

NiFe₂O₄ 纳米线阵列的制备与磁性^{*}

于冬亮¹⁾²⁾ 都有为^{1)†}

¹⁾ (南京大学物理系, 固体微结构国家重点实验室, 南京 210093)

²⁾ (江苏教育学院物理系, 南京 210013)

(2004 年 5 月 17 日收到, 2004 年 6 月 17 日收到修改稿)

在氧化铝模板的纳米孔洞中, 用电化学的方法沉积铁镍合金纳米线, 经过 550°C 30h 氧化处理, 成功制备出 NiFe₂O₄ 纳米线阵列. 分别用扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM)、x 射线衍射仪 (XRD) 和振动样品磁计 (VSM) 对样品的形貌、晶体结构和磁学性质进行了表征测试. SEM 和 TEM 观察结果显示氧化铝模板的孔洞分布均匀, 孔心距约为 110nm; 纳米线的直径约为 70nm. XRD 显示纳米线阵列的物相结构为 NiFe₂O₄; VSM 测试结果表明, NiFe₂O₄ 纳米线阵列膜的易磁化方向垂直于膜面. 当垂直磁化时磁滞回线的矩形比约为 0.5, 矫顽力为 41×10^3 A/m, 比氧化处理前的铁镍合金纳米线阵列都有显著提高.

关键词: 纳米线, NiFe₂O₄, 矫顽力

PACC: 7560, 7550E

1. 引言

随着纳米材料科学的发展, 一维纳米线的制备与研究引起了人们的广泛关注. 制备纳米线的方法很多, 模板法是比较常用的一种方法: 首先制备具有纳米孔洞的模板, 然后利用电化学沉积或气相沉积等方法在孔洞中生长出纳米线. 现在一般利用的模板有高分子模板^[1,2]、云母模板^[3]和氧化铝模板^[4,5]. 由于氧化铝模板的制备相对比较容易, 并且还可以根据需要调节孔心距和孔洞的大小. 所以利用氧化铝模板制备纳米线已经成为一个研究热点^[6-9]. 用氧化铝模板制备的 Fe 纳米线阵列具有极高的磁各向异性^[10,11]. 磁性纳米线在超高密度垂直磁存储方面和传感器的制备与自旋电子器件方面的潜在应用前景^[12-16], 引起了世界各国科学家的浓厚兴趣, 吸引了一大批科学家从事磁性金属和合金纳米线的制备与研究. 然而, 磁性氧化物纳米线的研究报道还不多见. 最近 Li 等人通过电纺 (electrospinning) 制备 NiFe₂O₄ 纳米纤维^[17], 其纤维平均直径为 46nm, 但不均匀. 未见用模板法制备 NiFe₂O₄ 纳米线的报道. 我们在氧化铝模板的微孔内

沉积铁镍合金纳米线, 经高温氧化处理成功制备出 NiFe₂O₄ 纳米线阵列. 用氧化铝模板制备的金属纳米线直径均匀一致、排列整齐, 其制备技术已经比较成熟. 我们制备的铁镍合金纳米线经高温氧化处理形成的 NiFe₂O₄ 纳米线不仅保持了合金纳米线的形貌, 而且结晶比合金纳米线完整、缺陷减少. VSM 测试结果显示 NiFe₂O₄ 纳米线阵列的磁学性能也比铁镍合金纳米线阵列有明显提高.

2. 实 验

2.1. 氧化铝模板的制备

通过二次阳极氧化制备氧化铝模板^[18]. 用乙醇和丙酮的混合液将纯度为 99.9% 的铝片的表面清洗干净, 在空气中 500°C 退火 5h 备用, 配制 0.3mol/L 的 C₂H₂O₄·2H₂O 电解液. 第一次阳极氧化是将备用的铝片用电解液进行阳极氧化 1h, 阳极氧化的电压是直流 48V, 温度保持在 17°C. 然后用含 60g/L 的 H₃PO₄ 和 18g/L 的 H₂CrO₄ 清洗液, 在 60°C 下清洗样品 30 min, 再用蒸馏水冲洗干净; 进行第二次阳极氧化, 实验条件与第一次相同, 时间为 6h. 这

^{*} 国家重点基础研究发展规划项目(批准号: G1999064508)资助的课题.

