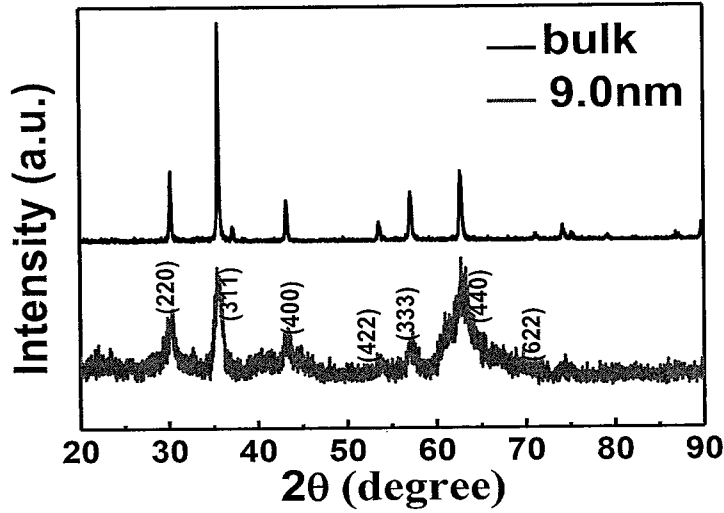


图3.3-3 室温下 Fe_3O_4 纳米颗粒和块材粉末的XRD图。

场依赖下MR比的定义为：

$$MR = \frac{[\rho(H) - \rho(H_0)]}{\rho(H_0)}$$

其中， $\rho(H_0)$ 和 $\rho(H)$ 分别代表了零场和带场下的电阻值。在110K下测量了 Fe_3O_4 纳米颗粒的MR值，如图3.3-4。从MR的数据可以看出，样品1到5的MR比均为负值，且当场增加到5KOe时仍没有饱和。MR值为复数是由连续的纳米颗粒网络中电子自旋依赖的隧穿导致的。在不加外磁场时，每个纳米颗粒的磁矩是无规排列的，体现为自旋无序状态。外加磁场后，磁矩会沿磁场方向排布而自旋则表现为有序状态，因此会增大自旋依赖的电子隧穿几率进而减小样品的电阻。样品1、2、4、5的MR比分别为-7.77%、-4.37%、-4.18%和-3.93%。样品5的MR比几乎只有样品1的一半，而样品2与样品5的MR比的差别只有0.44%。样品2、4、5与样品1

的MR比的巨大差别表明：在纳米颗粒体系中，不同压力下电子自旋依赖的输运机制有本质不同。

图3.3-5给出了5个样品温度依赖的电阻曲线。我们可以发现电阻随着温度的升高呈指数衰减。根据Bauerle的等效电路模型[127],纳米颗粒体系的电阻可以表示为：

$$R(T) = R_g + R_{pb} + R_{el}$$

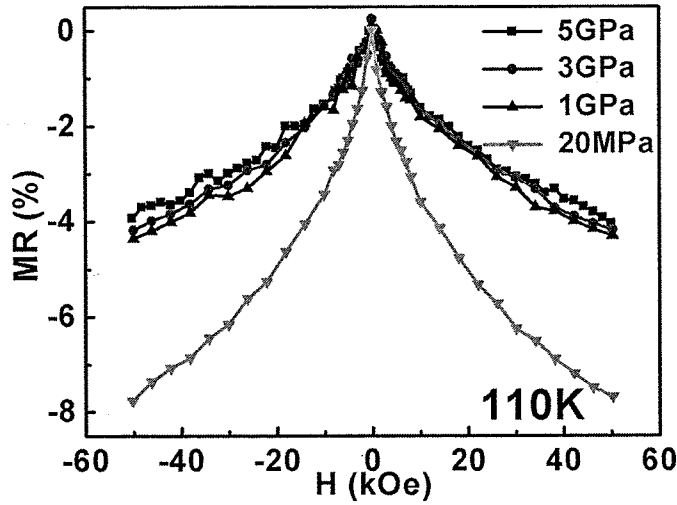


图3.3-5 在110K下测得的Fe₃O₄纳米颗粒样品1、2、3、4、5的MR曲线。

其中， R_g 是纳米颗粒内部的本征电阻； R_{pb} 是纳米颗粒边界电阻，这部分代表了隧穿电阻； R_{el} 是电极电阻。由于采用四端法测量， R_{el} 对样品电阻的影响可以忽略。块材Fe₃O₄的电阻率只有 $1.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$ [103]，而在我们测量体系中的5个样品里，最小的电阻率也有 $1.2 \times 10^{-2} \Omega \cdot m$ ，因此 R_g 对样品电阻的影响可以忽略。隧穿电阻与颗粒内部本征电阻的比可以粗略计算为 R_g / R_{pb} 。对于所有的5个样品这个比值均远小于1.0。因此，压力压片后Fe₃O₄纳米颗粒体系的输运机制来源于外在的纳米颗粒间的接触状态而不是纳米颗粒内部Fe²⁺和Fe³⁺上价电子的跃迁。从图3.3-5的放大图可以看出，在低温区随温度升高，样品1的电阻升高速度较样品2到5的电阻升高速度快。在72K时，样品1、2、5的电阻率分别为， $1.4 \times 10^3 \Omega \cdot m$ 、 $5.8 \times 10^2 \Omega \cdot m$ 、 $3.0 \times 10^2 \Omega \cdot m$ ；到达室温时，样品1、2、5的电阻率分别为， $4.0 \times 10^2 \Omega \cdot m$ 、 $2.6 \times 10^2 \Omega \cdot m$ 、 $1.2 \times 10^2 \Omega \cdot m$ 。低温下样品1的电阻是样品5的电阻的将近5倍。随着

压力增大，纳米颗粒体系电阻率的急剧减小说明随着 Fe_3O_4 纳米颗粒间距的变化其运输机制也发生了改变。为了描述 Fe_3O_4 纳米颗粒的MR比值，有人引入了每个颗粒内部的局域电子对运输的贡献。然而在我们这个体系中，在低于居里温度时，颗粒内部局域电子的隧穿引起的电阻要远远小于颗粒之间电子的跃迁引起的电阻，因此前面部分对运输的贡献可以忽略。这种情况也曾在 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($A=\text{Sr}, \text{Ca}$) 稀土锰化合物的纳米颗粒体系中报道过[128]。同时，在超顺磁纳米颗粒体系中考虑电子的自旋自由度后电子的运输性质与我们体系中超顺磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒的温度和场依赖的电阻关系相符[129]。

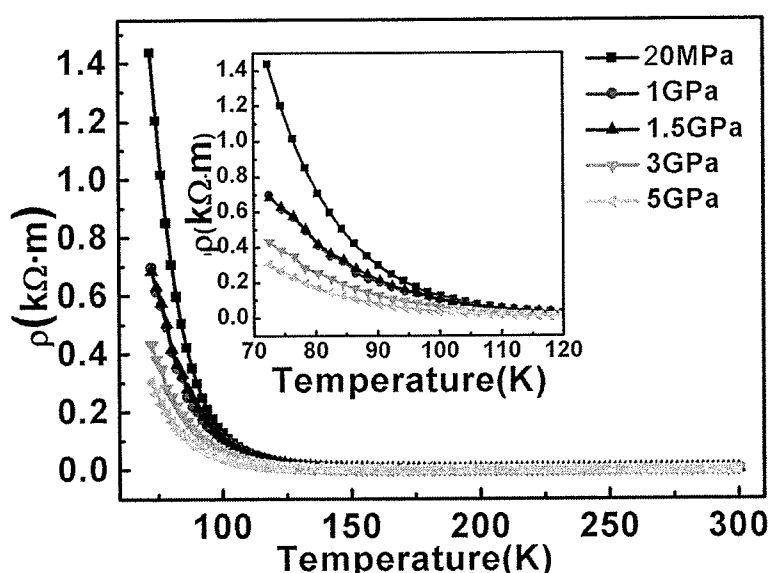


图3.3-6 样品1、2、3、4、5的温度依赖的电阻关系曲线；其中插图为70K-120K放大的曲线图。

通常在纳米颗粒阵列中电子的传输机制有两种：电子的直接隧穿（sequential tunneling）和电子的共隧穿（cotunneling）[122]。sequential tunneling通常发生在存在足够大外在偏压的情况下，此时巨大的外在偏压能够克服库伦阻塞的效应使电子顺利隧穿。在我们测量过程中，外在偏压约为 10^{-4}V ，不足以克服库伦阻塞效应，由此排除了sequential tunneling运输机制在该体系中的影响。下面我们主要将利用电子的cotunneling模型对纳米颗粒体系输运性质进行分析。所谓的cotunneling模型是指电子隧穿时伴随着高阶合作的电子输运过程，电子可以一次隧穿超过一个以上的纳米颗粒，而不只是在相邻的纳米颗粒间发生隧穿[129]。

而cotunneling模型又包括：Efros's variable range hopping (VRH)和Mott's VRH。在无序体系，自由电子场的作用使电荷处于局域态。而电荷会借助声子的辅助在各个局域态之间发生跳跃。由于局域态的能级是量子化的，电子在不同局域态之间的跳跃需要额外的激活能。

为了清楚地揭示VRH机理对Fe₃O₄纳米颗粒输运性质的解释，我们在图3.3-7中列出了对数刻度下样品1、2、5的电阻温度关系曲线。对于样品1， ρ -T曲线很好的符合 $\rho \propto T^{-1/2}$ 关系，这表明在20MPa的压力下Fe₃O₄纳米颗粒体系的输运性质遵循Efros's VRH模型[130]。而样品2到样品5的 ρ -T曲线很好的复合 $\rho \propto T^{-1/4}$ 关系，这说明在1.0GPa到5.0GPa压力下Fe₃O₄纳米颗粒体系的输运性质遵循Mott's VRH模型[131]。这个工作与其他人报道的较低压力下Fe₃O₄纳米颗粒的输运结果相同[118]。

在足够高的温度下，电子共隧穿cotunneling发生在两个相邻纳米颗粒的单个节点上 [115]。此时的电导转换为简单的激活输运，可以用公式描述为：

$$\sigma_0(T) = \sigma \exp\left[-\frac{U}{k_B T}\right]$$

这个温度也被称为转换温度 (T_0)。我们分别对样品1进行 $\log \rho \sim T^{-1/2}$ 和 $\log \rho \sim T^{-1}$ 的线性拟合，得到转变温度为182K；对样品2到样品5进行 $\log \rho \sim T^{-1/4}$ 和 $\log \rho \sim T^{-1}$ 的线性拟合，得到转变温度分别为164K、160K、146K和123K（如图3.3-7）。为了在理论上计算这个转变温度，引入近似： $U \approx 0.2E_c$ 。 $E_c = e^2 / 4\pi\epsilon\epsilon_0 D$ ， D 是颗粒半径， e 是电子电荷， ϵ 是空气的介电常数， ϵ_0 是材料的介电常数；转变温

度 $T_0 = \left(\frac{2 e^2 8}{4\pi \epsilon_0 k_B \xi} \right)^1$ ，其中 ξ 是局域长度；跃迁长度

$r^* = \left(\frac{e^2 \xi}{4\pi\epsilon\epsilon_0 k_B T} \right)^{1/2} = N^* \times (2D + d)$ ， N^* 代表电子一次跃迁过的颗粒数目。在转

变温度下，电子一次跃迁过的颗粒数目为1，即 $N^* = 1$ 。由此计算得出的转变温度很好的符合了实验数据中得到的转变温度。

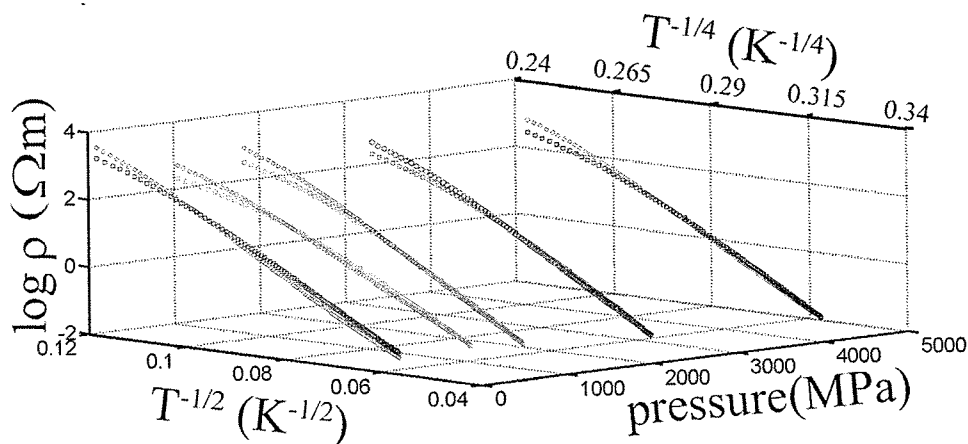


图3.3-7 对数坐标下样品1、2、3、4、5的电阻温度关系图。

为了进一步理解单分散 Fe_3O_4 纳米颗粒间的接触状态对自旋依赖的运输机制的影响，我们分别计算了间隔为0nm、1nm和2nm的纳米颗粒阵列的温度-电阻曲线。根据分散在绝缘介质中的金属纳米颗粒体系电子电导机制，在 $T=0$ 时，电子在颗粒间隧穿的几率为[132]：

$$r_y = \int_0^\infty AG(v/2d)\theta(E_F - E)\theta(E - E_F + y\Delta V - E_c) \times \exp[-2\chi(E)y] \rho(E) dE$$

