

FeCo 二元合金纳米线阵列的磁化反转*

赵荣¹⁾³⁾ 顾建军¹⁾²⁾³⁾ 刘力虎¹⁾³⁾ 徐芹¹⁾³⁾ 蔡宁¹⁾³⁾ 孙会元^{1)3)†}

1) (河北师范大学物理科学与信息工程学院, 石家庄 050016)

2) (河北民族师范学院物理系, 承德 067000)

3) (河北省新型薄膜材料重点实验室, 石家庄 050016)

(2011年4月6日收到; 2011年5月11日收到修改稿)

利用交流电化学沉积方法在氧化铝模板中制备了一维结构的 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 0.51$) 二元合金纳米线阵列. X射线衍射结果显示, 单质 Co 纳米线为 (100) 择优取向的 hcp 结构, FeCo 合金纳米线则呈现 (110) 择优取向的 bcc 结构, 而且衍射峰随纳米线中 Fe 含量的增加向低角度偏移. 室温磁性测量结果显示, FeCo 合金纳米线具有较好的磁性. 与 Co 纳米线相比, Fe 的引入改善了 Co 纳米线的磁性能, 使其呈现出较大的矫顽力和较高的矩形比. 采用一致转动模型和对称扇形机理的球链模型分别计算了 FeCo 合金纳米线的矫顽力, 发现其磁化反转机理与对称扇形机理的球链模型相符合.

关键词: 合金纳米线, 交流电沉积, 磁化反转

PACS: 75.60.Jk, 75.50.Bb, 75.50.Ss

1 引言

近些年来, 一维磁性纳米材料呈现出不同于块体材料的优异特性, 使其在磁性数据存储^[1]、磁电器件^[2]和巨磁电阻传感器^[3]等方面的潜在应用而受到人们的广泛关注. 制备一维磁性纳米材料常用的方法有化学气相沉积法、分子自组装机法和模板法等, 其中模板法最为常用. 相比其他模板材料, 阳极氧化铝 (AAO) 模板通过改变氧化条件可以有效控制孔径、孔间距、孔洞深度以及具有较好的热稳定性等优点而常被用来制备一维磁性纳米材料. 利用 AAO 模板制备磁性金属及其合金纳米线的方法很多, 其中以电化学沉积方法制备纳米线较为成功. 电化学沉积分为直流电沉积和交流电沉积两种, 而交流电沉积相比直流电沉积制备纳米线的操作过程更加简单.

单质金属的一维纳米结构综合了纳米材料和金属材料的优良特性, 具有独特的微观结构, 在力、热、光、电、磁等方面均表现出优异的性能.

人们利用 AAO 模板已经成功制备出各种磁性金属单质纳米线, 如 Fe^[4], Co^[5] 和 Ni^[6] 等. 近年来, 由于宏观块体金属合金表现出的优良性能, 人们开始逐步关注磁性合金纳米线的研究. Peng 等人^[7]在 AAO 模板中利用脉冲电沉积法成功制备了直径为 50 nm 的 $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ 合金纳米线阵列, 并研究了测试温度与纳米线矫顽力的关系; Thongmee 等人^[8]利用直流电沉积法制备了具有不同微结构的 NiCo 合金纳米线, 并讨论了电解液组成与电流密度对 NiCo 合金纳米线晶体结构的影响; 唐为华课题组^[9]利用直流电沉积法在 AAO 模板中成功制备了 FeNi 纳米线阵列, 得到了相比块体更高的矫顽力和较大的剩磁比. 但是以上课题组对于合金纳米线中磁化反转机理都没有进行深入的讨论, 而磁化反转机理的研究对于纳米线磁特性有着重要意义. 基于此, 本工作采用交流电化学沉积的方法在 AAO 模板中制备了 FeCo 二元合金纳米线阵列, 并对样品进行真空退火处理. 通过结合纳米线的相结构和磁测量参数, 分别利用一致转动机理和对称扇形机理的球链模型分析了合金纳米线阵列的磁

* 河北省自然科学基金 (批准号:A2009000254), 河北师范大学博士基金 (批准号:L2006B10) 和河北省新型薄膜材料重点实验室开放课题项目资助的课题.

† E-mail: huiyuansun@126.com

化反转过程.