[†] E-mail: dlyw@nju.edu.cn

样便制成了氧化铝模板,模板微孔的长度超过了 $30\mu\text{m}$. 将氧化铝模板放入 30°C 0.3mol/L 的 H_3PO_4 腐蚀液中,模板微孔的孔径被逐渐扩大. 扩孔 60min 后模板微孔的孔径约为 70nm .

2.2. 纳米线阵列膜的制备

首先制备铁镍合金纳米线. 所用电解液为 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.2mol/L , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.4mol/L , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.1mol/L , 抗坏血酸少量. 铝片阳极氧化形成氧化铝模板的底部还有一层铝没有被氧化,以这层剩余的铝作为阴极,用石墨作为阳极,采用二电极恒电位法沉积合金纳米线. 由于电沉积过程中析出的金属相对于溶液中的金属离子是很少的,所以忽略沉积过程中电解液离子浓度的变化. 电解液的 pH 值在 $2.6\text{—}3.0$ 之间,工作电压为直流 3.5V ,沉积时间为 15min ,温度保持在 35°C .

将制备的合金纳米线阵列放入 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液中,去掉模板的铝基底. 为了防止铁镍合金纳米线与溶液反应,将氧化铝模板的正面涂上一层玻璃胶,使模板内的合金纳米线与溶液隔开. 当样品上的铝反应完成以后,再将其放入三氯甲烷中,把有机玻璃胶溶解掉,就得到了铁镍合金纳米线阵列膜样品. 在空气中对铁镍合金纳米线阵列膜样品进行退火处理,温度从室温以 200°C/h 的速率升到 550°C ,保温 30h 后自然冷却,就制得了镍铁氧体纳米线阵列膜.

2.3. 样品的测试

利用扫描电子显微镜 (SEM Hitachi X-650)、透射电子显微镜 (TEM Hitachi-2000) 对氧化铝模板和 NiFe_2O_4 纳米线的表面形貌进行了观察,利用电子能谱 (EDS EDAX PV9100, SEM Hitachi X-650) 分析了铁镍合金纳米线的成分,利用 x 射线衍射仪 (XRDD/max-rA) 分析了镍铁氧体纳米线的物相,通过振动样品磁场计 (Lakeshore VSM 7300) 在室温下分别对铁镍合金纳米线阵列膜和镍铁氧体纳米线阵列膜的磁性进行了测量.

3. 结果与讨论

3.1. SEM 和 TEM 分析

图 1 是氧化铝模板的顶视图,从图中可以看出

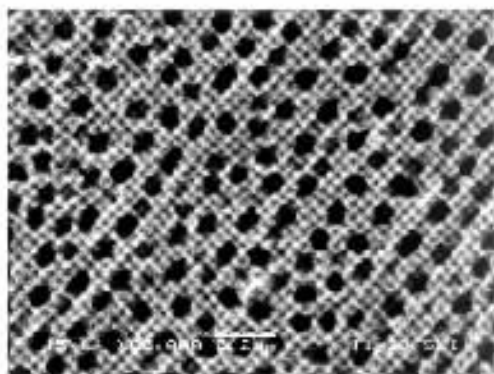


图 1 氧化铝模板的 SEM 照片

氧化铝模板的微孔分布均匀,直径基本相同. 模板的结构取决于制备条件,模板的孔心距与阳极氧化的电压成正比,但当电压超 68V 时,阳极氧化的电流迅速增大,使阳极氧化不能正常进行. 微孔的长度随阳极氧化时间的延长而增加. 阳极氧化的速度和质量与电解液的浓度和环境温度有着比较密切的关系. 在一定范围内,阳极氧化的速度与电解液的浓度和环境温度成正比,但在整个阳极氧化过程中必须保持环境温度恒定. 把氧化铝模板放入腐蚀液中,模板微孔的孔径被逐渐扩大,控制阳极氧化和扩孔的条件可以获得不同规格的模板. 我们在实验中所用模板的孔径约为 70nm .

