

纳米级磁性材料的进展与展望

都有为

(南京大学物理系,南京 210008)

纳米材料是指具有纳米尺寸的颗粒或纳米微晶所构成的材料,它具有显著不同于块状物体的特性。本文综述了纳米级磁性材料的新进展,着重介绍了纳米材料的磁性,其中包括纳米晶软磁材料、纳米晶稀土永磁材料、颗粒型磁记录材料、磁性液体以及颗粒膜材料的磁性。

材料科学的发展似乎遵循着螺旋式上升的规律。以磁性材料为例,50年代前是金属磁性材料的一统天下;50年代到80年代,随着非金属磁性材料(铁氧体)崛起与工业化生产,形成铁氧体与金属磁分庭抗礼、相互竞争的新局面,金属磁在永磁、抗磁、磁记录等领域的比例显著下降,铁氧体在永磁、高频软磁、微波旋磁以及磁记录介质等领域占绝对优势而进入兴旺发达的新时期;90年代起,随着稀土永磁材料的研制与投产,非晶,纳米微晶与纳米微颗粒金属磁性材料的涌现,使金属磁性材料又显得生机勃勃处于螺旋式上升阶段。同样,人们对材料微结构的要求亦由追求完美的、无位错、无缺陷、具有长程序的晶体,发展到具有优异性能但不存在长程序的非晶体,现又进入纳米级微晶材料的研制与开发阶段。纳米是 nanometer 的译名,即为毫微米,通常用“nm”表示,一纳米为千分之一微米,或一纳米为十埃。所谓纳米级的磁性材料目前尚无严格的定义,通常是指组成材料的微颗粒或微晶尺寸为纳米量级,而这里的纳米量级亦是一个较宽的概念,常泛指1—100nm。本文简略地介绍这类磁性材料的研究现状与发展趋势。

一、纳米晶软磁材料

自1990年发明硅钢(Fe-Si合金)以来,已经历了92个春秋,它始终是电力工业中的主要磁性材料。漫长的岁月中,硅钢片在工艺和组

成上经过多次改进,现已成为相当古老而成熟的磁性材料了。以往追求的是均匀的大晶粒的微结构,那是为了提高磁导率,降低矫顽力与磁滞损耗,然而90年代却有了新的变化,即朝着纳米微晶方向发展。例如晶粒取向的Fe-3%Si硅钢片通过室温下局部加压,随后进行高温退火处理,形成纳米级的微晶,或采用激光照射使其微晶化,从而使铁损降低到0.26W/kg(50Hz,1.4T),此值约为原硅钢片的1/3—1/4。另一个方向是非晶材料微晶化。非晶态金属磁性材料经过70年代的开拓与发展,从80年代以来,美国、日本相继建成年产万吨级的连续制带设备。非晶Fe-Si-B合金具有甚低的铁损,50Hz,1.4T下铁损约为0.15—0.20W/kg,但铁基非晶的高频及中频特性并不理想,如FeSiB非晶在20kHz下的损耗高达19W/kg。Co基非晶虽有较好的频率特性,但饱和磁化强度较低($B_s \sim 0.6T$),价格较高。1988年,日本首先在FeSiB中加入Cu,Nb成分,过淬成非晶态后,再在晶化温度以上进行退火处理,使非晶材料转变为微晶材料。控制退火温度与时间,可以控制微晶尺寸大小,其基本组成为 $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$,取名为Finement^[1]。它具有铁基非晶材料的高饱和磁化强度以及Co基非晶材料优良的高频特性,价格约为Co基非晶材料的1/4—1/5。Cu在Fe中具有低固溶度,从而为 α -Fe成核提供了条件,同时抑制Fe-B类金属化合物的产生。Nb可起抑制 α -Fe晶粒长大的作用,从而使晶粒细化。研究表明,

表 1 Finement 材料与非晶材料及 MnZn 铁氧体性能的对比^[4]

