

研究快讯

α -Fe 纳米线阵列膜磁各向异性的 穆斯堡尔谱研究*

王成伟 彭 勇 潘善林 张浩力 力虎林[†]

(兰州大学化学系, 兰州 730000)

(1999 年 4 月 15 日收到)

在具有纳米级孔洞的多孔氧化铝模板上,用电沉积方法成功地制备出 α -Fe 纳米线有序阵列组装膜. 分别用透射电子显微镜(TEM)、穆斯堡尔谱仪(MS)和振动样品磁强计(VSM)对样品进行了测试分析. TEM 和电子衍射的结果显示,阵列中的纳米线均匀有序,彼此独立,由一串 α -Fe 单晶磁性颗粒构成. VSM 测试结果表明,这种纳米阵列结构具有高度垂直磁各向异性. 当外磁场垂直磁化时,磁滞回线具有很高矩形比(0.98)和矫顽力(1.76×10^5 A/m). 尤其 MS 的测试结果显示,阵列中的每根纳米线的总磁矩都沿其轴线高度取向,垂直于膜面,其饱和磁化强度接近其块材的值(0.17 T).

PACC: 7560; 7570K; 8115L

1 引 言

随着人们对存储密度的要求不断增高,垂直磁记录物理与技术的研究已引起人们的重视. 高密度垂直磁记录技术要求存储介质的磁化易轴取向垂直于膜面,同时还要求其中的磁性颗粒具有高磁矩、高矫顽力和足够小的尺寸(大于临界尺寸). 近年来,有人利用多孔氧化物或高分子聚合物作模板^[1-4],将铁磁性物质沉积到模板上彼此平行的柱形微孔内,形成纳米点或线的有序阵列复合结构. 由于该结构具有高度的垂直磁各向异性,可望成为一类很有前途的高密度垂直磁记录介质. 所以这方面的基础研究已引起人们的浓厚兴趣.

本文利用电化学方法^[5-10],将 Fe 沉积到具有纳米级孔洞的阳极氧化多孔铝(AAO)模板的柱形微孔内,成功地制备出高度有序的纳米线阵列复合结构^[11]. 利用透射电子显微镜(TEM)和振动样品磁强计(VSM)对这种磁性纳米线阵列样品的形貌结构和磁性进行了分析. 同时,对这种 Fe 纳米线阵列进行了穆斯堡尔谱(MS)研究,结果表明这种组装结构具有极高的垂直磁各向异性.

* 国家自然科学基金(批准号: 69890220)资助的课题.

[†] 通讯联系人.

2 实 验

2.1 AAO 模板的制备

将高纯(99.99%以上)铝箔裁成尺寸为 20 mm × 30 mm × 0.15 mm 模板基片. 制好的铝基片依次在三氯乙烯溶液和 NaOH 溶液中清洗, 用去离子水冲洗干净. 清洗后的基片在氯酸中进行电抛光处理, 然后在 1.2 mol/L 的硫酸电解质中进行阳极氧化, 电极工作电压为 15 V. 氧化后的基片用去离子水冲洗, 氮气吹干, 便得到符合要求的 AAO 模板, 上述处理均在室温下进行. 图 1 为按上述条件制备的 AAO 模板的 TEM 图.

2.2 α -Fe 纳米线阵列复合膜的制备

室温下用本实验室设计的交流电化学沉积装置, 在硫酸亚铁溶液($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 120 g/l)中进行电化学沉积, 得到 Fe 纳米线阵列. 辅助电极选用石墨电极, 电解质的 pH 值为 2.7—3.0, 工作电压为 16 V (有效值), 工作频率为 200 Hz. 沉积时间依所需纳米线的长度要求而定.

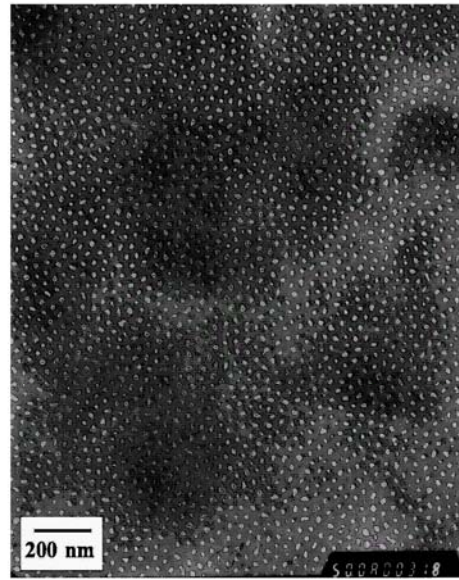


图 1 AAO 模板的 TEM 图

2.3 测试仪器

测试仪器有透射电子显微镜(TEM, JEOL 2000 × microscope, U. K.)、振动样品磁强计(VSM, TOEI Vibrating Sample Magnetometer, Japanese, VSM-5s-15)及穆斯堡尔谱仪(MS). 采用的 γ 射线源是以 Rh 为基底的 ^{57}Co 源. 室温下, 标准 α -Fe 片样品的线宽小于 0.28 mm/s(FWHM), 谱线符合洛伦兹线.