其中， G 是颗粒体积， v 是电子速度， E_F 是费米能， E 是电子能量， $\rho(E)$ 是电子态密度， ΔV 是相邻两个纳米颗粒间的平均电压差， y 是连续变量， y_s 用来描述势垒厚度， $y\Delta V$ 用来描述不同颗粒间的电压差， $\chi = [2m(\phi + E_F - E)/\hbar^2]^{1/2}$ ， ϕ 是有效的势垒高度。当 $u \geq 0$ 时，公式 $\theta(u)$ 定义为 $\theta(u) = 1$ ；当 $u \leq 0$ 时，公式 $\theta(u)$ 定义为 $\theta(u) = 0$ 。在我们的体系中， ΔV 大约为 10^{-4}eV 满足 $\phi \gg \Delta V$ ，因此外加电场对势垒的影响可以忽略。因此在纳米颗粒体系中，电荷能量 E_c 对决定其运输性质起主导作用，此时的电导率可以表达为：

$$\sigma \propto e^{-2ks - E_c/2kT}$$

其中， s 是隧穿势垒的厚度， $k = (2m\phi/\hbar)^{1/2}$ ， m 是电子的有效质量， ϕ 是势垒高度， $\hbar$ 是普朗克常量， k 是波尔兹曼常数， T 是绝对温度[133]。

由于铁氧化物 Fe_3O_4 纳米颗粒中的电子是自旋极化的，因此它的运输性质不仅

受电荷间库伦相互作用的影响,同时也受电子自旋交换作用的影响。考虑到纳米颗粒表面原子磁矩的不规则排列,电子自旋的极化可以很大程度上阻碍电子的跃迁,导致材料的电阻呈现指数的增大[134]。引入电子自旋后的输运理论已经应用在稀磁半导体Zn_{1-x}Co_xO、Ti_{1-x}Co_xO纳米颗粒以及Co薄膜中[133-135]。当纳米颗粒的磁矩方向反平行时,由电子自旋引起的交换能(E_M)增大,而电子在隧穿过程自旋保持不变。根据Barzilai等人的理论[133],我们得出了引入自旋交换能后电导率的修正表达式:

$$\sigma \propto \exp(-2ks) \left\{ (1-p) \exp[-(E_c + E_M)/kT] + (1+p) \exp[-(E_c - E_M)/kT] \right\} / 2$$

其中, $(1+p)/2$ 和 $(1-p)/2$ 分别代表电子跃迁的两个纳米颗粒自旋平行与反平行时电子的跃迁几率。 E_M 代表电子分别处在颗粒1和颗粒2上时自旋交换能的差。从上面的表达式可以看出,如果颗粒1与颗粒2的磁矩是反平行的,那么电子在两个颗粒间跃迁需要较大的自旋交换能;相反,如果颗粒1与颗粒2的磁矩是平行的,那么电子在两个颗粒间跃迁需要较小的自旋交换能。

根据该理论我们按照如下步骤进行了蒙特卡洛(MC)模拟:(1)在一个三维的 $10 \times 10 \times 10$ 立方晶格中放入1000个纳米颗粒并在超过 10^6 步后收敛;(2)计算一定的磁场、温度和组分浓度下,系统达到热平衡时纳米颗粒磁矩分布;(3)我们认为所有的纳米颗粒都处在三维立方晶格的格点上,每个纳米颗粒为单磁畴结构且纳米颗粒的磁矩按照第(2)步中计算的分布,然后在0K时计算这个自由网络的电阻(RRN)。RRN体系的示意图如图3.3-8(b)。在第二步中计算纳米颗粒磁矩分布时,总能量的表达式为[136,137]:

$$E_i = -KV_i(\hat{\mu}_i \cdot \hat{n}_i)^2 - M_s V_i \hat{\mu}_i \cdot \hat{B}_i$$

$$\hat{B}_i = \mu_0 H_a \hat{z} + \frac{\mu_0}{4\pi} M_s \sum_{j \neq i}^n V_j \left[\frac{3(\hat{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij}) \vec{r}_{ij}}{r_{ij}^5} - \frac{\hat{\mu}_j}{r_{ij}^3} \right]$$

其中, K 是磁晶各向异性常数, V_i 是颗粒体积, M_s 是饱和磁化强度。 B_i 是所有外加磁场及周围颗粒偶极作用场的总合,在我们的体系中,这一项为零。 r_{ij} 是磁矩 i 和磁矩 j 之间的矢量距离, $r_{ij} = r_i - r_j$,并且 $r_{ij} = |r_{ij}|$ 。基于纳米颗粒磁矩分布,在RRN体系中两个纳米颗粒 i 和 j 之间的电阻率 ρ_{ij} 可以表示为:

$$\rho_{ij} = \rho_0 / (1 + P^2 \cos \theta_{ij}) \exp(2k \cdot s_{ij}) \left\{ 2 / \left\{ (1+p) \exp[-(E_c + E_M)/kT] + (1-p) \exp[-(E_c - E_M)/kT] \right\} \right\}$$

其中, ρ_0 是电阻的常数, P 是自旋极化率, θ_{ij} 是两个相邻纳米颗粒磁矩方向 $\{\Phi_i, \Phi_j\}$ 的夹角, $\cos\theta_{ij} = \cos\theta_i \cos\theta_j + \sin\theta_i \sin\theta_j \cos(\Phi_i - \Phi_j)$ 。

为了进行数值模拟, 我们将纳米颗粒之间的距离随机描述为 $s_{ij} = d \cdot \text{rand}(ij)$, 其中 $\text{rand}(ij)$ 是在 $(0,1)$ 的范围内均匀分布的随机数值, d 是纳米颗粒间的平均间距。RNN电阻是通过改变纳米颗粒的间距 d , 计算基尔霍夫 (Kirchhoff) 方程得到的。其中, d 分别选择了 0nm、1nm 和 2nm。随着纳米颗粒间距 d 的减小, 电荷偶极相互作用能导致的电阻变化值 $(\rho_0 / (1 + P^2 \cos\theta_{ij}) \exp(2k \cdot s_{ij}))$ 小于 0.01%。远远小于因自旋交换作用能导致的电阻变化值 $(2 / \{ (1+p) \exp[-(E_c + E_M)/kT] + (1-p) \exp[-(E_c - E_M)/kT] \})$ 。因此由电荷偶极相互作用导致的电阻变化忽略不计。为了计算电阻, 必须首先得到 E_c 和 E_M 的表达式。为此我们引入两个假设: (1) 所有的纳米颗粒均为规则球形, 直径为 D , $E_c \propto 1/D$ 且 $sE_c k = C$ 。其中, C 对于浓度一定的纳米颗粒体系是个不变的常数; (2) 电子只在相邻纳米颗粒间隧穿。在温度 T 下隧穿势垒的厚度 s_m 表达式为: $s_m = (c/kT)^{1/2} / 2k$ 。此时对应的体系电导 σ 有一个最大值 σ_m , $\sigma_m \propto \exp[-2c(c/kt)^{1/2}]$; (3) 温度依赖的纳米颗粒体系电导 $\sigma(T)$ 用该温度下的电导最大值来表示, 则: $\sigma(T) \propto \exp[-2c(c/kt)^{1/2}] \propto \exp[(T_0/T)^{1/2}]$, 其中 T_0 是转变温度[133]。此外, 自旋交换作用能 E_M 可以表示为相邻纳米颗粒自旋相关的关联函数: $E_M \cong (J/2)[1 - m^2(H, T)]$, 其中, J 是相应的交换耦合常数。根据自旋交换作用能的来源不同, 其在磁性纳米颗粒系统中可以有多种表达形式, 因此我们只能得到它的分析表达式。根据 Ruderman-Kittel-Kasuyayosida (RKKY) 模型, 在不同维度下 E_M 正比于 $1/d^n$, 其中 n 是维度, 且对于二维或三维体系 n 大于 1[138]。在我们的体系中, 所有的 Fe_3O_4 纳米颗粒组成一个三维的网状结构, 因此 n 大于 1。这意味着随着纳米颗粒间间距的增大, 自旋交换作用能 E_M 的减小速度要大于电荷作用能 E_c 的减小速度。当纳米颗粒间间距为 2nm 时, 在我们的理论计算中认为电荷作用能 E_c 要远大于自旋交换作用能 E_M , 电阻的表达式简化为:

$$\begin{aligned} \rho_{ij} &= \rho_0 / (1 + P^2 \cos\theta_{ij}) \exp\left[(2k \cdot s_{ij} + E_c) / kT\right] \\ &= \rho_{0a} \exp(T_{0a} / T)^{-1/2} \end{aligned}$$

其中, T_0 是特征温度。当纳米颗粒间的间距为 1nm 和 0nm 时, 认为纳米颗粒间的间距足够小, 致使自旋交换作用能 E_M 要远大于电荷作用能 E_c , 并且自旋交换作用

能正比于 $T^{-1/4}$,

$$\begin{aligned}\rho_{ij} &= \rho_0 / (1 + P^2 \cos \theta_{ij}) \exp(2k \cdot s_{ij}) \left\{ 2 / [(1 + p) \exp(-E_M / kT) + (1 - p) \exp(E_M / kT)] \right\} \\ &= \rho_{0b} \exp(T_{0b} / T)^{-1/4}\end{aligned}$$

计算得出的温度依赖的电阻关系曲线如图3.3-8, 与实验测得的数据相吻合。计算结果表明, 当纳米颗粒间间距为2nm时, 温度依赖的电阻关系正比于 $T^{-1/2}$, 即满足一维电导模型, 例如Efros's VRH模型或电子隧穿[130]; 当纳米颗粒间间距为1nm或0nm时, 温度依赖的电阻关系正比于 $T^{-1/4}$, 即满足三维电导模型, 例如: Mott's VRH模型[131]。对于纳米颗粒间间距分别为0nm、1nm和2nm纳米颗粒体系, 计算得到的 E_c 值均大于0.3 eV, 这远大于热能 $k_B T$ 。根据Sheng等人的报道[139], 在存在其他电导通道的情况下, 如果电荷相互作用能远大于热能 $k_B T$, 这将不利于电子在两个纳米颗粒间的隧穿。因此, 在我们的体系中, 对于纳米颗粒间间距为2nm的情况下, 电子的输运模型为Efros's VRH模型, 而不是电子隧穿。在三个体系中, 计算得到的相关参数分别如下: $\rho_{0a}=3.2 \times 10^{-9} \Omega \cdot m$, $\rho_{0b}=2.0 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$, $\rho_{0c}=1.7 \times 10^{-3} \Omega \cdot m$; Mott的特征温度(纳米颗粒间距为0nm和1nm)分别为 $T_{0a}=5.2 \times 10^7 K$, $T_{0b}=2.5 \times 10^7 K$; Efros's的特征温度(纳米颗粒间距为2nm)为 $T_{0c}=1.2 \times 10^4 K$ 。所有的特征温度均与SanJai等人报道的数据相符合[140]。然而理论计算的电阻, ρ_0 , 远大于实验测得的结果($\rho_{0a}=5.8 \times 10^{-13}$, $\rho_{0b}=1.2 \times 10^{-13}$, $\rho_{0c}=1.3 \times 10^{-7} \Omega \cdot m$), 主要因为计算体系中纳米颗粒的数量远小于实际样品中纳米颗粒的数量, 这一差别也曾在其他工作中报道过[132]。计算得到纳米颗粒间间

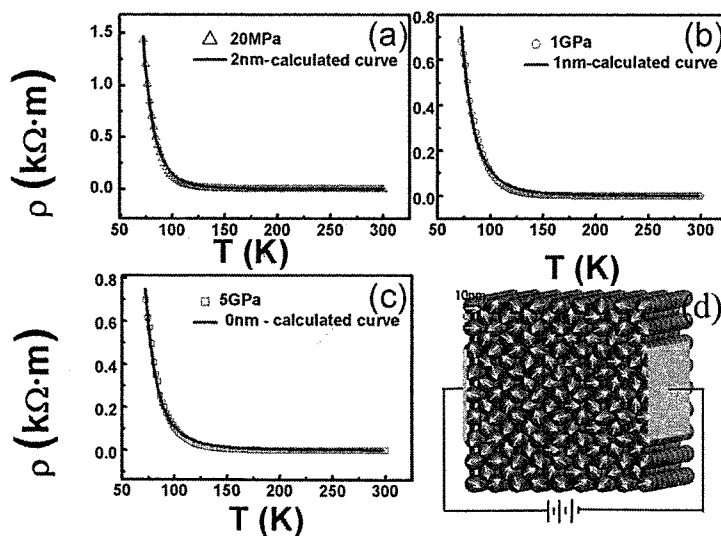


图3.3-8 实验和计算得出的样品1 (a), 样品2 (b) 和样品5 (c) 温度-电阻率变化关系曲线,

(d) RNN体系理论模拟示意图。

距为0nm和1nm的体系电子自旋相互作用能 E_M 与纳米颗粒间间距为2nm的体系电子电荷相互作用能 E_c 之比大约为30%，这说明前者的 E_M 要远大于后者的 E_c ，这一结果与我们的假设相符合。

实验结果与理论结果表明 Fe_3O_4 纳米颗粒体系自旋依赖的电子输运机理会随着纳米颗粒间接触状态的改变而改变。这里所指的接触状态有颗粒间距、接触面积、纳米颗粒间表面自旋排列或强相互耦合导致的电子自旋在纳米颗粒表面或界面的散射等。所有这些导致了电子自旋相互作用能 E_M 的改变，这一改变不仅会决定自旋依赖的电子输运机理同时会导致MR效应的变化。在较大压力下的纳米颗粒体系，随着纳米颗粒间间距的减小，接触面积的增大，电子自旋的相互作用能 E_M 增大，则电子隧穿过程中自旋散射的概率增大，隧穿节点的数量减少，最终导致MR的减小。