2 实验方法

利用二次阳极氧化法在草酸溶液中制备沉积纳米线所需的 AAO 模板^[10]. 制备过程在我们先前的工作当中已有详细论述^[11]. 与此稍有不同的是, 在二次氧化结束前采用阶梯降压法减薄阻挡层^[12], 每隔 10 min 将工作电压降低 3 V, 直到电压降至 6 V, 取出模板用去离子水反复冲洗, 最终获得实验中所需的 AAO 模板.

实验中用于制备 Co 纳米线的电解液由 0.23 mol/L 的 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 0.6 mol/L 的 H_3BO_3 组成, pH 值为 2.5. 制备 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ 合金纳米线的电解液由 0.046—0.105 mol/L 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.125—0.184 mol/L 的 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0. mol/L 的 H_3BO_3 和 1 g/L 抗坏血酸组成, pH 值同为 2.5. 实验中保持电解液 Fe 和 Co 总离子浓度不变, 为 0.23 mol/L. 进行交流电沉积的电压和频率分别为 12 V 和 50 Hz, 沉积时间为 15 min, 之后将沉积好的样品在 2.0×10^{-4} Pa 的真空条件下进行 500 ° 退火处理 2 h, 然后自然冷却到室温取出. 通过调节溶液中 Fe^{2+} 和 Co^{2+} 的相对浓度来得到一系列不同组分的 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ 合金纳米线阵列.

采用扫描探针显微镜 (SPM NanoScope IV) 观察模板的表面形貌, 采用扫描电子显微镜 (SEM S-4800) 和透射电子显微镜 (TEM H-7650) 观察纳米线的形貌, 合金纳米线中各元素的组分由 X 射线能谱仪 (EDS) 来检测, 采用 X 射线衍射仪 (XRD) 对纳米线的相结构进行表征, FeCo 合金纳米线体系的磁性用物理特性测量系统 (PPMS-6000) 进行测量.

3 结果与讨论

图 1(a) 为 AAO 模板表面 SPM 图, 图 1(b) 为 AAO 横截面的 SEM 图. 从图中可以看到, AAO

模板具有垂直于模板表面的规则六角密排孔洞, 且孔径尺寸均匀, 孔径约为 50 nm, 孔间距为 120 nm. 图 1(c) 为从 AAO 模板分离出来的 $\text{Fe}_{0.51}\text{Co}_{0.49}$ 单根纳米线的 SEM 图. 可以看到纳米线粗细均匀, 表面光滑, 直径与 AAO 模板孔径一致, 约为 50 nm. 纳米线的长度通过调整沉积时间来控制, 本实验中纳米线的长度控制在约 3 μm , 长径比为 60. 图 1(d) 为 $\text{Fe}_{0.51}\text{Co}_{0.49}$ 纳米线的 TEM 图. 从图中可以看到纳米线在 TEM 表征过程中存在着溶解现象, 这说明了交流电沉积制备的纳米线较为疏松, 纳米线可能是由一些小颗粒连接而成. 通过 DES 测定不同电解液组分下沉积 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ 系列合金纳米线阵列的相对组分, 经测量纳米线组分分别为 Co , $\text{Fe}_{0.27}\text{Co}_{0.73}$, $\text{Fe}_{0.35}\text{Co}_{0.65}$, $\text{Fe}_{0.41}\text{Co}_{0.59}$, $\text{Fe}_{0.51}\text{Co}_{0.49}$.

图 2(a) 为 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ 系列合金纳米线阵列的 XRD 图谱. 从图中可以看出, 所有的 FeCo 二元合金纳米线都具有体心立方 (bcc) 结构, 并呈现出 (110) 择优取向特性. 而对于 Co 纳米线则呈现出六角密堆积 (hcp) 结构的 (100) 择优取向. 我们知道, Fe 和 Co 的原子半径非常接近, 而且构成 FeCo 合金的两组元之间几乎无限互溶, 因而在共沉积过程中, 容易形成置换型固溶体^[13]. 具有 hcp 结构的 Co 纳米线的易磁化轴沿 (001) 方向, 而实验中所制备的 Co 纳米线表现出 (100) 择优取向, 所以我们推断 Co 容易沿纳米孔壁生长, 而 Fe 沉积到纳米孔底. 因此金属 Co 结晶时受到 Fe 结晶诱导并且置换金属 Fe 晶体形成立方结构, 而不是形成类似常规块体的 hcp 结构. 图 2(b) 为 FeCo 系列合金纳米线在 45° 附近 (110) 衍射峰放大图. 从图中我们看出, 随着 Fe 含量的增加, 峰位向低角度偏移, 表明此时样品晶格常数变大, 这主要是由于替位的 Fe 原子半径大于 Co 的原子半径所造成的. 表 1 列出了根据 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ 系列合金纳米线通过 X 射线衍射结果计算得到的择优取向方向的晶面间距和平均晶粒大小随 Fe 含量的变化情况.