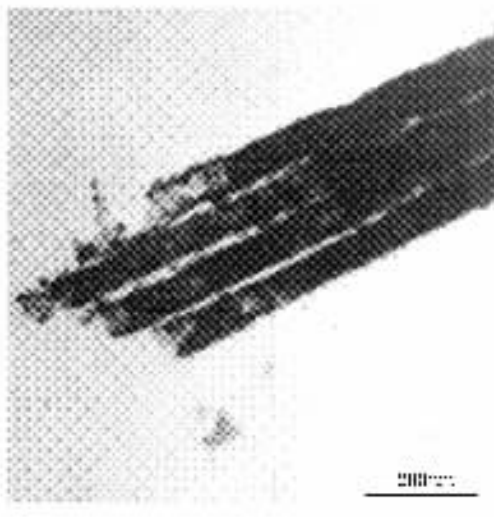


图 2 NiFe_2O_4 纳米线的 TEM 照片

为了便于用 TEM 观察 NiFe_2O_4 纳米线的形貌,把镍铁氧体纳米线阵列膜放到 100g/L 的 NaOH 溶液中,将多孔氧化铝模板溶解掉,把镍铁氧体纳米线分散到铜网上. 图 2 显示的是 NiFe_2O_4 纳米线的

TEM 照片,可以看出纳米线的粗细基本均匀,直径约为 70nm. NiFe_2O_4 纳米线的长度取决于铁镍合金纳米线的长度,铁镍合金纳米线的长度又依赖于氧化铝模板孔洞的长度. 由于在电化学沉积过程中是利用阳极氧化时剩余的铝作为阴极,所以铁镍只能从模板微孔的底部开始沉积并限制在孔洞内,形成细长的铁镍合金纳米线,控制沉积时间可以控制形成纳米线的长度. 我们制备的纳米线的长度达到 $30\mu\text{m}$,长径比超过 400.

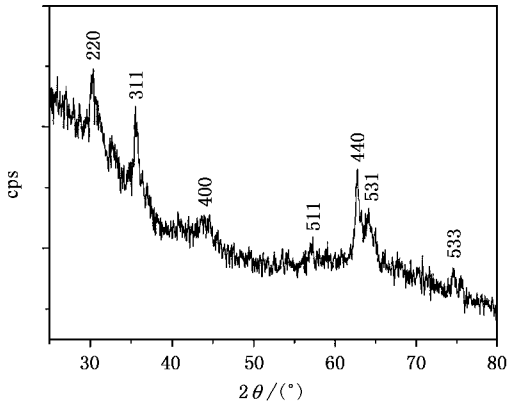


图3 NiFe_2O_4 纳米线阵列膜的 XRD 图

3.2. XRD 分析

为了制备 NiFe_2O_4 纳米线阵列膜,首先要制备按原子比为 2:1 的铁镍合金纳米线阵列膜. 由于 Fe^{2+} 和 Ni^{2+} 的标准电极电势分别为 -0.44V 和 -0.25V (25°C 下的水溶液中)^[19],理论上两者应可以共相沉积,但由于 Fe^{2+} 和 Ni^{2+} 的标准电极电势并不一样,所以它们的沉积速度也就不一样,要严格按照一定的原子比沉积是比较困难的. 我们采用络合物电解液,加上选择适当的电流密度,取得了较好的沉积效果. 利用 EDS 测定了铁镍合金纳米线的成分,其中含 Fe 70.3 at %, 含 Ni 29.7 at %, 这样合金纳米线中铁镍的含量接近 2:1. 对铁镍合金纳米线阵列膜进行氧化处理是制备镍铁氧化物纳米线的重要步骤,寻找合适的退火温度和退火时间是关键. 温度低了不能完全形成 NiFe_2O_4 相;温度太高,一方面会使氧化铝模板也同时晶化^[20],给 TEM 和 XRD 分析带来困难,另一方面也会使合金纳米线有所蒸发,甚至得不到完整的镍铁氧化物纳米线. 经过多次实验摸索,我们发现铁镍合金纳米线阵列膜在 550°C 退火 20h 以上, XRD 图谱分析基本形成了 NiFe_2O_4 相;

延长退火时间到 30h,测得的 XRD 图谱中的所有衍射峰都是 NiFe_2O_4 相,如图 3 所示. 整个氧化过程都是在空气中进行的.

