

铁镍合金纳米线阵列的制备与穆斯堡尔谱研究^{*}

刘青芳 王建波 彭 勇 曹兴忠 薛德胜[†]

(兰州大学磁学与磁性材料教育部重点实验室, 兰州 730000)

(2001 年 3 月 30 日收到, 2001 年 5 月 17 日收到修改稿)

用交流电化学沉积方法在阳极氧化铝模板中成功地制备了直径约 16nm, 长度 4 μ m 的 Fe_{1-x}Ni_x (0 < x ≤ 0.32) 合金纳米线. 在该成分范围内合金纳米线的结构均为 bcc 结构, 且表现出 (110) 面的择优取向. 穆斯堡尔谱的研究表明由于存在很大的形状各向异性, 纳米线内部铁原子的磁矩取向均沿着纳米线的方向, 而且随着镍含量的增加, 超精细磁场平缓变化, 与块体中的变化趋势一致.

关键词: 纳米线阵列, 穆斯堡尔谱, 铁镍合金

PACC: 7560, 7680

1 引 言

近年来, 一维磁性纳米线阵列由于其不同于大块材料的优越性能而引起人们的广泛关注. 目前, 有许多方法可以制备这种结构的磁性材料, 如模板合成法^[1-4] (即在高孔的氧化物或高分子聚合物中电沉积铁磁性金属或合金, 形成纳米线的有序阵列复合结构)、电子束刻蚀法^[5,6]、X 射线刻蚀法^[7]等. 利用多孔的阳极氧化铝 (AAO) 模板制备磁性纳米线阵列, 由于其实验操作简单, 设备价格低廉, 模板可形成大面积的孔洞, 且具有高孔隙率和长径比等诸多优点, 因而成为当前的一个研究热点.

铁镍合金是一种应用极为广泛的软磁材料, 其块体的性质已经有大量的文献报道^[8-10]. Baldokhin 等人^[11]和 Liu 等人^[12]分别用穆斯堡尔谱研究了铁镍粒子的超精细参数随镍含量的变化关系. 在一维磁性纳米线方面, 虽然目前已有许多报道, 但利用穆斯堡尔谱对 bcc 结构的铁镍合金纳米线的微观磁性的研究仍未见报道. 本文的工作则是利用电化学沉积方法在 AAO 模板中制备出 bcc 结构的铁镍合金磁性纳米线阵列, 以研究纳米线中铁原子核处局域环境随镍含量的变化关系.

2 实 验

将高纯度 (99.999%) 铝 (尺寸为 13mm × 32mm × 0.2mm) 去除表面油脂和天然氧化物, 并立即用去离子水冲洗干净. 随后, 放入强酸溶液中进行电抛光处理, 使其表现变平整. 然后在 1.2mol/L 的硫酸中进行阳极氧化, 得到 AAO 模板^[13]. 将此模板在室温下通过交流电化学沉积方法制备得到铁镍合金纳米线. 所用沉积液为 FeSO₄ · 7H₂O 120g/L, NiSO₄ · 6H₂O 120g/L, H₃BO₃ 45g/L, 抗坏血酸 3mg/L, pH 值在 2.7—3.0 之间. 辅助电极为石墨电极, 工作电压 (有效值) 为 11.6V, 沉积频率为 200Hz.

对制备的样品, 利用原子吸收光谱测量了其中的铁、镍含量. 测量结果均用原子百分比表示. 利用透射电子显微镜 (TEM) (JEOL2000 型, 其工作电压为 75—100kV) 研究纳米线的表面形貌. 晶体结构的测量采用 Rigaku D/max-2400 型 X 射线衍射仪 (XRD), 利用 Cu 靶的 K α 辐射 ($\lambda = 0.154056\text{nm}$), 单色器为石墨. 穆斯堡尔谱仪所用的放射源为 ⁵⁷Co (Pd) 源. 测量时, γ 射线的入射方向与氧化铝模板表面垂直 (即沿着纳米线的方向入射), 谱线拟合采用洛仑兹线型. 结果中的同质异能移均相对 α -Fe, 测量均在室温下进行.