此外，有必要借助 Fe_3O_4 纳米颗粒体系自旋依赖的VRH模型讨论电子自旋相互作用能 E_M 及MR的影响因素。曾有科研工作者报道过在油酸、 SiO_2 或聚苯乙烯包壳的 Fe_3O_4 单分散纳米颗粒体系中研究介电分子对自旋依赖的输运及MR效应的影响[113,141-143]。MR比的大幅度增加表明介电分子的介电性质， ϵ_r ，会很大程度上影响MR效应。另外一个重要因素是纳米颗粒的粒径。关于粒径对自旋依赖的输运及MR效应的影响已经有大量的研究，粒径的减小会导致MR的增大，然而粒径减小到一定程度后其MR效应将不随粒径的减小而改变[144-146]。产生这一现象的原因是纳米颗粒表面的磁阻断层大大的影响MR尤其高场MR，而这一磁阻断层的厚度可以由粒径的大小调控。纳米颗粒体系的MR效应主要来源于表面或界面效应，因此减小颗粒的粒径能够有效的增大MR效应。退火是另一个增大表面性质的手段。Jang等人研究了退火对 Fe_3O_4 纳米颗粒体系电阻及MR的影响[120]。随着退火温度的升高，电荷输运的机制从颗粒间的隧穿转变到颗粒内部Fe位上的电子跃迁。而磁场函数下的MR效应则表现为表面非线性自旋主导的普适行为。这些现象的主要原因是：经过不同温度的退火，近邻原子的数量和对称性发生改变进而纳米颗粒表面和界面的相互作用能发生改变[120]。最后两个影响相互作用能和MR的因素是温度和磁场。已经有很多科研工作者观测到了降

低温度或增大磁场会导致MR效应的增强。所有关于MR效应增强的报道都是通过改变一种因素实现的, 这样对Fe₃O₄纳米颗粒体系自旋极化率及电子自旋相互作用能的影响都是有限的。虽然我们很难得到电子自旋相互作用能, E_M , 的经典公式, 但是通过适当的调控纳米颗粒的粒径, D , 纳米颗粒之间的距离, d , 尤其是纳米颗粒之间介电材料的介电性质, ϵ_r , 并在适当温度下对纳米颗粒进行退火, 那么适当温度及磁场下的MR值将会大大提高。关于同时调控以上参数增强Fe₃O₄纳米颗粒体系MR效应的工作正在进行, 我们期望得到更高的MR值及自旋极化率。

3.4 小结

利用高温油相法制备了Fe₃O₄纳米颗粒。仅通过改变压片压力的大小(20.0MPa到5.0GPa)调控Fe₃O₄纳米颗粒间的接触状态, 进而研究纳米颗粒的接触状态对自旋相关输运性质的影响。压力为1.0GPa到5.0GPa的Fe₃O₄纳米颗粒体系的电阻率和MR, 尤其在低温区域, 较压力为20.0MPa的纳米颗粒体系大大增加。对于20.0MPa压力下的样品, 温度-电阻率关系曲线满足 $\rho \propto T^{1/2}$, 符合Efros's VRH输运机制; 然而对于1.0GPa到5.0GPa压力下的样品, 温度-电阻率关系曲线满足 $\rho \propto T^{1/4}$, 符合Mott's VRH输运机制。蒙特卡洛模拟揭示出在前一种输运机制下, 电荷作用能起主导作用; 而在后一种输运机制中自旋相互作用能起主要作用。这些结果有助于在纳米颗粒体系中自旋输运机制的研究, 并为半金属纳米材料在自旋电子器件中的应用提供理论指导。

第四章 超顺磁效应对 Fe_3O_4 纳米颗粒高频性质的影响

4.1 引言

磁矩对外加磁场的响应频率是决定其应用于微波器件尤其是太赫兹设备的关键参数[147-149]。在电子器件小型化、高速化等发展趋势下，高共振频率、高磁导率和低能耗的磁性材料成为追求的热点。源于磁晶各向异性场 (H_K) 的自然共振频率 (f_r) 通常被认为是磁性材料响应频率的上限，例如，截止频率。对于传统的尖晶石结构铁氧体，他们的自然共振频率在1GHz附近[150]。尽管通过引入其他形式的磁各向异性，例如形状各向异性、应力导致的各向异性、交换各向异性等[151-155]可以增大磁性材料的响应频率，然而由于Snoek极限的限制，即材料的自然共振频率与磁导率的乘积正比于饱和磁化强度，同时增大自然共振频率和磁导率成为一种挑战[156]。

近十年来，由于磁性纳米材料在超高密度存储[157]、生物磁性[158,159]和微波吸收[160]等方面的广泛应用受到了越来越多的关注。当纳米颗粒的体积 (V_p) 减小到磁各向异性能 KV_p 与热能 $k_B T$ 相当时，在特定的温度下，纳米颗粒的磁矩会受热扰动的作用而发生翻转。理论和实验数据表明，对于单磁畴的纳米颗粒其磁化率随频率的变化依赖于磁各向异性能与热能的比值 ($\alpha = KV/k_B T$) [161,162]。当 $\alpha \ll 1$ 时，复磁化率的实部 $x'(f)$ ，随着频率的增大单调减小，而虚部 $x''(f)$ ，在 $f_b = 1/\tau$ 处有最大值。其中， τ 被称为弛豫时间，被用来描述超顺磁/铁磁弛豫发生的速度[163]：

$$\tau = \tau_0 e^{KV_p/k_B T}$$

如果存在与磁各向异性相等的外加磁场时， τ_0 的大小由自旋磁矩的本征进动速度决定。

纳米颗粒由超顺磁状态转变为铁磁状态的对应频率 f_b ， $f_b = 1/\tau = f_0 e^{\frac{KV_p}{k_B T}}$ ，会随着纳米颗粒体积的减小而增大。纳米颗粒的自然共振频率 (f_r) 和超顺磁/铁磁弛豫速度 (f_b) 通常发生GHz频率范围内，因此这一频率范围内的超顺磁动力学成为一个非常有趣并且具有挑战性的问题。它的有趣之处就在于探索 f_b 是否能超过 f_r 。

相比较传统的微波铁氧体块材,超顺磁纳米颗粒的磁性可以通过调控其体积、形状、各向异性、纳米颗粒间的偶极相互作用及引入交换偏置和电场等方法轻易的改变[164-167]。然而,超顺磁性对材料高频性能的影响还不是很清楚。本文中我们采用一种新颖的技术利用 Fe_3O_4 纳米颗粒超顺磁/铁磁的弛豫实现 Fe_3O_4 纳米颗粒截止频率的增大并超过其自然共振频率。

4.2 实验部分

利用高温油相法制备了平均粒径为 $9.0\pm 0.5\text{nm}$ 的 Fe_3O_4 纳米颗粒,详细步骤见第二章[126, 168]。这种简单易行且大规模制备 Fe_3O_4 纳米颗粒的方法得到的样品能够有效的排除粒径分布及杂相对其高频性质的影响。 Fe_3O_4 纳米颗粒典型的制备过程如下:将4mmol水合氧化铁,32mmol油酸和40mL ODC混合在圆底的三颈瓶中。将混合溶液以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温到 320°C ,在磁子的转动下回流保温1小时。随着反应的进行,反应溶液由原来的棕红色转变为棕黑色。回流结束后,去掉加热源,反应溶液自然冷却至室温。冷却后,在大气环境下将酒精和丙酮加入到反应溶液中,经过离心处理在溶液底部得到黑色沉淀物。除去上层透明溶液,将黑色沉淀物溶解在正己烷中。在3000转速的离心作用下除去溶液中团聚及较大粒径的纳米颗粒。在剩余溶液中加入适量酒精,经过8000转速的离心作用去除溶液中残留的反应溶剂、多余的表面活性剂和小粒径的纳米颗粒。采用反胶束的方法将 SiO_2 包覆在 Fe_3O_4 纳米颗粒表面[165,169]。具体的反应过程是:称取2.5mg Igcol溶于40mL环己烷中,超声分散形成均匀溶液;称取洗净烘干后的 Fe_3O_4 纳米颗粒粉末29mg,溶于环己烷中,配成3mg/mL的溶液;将 Fe_3O_4 纳米颗粒的环己烷溶液加入Igcol的环己烷溶液中;振荡摇匀30分钟后在该溶液中加入300 μl 氨水,振荡摇晃30分钟以上形成悬浊液;最后向该悬浊液中逐滴加入正硅酸乙酯(TEOS),振荡摇晃8小时。在大气环境下将酒精和丙酮加入到溶液中,经过离心处理在溶液底部得到黑色沉淀物。除去上层透明溶液,黑色沉淀物待用。

采用120KV的加速电压下的Toshiba H8100透射电镜(TEM)对 Fe_3O_4 及 SiO_2 包壳后的 Fe_3O_4 纳米颗粒的形貌、粒径及粒径分布进行表征。将粒径选择后的纳米颗粒溶解在正己烷溶液中,选择合适的浓度后将溶液滴于无定形碳涂覆的铜网

上并自然干燥等待TEM表征。X射线粉末衍射仪(XRD)对样品的晶格结构和粒径大小进行表征,测量时步长 0.02° ,停留时间5秒。利用室温测量的穆斯堡尔谱对纳米颗粒的结构、铁离子的价态及包壳前后的磁性进行研究。通过超导量子干涉仪(SQUID)和综合物性测量系统(PPMS)对纳米颗粒低温及室温下的磁学性能进行测量。在测量磁谱和介电谱时,分别将 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米颗粒按照质量比为7:3的比例均匀的分散在石蜡中,并压成环状样品。样品环的外径为7.00mm,内径为3.04mm。样品的散射参数(S_{11} 和 S_{21})是采用同轴传输反射的方法在矢量网络分析仪(Agilent N5224A)上测量的。测量的频率范围从100MHz到10GHz。在Nicolson模型下得到了对应的复磁导率(μ_r)和复介电常数(ϵ_r)[170]。

4.3 实验结果和讨论

图4.3-1分别给出了 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米颗粒的透射电镜(TEM)图和X射线粉末衍射谱(XRD)。从TEM图可以看出,得到的 Fe_3O_4 纳米颗粒形状为规则球形,平均粒径为 $9.0\pm 0.5\text{nm}$ 且粒径分布为 $\sigma=5\%$ 。 Fe_3O_4 纳米颗粒经过 SiO_2 包壳处理后的TEM图表明,几乎每个纳米颗粒都处在 SiO_2 壳的中心,壳的厚度约8纳米;尽管包壳后纳米颗粒的粒径没有变化,但是纳米颗粒间的间距明显增大; $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米颗粒均匀分散在酒精中,这也间接证明包壳后纳米颗粒间相互作用的减弱。XRD数据表明,包壳前后纳米颗粒的晶格结构没有发生改变,其特征峰与 Fe_3O_4 块材的XRD特征峰(JCPDS No. 894319, 19-0629)一一对应。 15° 到 35° 间的鼓包代表非晶态的 SiO_2 。

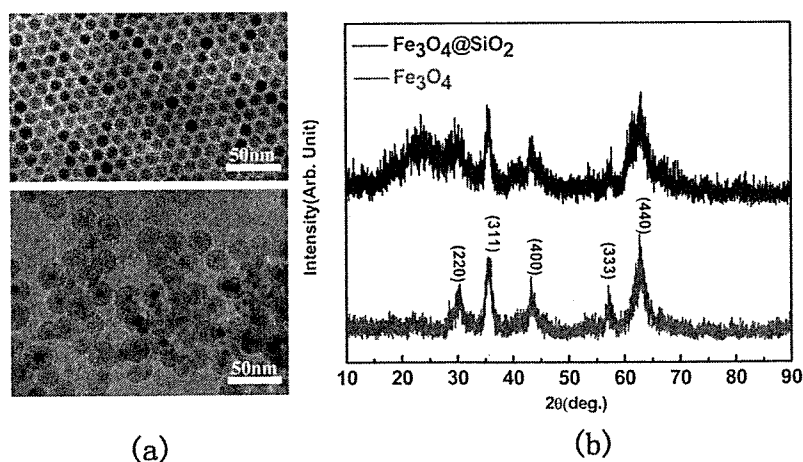


图4.3-1 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米颗粒的(a) TEM图, (b) XRD图。

为了确定颗粒间距对 Fe_3O_4 纳米颗粒集体磁性行为的影响,分别测量了 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 核壳结构纳米颗粒的温度依赖零场冷却剩磁曲线(ZFC)。测量温度从10K到300K,测量磁场为100Oe,如图4.3-2。ZFC曲线的最高点对应的温度为弛豫温度, T_B ,代表纳米颗粒从铁磁态到超顺磁态的转变温度。从ZFC曲线可以看出, Fe_3O_4 纳米颗粒的 T_B 为86K, SiO_2 包壳后其 T_B 降低到37K。在稀释的磁性纳米颗粒和蒙特卡洛模拟中报道过类似的现象[167,171]。产生这一现象的原因是由于纳米颗粒间偶极相互作用增加了纳米颗粒磁矩热扰动的能量势垒,需要更高的温度实现超顺磁/铁磁弛豫过程。

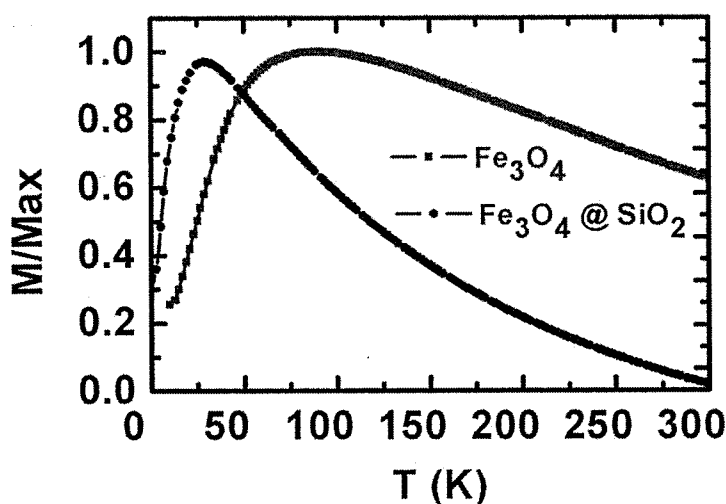


图4.3-2 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 核壳结构纳米颗粒的温度依赖零场冷却剩磁曲线(ZFC)。