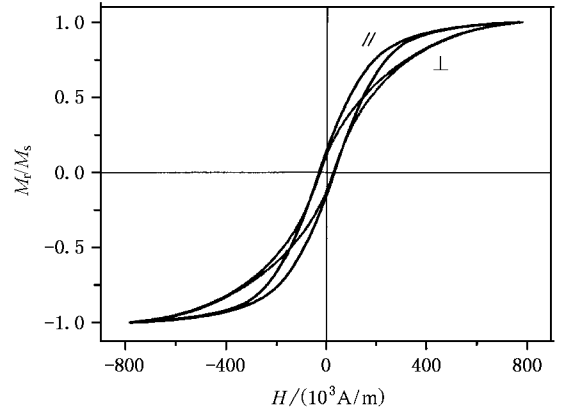


图4 铁镍合金纳米线阵列膜的磁滞回线. //为磁化方向平行于纳米线,⊥为磁化方向垂直于纳米线.

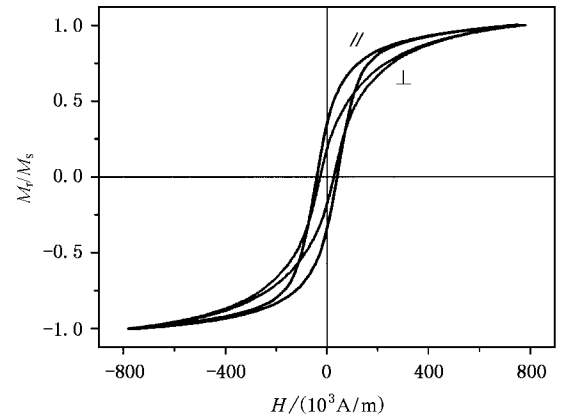


图5 NiFe_2O_4 纳米线阵列膜的磁滞回线. //为磁化方向平行于纳米线,⊥为磁化方向垂直于纳米线

3.3. VSM 分析

FeNi 合金为立方晶系,其单畴临界尺寸可用下式估算之: $R_c = \frac{9\gamma_{90}}{\mu_0 M_s}$. Fe 的 R_c 值估算为 3.2nm ^[21],而 FeNi 合金的磁晶各向异性低于 Fe,从而其单畴临界尺寸将小于 3.2nm ,而我们的纳米线直径为 70nm ,大于单畴临界尺寸,应为多畴状态,此时纳米线中存在较多的缺陷,甚至孔洞,以致矩形比低于 0.5,矫顽力明显大于其块材(几十 A/m)^[22]. 图 4 为铁镍合金纳米线阵列膜的磁滞回线,沿纳米线方向的矫顽力为 $30 \times 10^3\text{A/m}$,矩形比约为 0.15;垂直于纳米线方向的矫顽力为 $26 \times 10^3\text{A/m}$,矩形比

约为 0.12. 图 5 为 NiFe₂O₄ 纳米线阵列膜的磁滞回线, 沿纳米线方向的矫顽力为 41×10^3 A/m; 而垂直于纳米线方向的矫顽力为 28×10^3 A/m, 与铁镍合金纳米线阵列膜的测量结果相比都有明显增加, 这主要是由于 NiFe₂O₄ 纳米线的直径更接近于 NiFe₂O₄ 的单畴尺寸 $100 \text{ nm}^{[23]}$. 当外加磁场与纳米线平行时, 其磁滞回线的矩形比约为 0.5, 也比铁镍合金纳米线阵列膜有很大提高. 表明经退火后结晶较 FeNi 合金纳米线完整, 缺陷与空洞减少, 磁畴呈各向同性分布. 从图 5 可以看出 NiFe₂O₄ 纳米线的易磁化方向是沿着纳米线方向的, 因为 NiFe₂O₄ 纳米线的长径比超过 400, 而磁晶各向异性常数 ($K_1 = -65 \times 10^3 \text{ J/m}^3$) 比较小, 所以形状各向异性起主要作用^[12].

NiFe₂O₄ 纳米线的磁学性质还有很多值得进一步研究, 我们的工作为以后在这方面的研究奠定了

基础. 将铁镍合金纳米线阵列经高温氧化处理制备出镍铁氧化物纳米线阵列, 其磁学性能发生了显著的变化, 反过来说明这种制备方法是可行的. 应用这种制备方法还可以制备其他铁氧化物纳米线, 比如钴铁氧化物纳米线. 铁氧化物纳米线的成功制备, 为研制纳米微波器件提供了一条可能的途径, 有望获得实际的应用.