材料	$B_s(T)$	B_r/B_s	$H_c(A/m)$	$\mu_s(10kHz)$	$\mu_s(100kHz)$	$T_c(K)$	$\lambda_s(\times 10^{-6})$
FT-1M	1.35	0.60	1.3	50,000	16000	843	+2.3
FT-1L	1.35	0.07	1.6	22,000	15000	843	+2.3
Fe 基非晶	1.41	0.16	6.9	6,000	5800	631	+20
Co 基非晶	0.53	0.50	0.32	50,000	15000	453	~0
MnZn 铁氧体	0.43	0.28	6.4	10,000	9500	393	-

Finement 材料由晶粒尺寸约为 10nm 的体心立方结构的 α -Fe 纳米微晶体所构成, Si 富集于 α -Fe 晶粒中, 在低于 200kHz 频段中, 它具有较锰锌铁氧体与铁基非晶合金更高的磁导率, 其性能的对比见表 1。

目前美国、日本等国的 Finement 材料, 月产量已达吨的量级, 预计在开关电源、磁放大器、扼流圈、高频变压器、饱和电抗器等方面可以得到应用^[2]。

除 Fe-Si 系列外, 人们还进行了 Fe-M-B 系列纳米微晶材料的研究 (其中 M 为 Zr, Hf 等)^[3], 其 B_s 可达 1.7T, μ_s 为 1.5×10^4 , 其工艺过程与 Finement 相似。除纳米微晶合金薄带外, 采用非晶转变为微晶的方法和溅射的工艺, 亦可制成具有纳米微晶结构的 Fe-M-C 系列的薄膜 (其中 M 为 Zr, Hf, Nb, Ti, V, Ta 等元素), 例如 $Fe_{81.0}Zr_{7.3}C_{11.5}$, $Fe_{79.0}Ta_{8.1}C_{12.9}$ 等, 这类薄膜具有高 B_s (1.4—1.7T), 高 μ_s ($5 \sim 6 \times 10^3$, 1MHz) 与高居里温度 (700°C) 的特点, 可作为高密度磁记录用的磁头材料, 其商品名为 Nanomax, 这些膜是由尺寸约为 10nm 的 α -Fe 微晶与 1—3 nm 微晶的 MC 化合物所组成的多晶体。Nanomax 磁头的输出比 Co-Ta-Hf 系非晶膜磁头高 5dB。

从传统的磁畴概念出发, 很难理解为什么小晶粒的显微结构却具有良好的软磁性, 在小晶粒的条件下磁化机制是什么? 在什么晶粒尺寸下才会呈现良好的软磁性呢? 从混乱各向异性模型出发^[4], 当晶粒尺寸远小于铁磁交换作用长度时, 晶粒内的磁化矢量方向将取决于磁晶各向异性与交换能相平衡的方向, 有效各

向异性性能则在交换作用长度内各晶粒的平均值, 并随着交换作用长度内晶粒数目的增加而降低。理论计算表明, 矫顽力将与晶粒尺寸的六次方成正比, 而初始磁导率将与晶粒尺寸的六次方成反比。因此, 随着晶粒尺寸的变小, 矫顽力将显著减小, 初始磁导率将迅速增长, 理论能较好地与实验结果相符。理论与实验的对比见图 1。由图 1 可见, 当晶粒尺寸与铁磁交换作用长度相当时, 矫顽力 (H_c) 呈现极大值; 当晶粒尺寸大于交换作用长度时, H_c 近似与晶粒尺寸 (D) 的一次方成反比, 此时可用通常畴壁位移的理论进行解释; 当晶粒尺寸比交换作用长度小时, 则服从上述的混乱各向异性模型, 畴壁位移理论并不适用于纳米级微晶的磁化过程。