对于确定的纳米颗粒,其 T_B 值很大程度上受观测时间窗口的影响。不同测量仪器的观测时间窗口不同。因此,有必要采用不同的测量仪器,在不同的观测时间窗口下更多的采集 T_B 的信息。图3.4-3(a)和(b)分别给出了室温测得的 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 核壳结构纳米颗粒的穆斯堡尔谱。尽管在超导量子干涉仪上采用直流磁性测量的方法测得的 Fe_3O_4 纳米颗粒在室温下呈超顺磁性,同样样品室温穆斯堡尔谱上明显出现两套六线谱和一个较弱的两线谱(约占5%)。从穆谱的数据表明该样品在室温下铁磁性占主导。 SiO_2 包壳后其铁磁相比比例降低到54%,如图4.3-3。两套六线谱的超精细场(H_{hf})分别是487.55 kOe, 456.5 kOe; 同质异能移(CS)分别是0.32 mm s^{-1} , 0.66 mm s^{-1} , 证明了纳米颗粒中 Fe^{3+} 和 $\text{Fe}^{2.5+}$ 离子的存在。 $H_{\text{hf}} = 487.5 \text{ kOe}$ 和 456.5 kOe 分别代表了四面体上的 Fe^{3+} 和八面体上

的Fe^{2.5+}。这个结果与之前室温下测到的Fe₃O₄纳米颗粒的结果相同[100,101]。将该结果与Fe₃O₄块体材料的结果相比较发现超精细场有所低，而共振线宽有所展宽。当粒径减小时纳米颗粒的比表面积增大，原子之间的附加压力增大，以及超顺磁现象的出现都会导致穆斯堡尔谱的变化[102,103]。我们还利用两套谱下方面积的比计算纳米颗粒的化学配比。从下面的公式[104]可以得出：

$$x = Fe^{2+} / Fe^{3+} = \frac{1/2^{oct} Fe^{2.5+}}{1/2^{oct} Fe^{2.5+} + Tet Fe^{3+}}$$

Fe²⁺和Fe³⁺的比大约是46.7%，也就是说合成的纳米颗粒的化学配比是Fe³⁺_{2+0.066}Fe²⁺_{1-0.066}O₄。得到的化学配比略微偏离于Fe³⁺:Fe²⁺=2:1，可能是纳米颗粒表面Fe²⁺离子被部分氧化或者在四面体上存在少量空位造成的。

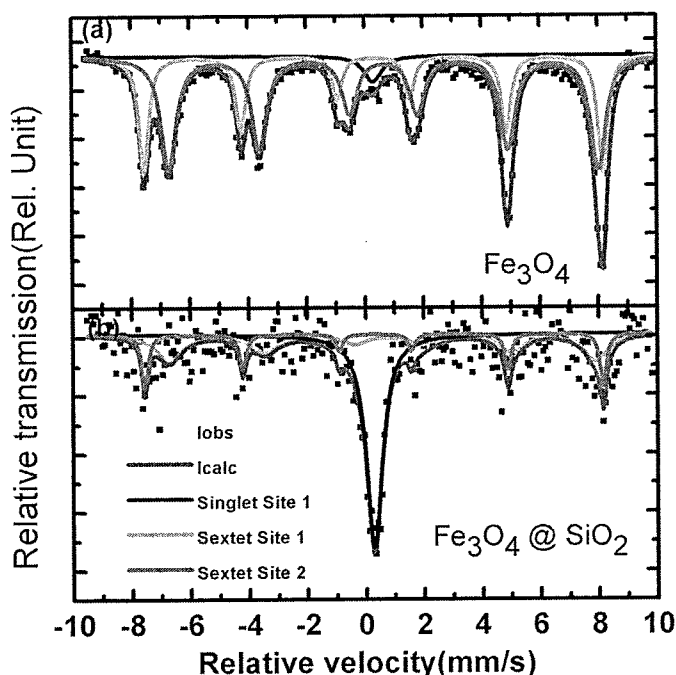


图4.3-3 Fe₃O₄和Fe₃O₄@SiO₂核壳结构纳米颗粒的室温穆斯堡尔谱。

穆斯堡尔谱与直流磁性测量结果的不同可以用弛豫时间 τ 与实验观测时间 τ_{obs} 之间的关系来解释。一个颗粒的磁性行为依赖于实验观测时间 τ_{obs} 。当 $\tau_{obs} \ll \tau$ 时，颗粒表现为铁磁性；然而当 $\tau_{obs} \gg \tau$ 时，颗粒表现为超顺磁性。由于穆斯堡尔测量手段的实验观测时间（ $\tau_{obs} \sim 10ns$ ）要远远小于直流磁性测量手段的实验

观测时间 ($\tau_{obs} \sim 10s$), 因此直流磁性测量得到的超顺磁行为在穆谱的观测下表现为铁磁性行为。换句话说, 我们也希望在高频领域观测这种超顺磁行为与铁磁性行为的转变对高频性质的影响。

为了证实我们的预期, 我们在100.0MHz到10.0GHz之间测量了频率依赖的磁导率关系曲线, $\mu_r = \mu' - j\mu''$ 。磁导率的实部 μ' 在0.1GHz到2.0GHz的频率范围内表现出共振行为; 继续增大频率, μ' 的值保持不变, 如图4.3-4 (a) 所示。 Fe_3O_4 纳米颗粒和 $Fe_3O_4@SiO_2$ 核壳结构纳米颗粒磁导率的实部分别在5.3GHz和6.9GHz时降到1.0以下。磁化率实部 ($\chi' = \mu' - 1$) 负值的出现意味着共振现象的发生。 Fe_3O_4 纳米颗粒和 $Fe_3O_4@SiO_2$ 核壳结构纳米颗粒磁导率的虚部分别出现峰值, 这也证明了共振现象的发生, 如图4.3-4 (b)。

根据Kittel公式, 球形磁性纳米颗粒的自然共振频率满足[172]:

$$f_r = \frac{\gamma H_k}{2\pi}$$

其中, γ 是旋磁比。对于立方对称体系, 磁晶各向异性场, $H_k = \frac{4|K_1|}{3\mu_0 M_s}$ 。单晶

Fe_3O_4 的磁晶各向异性常数 $K_1 = -1.2 \times 10^4 J/m^3$, 饱和磁化强度 $M_s = 4.6 \times 10^5 A/m$, 计算得出的自然共振频率为 1.5GHz。因此, 磁导率虚部 1.3GHz 附近出现的第一个峰代表了自然共振峰。由于非化学计量磁性纳米颗粒的磁晶各向异性略小于单晶的磁晶各向异性, 因此测得的自然共振频率略低于理论计算的数值[173]。

两个样品分别在5.3GHz和6.9GHz出现的第二个峰源于超顺磁/铁磁转变的弛豫频率 f_b 。此外, 除了弛豫行为, 在一系列铁流体体系中30-60MHz的频率范围内也曾预言并观测到了共振行为[161,162]。对于单个纳米颗粒的情况, Raikher和Shliomus的计算结果表明, 弛豫行为和共振行为过渡的区域取决于磁各向异性能与热能的比 ($\alpha = KV_p / k_B T$), 并且在 $\alpha \approx 0.7^{15}$ 时出现[161]。利用 Fe_3O_4 纳米颗粒的体积和磁晶各向异性常数计算, 得到 $\alpha \approx 0.85$ 。因此, 在我们样品的磁谱曲线中同时存在着弛豫共振和自然共振行为。

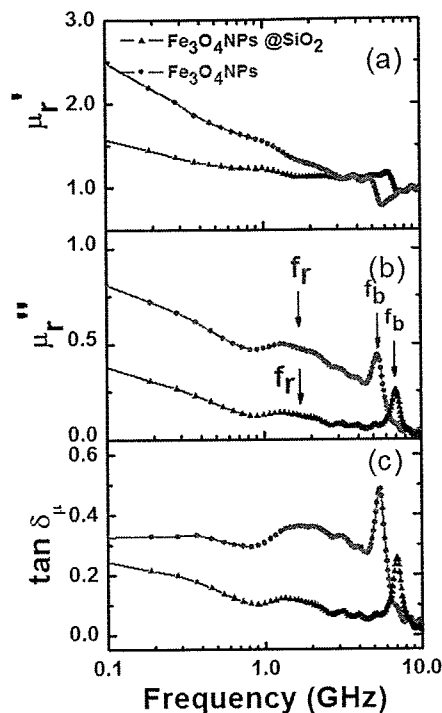


图4.3-4 样品 Fe_3O_4 纳米颗粒/石蜡和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米颗粒/石蜡频率依赖的(a)磁导率实部 μ' 曲线; (b) 磁导率虚部 μ'' 曲线和 (c) 磁损耗 $\tan \delta_\mu = \mu''/\mu'$ 曲线。

Haesegawa等人计算的纳米颗粒体系频率依赖的磁相图表明有效热场 $H_t = k_B T / V_p \mu_0 M_s$ 与有效磁晶各向异性场 H_K 的比值决定超顺磁态到无反应态的转变[174]。当 $H_t < H_K$ 时, 随着频率的增大, 纳米颗粒体系从超顺磁态经历铁磁态转变到无反应态。这种情况下, 弛豫频率 f_b 的表达式是[174]:

$$f_b = \frac{\gamma \alpha}{\pi(1 + \alpha^2)} H_K \exp\left(-\frac{H_K M_s V_p}{2k_B T}\right)$$

其中, α 是吉尔伯特 (Gilbert) 阻尼常数。这个公式表明弛豫频率 f_b 对应于磁晶各向异性场下磁矩的吉尔伯特阻尼弛豫频率。因此, 此时的弛豫频率 f_b 不能超过自然共振频率, 并且随着粒径的减小急剧降低。

然而在我们的样品中, $\frac{H_t}{H_K} = \frac{k_B T}{KV_p} > 1$, 纳米颗粒体系会直接从超顺磁态转

变到无反应态。这种情况下, 弛豫频率 f_b 的表达式是[174]:

$$f_b = f_b = \frac{\gamma\alpha}{\pi(1+\alpha^2)} H_i = \frac{\gamma\alpha k_B T}{\pi(1+\alpha^2) V_p M_s}$$

从公式可以看出这种情况下的弛豫频率 f_b 对应于热场作用下的磁矩吉尔伯特阻尼弛豫频率。因此，弛豫频率 f_b 随着纳米颗粒粒径的减小而增大，最终大于块材 Fe_3O_4 的自然共振频率（1.3GHz）。

由于 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 核壳结构中 Fe_3O_4 纳米颗粒的粒径相同， $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 核壳结构纳米颗粒体系共振频率的增大主要来源于偶极相互作用的减弱。在我们之前的工作中[166,167]证明，颗粒间偶极相互作用减弱导致纳米颗粒体系blocking温度升高。因此， SiO_2 包壳后纳米颗粒间偶极相互作用的减弱也导致纳米颗粒体系弛豫速度的增大。

磁损耗角 $\tan\delta_\mu$ 在0.1GHz到5.0GHz的范围内变化趋势光滑，并在弛豫频率 f_b 处达到最大值，见图4.3-5。导致磁性材料磁损耗的机理主要是磁滞回、畴壁共振、涡流效应和自然共振。磁滞回导致的磁损耗来源于不可逆的磁化过程，在较小的外加磁场下这一部分可以忽略不计。畴壁共振仅发生在多畴壁材料中且频率范围通常在1-100MHz。在我们的工作中，我们采用较低的微波能量测量磁导率且频率范围为1.0-10.0GHz，因此磁滞回和畴壁共振导致的磁损耗可以忽略不计。涡流损耗与纳米颗粒的粒径 d 和电导率 σ 有关，其表达式是：

$$\mu'' \approx 2\pi\mu_0(\mu')^2 \sigma d^2 f / 3$$

其中， μ_0 是空气的磁导率。如果磁损耗仅来源于涡流损耗，那么系数 C_0 （ $C_0 = \mu''/(\mu')^2 f = 2\pi\mu_0 \sigma d^2 / 3$ ）应该随着频率的改变保持不变[175]。图4.3-6给出了系数 C_0 随频率的变化曲线，从图中可以看出在0.1-10.0GHz频率范围内，随着频率的增大系数 C_0 明显减小。这说明在我们的体系里，涡流损耗对磁损耗没有贡献。因此，可以认为两个样品分别在5.3GHz和6.9GHz的磁损耗来源于超顺磁/铁磁转变的弛豫共振行为。而 SiO_2 壳层会导致磁损耗的降低。