表 1 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ 系列合金纳米线结构及磁性参数

x	面间距 $d/\text{Å}$	晶粒尺寸/nm	$H_{c//}/\text{Oe}$	$H_{c\perp}/\text{Oe}$	理论值 $M_s/\text{A/m}$
0.51	2.016	42	2326	382	1.57×10^6
0.41	2.015	42	2266	478	1.53×10^6
0.35	2.010	35	2160	578	1.50×10^6
0.27	2.007	36	2142	400	1.47×10^6
0	2.167	50	1293	527	1.42×10^6

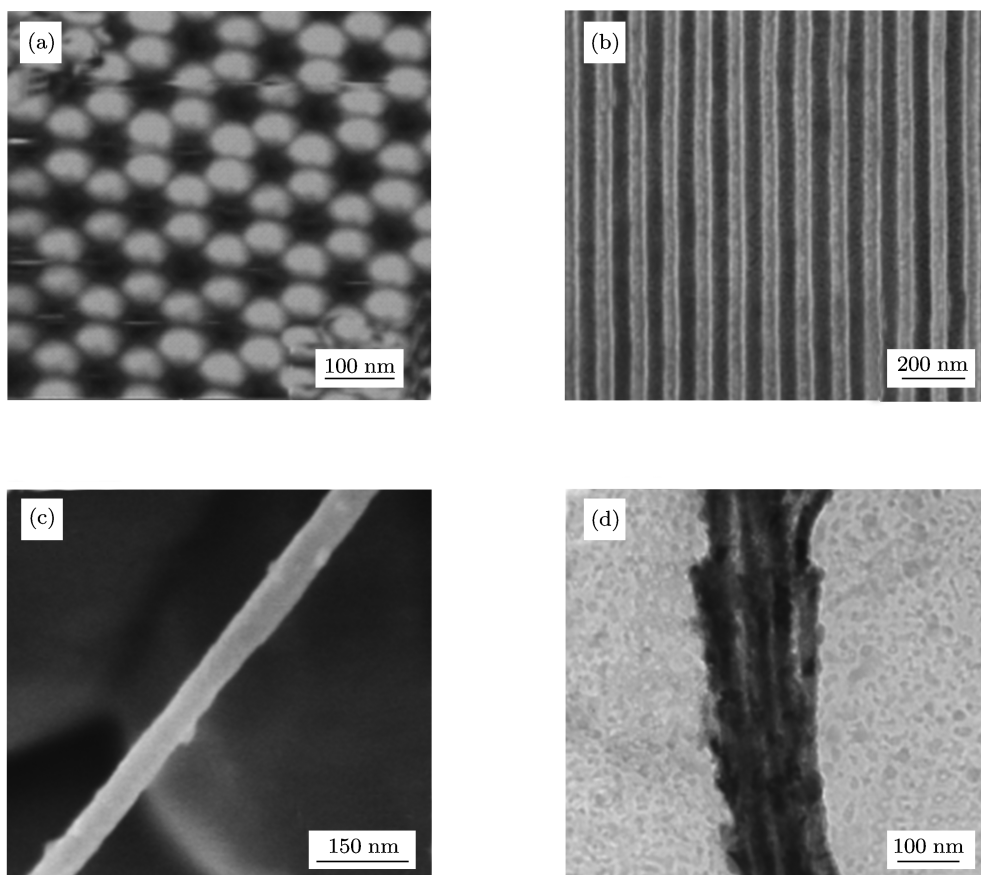


图 1 (a) 为 AAO 模板表面 SPM 图; (b) AAO 模板剖面 SEM 图; (c) $\text{Fe}_{0.51}\text{Co}_{0.49}$ 单根纳米线的 SEM 图; (d) $\text{Fe}_{0.51}\text{Co}_{0.49}$ 纳米线的 TEM 图

图 3(a) 是 Co 纳米线在室温 300 K 下的磁滞回线. $H(\parallel)$ 和 $H(\perp)$ 分别代表外加磁场平行和垂直纳米线方向. 图 3(b) 是 $\text{Fe}_{0.51}\text{Co}_{0.49}$ 样品在 300 K 下的磁滞回线. 从图中可以看出, Co 与 FeCo 二元合金纳米线都具有较为明显的磁各向异性, 易磁化方向平行于纳米线的长轴方向, 与氧化铝膜面方向垂直. 由于纳米线具有较高的长径比 (约为 60), 导致其形状各向异性远大于磁晶各向异性, 因而易磁化方向沿纳米线长轴方向. $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ 系列纳米线的磁性参数见表 1 所示.