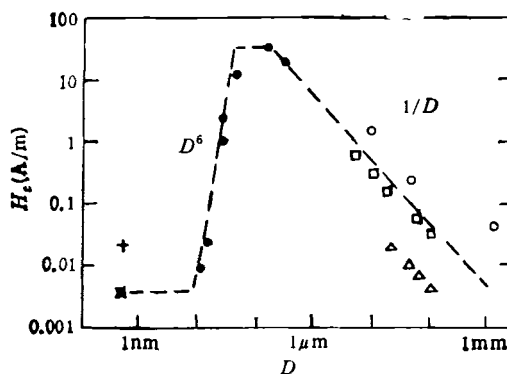


图 1 各种金属软磁材料的矫顽力 (H_c) 与晶粒尺寸 (D) 的关系^[4]

- ◆ (+) Co(Fe) 基非晶;
- $FeCu_{0.1}Nb_2(SiB)_{11.5}$ 纳米晶;
- Fe-Si6.5wt% 合金;
- 50Ni-Fe 合金;
- △ 玻莫合金

二、纳米晶稀土永磁

30年代,人们对铁磁材料的磁化过程已有深入的了解,实验上观察到磁畴,理论上亦给予了正确的解释。从磁畴理论出发,大块铁磁材料通常处于多畴状态,矫顽力较低;当铁磁体的尺寸减小到单畴临界尺寸时,反磁化过程以磁畴转动为主,此时呈现矫顽力的极大值;当进一步减小铁磁体的尺寸,以致磁晶各向异性比热能还小时,矫顽力却趋于零,此时磁化过程类似于无磁滞的顺磁材料,这称为超顺磁性^[5]。上述这些性质为应用开拓了广阔的前景。40年代起,人们就利用单畴的高矫顽力特性研制金属微粉永磁材料。50年代时,钕钴永磁铁氧体亦是利用此特性将粉料研磨成单畴颗粒尺寸(约为 $1\mu\text{m}$),从而获得高矫顽力和高磁能积。近年来,对快淬NdFeB材料进行研究,发现在快淬的NdFeB合金薄带中,铁磁相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 呈等轴纳米微晶,平均晶粒尺寸约为 30nm ,晶粒外覆盖一层厚约为 $1\text{--}2\text{nm}$ 的富Nd缺B的非晶相薄膜。该非晶相可以起畴壁钉扎的作用^[6],从而得到高矫顽力值。这种快淬NdFeB粉料可作为粘结磁体的原材料。此外亦可采用纳米晶软磁的工艺,即先将NdFeB材料过淬,使形成非晶材料,再在晶化温度下进行保温,以获得一定的晶粒尺寸,这种工艺有利于晶粒尺寸的控制。美国通用汽车公司首先获得快淬NdFeB材料的专利,并进行了大量的生产,其主要磁性参数为: $B_r \approx 0.75\text{--}0.91\text{T}$, $H_{cT} \approx 720\text{--}1200\text{kA/m}$ 。除采用快淬工艺外,近年来亦发展出氢化-歧化-脱氢(HDD)工艺、机械合金化、热轧工艺、气雾法等新工艺,使工艺过程简化,以获得廉价的具有纳米晶结构的NdFeB材料。除NdFeB外,SmCo系统的稀土永磁材料亦采用相似的工艺使其晶粒细化。纳米晶粉料目前主要作为稀土粘结永磁体的原材料,它比通常粉末冶金粉料的矫顽力约高 $6\text{--}8$ 倍,具有较好的热稳定性、耐腐蚀性以及工艺稳定性。在国际上,它的产量迅速增长,在日本已占NdFeB