根据传输线理论，我们利用下面的公式计算了不同厚度金属良导体衬底的单层吸收体反射损耗（RL）[169]：

$$Z_m = Z_0(\mu_r / \epsilon_r)^{1/2} \tanh\left[(j2\pi f d / c)(\mu_r \epsilon_r)^{1/2}\right]$$

$$RL = 20 \log\left|(Z_m - Z_0) / (Z_m + Z_0)\right|$$

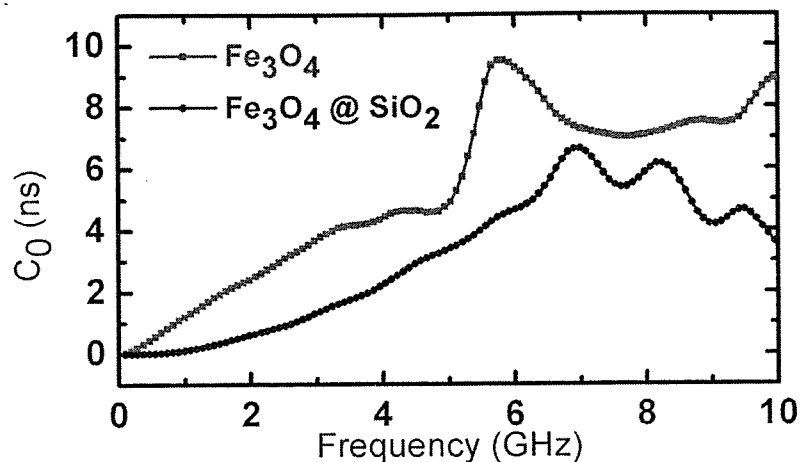


图4.3-5 样品 Fe_3O_4 纳米颗粒/石蜡和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 纳米颗粒/石蜡频率依赖的系数 C_0

($C_0 = \mu'' / (\mu')^2 f = 2\pi\mu_0\sigma d^2 / 3$) 和正切 $\tan \delta_\mu = \mu'' / \mu'$ 关系曲线。

其中, f 是电磁波的频率, d 是样品厚度, c 是光速, Z_0 是空气的阻抗, Z_{in} 是样品的输入阻抗。

图4.3-6给出了 Fe_3O_4 纳米颗粒/石蜡和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 纳米颗粒/石蜡两个6.0mm厚样品的频率依赖 RL 关系曲线。从图中可以看出, 样品 Fe_3O_4 纳米颗粒/石蜡反射损耗的绝对值 $|RL|$ 为20.3dB, 而样品 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 纳米颗粒/石蜡的 $|RL|$ 值下降到7.5dB。此外, 样品 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 纳米颗粒/石蜡的 $|RL|$ 值在0.1-10.0GHz的频率范围内都有相当大的减弱。高的共振频率和低的磁损耗使得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 纳米颗粒非常适用于高频应用。

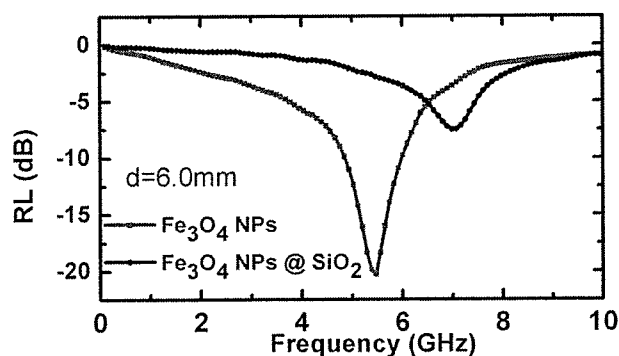


图4.3-6 Fe_3O_4 纳米颗粒/石蜡和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 纳米颗粒/石蜡样品频率依赖 RL 关系曲线。

4.4 小结

分别对 Fe_3O_4 纳米颗粒和 SiO_2 包壳后的 Fe_3O_4 纳米颗粒的磁性和高频性能进行研究。发现样品的截止频率从 Fe_3O_4 纳米颗粒体系的5.3GHz增大到 SiO_2 包壳后 Fe_3O_4 纳米颗粒体系的6.9GHz，这两个频率均大于 Fe_3O_4 单晶的自然共振频率（1.3GHz）。证明超顺磁性纳米颗粒的高频性质可以通过颗粒间偶极相互作用来调控。利用超顺磁态/铁磁态的转变，其截止频率可以超过材料本身的自然共振频率。此外，包壳后的 Fe_3O_4 纳米颗粒体系磁损耗大大降低。在超顺磁性纳米颗粒体系中发现的非旋磁共振机制不仅为我们增大共振频率、突破snoek极限提供了另外一种思路，而且为超顺磁性纳米颗粒开辟了新的应用前景。

第五章 不同粒径 CoFe₂O₄ 方块纳米颗粒的高频性质研究

5.1 引言

CoFe₂O₄作为传统的尖晶石结构铁氧体,具有较高的矫顽力(800Oe)、高磁晶各向异性($K_1 \approx (1.8-3) \times 10^5$)、高居里温度(793K)、饱和磁化强度适中(80emu/g)、电阻率极高(达到 $10^7 \Omega \cdot m$ 量级)、化学稳定性好和较高的机械强度等特点被广泛应用于高密度信息磁记录、磁流体和高频微波器件等多个领域[176-182]。

CoFe₂O₄纳米颗粒的磁性要比其体材料的磁性复杂的多。其分子表达式为 $(Co_xFe_{1-x})[Co_{1-x}Fe_{1+x}]O_4$, 单胞磁化强度表达式为 $\mu_m = (4x + 3)\mu_B$, Co、Fe离子在八面体和四面体位置上分布的不同,尤其是表面原子分布的不同会导致其纳米颗粒的磁学性质发生巨大变化[180,181,183]。不同方法制备的CoFe₂O₄纳米颗粒也会表现出不同的磁学性质。例如,共沉淀法制备的CoFe₂O₄纳米颗粒的矫顽力 H_c 高达4000Oe,远高于块材的矫顽力[184]。此外,尺寸变化导致表面原子比例增大,表面复杂的化学键结构、交换耦合常数及表面原子的自旋排布都会发生巨大变化,进而导致其磁学性质(例如 M_s 、 H_c 、 M_R/M_s 等)在一定范围内规律性的变化,同时会产生一些新奇的磁学性质[182,185]。例如,饱和磁化强度 M_s 会随着粒径的减小而单调降低;矫顽力 H_c 和 M_R/M_s 在粒径为30nm时表现出最大值;在表面磁化惰性层中的类自旋玻璃态;超顺磁性等[179,186-188]。粒径调控的静磁学性能已经被广泛研究,而粒径对CoFe₂O₄纳米颗粒高频微波性能的影响还没有系统的报道。

鉴于CoFe₂O₄纳米颗粒奇特的磁学性能及广泛的应用前景,其可控生长具有重要意义。目前,CoFe₂O₄纳米颗粒的制备方法有:高能球磨法[189]、微波合成法[190]、溶剂热法[191]、溶胶凝胶法[192]、热分解法[193]、水热法[194]、共沉淀法[195]等。但是,这些方法制备的CoFe₂O₄纳米颗粒存在粒径分布不均匀、分散性差、形状不规则或存在杂相等缺点。

在本章中,采用高温油相法制备不同粒径的CoFe₂O₄纳米颗粒,得到的纳米颗粒克服了之前报道的各种方法粒径分布不均匀、分散性差、相不纯及形状不规则等缺点。对CoFe₂O₄纳米颗粒体系粒径依赖的磁性尤其是高频性质进行研究,

发现随着粒径的减小,其各向异性大大增大。同时我们发现了一种新颖的测量纳米颗粒粉末体系各向异性的方法。

5.2 实验部分

5.2.1 纳米颗粒的制备

利用高温油相法制备了平均粒径分别为13、20和40nm的 CoFe_2O_4 纳米颗粒。这种简单易行的方法得到的样品能够有效的排除粒径分布、形状不规则及杂相对其高频性质的影响。本文中所用到的化学试剂在购买后直接用于反应,没有经过进一步的纯化:乙酰丙酮钴($\text{Co}(\text{acac})_2$)、乙酰丙酮铁($\text{Fe}(\text{acac})_3$)、二甲苯醚(benzyl ether, BZE)、月桂酸(LA)、酒精、丙酮、正己烷等。以20nm CoFe_2O_4 纳米颗粒的合成作为例,反应过程如下:将0.0175g (0.5mmol)乙酰丙酮铁,0.064315g (0.25mmol)乙酰丙酮钴,1g (5mmol)月桂酸和10mL BZE混合在圆底的三颈瓶中。将混合溶液以60°C/min的速度升温到300°C,在磁子的转动下回流保温40分钟。随着反应的进行,反应溶液由原来的棕红色转变为棕黑色。回流结束后,去掉加热源,反应溶液自然冷却至室温。冷却后,在大气环境下将酒精和丙酮加入到反应溶液中,经过离心处理在溶液底部得到黑色沉淀物。除去上层透明溶液,将黑色沉淀物溶解在正己烷中。在3000转速的离心作用下除去溶液中团聚及较大粒径的纳米颗粒。在剩余溶液中加入适量酒精,经过8000转速的离心作用去除溶液中残留的反应溶剂、多余的表面活性剂和小粒径的纳米颗粒。

5.2.2 纳米颗粒的表征

采用120KV的加速电压下的Toshiba H8100透射电镜(TEM)对 CoFe_2O_4 纳米颗粒的形貌、粒径及粒径分布进行表征。将粒径选择后的纳米颗粒溶解在正己烷溶液中,选择合适的浓度后将溶液滴于无定形碳涂覆的铜网上并自然干燥等待TEM表征。X射线粉末衍射仪(XRD)对样品的晶格结构和粒径大小进行表征,测量时步长0.02°,停留时间5秒。利用室温测量的穆斯堡尔谱对 CoFe_2O_4 纳米颗粒的磁性进行研究。通过超导量子干涉仪(SQUID)和综合物性测量系统(PPMS)对纳米颗粒低温及室温下的磁学性能进行测量。在测量磁谱和介电谱时,分别将

不同粒径的 CoFe_2O_4 纳米颗粒按照质量比为7:3的比例均匀的分散在石蜡中，并压成环状样品。样品环的外径为7.00mm，内径为3.04mm。样品的散射参数 (S_{11} 和 S_{21}) 是采用同轴传输反射的方法在矢量网络分析仪 (Agilent N5224A) 上测量的。测量的频率范围从100MHz到10GHz。在Nicolson模型下得到了对应的复磁导率 (μ_r) 和复介电常数 (ϵ_r) [170]。

5.3 实验结果和讨论

图 5.3-1 给出了不同粒径 CoFe_2O_4 纳米颗粒的透射电镜图 (TEM)。从图中可以看出，得到的纳米颗粒粒径分别为 13nm (图 5.3-1 (a))、20nm (图 5.3-1 (b)) 和 40nm (5.3-1 (c))，且粒径分布均匀，形状为规则方块。从 XRD 数据可以看出 (如图 5.3-1 (d))，三个粒径的 CoFe_2O_4 纳米颗粒具有高度的结晶性，且晶格结构与块材 CoFe_2O_4 的 XRD 峰位吻合。

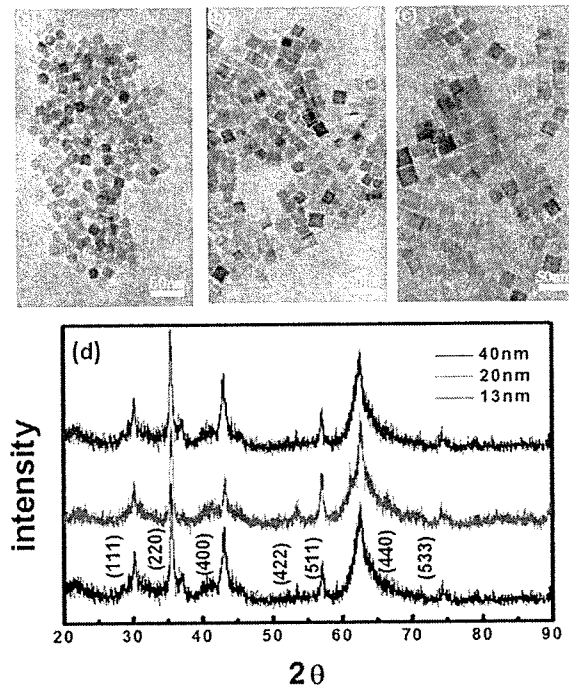


图5.3-1 13、20、40nm不同粒径 CoFe_2O_4 纳米颗粒的TEM图，(a) 13nm、(b) 20nm、(c) 40nm，和 (d) XRD图。

为了确定颗粒粒径的改变对 CoFe_2O_4 纳米颗粒集体磁性行为的影响，分别测量了三个粒径 CoFe_2O_4 纳米颗粒的温度依赖剩磁曲线 (ZFC-FC)。测量温度从10K

到300K, 测量磁场为100Oe, 如图5.3-2 (d)。ZFC曲线的最高点对应的温度为弛豫温度, T_B , 代表纳米颗粒从铁磁态到超顺磁态的转变温度。从ZFC曲线可以看出, 粒径为20nm和40nm的 CoFe_2O_4 纳米颗粒 T_B 大于300K, 而粒径为13nm的 CoFe_2O_4 纳米颗粒 T_B 为280K。这说明随着粒径的减小, CoFe_2O_4 纳米颗粒的磁性从铁磁态转变到超顺磁态。为了进一步验证这一结论, 我们测量了室温下的M-H曲线, 如图5.3-2 (e)。从M-H曲线可以看出, 40nm和20nm CoFe_2O_4 纳米颗粒矫顽力(H_c)和剩磁(M_R)分别为: 14.48 emu/g, 402.3 Oe; 12.81 emu/g, 402.2 Oe。饱和磁化强度分别为50.76 emu/g (13nm), 61.18 emu/g (20nm), 和62.29 emu/g (40nm), 均小于块材的饱和磁化强度(80emu/g)。饱和磁化强度、矫顽力和剩磁的变化趋势与之前报道的结果相符[182,185-188]。导致这一现象的原因可能是纳米颗粒内部或表面存在不同程度的自旋钉扎、无序的表面死层以及自旋玻璃态等[196]。