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 19835050) 和兰州化物所固体润滑实验室 (批准号: 9808) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: xueds@lzu.edu.cn

3 结果与讨论

图 1(a)(b)为镍含量 $x = 0.32$ 时去掉铝基底, 并溶掉 Al_2O_3 后得到的纳米线的电镜照片, 显然, 在图 1(a)中可以看到长短不一的整束纳米线, 长度最长的达 $4.75\mu m$, 平均长度约为 $4\mu m$, 这是由于制备电镜样品时部分纳米线发生了断裂. 在图 1(b)中可以看到单根纳米线的形貌, 其平均直径约为 $16nm$, 故平均的长径比约为 250. 可以看出单根的纳米线形状并非很规则的圆柱状, 在线的表面出现了一些小分叉.

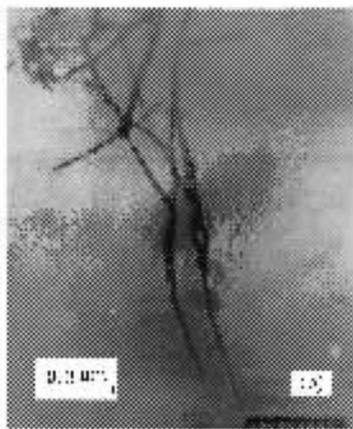
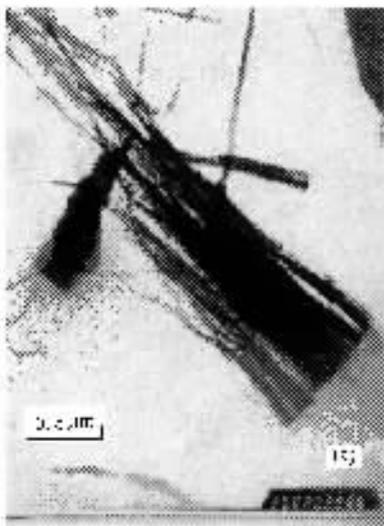


图 1 $x = 0.32$ 合金纳米线的电镜照片
(a) 整束纳米线 (b) 分散开的纳米线

图 2 为镍含量在 $x = 0.03$ 到 $x = 0.32$ 范围内铁镍合金纳米线的 X 射线衍射 (XRD) 图像, 由图可以看出, 对镍含量在该范围内的合金纳米线, 其内部晶体结构均表现为 bcc 结构, 而且 (110) 峰远远强于其

他衍射峰, 表明沿着 [110] 方向有明显的择优取向. 但是图中仍能看出 (220) (211) 面的很小的衍射峰, 我们认为这可能与纳米线表面本身的不规则的小分叉有关. 同时我们对晶格常数进行了计算, 发现随着镍含量的增加, 点阵常数增大幅度比同成分的块体样品大很多. 这种在纳米线中晶格的明显膨胀我们认为可能是由于组成纳米线的颗粒具有较高的表面能而引起了晶格的畸变.

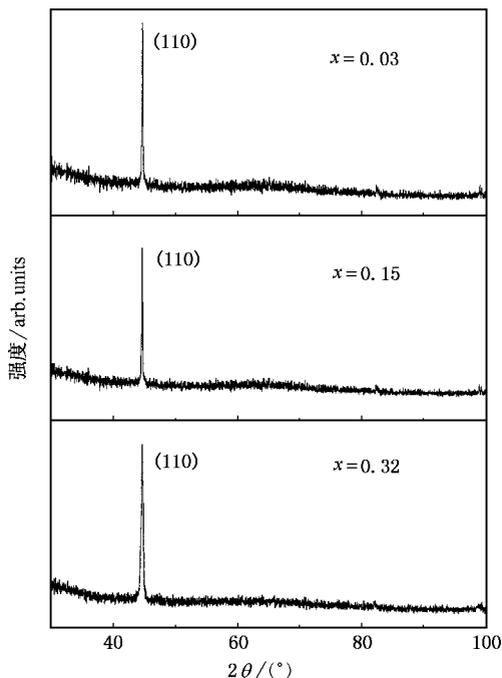


图 2 $Fe_{1-x}Ni_x$ ($0 < x \leq 0.32$) 纳米线阵列的 XRD 图像

图 3 为不同镍含量样品在室温下的穆斯堡尔谱图. 和块体材料相比, 纳米线的穆斯堡尔谱图表现为 2.5 峰几乎完全消失, 这说明在材料内部 Fe 原子磁矩取向均与 γ 射线的入射方向平行, 即沿着纳米线的方向取向. 由于 XRD 的结果表现出晶体沿 [110] 方向取向, 而铁的磁晶各向异性易轴为 [100] 方向, 因此我们可以看出, 纳米线内部磁矩的排列事实上是沿着次难轴方向排列. 这正是磁晶各向异性与更大的形状各向异性相互竞争的结果.