3 结果与讨论

由图 1 可以看出膜面上微孔的排列均匀有序, 模板的结构取决于制备条件. 实验中采用的模板平均孔径约为 15 nm, 孔隙率约为 $1.0 \times 10^{11} / \text{cm}^2$. 从模板截面的 TEM 图上得知模板上的微孔彼此平行且垂直于膜面. 因此, 在其孔内沉积的 Fe 纳米线也是相互独立、彼此平行的.

为便于用 TEM 观察 Fe 纳米线的形貌及其磁性颗粒的结构, 用 10% NaOH 溶液将多孔氧化铝膜层溶掉, 将纳米线解离到铜网上. 图 2 为 Fe 纳米线的 TEM 图. 可以看出它们的表观形状和模板的柱形微孔一样, 平均直径约为 15 nm, 平均长度约为 4.5 μm , 长径比

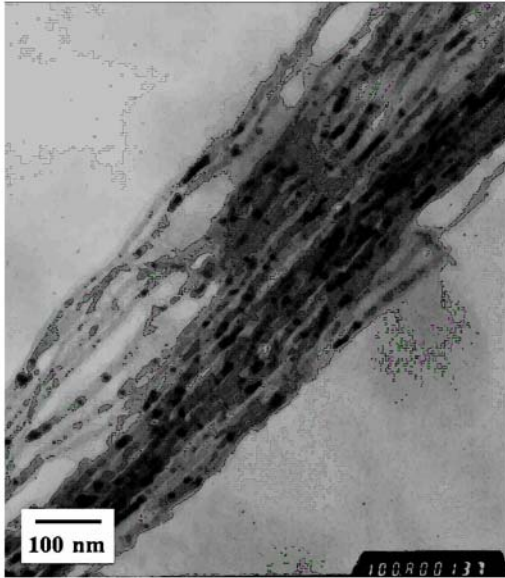


图2 Fe纳米线的局部放大TEM图

约为300。从局部放大的TEM图上可以进一步发现,每根纳米线是由一串微小颗粒连接而成,像一串珠链。根据微磁理论估算^[12],单畴Fe粒子临界尺寸半径约为12 nm,而我们制备的纳米线中的颗粒半径小于这个尺寸。从磁滞回线上看它们仍然是一种铁磁性颗粒,并未呈现超顺磁性。根据电子衍射图样,可以认为这些纳米线是由一串连续的 α -Fe单畴晶粒构成。

由VSM测得样品在室温下的磁滞回线,见图3,结果显示这种阵列结构具有高度的垂直磁各向异性。当磁化方向垂直膜面时,得到很好的矩形磁滞回线,其矩形比(M_r/M_s)为0.98,矫顽力 $H_c = 1.76 \times 10^5$ A/m,饱和磁化强度接近其块材值(0.17 T)。这些性质显示出这种纳米阵列非常适用于垂直磁记录。

室温下对样品进行MS测试。测量中使 γ 射线垂直于膜面,即入射方向平行于纳米线的轴线。由于 γ 射线可穿透10 μ m的深度,完全可以平行穿透阵列结构中的 α -Fe纳米线。得到了样品中 α -Fe纳米线在其内场作用下的磁超精细穆斯堡尔谱,如图4所示。从图4看到,这与常规块体铁样品的超精细MS谱线不同,谱系中的第二和第五条谱线几乎消失。由穆斯堡尔谱学可知^[13],如果是单晶样品或磁有序样品,那么这6条谱线的强度与原子核处的磁场方向和 γ 射线传播方向间的夹角 θ 有关,当 $\theta = 0$ 时,6条谱线相对强度比为3:0:1:0:3。如果是一个随机取向的多晶样品,那么,各超精细跃迁的相对强度与角度无关,而正比于克利布希-戈登系数。这说明我们得到的谱图所反映的正是穆斯堡尔谱学预计的 $\theta = 0$ (γ 射线平行于样品内场)时的情形。由此可知,阵列中每条纳米线都已经自发磁化且其总磁矩沿其轴线高度取向,垂直于膜面。

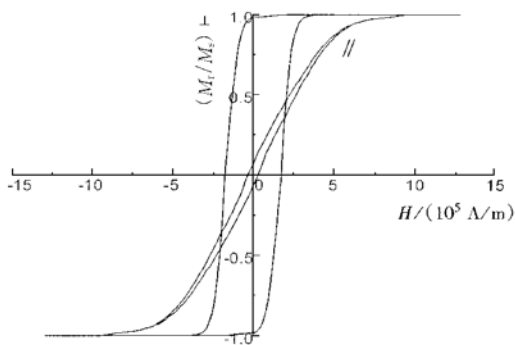


图3 Fe纳米线阵列膜的磁滞回线 \perp 为磁化方向垂直于膜面, \parallel 为磁化方向平行于膜面。样品尺寸为10 mm \times 10 mm \times 0.15 mm