我们进一步采用不同的测量仪器, 在不同的观测时间窗口下更多的采集 T_B 的信息。图5.4-3 (a)、(b)和(c)分别给出了室温测得的粒径为13、20和40nm CoFe_2O_4 纳米颗粒的穆斯堡尔谱。40nm的 CoFe_2O_4 纳米颗粒采用了两套六线谱拟合, 20nm的 CoFe_2O_4 纳米颗粒采用了两套六线谱和一套单线谱拟合, 13nm的 CoFe_2O_4 纳米颗粒采用了两套六线谱和一套双线谱拟合。20nm CoFe_2O_4 纳米颗粒穆谱数据中单线谱的出现可能是因为样品中含有少量粒径极小的纳米颗粒, 室温下呈超顺磁性。尽管在超导量子干涉仪上采用直流磁性测量方法测得的13nm CoFe_2O_4 纳米颗粒在室温下呈超顺磁性, 同样样品室温穆斯堡尔谱上则明显出现两套六线谱和一个较弱的两线谱。穆谱数据表明13nm CoFe_2O_4 纳米颗粒室温下铁磁性占主导。同时, 两线谱的四极矩劈裂非零表明A位和B位的Fe离子不再满足立方对称性。这种现象通常发生在小颗粒中, 产生这种现象的原因可能是由于Fe离子占位的变化导致其磁矩方向相对超精细场的方向发生变形[197]。三个样品两套六线谱的超精细场(H_{hf})和同质异能移(CS)分别是13nm CoFe_2O_4 纳米颗粒: 489.23 KOe, 0.336mm/s (A site), 459.40KOe, 0.561 mm/s (B site); 20nm CoFe_2O_4 纳米颗粒: 488.82 KOe, 0.324 mm/s (A site), 450.30 KOe, 0.596 mm/s (B site); 和40nm CoFe_2O_4 纳米颗粒: 488.68 KOe, 0.299 mm/s (A site), 449.30 KOe, 0.516 mm/s (B site)。这些结果与以前报道的 CoFe_2O_4 纳米颗粒的数据相吻合

[197-199]。

穆斯堡尔谱与直流磁性测量结果的不同可以用弛豫时间 τ 与实验观测时间 τ_{obs} 之间的关系来解释。一个颗粒的磁性行为依赖于实验观测时间 τ_{obs} 。当 $\tau_{obs} \ll \tau$ 时，颗粒表现为铁磁性；然而当 $\tau_{obs} \gg \tau$ 时，颗粒表现为超顺磁性。考虑到穆斯堡尔测量手段 ($\tau_{obs} \sim 10\text{ns}$) 与直流磁性测量 ($\tau_{obs} \sim 10\text{s}$) 实验观测时间的巨大差别，前者测得的blocking温度 T_{BM} 要大于后者测的blocking温度 T_{Bmax} ，且满足 T_{BM}/T_{Bmax} 约为2-7[200-202]。这一结果与第四章的结果相同。

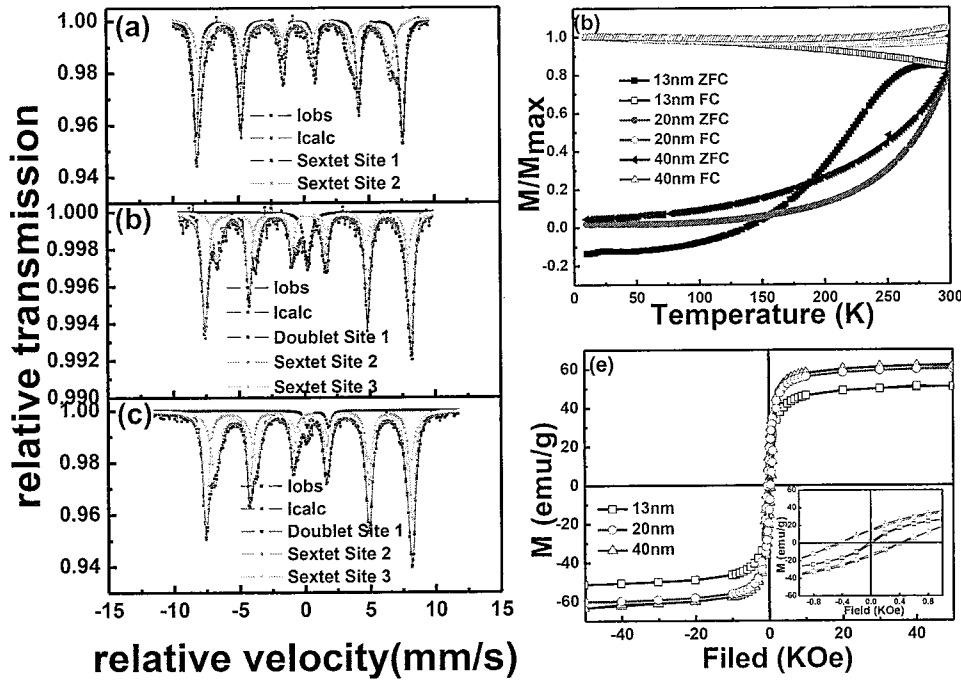


图5.3-2 室温下不同粒径CoFe₂O₄纳米颗粒 (a) 13nm、(b) 20nm和 (c) 40nm的穆斯堡尔谱，(d) 10-300K温度范围内不同粒径CoFe₂O₄纳米颗粒ZFC-FC曲线，(e) 室温下不同粒径CoFe₂O₄纳米颗粒M-H曲线。

为了证实我们的预期，我们在4.0GHz到10.0GHz之间测量了频率依赖的磁导率关系曲线， $\mu_r = \mu' - j\mu''$ 。粒径为40和20nm CoFe₂O₄纳米颗粒磁导率的实部 μ' 分别在6.0GHz和6.3GHz时降到1.0以下，磁化率实部 ($\chi' = \mu' - 1$) 负值的出现意味着共振现象的发生，如图5.3-3 (a) 所示。粒径为40和20nm CoFe₂O₄纳米颗粒

磁导率的虚部 μ'' 分别出现峰值，这也证明了共振现象的发生，如图5.3-3 (b)。

虽然13nm CoFe_2O_4 纳米颗粒磁导率的实部和虚部都没有观测到明显的共振峰，但是在我们测量的频率范围内磁导率实部单调下降，而虚部单调上升，根据磁导率实部和虚部共振峰的趋势我们有理由相信，13nm CoFe_2O_4 纳米颗粒发生共振的频率高于我们测量的最大值10GHz。根据Kittel公式，自然共振频率满足[172]：

$$f_r = \frac{\gamma H_k}{2\pi}$$

其中， γ 是旋磁比。对于立方对称体系，磁晶各向异性场， $H_k = \frac{4|K_1|}{3\mu_0 M_s}$ ，饱和磁

化强度 $M_s = 4.25 \times 10^5 \text{ A/m}$ ，计算得出的自然共振频率为27GHz。

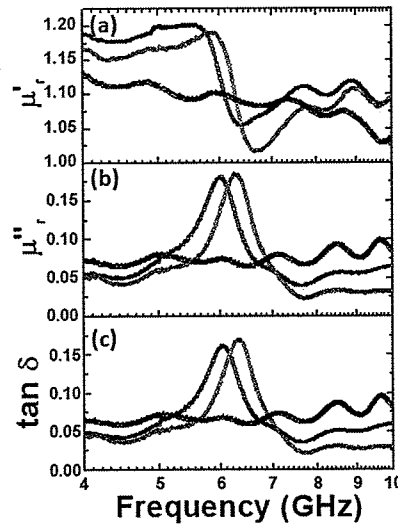


图5.3-3 不同粒径 CoFe_2O_4 纳米颗粒/石蜡频率依赖的(a)磁导率实部 μ' 曲线； (b) 磁导率虚部 μ'' 曲线。

因此我们观测到的共振频率不是来自自然共振频率。Haesegawa等人计算的纳米颗粒体系频率依赖的磁相图表明有效热场 $H_t = k_B T / V_p \mu_0 M_s$ 与有效磁晶各向异性场 H_k 的比值决定超顺磁态到无反应态的转变[174]。当 $H_t < H_k$ 时，随着频率的增大，纳米颗粒体系从超顺磁态经历铁磁态转变到无反应态。这种情况下，弛豫频率 f_b 的表达式是[174]：

$$f_b = \frac{\gamma\alpha}{\pi(1+\alpha^2)} H_K \exp\left(-\frac{H_K M_s V_p}{2k_B T}\right)$$

其中, α 是吉尔伯特 (Gilbert) 阻尼常数。这个公式表明弛豫频率 f_b 对应于磁晶各向异性场下磁矩的吉尔伯特阻尼弛豫频率。因此, 此时的弛豫频率 f_b 不能超过自然共振频率。在我们的样品中, $\frac{H_K}{H_i} = \frac{KV_p}{k_B T} \gg 1$, 满足上面的条件。因此,

测得的 CoFe₂O₄ 纳米颗粒弛豫频率 f_b 不能超过自然共振频率。我们同时发现, 随着纳米颗粒粒径的减小弛豫频率 f_b 增大, 可能的原因是我们利用高温油相法制备的纳米颗粒, 粒径减小后虽然 V_p 和 M_s 都减小, 但是各向异性场 H_k 大大增大, 根据上面的公式可以导出弛豫频率 f_b 增大。其中的各向异性场可能来源于表面各向异性或由于 Fe 离子占位不同导致的磁晶各向异性。我们发现, 在没有对纳米颗粒做定向处理的情况下实现了对纳米颗粒磁各向异性的测量。

5.4 小结

在本章中, 我们成功的实现了高温油相法制备不同粒径 (13、20 和 40 nm) 方块形状的 CoFe₂O₄ 纳米颗粒。其静磁性研究表明, 随着纳米颗粒粒径的减小, 饱和磁化强度、矫顽力和剩磁均随之减小。而高频磁性研究表明, 随着纳米颗粒粒径的减小共振频率向高频方向移动。虽然测得的弛豫共振频率小于自然共振频率, 但是我们发现, 随着纳米颗粒粒径的减小其磁各向异性增强。这种磁各向异性可能源于表面各向异性或 Fe 离子不同占位导致的磁晶各向异性。不仅如此, 我们还发现可以利用高频磁性测量研究纳米颗粒粉末体系磁各向异性, 这种方法克服了纳米颗粒粒径小, 无规分散、难于定向的困难, 为纳米颗粒磁各向异性研究开辟了新的天地。

第六章. $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{C}_{0.2}\text{H}_{1.7}$ 多功能金属间化合物微波吸收和磁制冷性能研究

6.1 引言

电子器件的广泛发展和应用带来了一个新的问题——电磁干扰（EMI）。为了克服严重的电磁干扰，急切的需要设计并制造能够确保电子器件间不会发生电磁干扰的电磁兼容（EMC）设备。为了达到有效的电磁兼容，研究人员长期从事微波吸收材料（MAMs）的研发工作。微波吸收材料在电子器件，军事例如飞机、轮船、坦克、微波、暗房甚至宽带电磁遮掩[203,204]等方面具有广泛的应用前景。到目前为止，已经制造出各种MAMs包括：磁损耗粉末，例如铁氧体、镍、钴；介电损耗材料，例如碳纳米管（CNTs）和导电聚合物[205-210]。两种方法被用来实现微波吸收：一种是通过电磁波干扰（如图6.1-1（a）），另一种是通过电磁波的有效吸收并转化为热能。但不幸的是，电磁波转化为热能的过程中伴随的MAMs温度升高和红外辐射，这会严重损害微波器件和电磁隐身的应用，如图6.1-1(b)。因此，非常有必要开发一种微波吸收过程同时实现自制冷的MAMs，如图6.1-1（c）。

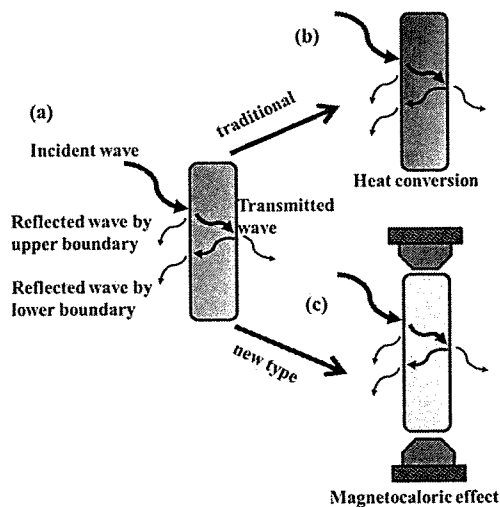


图6.1-1 电磁波进入一个吸收层后的示意图。实现电磁波吸收的两种方法：（a）电磁干扰，（b）电磁波的有效吸收并转化为热能。（c）MAMs微波吸收过程中的磁制冷模型。

比较传统的气压缩/伸展制冷，磁制冷表现出高能源效率和环境友好等优点[211-215]。在 $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ 金属间化合物中发现了巨大的磁熵变，这大大增加了人们研究新奇磁制冷材料的兴趣[216,217]。

微波吸收和磁热效应（MCE）是磁性材料两个必要的性能。然而，据我们所知，这些新型磁制冷剂的微波性能却从未被报道过。根据Snoek极限[218]，材料的高频磁化率 $\chi = \mu - 1$ 与共振频率 f_r 的乘积正比于饱和磁化强度 M_s ， $(\mu - 1)f_r \propto M_s$ ，其中 μ 是磁导率。此外，公式 $\Delta S_M^{Max} = R \ln(2J + 1)$ 决定了磁熵变的上限，其中 R 是空气常数， J 是磁性离子的总角动量。高饱和磁化强度是同时实现高频磁导率和高磁熵变的一个先决条件。在Fe稀土金属间化合物中， $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ 金属间化合物含有的铁浓度最大，因此具有最高的饱和磁化强度。