物理

永磁材料产值的 30% ,可应用于微电机、扬声器等领域,具有多种用途,尤其适用于制造小型、异型和尺寸精度要求高的永磁器件。

三、纳米颗粒型磁记录材料

磁记录是信息存储、处理的重要手段,自从1898年帕尔森发明钢丝录音以来,发展十分迅速。磁记录材料亦经历了从金属到氧化物又到金属的螺旋式的循环,见图2。磁记录发展的总趋势是大容量、高密度、高速度、低价格^[7]。由于磁记录密度近似地与矫顽力的平方根成正比,为了提高记录密度,必须提高磁记录介质的矫顽力。此外,磁记录介质的本征信噪比与磁层中单位体积内的颗粒数的平方根成正比,减小颗粒尺寸有利于提高颗粒在磁层中的堆积密度,因此颗粒型磁记录介质发展的方向是颗粒细微化。颗粒细微化不仅可以获得高矫顽力,而且还有利于获得均匀的薄磁层、光滑的表面和高的信噪比。

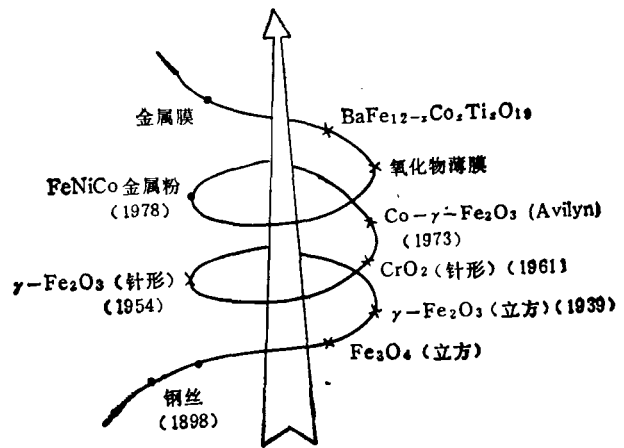


图2 磁记录介质发展示意图

1940年,商业上首先用 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉作为磁记录介质,至今它依然是产量最大、应用最广泛的一类氧化物磁记录介质。通常 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒呈针形,长轴约为 $0.5\mu\text{m}$,长短轴比约为 $10:1$ 。经过50多年的改进,目前颗粒尺寸已减小到 $0.2\mu\text{m}$,形态为针状或米粒状,每一克磁粉可含2500兆个微颗粒,使视频信噪比提高 5--

6dB。性能优良的 CrO_2 磁粉亦在不断提高其性能,通过掺杂与工艺的改进,颗粒尺寸亦由 $0.5\ \mu\text{m}$ 减小到 $300 \times 35\text{nm}$,使线记录密度达到每英寸 30000 位。金属铁的饱和磁化强度约为上述氧化物磁粉的四倍,有利于提高磁带灵敏度和信噪比,因此一直被人们作为高记录密度介质进行研制,并从 90 年代以来已逐步实现商品化。制备金属或合金磁粉可采用氧化物磁粉氢气还原法,还可用硼氢化钠等强还原剂在溶液中还原金属盐类等方法,由于还原法所制成的金属磁粉化学稳定性差,易腐蚀,近年来采用在惰性气体中进行蒸发冷凝的物理方法,制成尺寸约为 20nm 的超微金属(合金)球状颗粒。它由于静磁互作用而呈球链状。改变合金成份,控制颗粒尺寸,可以控制矫顽力在所需的数值范围内 ($55.7\text{--}119.4\text{kA/m}$)。它的饱和磁化强度约为氧化物的二倍,化学稳定性优于用还原法制备的金属磁粉。

1952 年,六角晶系钡铁氧体 ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) 问世。由于它具有强的单轴磁晶各向异性,因而成为价格低廉、应用广泛的一类永磁铁氧体。从 80 年代起,在垂直磁记录技术的推动下,人们又将注意力集中到六角片形的钡铁氧体。由于垂直于片平面为易磁化方向,因此作为垂直磁记录介质是十分合适的,但通常钡铁氧体的矫顽力甚高,不适宜作为磁记录介质使用。为了降低矫顽力,可采用 $\text{Ti}, \text{Co}, \text{Sn}$ 等离子替代其中的铁离子。为了获得颗粒细、粒度分布窄的颗粒,通常采用玻璃结晶法^[6]、水热反应法^[9]和化学共沉淀工艺来进行制备。典型的颗粒尺寸为六角片状,直径为 50nm ,厚度为 20nm ,其高频特性优于 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,化学稳定性优于金属磁粉,现已成为新型的磁记录介质而崭露锋芒。