4. 结 论

通过两步阳极氧化法制备了多孔氧化铝模板, 用电化学的方法把铁镍沉积到模板的孔洞里, 经过 550℃ 30h 退火形成 NiFe₂O₄ 纳米线阵列. 样品的矫顽力和磁滞回线矩形比分别为 41×10^3 A/m 和 0.5, 都比退火前的铁镍合金纳米线阵列有明显提高.

-
- [1] Kresge C T *et al* 1992 *Nature* **359** 710
- [2] Park M *et al* 1997 *Science* **276** 1401
- [3] Whitney T M *et al* 1993 *Science* **261** 1316
- [4] Lanzerotti L J *et al* 1978 *Nature* **272** 433
- [5] Furneaux R C, Rigby W R and Davidson A P 1989 *Nature* **337** 147
- [6] Liu C H *et al* 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 3168
- [7] Niesch K *et al* 2003 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1360
- [8] Qing D H *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 144 (in Chinese) [覃东欢等 2001 物理学报 **50** 144]
- [9] Ge S H *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 149 (in Chinese) [葛世慧等 2001 物理学报 **50** 149]
- [10] Yang S G *et al* 2000 *J. Magn. Magn. Mater.* **222** 97
- [11] Wang C W *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 2146 (in Chinese) [王成伟等 1999 物理学报 **48** 2146]
- [12] Whitney T M, Jiang J S, Searson P C and Chien C L 1993 *Science* **261** 1316
- [13] Thum-Albrecht T *et al* 2000 *Science* **290** 2126
- [14] Allwood D A *et al* 2002 *Science* **296** 2003
- [15] Martin J I *et al* 2003 *J. Magn. Magn. Mater.* **256** 449
- [16] Fert A and Piroux L 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **200** 338
- [17] Li D, Herricks Thurston and Xia Y N 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 4586
- [18] Yu D L, Yang S G and Du Y W 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1784 (in Chinese) [于冬亮、杨绍光、都有为 2002 物理学报 **51** 1784]
- [19] Fu X C, Shen W X and Yao T Y 1990 *Physical Chemistry* (Beijing: Higher education Press) p603 [傅献彩、沈文霞、姚天扬 1990 物理化学(下册)(北京:高等教育出版社)第 603 页]
- [20] Yang S G *et al* 2003 *Phys. Lett. A* **318** 440
- [21] Zhong W D 1992 *Ferromagnetism* (Beijing Science Press) p148 (in Chinese) [钟文定, 1992 铁磁学(中册)(北京:科学出版社)第 148 页]
- [22] Zhong W D 1987 *Ferromagnetism* (Beijing Science Press) p366 (in Chinese) [钟文定, 1978 铁磁学(中册)(北京:科学出版社)第 366 页]
- [23] Jacobs I S and Bean C P 1955 *Phys. Rev.* **100** 1060

Fabrication of NiFe_2O_4 nanowire arrays and its magnetic properties^{*}

Yu Dong-Liang^{1,2)} Du You-Wei¹⁾

¹⁾*Department of Physics and Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China*

²⁾*Department of Physics, Jiangsu Institute of Education, Nanjing 210013, China*

(Received 17 May 2004; revised manuscript received 17 June 2004)

Abstract

Arrays of NiFe_2O_4 nanowires were prepared by using porous anodic aluminum oxide (AAO) membrane as the template. For the preparation of the ferrite nanowires, Ni-Fe alloy nanowires were electrodeposited into the pores of the AAO membranes. The atomic ratio is about Ni:Fe = 1:2 which can be detected by energy dispersive spectroscopy. X-ray diffraction study showed the pure phase of NiFe_2O_4 after anodization. SEM and TEM studies showed the diameters of the pores and the nanowires are all about 70nm. The vibrating sample magnetometer studies of the nanowire arrays showed the anisotropic magnetic properties before and after anodization. Coercivity and squareness ratio have been improved apparently in the NiFe_2O_4 nanowires arrays.

Keywords : nanowire, NiFe_2O_4 , coercivity

PACC : 7560, 7550E

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. G1999064508).