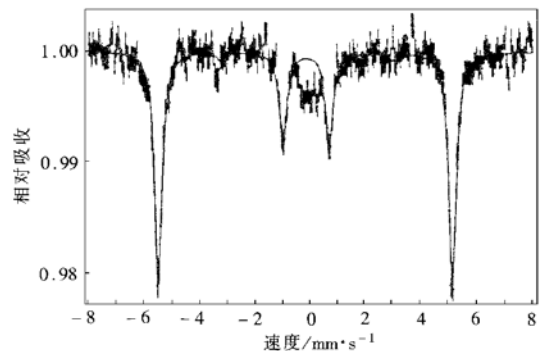


图4 Fe纳米线阵列膜的穆斯堡尔谱

根据能量最小原理, 可以推测阵列中相邻纳米线的磁矩反平行, 形成闭合磁路, 故而整个膜不显示宏观磁性.

由于该纳米线阵列结构具有很高的垂直磁各向异性, 而且每根纳米线的总磁矩高度取向, 这非常有利于记录密度的提高. 理论上记录点的密度可达到 $10^{11}/\text{cm}^2$. 这对于超高密度垂直磁记录和磁光记录的研究都具有重要的理论意义和实用价值.

综上所述, 用交流电沉积法在多孔 AAO 模板内合成的 α -Fe 纳米线均匀有序, 彼此独立, 相互平行. 每根纳米线有许多 α -Fe 单晶小颗粒串连构成, 纳米线的磁矩沿其轴线取向, 垂直于膜面. 整个阵列结构, 显示出强烈的垂直磁各向异性, 当外磁场垂直磁化时, 磁滞回线具有接近理想值的矩形比.

- [1] S. Y. Chou *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **76**(1994), 6673.
- [2] M. S. Wei, S. Y. Chou, *J. Appl. Phys.*, **76**(1994), 6679.
- [3] Fei yue Li, R. M. Metzger, *J. Appl. Phys.*, **81**(1997), 3806.
- [4] R. Ferre, K. Ounadjela *et al.*, *Phys. Rev.*, **B56**(1997), 10466.
- [5] G. H. Pontifex, P. Zhang, Z. Wang *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **95**(1991), 9989.
- [6] C. K. Preston, M. Moskovits, *J. Phys. Chem.*, **97**(1993), 8495.
- [7] C. A. Foss, Jr., G. L. Hornyak, J. A. Stockert *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **98**(1994), 2963.
- [8] G. L. Hornyak, C. J. Patrissi, C. R. Martin, *J. Phys. Chem.*, **B101**(1997), 1548.
- [9] O. Jessensky, F. Müller, U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.*, **72**(1998), 1173.
- [10] G. E. Thomson, *Thin Solid Films*, **297**(1997), 196.
- [11] Y. Peng, H. L. Li *et al.*, *J. Appl. Phys.*, to be published.
- [12] 杨 正, 磁记录物理(兰州大学出版社, 兰州, 1986), 第 239 页 [Yang Zheng, *Magnetic Recording Physics* (Lanzhou University Press, Lanzhou, 1986), p. 239(in Chinese)].
- [13] 夏元复, 叶纯灏, 张 健, 穆斯堡尔效应及其应用(原子能出版社, 北京, 1984) [Xia Yuan-fu, Ye Chun-hao, Zhang Jian, *Mössbauer Effect and Application* (Atomic Energy Publishing House, Beijing, 1984) (in Chinese)].

MÖSSBAUER SPECTRUM STUDIES OF MAGNETIC ANISOTROPY OF α -Fe NANOWIRE ARRAYS IN ALUMINA TEMPLATE*

WANG CHENG-WEI PENG YONG PAN SHAN-LIN ZHANG HAO-LI LI HU-LIN

(*Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000*)

(Received 15 April 1999)

ABSTRACT

A new kind of Fe nanowire array was successfully prepared by electrochemical deposition in nanoporous anodic aluminum oxide (AAO) template. Its micrography and crystalloid structure was investigated by transmission electron microscopy and electron diffraction. The results indicated that the nanowires in the array are very uniform and well isolated, and parallel to each other. Each nanowire appeared as a chain of peanuts, and the particle in this chain was proposed to be a single crystal of α -Fe. Its magnetic anisotropy was characterized by using Vibrating Sample Magnetometer (VSM) and Mössbauer spectrum (MS). The VSM results clearly revealed that the α -Fe nanowire array in the alumite shows a strong perpendicular magnetic anisotropy with the easy direction normal to the alumite. And the perpendicular hysteresis loops curve has high squareness (0.98) and coercive force (1.76×10^5 A/m). The MS proved that the moment of each nanowire in AAO template is highly orientated along its axis and perpendicular to the surface of the membrane. The saturation magnetization (M_s) of the nanowire array is similar to that of the bulk materials (0.17 T).

PACC: 7560; 7570K; 8115L

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 69890220).