四、磁性液体

1938 年,爱尔蒙采用化学共沉淀工艺制成 Fe_3O_4 胶体溶液,这实际上是最早的、性能较差的水基磁性液体,并成功地用于粉纹磁畴观察,一直沿用至今。60 年代,美国的帕皮尔发现用

油酸作为 Fe_3O_4 界面活性剂在烃类基液中具有较好的胶体稳定性,从而制成性能较好的磁性液体并用于宇航工业。70 年代,它逐渐转为民用,取名为 Ferrofluid,国内曾有磁流体等译名,由于“磁流体”名词早已在等离子发电中使用,加上流体的含意包括液体与气体,因此命名为磁性液体较妥^[10],这可与美国物理学索引中的“Magnetic liquid”相呼应。磁性液体是具有高度稳定性的铁磁性胶体,它具有固体的磁性和液体的流动性,因此开拓了固体磁性材料难以应用的新领域,至今已召开过五次国际会议^[11]。

磁性液体是由超顺磁性的强磁性微颗粒包一层长链有机分子的界面活性剂,弥散于一定的基液中而成。通常铁氧体型的磁性颗粒尺寸约为 10nm 。铁氧体型的磁性液体应用十分广泛,它具有较好的化学稳定性,价格低廉,但饱和磁化强度偏低, $4\pi M_s$ 通常低于 0.04T 。近年来采用超微的强磁性金属颗粒,尺寸约为 $3\text{--}6\text{nm}$,制成的磁性液体具有高的饱和磁化强度, $4\pi M_s$ 可高达 0.17T ,热传导率高于铁氧体,预计在高速旋转轴密封和能量转换等方面的应用优于铁氧体。目前已制成 $\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}$ 及其合金与化合物,如氮化铁的磁性液体。

磁性液体除传统的应用外,近年来人们十分感兴趣的是它的声、光和微波特性。在外磁场中,磁性液体中的磁性微颗粒沿着磁场方向形成颗粒链,从而形成各向异性的液体介质。声波、光波和微波在各向异性介质中传播时,将会产生人们所熟知的一系列各向异性效应,如超声波传播速度与衰减的各向异性^[12],光波与微波的法拉第效应,双折射效应与二色性^[13]。根据各向异性效应,人们预计可开拓出新型器件^[13]。磁性液体另一个新动向是磁性液体与微米量级的非磁性颗粒组成复合体。在外磁场中,磁性液体被磁化,非磁性颗粒由于磁化矢量的不连续,表面产生磁荷,从而显示出负磁矩。在外磁场作用下,这些非磁性颗粒呈有序排列。这种复合体的特性既不同于原有的磁性液体,也不同于非磁性颗粒单独存在的情况,从而为

应用提供了新颖的构思^[4]。

五、纳米磁性颗粒膜材料

磁性颗粒膜是由强磁性的颗粒嵌在不相固溶的另一组元中而生成的薄膜。例如 $\text{Fe}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ 颗粒膜, 当 x 值较小时, 铁以微颗粒的形式嵌在 SiO_2 薄膜中, 通常采用 Fe 与 SiO_2 共溅射的工艺而生成二者均匀混合的薄膜, 改变二者的原始比例和工艺过程, 可以方便地控制铁颗粒的大小, 从而控制膜的磁性^[15]。颗粒膜是近年来颇受重视的新型功能材料, 它兼具微颗粒与薄膜的双重特性。原则上讲, 两种或两种以上互不相溶的组元均可采用共溅射等工艺制备成颗粒膜。目前已发现在一定的组成与微结构条件下, 它可以呈现异常的吸波性, 非线性光学性质, 磁性反常变化, 反常的电子输运特性等, 从而为传感器、吸波体、光电、光热转换、磁记录等领域开辟广阔的应用前景。