图 4 为超精细场随镍含量的变化关系. 由图可知, 当镍含量在 $x = 0.03$ 到 $x = 0.15$ 范围时, 随着镍含量的增加, 超精细磁场缓慢增大, 而当镍含量从 $x = 0.15$ 变化到 $x = 0.32$ 时, 超精细场有所减小. 这与块材中超精细磁场随镍含量的变化关系基本一致^[14]. 由此说明, 少量镍原子的引入, 对铁原子局域磁矩的影响并不大. 从能带论的观点来看, 我们认

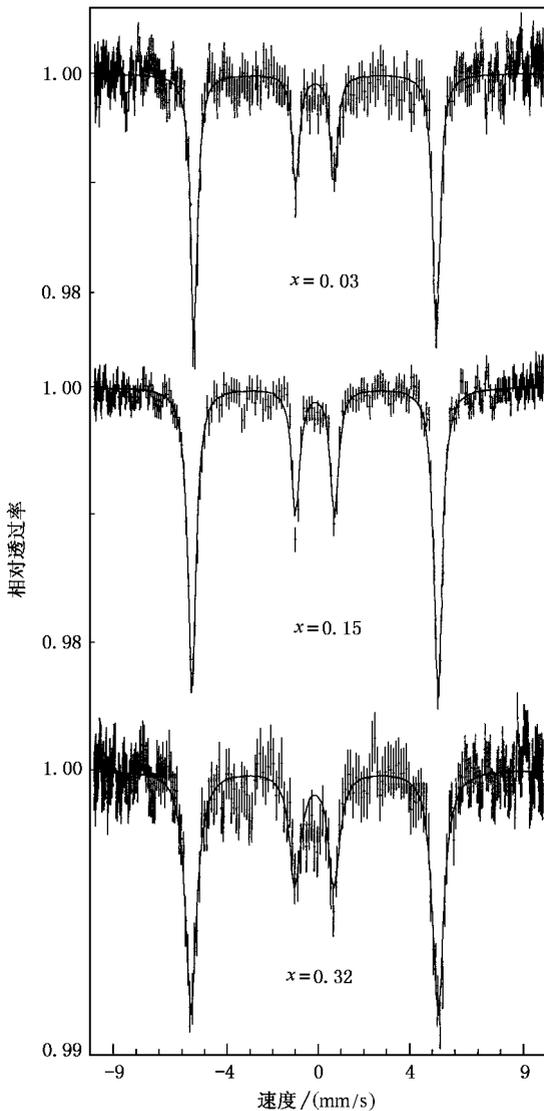


图3 $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ ($0 < x \leq 0.32$) 纳米线阵列的穆斯堡尔谱图

为,少量镍引入后,其巡游的3d电子仅对最近邻位的Fe原子电子排布有影响,使该处铁原子的自旋向上、向下的电子密度发生了改变,从而使其局域磁矩发生了改变,因此超精细磁场改变,而对大部分的

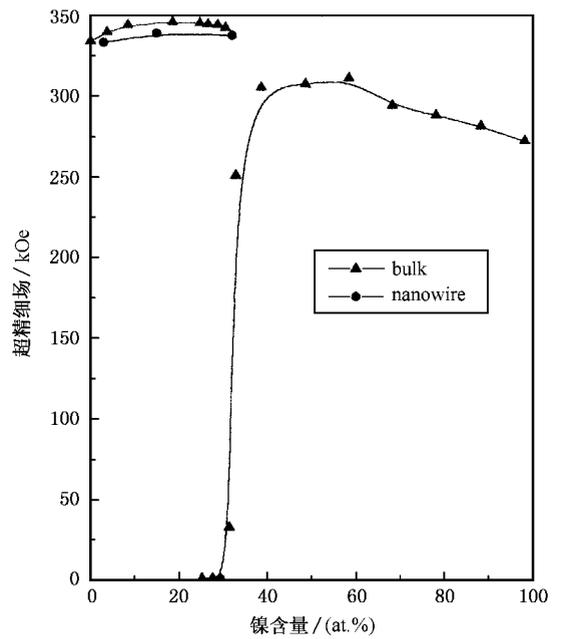


图4 Fe位超精细磁场随镍含量的变化关系

Fe原子来说,其局域环境并未受到影响,因此局域磁矩不改变.这样,平均的效果表现为Fe原子的局域磁矩变化不大,反映到穆斯堡尔谱参数上,即为超精细磁场变化并不明显.