MAMs 必须含有足够的载流子与电磁波辐射相互作用。室温下 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{C}_{0.2}\text{H}_{1.7}$ 金属间化合物表现为金属性质，其电阻为 $3.8\mu\cdot\text{m}$ 。为了减小电磁波导致的涡流效应，通常将金属粉末与绝缘介质石蜡混合来制备MAMS样品。微波器件的应用温度通常在室温以上，为了满足这一应用条件通常在金属间化合物中掺入间隙原子，其居里温度可以升高到330K。 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{C}_{0.2}\text{H}_{1.7}$ 金属间化合物的Fe原子有两个占位，8b位和96i位。Fe(8b)-Fe(8b)，Fe(8b)-Fe(96i)和Fe(96i)-Fe(96i)整体的交换作用决定了 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{C}_{0.2}\text{H}_{1.7}$ 金属间化合物的居里温度。我们早期中子散射的工作证明Fe(8b)-Fe(96i)的键长非常短，导致Fe(8b)和Fe(96i)之间交换作用为负值，会减弱整体的交换作用。而加入间隙原子C和H后，Fe(8b)-Fe(96i)键长增长，Fe(8b)和Fe(96i)之间的交换作用由负值增大到正值[219]。因此，加入间隙原子C和H导致Fe原子间整体的交换作用和居里温度大大增加。

在本文中，我们展示了 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{C}_{0.2}\text{H}_{1.7}$ 金属间化合物的微波吸收和磁制冷性质。研究表明，我们可以将电磁吸收和磁制冷能力集合在一个多功能材料中。这一集合不仅可以让我们更深入的了解内禀磁性对电磁吸收和MCE的作用，而且为解决微波器件和电磁隐身技术的瓶颈问题提出了新的可能。

6.2 实验部分

$\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{C}_{0.2}\text{H}_{1.7}$ 金属间化合物是通过高温烧结的方法得到的。主要步骤为，首先将纯度超过99.9wt%的F-C合金、La、Fe和Si按照适当的比例混合研磨，在真空石英管内1373K高温下电弧熔炼7天；然后，将得到的 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{C}_{0.2}$ 样品粉碎成小颗粒（粒径小于1.5mm），在523K，0.6MPa的氢气条件下长时间氢化处理

至饱和；最后在 250°C ，真空度大于 5×10^{-4} 帕的条件下对上一步得到饱和氢化物的氢进行不同时间的提取，调控样品中氢的浓度。样品中氢的浓度是通过测量样品进行氢吸附（解吸附）前后质量变化而计算得到的。利用电子分析平衡仪（AND GR-202）对样品质量进行测量，在0-42mg范围内的可度性为0.01mg，连续性为0.02mg。氢化处理前后样品质量变化约为0.21wt.%，由此得出的氢的含量 x 约为1.7。热提取法是表征氢含量的一种常用方法[220,221]。室温下X射线粉末衍射仪对样品的晶格结构进行表征。结果表明，相比较 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{C}_{0.2}$ ，样品的晶格失配度为 $\Delta a/a = 1.1\%$ ，这与之前报道的 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{C}_{0.2}\text{H}_{1.7}$ 样品的晶格失配度相符[221]。通过对样品氢化处理前后质量变化的测量得到的氢含量与晶格失配度得到的氢含量相符。通过超导量子干涉仪（SQUID）和综合物性测量系统（PPMS）对样品的磁学性能进行测量。

在测量磁谱和介电谱时，首先将 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{C}_{0.2}\text{H}_{1.7}$ 样品研磨成平均粒径为30-50微米的粉末，然后与石蜡按照质量比为4:1的比例均匀混合，并压成环状样品。样品环的外径为7.00mm，内径为3.04mm，厚度从2.0mm到8.3mm不等。反射和传输的散射参数（ S_{11} 、 S_{21} 、 S_{21} 、 S_{12} ）是采用同轴传输反射的方法在矢量网络分析仪（Agilent N5224A）上测量的。测量的频率范围从100MHz到15.0GHz。环状样品与同轴测量单元紧密贴合。为了排除向前或向后的测量过程中由指向性、源匹配、阻抗匹配、隔离、频率响应等因素导致的误差对测量结果的影响，在测量前对仪器进行了两端口校准。在Nicolson模型下得到了对应的复磁导率（ μ_r ）和复介电常数（ ϵ_r ）[222]。

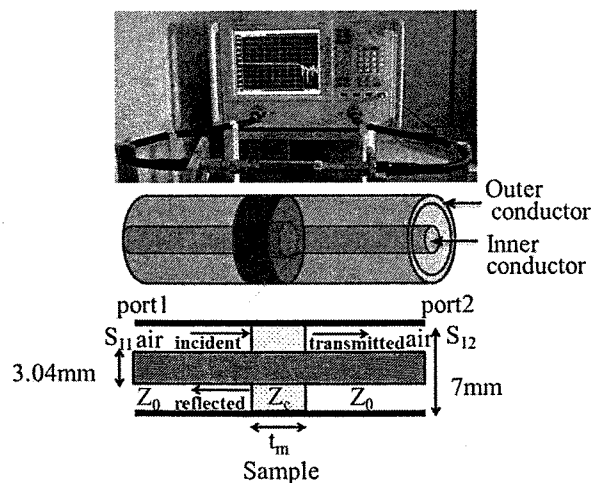


图6.2-1同轴线法测量磁谱和介电谱及同轴线和样品的示意图。

6.3 实验结果和讨论

图6.3-1 (a) 和 (b) 分别给出了LaFe_{11.6}Si_{1.4}C_{0.2}H_{1.7}/石蜡样品复磁导率 $\mu_r = \mu' - j\mu''$ 和磁损耗角 $\tan \delta_\mu = \mu''/\mu'$ 的频率依赖关系曲线。从图6.3-1 (a) 可以看出, 样品LaFe_{11.6}Si_{1.4}C_{0.2}H_{1.7}/石蜡复磁导率 $\mu_r = \mu' - j\mu''$ 的实部 μ' 和虚部 μ'' 都表现出共振行为, 并且随着频率从0.01GHz增大到3.2GHz分别从4.9降低到1.0和从1.9降低到1.0。而磁损耗角 $\tan \delta_\mu = \mu''/\mu'$ 随着频率的增大先增大后减小, 在3.2GHz附近出现一个较宽的鼓峰, 最大值达到0.89, 如图6.3-1 (b)。导致磁性材料磁损耗的机理主要是磁滞后、畴壁共振、涡流效应和自然共振。在磁场升降过程对磁矩测量时没有发现磁滞回线 (在后面的部分将会介绍), 因此由不可逆磁化过程导致的磁滞损耗可以忽略不计。畴壁共振发生的频率范围通常在1-100MHz。而在我们的工作中, 复数磁导率测量的频率范围为0.1-15.0GHz, 因此畴壁共振导致的磁损耗也可以忽略不计。涡流损耗与颗粒的粒径 d 和电导率 σ 有关, 其表达式是:

$$\mu'' \approx 2\pi\mu_0 (\mu')^2 \sigma d^2 f / 3$$

其中, μ_0 是空气的磁导率。如果磁损耗仅来源于涡流损耗, 那么系数 C_0 ($C_0 = \mu''/(\mu')^2 f = 2\pi\mu_0 \sigma d^2 / 3$) 应该随着频率的改变保持不变[175]。图5.3-1 给出了系数 C_0 随频率的变化曲线, 从图中可以看出在0.1-15.0GHz频率范围内, 随着频率的增大系数 C_0 明显减小。这说明在我们的体系里, 涡流损耗对磁损耗没有贡献。因此, 可以认为LaFe_{11.6}Si_{1.4}C_{0.2}H_{1.7}/石蜡样品磁损耗的宽峰主要来源于自然共振。

介电常数的实部 ε' 通常用来描述一个材料的极化能力, 这种极化能力主要来自于微波频率下的偶极极化和界面极化[223]。根据自由电子理论, 介电常数的虚部 ε'' 满足关系: $\varepsilon'' \approx 1/2\pi\varepsilon_0 \rho f$, 其中 ρ 是电阻率[224]。LaFe_{11.6}Si_{1.4}C_{0.2}H_{1.7}/石蜡样品介电常数 $\varepsilon_r = \varepsilon' - j\varepsilon''$ 的实部 ε' 和虚部 ε'' 均随着频率的增大而降低, 如图6.3-2 (a)。介电损耗角 $\tan \delta_\varepsilon$ 在0.1-5.0GHz的范围内基本保持0.35不变, 在8.2GHz的频率处达到最大值, 约为0.46, 如图6.3-2 (b)。作为比较, 我们在图6.3-2

(a) 和 (b) 中也分别给出了石蜡的复数介电常数和介电损耗角。石蜡的介电损

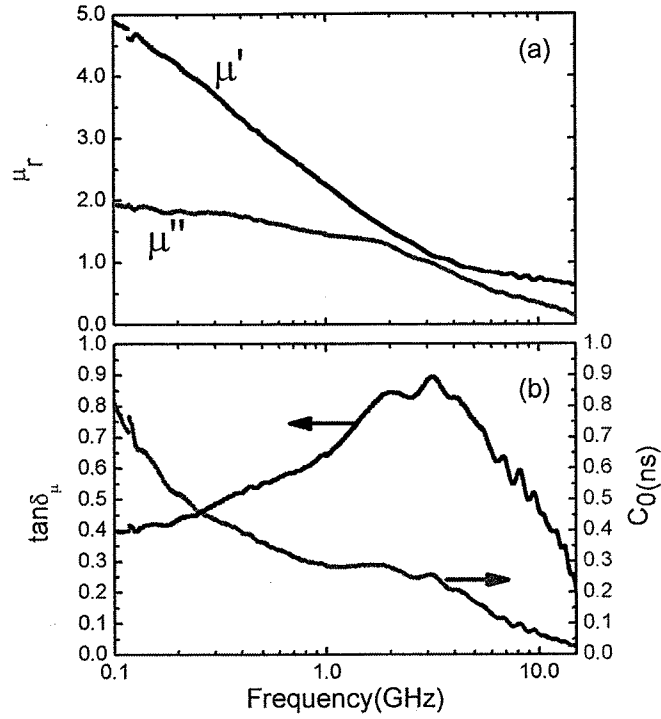


图6.3-1 LaFe_{11.6}Si_{1.4}C_{0.2}H_{1.7}/石蜡样品 (a) 复磁导率 $\mu_r = \mu' - j\mu''$ 和 (b) 磁损耗角

$\tan \delta_\mu = \mu''/\mu'$ 的频率依赖关系曲线。

耗 $\delta_\epsilon = \epsilon''/\epsilon'$ 大约比LaFe_{11.6}Si_{1.4}C_{0.2}H_{1.7}/石蜡样品的介电损耗小一个数量级，因此该部分可以忽略不计。到目前为止导致介电损耗的根本原理还不太清楚[210]，在我们这个综合化合物体系中，我们可以认为介电损耗主要由LaFe_{11.6}Si_{1.4}C_{0.2}H_{1.7}中自由载流子的位移电流导致。由于LaFe_{11.6}Si_{1.4}C_{0.2}H_{1.7}化合物体系较高的电导率导致的高介电损耗使其更有利于提高微波吸收性能。通过介电损耗与磁损耗的比较发现，磁损耗的峰值通常出现在更高的频率范围。

为了确定磁损耗和介电损耗，我们进一步研究了样品的反射损耗 (RL)。根据传输线理论，我们利用下面的公式计算了不同厚度金属良导体衬底的单层吸收体反射损耗 (RL) [169]:

$$Z_{in} = Z_0 (\mu_r / \epsilon_r)^{1/2} \tanh \left[(j2\pi f d / c) (\mu_r \epsilon_r)^{1/2} \right] \quad (1)$$

$$RL = 20 \log \left| (Z_{in} - Z_0) / (Z_{in} + Z_0) \right| \quad (2)$$

其中， f 是电磁波的频率， d 是样品厚度， c 是光速， Z_0 是空气的阻抗， Z_{in} 是样品

的输入阻抗。

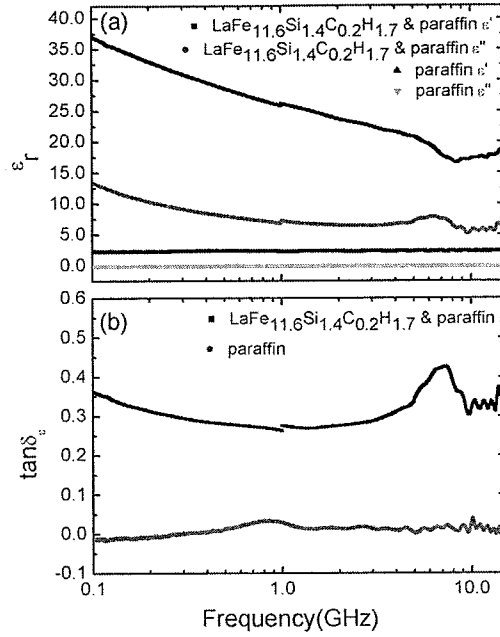


图6.3-2 LaFe_{11.6}Si_{1.4}C_{0.2}H_{1.7}/石蜡样品和石蜡比较样品的频率依赖 (a) 复数介电常数

$\varepsilon_r = \varepsilon' - j\varepsilon''$ 和 (b) 介电损耗 $\delta\varepsilon = \varepsilon''/\varepsilon'$ 关系曲线。

微波吸收和电磁波在界面的干涉是确定RL曲线的两个主要因素。考虑到入射电磁波在薄膜前后两个界面的反射, 为了确定干涉条件必须计算反射波的路径差 (图6.1-1)。根据四分之一波长匹配模型, 在某一特定频率下反射波和入射波的相位角相差180°且样品厚度满足四分之一波长关系时, 入射波和反射波发生干涉, 相互抵消[225]。

$$t_m = \frac{n}{4} \lambda_m = \frac{nc}{4f_m \sqrt{|\varepsilon_r \mu_r|}} \quad (n=1,3,5,\dots)$$