图 4 为 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ 系列合金纳米线阵列的矫顽力 (H_c) 及矩形比 (M_r/M_s) 与纳米线中 Fe 含量的对应关系图. 从图中我们可以看出, $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ 系列合金纳米线阵列相比单质金属 Co 纳米线来说具有更大的矫顽力和矩形比. 尽管块体 FeCo 合金是软磁材料, 但是由于 FeCo 合金纳米线具有较大的形状各向异性, 当 $x=0.51$ 时其平行纳米线方向的矫顽力可达 2326 Oe, 矩形比为 0.95. 而 Co 纳米线, 其平行纳米线方向的矫顽力只有 1293 Oe, 矩形比为 0.86. 由 XRD 结果可知, 相结构为六角密

堆积 (hcp) 的 Co 纳米线具有 (100) 择优取向. 对于 hcp 结构的 Co 纳米线来说, 磁晶各向异性性能密度 K_1 约为 $4.5 \times 10^5 \text{ J/m}^3$, 而形状各向异性性能密度 $K_s(\pi M_s^2)$ 约为 $6.4 \times 10^5 \text{ J/m}^3$, 纳米线中存在着磁晶各向异性和形状各向异性的竞争, 从而导致总的磁各向异性减小^[14]. 另一方面, 单质金属 Co 纳米线内部相对 FeCo 合金纳米线内部结构均匀, 缺陷较少, 从而导致纳米线具有较小的矫顽力. 以上结果显示 FeCo 纳米线阵列具有极好的垂直磁特性. 随着 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ 系列合金纳米线中 Fe 含量的增加, 平行和垂直纳米线方向的矫顽力基本不变, 与文献中报道的结果不同^[15,16], 我们将在下面给出具体讨论.

众所周知, 材料的剩磁、矫顽力和磁滞回线都依赖于磁化反转过程. 为了更好地了解纳米线的磁特性, 我们有必要研究其磁化反转过程. 根据表 1 所示, 平行纳米线方向的晶粒大小接近于纳米线的直径 50 nm, 可以认为纳米线由一连串微小的球形颗粒组成. 这是由于交流沉积只发生在负半周期, 容易形成颗粒状的沉积物所致^[17]. 通过微磁计算

结果显示, 孤立球形结构的 Fe 和 Co 单畴临界半径分别为 8.4 nm 和 11.4 nm, 但是对于由球形颗粒组成的纳米线来说, 颗粒的退磁能小于孤立球形结构内部的退磁能, 也就导致纳米线中球形颗粒的单畴临界半径大于孤立球的单畴临界半径 [18]. 所以, 对于我们的样品, 可以认为每根纳米线在形状上都是由一系列的单畴球形颗粒组成, 纳米线阵列呈现出单轴磁各向异性. 因此, 我们利用球链模型去解释纳米线的磁化反转机理 [19]. 模型如下: 每根纳米线由一系列具有单轴磁各向异性的单畴球形颗粒组成, 球链中每相邻的球形颗粒具有点接触, 并且忽略球之间的交换相互作用. 基于上述模型, 分别利用一致转动机理和对称扇形机理来研究磁性纳米线的磁化反转过程. 对于一致转动机理, 平行纳米线方向的矫顽力 [20] 为