在磁性颗粒膜的研究中, 人们已对 Fe-Cu, Fe-SiO₂, Fe-Al₂O₃, Ni-SiO₂, {(FeNi), (FeCo), (FeB), (CuMn)}-Al₂O₃ 等一系列颗粒膜进行了研究, 主要研究其静态磁性 with 组成、颗粒尺寸的依赖性, 较为典型的例子是 Fe-SiO₂ 颗粒膜的矫顽力与组成的关系(见图 3)。在 Fe-SiO₂ 颗粒膜中, 当 Fe 含量较低时, Fe 以微颗粒的方式嵌入非晶态的 SiO₂ 基质中。由图 3 可见, 当 Fe 的体积分数 p 处于 0.29—0.6 之间时, H_c 产生反常的增长。在 $T = 2\text{K}$ 温度下, H_c 可高于 198.9 kA/m ($p \approx 0.46$)。电子显微镜确定颗粒的尺寸大约为 6 nm, H_c 增大的机制尚有待于深入的研究。当 p 介于 0.6—1.0 之间时, H_c 值约为 3.98 kA/m, 接近 Fe 的溅射膜值。这意味着 $p \approx 0.6$ 为逾渗阈值 (percolation threshold), 超过此值后, Fe 的颗粒将联结成网络状, 其特性与连续膜的特性相似。当 p 小于 0.29 时, H_c 的降低与超顺磁性出现相关。颗粒膜在交变电磁场中的特性至今尚未研究, 这是值得重视的一个领域。目前对颗粒膜磁性的研究尚处于初始阶段。

物理

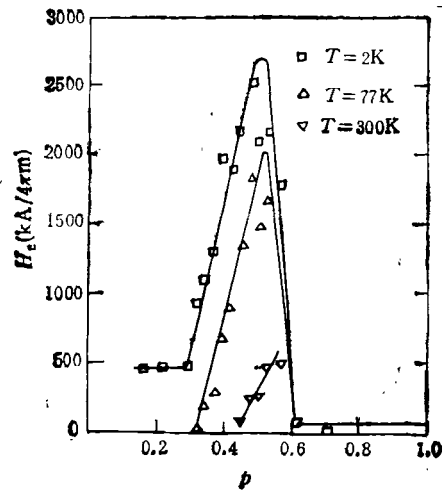


图 3 Fe-SiO₂ 颗粒膜的矫顽力与 Fe 的体积分数的关系^[16]。

六、展 望

材料是人类赖以生存的物质文化的基础。人类已经历了石器、陶器、青铜器、铁器时代, 现已进入新材料时期。纳米微颗粒是采用物理、化学、生物等手段使现有材料超微颗粒化, 从而生成与原材料物理、化学性质显著不同的新材料体系。人们已认识到, 从宏观物体尺度向微观原子、分子尺度过渡时, 尺寸的量变在一定条件下可以引起质变, 原先宏观物体的规律未必适用于小尺寸的情况, 量子力学的规律将在一定条件下呈现。本文介绍的纳米磁性材料就是从磁性这一个侧面反映纳米材料的小尺寸效应。对纳米微颗粒及其材料的研究, 国际上从 80 年代起就已拉开了序幕。这是人类对客观世界认识的新层次。有人预言超微颗粒及其材料是 21 世纪新材料的核心, 它为我们开拓了研究、应用的新领域。声、光、电、磁、热、力学以及化学性质均将在纳米量级的层次上展示出绚丽多姿的新面目。

- [1] Y. Yoshizawa et al., *J. Appl. Phys.*, 64(1988), 6044.
- [2] Y. Yoshizawa et al., *IEEE. Trans. on Magn.*, MAG-25(1989), 3324.
- [3] K. Suzuki et al., *Materials Trans. JIM.*, 31(1990).

(下转第 58 页)