其中, f_m 是RL曲线的峰值对应的频率, t_m 是此时对应的样品厚度。

当样品厚度满足四分之一或四分之三波长时, RL曲线中会出现一个或两个峰值, 如图5.3-3。厚度为7.00mm的LaFe_{11.6}Si_{1.4}C_{0.2}H_{1.7}/石蜡样品在2.7GHz频率下其RL值最大可达到-42.5dB。由于RL主要取决于入射电磁波在薄膜前后界面的反射, 因此其峰值要比图6.3-1 (c) 中磁损耗的峰值尖锐。

此外, 从RL曲线在底面上的投影可以看出, 随着样品厚度的增大, RL的峰值明显向低频方向移动。根据公式 (1) 和 (2), -20dB的RL值相当于99%的电磁波被吸收, 因此 “ $RL < -20dB$ ” 时被认为是电磁波在微波频率被充分吸收。对

于我们的样品，通过调节样品厚度2.5-8.3mm可以在2.0-12.0GHz的频率范围内实现 $RL < -20\text{dB}$ 。同时调节样品厚度1.0-8.3mm，可以在0.1-15.0GHz的频率范围内实现 $RL < -10\text{dB}$ 。这些数据表明 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{C}_{0.2}\text{H}_{1.7}$ 金属间化合物是应用于MAMs的理想材料。此外，有效的MAMs必须满足阻抗匹配条件， $\mu_r / \varepsilon_r \approx 1$ 。

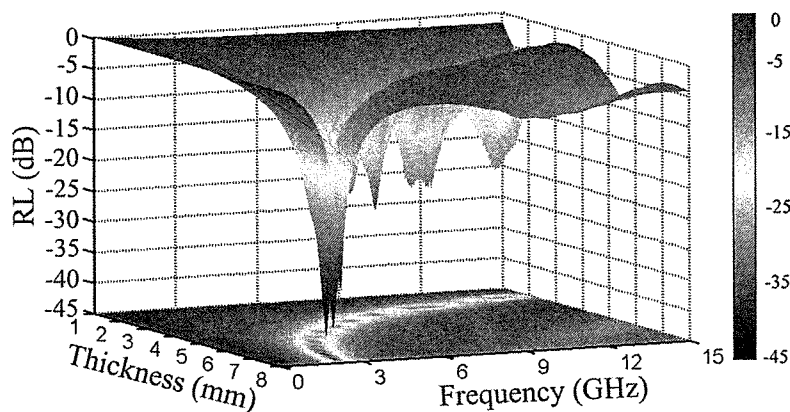


图6.3-3 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{C}_{0.2}\text{H}_{1.7}$ /石蜡样品频率和厚度依赖的反射损耗 (RL) 关系曲线。

大的磁损耗和电损耗有利于优良的宽带EMC的应用。但不幸的是，电磁能与热能的转化会导致MAMs温度的上升，限制了电子器件小型化、高频化的发展。同时，由于红外光大部分是由室温附近物体的热辐射造成的，因此MAMs温度的上升会导致严重的红外辐射。MAMs的红外辐射会严重影响其在电磁隐身方面的应用。基于MCE效应的磁制冷是应用于微波吸收过程中降低MAMs温度的一种很有前途的技术。为了理解MCE，我们在300-350K的温度范围内以2K为间隔测量

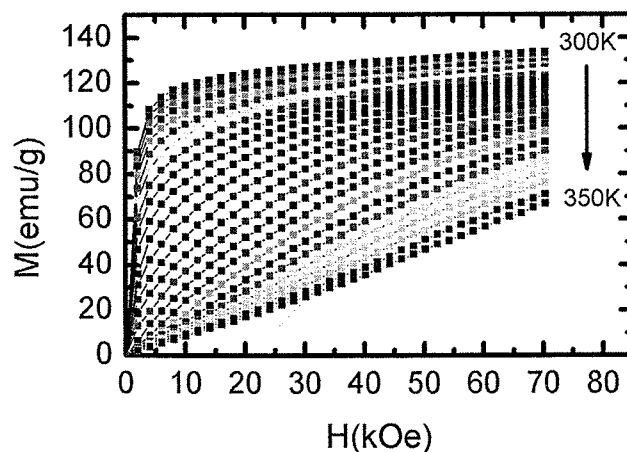


图6.3-4 300-350K的温度范围内2K间隔的 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{C}_{0.2}\text{H}_{1.7}$ 样品的等温磁化曲线。

了 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{C}_{0.2}\text{H}_{1.7}$ 的等温磁化曲线。由于低的各向异性场，室温下的磁化曲线随着外界磁场急剧增大，如图6.3-4。此外我们还发现，不论是升温降温过程，还是增场降场过程，在磁化曲线中都没有磁滞回线出现。这非常有利于在磁制冷中的应用[212]。

在温度 T ，磁场 H 下根据麦克斯韦方程可以得出磁熵变的表达式为：

$$\Delta S_M(T, H) = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH$$

图6.3-5给出了 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{C}_{0.2}\text{H}_{1.7}$ 样品磁熵变 ΔS_M 随温度、磁场的变化曲线。从该曲线计算得出在330K温度、70kOe的磁场下磁熵变的值最大为 $-20\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

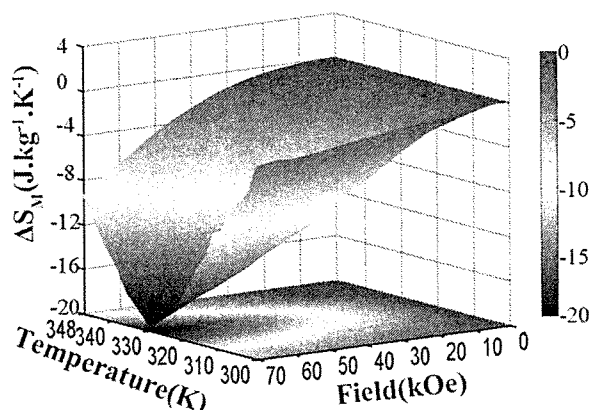


图6.3-5 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{C}_{0.2}\text{H}_{1.7}$ 样品磁熵变 ΔS_M 随温度、磁场的变化曲线。

值得一提的是MCE不仅决定于磁熵变，还决定于制冷能力（ RC ）。 RC 的值可以通过计算 $-\Delta S_M$ vs T 曲线半高峰的面积得到。计算得到的 RC 值随着磁场的增大而增大，如图5.3-6所示。

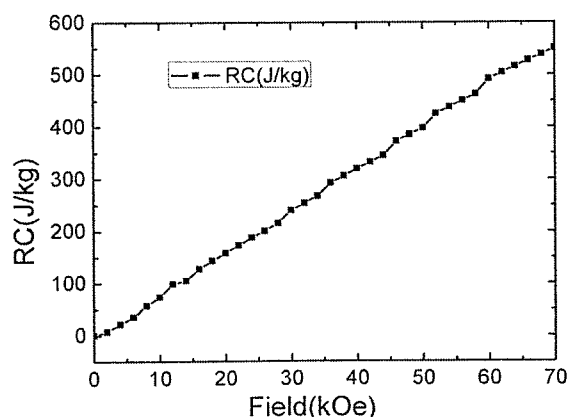


图6.3-6 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{C}_{0.2}\text{H}_{1.7}$ 样品磁场依赖的制冷能力曲线。

为了证明高于室温下有用的冷却能力, Zimm等人用 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 永磁体在15KOe的磁场下构建了一个转角磁制冷体系。他们发现相比较Gd, LaFeSiH 材料具有更高的磁制冷能力[226]。我们的 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{C}_{0.2}\text{H}_{1.7}$ 样品在20KOe磁场下磁熵变 $-\Delta S_M = 7.5 \text{ J K g}^{-1} \text{ K}^{-1}$, 虽然略小于Fujita等人报道的熵变值[227], 但根据磁熵变的半高宽计算得到的制冷能力 $RC = 158 \text{ J/Kg}$, 这说明我们的 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{C}_{0.2}\text{H}_{1.7}$ 金属间化合物也是一种非常有前途的磁制冷材料。

为了打消人们关于在加场的磁制冷过程反射损耗会减弱的顾虑, 在图6.3-7中我们给出了厚度为2.0mm样品在0-1900Oe磁场下的反射损耗。在低频率范围内磁导率会有所降低, 反射损耗也会略有下降。然而, 在3.0-10.0GHz的频率范围内随着外加磁场的增大反射损耗随之增大。因此, 对于我们的样品, 磁制冷效应在3.0-15.0GHz范围内没有严重减小反射损耗, 不影响在微波领域的应用。

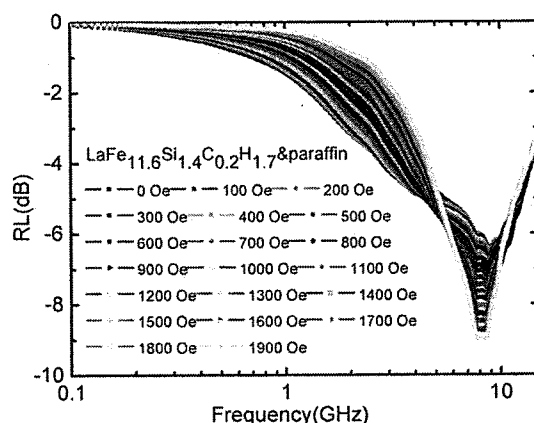


图6.3-7 2.0mm厚 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{C}_{0.2}\text{H}_{1.7}$ /石蜡样品磁场依赖的反射损耗(RL)关系曲线。

6.4 小结

我们证明了 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{C}_{0.2}\text{H}_{1.7}$ 金属间化合物在环境温度下, 同时具备优良的微波吸收性能和巨大的磁熵变能力。优良的微波吸收性能源于较大的磁损耗、介电损耗以及磁导率和电导率之间的有效互补。本材料中巨大的MCE效应为其在微波吸收应用过程中避免温度升高及红外辐射提供了一种理想的冷却技术。据我们所知, 第一次实现了在同一个多功能材料里同时得到-42dB的微波吸收及 $-20 \text{ J K g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 的磁熵变。我们可以将电磁吸收和磁制冷能力集合在一个多功能材料

中。这一集合不仅可以让我们更深入的了解内禀磁性对电磁吸收和MCE的作用，而且为解决微波器件和电磁隐身技术的瓶颈问题提出了新的可能。

第七章 结论

在本论文中, 我们采用高温油相法制备了铁基磁性纳米颗粒 (Fe_3O_4 、 CoFe_2O_4), 并对其静磁性、电输运和高频磁性进行研究; 研究了 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{Co}_{0.2}\text{H}_{1.7}$ 多功能金属间化合物微波吸收和磁制冷性能, 主要结论如下:

1. 采用高温油相法通过大范围调控反应前驱体的浓度及表面活性剂/前驱体的摩尔比实现了不同粒径 Fe_3O_4 纳米颗粒的克规模制备。发现纳米颗粒的粒径随前驱体浓度或表面活性剂与前驱体的摩尔比的改变呈现非单调的变化趋势。其中, 表面活性剂对粒径的调控在不同反应阶段起不同作用, 包括: 抑制小纳米颗粒的生长、阻止成核和控制铁的羧酸盐络合物的热分解。
2. 仅通过改变压片压力的大小 (20.0MPa 到 5.0GPa) 研究 Fe_3O_4 纳米颗粒自旋相关的输运性质发现: 压力为 1.0GPa 到 5.0GPa 的 Fe_3O_4 纳米颗粒体系的电阻率和 MR, 尤其在低温区域, 较压力为 20.0MPa 的纳米颗粒体系大大增加; 相应的输运机制从 Mott's VRH ($\rho \propto T^{1/4}$) 转变到 Efros's VRH ($\rho \propto T^{1/2}$)。蒙特卡洛模拟表明前一种输运机制, 电荷作用能起主导作用; 而后一种输运机制, 自旋相互作用能起主要作用。
3. 通过对 Fe_3O_4 纳米颗粒和 SiO_2 包壳后的 Fe_3O_4 纳米颗粒的磁性和高频性能进行研究, 发现包壳后 Fe_3O_4 纳米颗粒样品的截止频率从 5.3GHz 增大 6.9GHz, 大于 Fe_3O_4 单晶的自然共振频率 (1.3GHz), 利用超顺磁态/铁磁态的转变, 其截止频率可以超过材料本身的自然共振频率, 且磁损耗大大降低。实现了通过颗粒间偶极相互作用对超顺磁性纳米颗粒高频性质的调控。
4. 利用高温油相法成功制备了 13、20 和 40nm 方块形状的 CoFe_2O_4 纳米颗粒。其饱和磁化强度、矫顽力和剩磁均随着纳米颗粒粒径的减小而减小。20nm 和 40nm 的 CoFe_2O_4 纳米颗粒分别在 6.3GHz 和 6.0GHz 的频率下发生共振, 13nm 的 CoFe_2O_4 纳米颗粒共振频率超出了我们的测量范围。产生这一现象的原因是随着纳米颗粒粒径的减小其磁各向异性增强。这种磁各向异性可能源于表面各向异性或 Fe 离子不同占位导致的磁晶各向异性。
5. $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{Co}_{0.2}\text{H}_{1.7}$ 金属间化合物在环境温度下, 同时具备优良的微波吸收性能和巨大的磁熵变能力。第一次实现在同一个多功能材料里同时得到 -42dB 的微波吸收及 $-20\text{JKg}^{-1}\text{K}^{-1}$ 的磁熵变。优良的微波吸收性能源于较大的磁

损耗、介电损耗以及磁导率和电导率之间的有效互补。本材料中巨大的MCE效应为其在微波吸收应用过程中避免器件温度升高和红外辐射提供了一种理想的冷却技术。