4 结 论

本文用电化学沉积方法在AAO模板中成功地制备了直径约为16nm,长径比约250的 $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ ($x = 0.03-0.32$)合金的纳米线.X射线衍射表明其结构为体心立方,用穆斯堡尔谱研究其微观磁性,结果证明由于形状各向异性的影响,使纳米线内部磁矩沿线轴向排列,超精细磁场随镍含量的变化规律与块体基本一致.

[1] T.M. Whitney, J. S. Jiang, P. C. Searson, C. L. Chien, *Science*, **261**(1993), 1316.
 [2] S.Y. Chou *et al.*, *J. Appl. Phys.* **76**(1994), 6673.
 [3] R. Ferre, K. Ounadjela *et al.*, *Phys. Rev.* **B56**(1997), 10466.
 [4] H.R. Khan, K. Petrikowski, *J. Magn. Magn. Mater.* **215-216**(2000), 525.
 [5] W. Chen, H. Ahmed, *Appl. Phys. Lett.* **63**(1993), 1116.
 [6] S.Y. Chou, M. Wei, P. R. Krauss *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B12**(1994), 3695.

[7] Y. Chen, K. R. Kupka, F. Rousseaux *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B12**(1994), 3559.
 [8] M. E. Elzain, A. A. Yowsif, A. D. Al Rawas, A. M. Gismelseed, *J. Phys. Condens. Matter* **11**(1999), 1545.
 [9] Y. Nakamura, M. Shiga, N. Shikazono, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **19**(1964), 1177.
 [10] X.G. Li, A. Chiba, S. Takahashi, *J. Magn. Magn. Mater.* **170**(1997), 339.

- [11] Yu. V. Baldokhin , P. Ya. Kolotykin , Yu. I. Petrov , E. A. Shafranovsky , *J. Appl. Phys.* **76**(1994) , 6496.
- [12] B. Liu , R. Huang , J. Wang , H. M. Widatallah , H. Lu , J. Zhang , J. Liu , *J. Appl. Phys.* **85**(1999) , 1010.
- [13] Y. Peng , H. L. Zhang *et al.* , *J. Appl. Phys.* **87**(2000) , 1.
- [14] C. E. Johnson , M. S. Ridout , T. E. Cranshaw , *Proc. Phys. Soc.* **81**(1963) , 1079.

FABRICATION AND MÖSSBAUER STUDY OF ARRAYS OF $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ NANOWIRES^{*}

LIU QING-FANG WANG JIAN-BO PENG YONG CAO XING-ZHONG XUE DE-SHENG[†]

(Key Laboratory for Magnetism and Magnetic Material of the Ministry of Education , Lanzhou University , Lanzhou 730000 , China)

(Received 30 March 2001 ; revised manuscript received 17 May 2001)

ABSTRACT

Arrays of $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ ($0 < x \leq 0.32$) alloys nanowires with 16nm in diameter and $4\mu\text{m}$ in length have been successfully fabricated by electrochemical method in anodic alumina oxide template. In the region of low concentration Ni ($0 < x \leq 0.32$), the structures of alloy nanowires are all bcc structure with a preferred crystallographic orientation [110]. Mössbauer study shows that the direction of the moments of iron atoms in the nanowire is parallel to the axis of the nanowire, and the hyperfine field of the sites of iron atoms has a little variation with increasing Ni content, which is consistent with the bulk $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ alloy.

Keywords : Arrays of Nanowire , Mössbauer Spectrum , $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ Alloys

PACC : 7560 , 7680

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19835050) and the Lab of solid Lubrication , Lanzhou Institute of Chemical Physics (Grant No. 9808).

[†] Corresponding author. Electronic mail : xueds@lzu.edu.cn