$$H_C = \frac{\mu}{a^3} 6K_n = \pi M_s K_n, \quad (1)$$

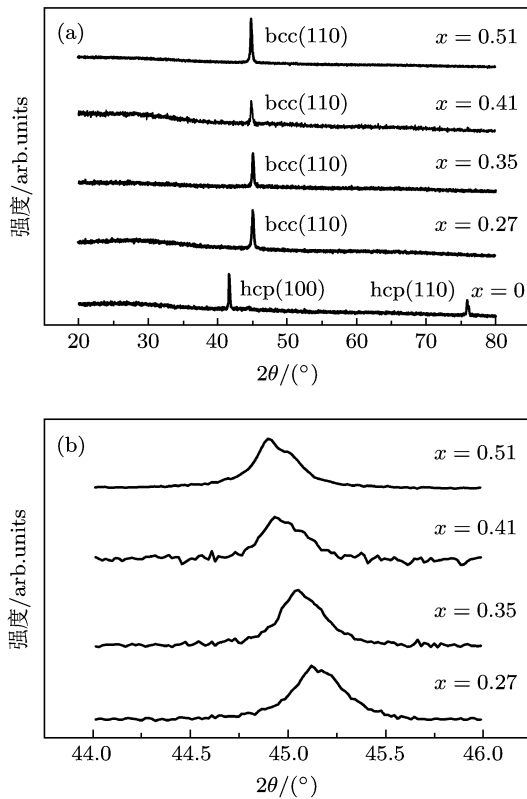


图2 (a) $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ 系列复合纳米线阵列的 XRD 图谱; (b) (110) 峰位的放大图

对于对称扇形机理, 平行纳米线方向的矫顽力 [20] 为

$$H_C = \frac{\mu}{a^3} (6K_n - 4L_n) = \frac{\pi M_s}{6} (6K_n - 4L_n), \quad (2)$$

其中

$$L_n = \sum_{i=1}^{(n-1)/2 < i \leq (n+1)/2} \frac{n - (2i - 1)}{n(2i - 1)^3}, \quad (3)$$

$$M_n = \sum_{i=1}^{(n-2)/2 < i \leq n/2} \frac{n - 2i}{n(2i)^3}, \quad (4)$$

$$K_n = L_n + M_n = \sum_{i=1}^n \frac{n - i}{ni^3}, \quad (5)$$

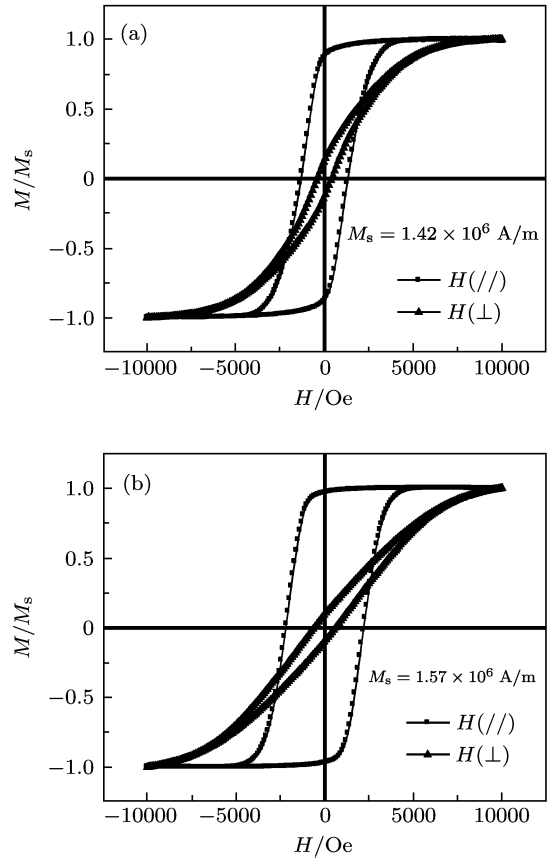


图3 (a) Co 纳米线的室温磁滞回线图; (b) $\text{Fe}_{0.51}\text{Co}_{0.49}$ 纳米线的室温磁滞回线 (1 Oe=79.5775 A/m)

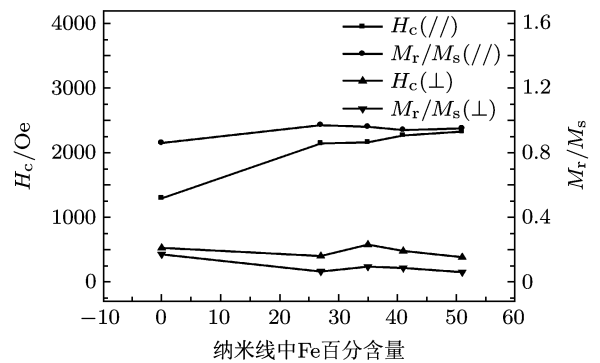


图4 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ 系列复合纳米线阵列不同方向矫顽力 (H_c) 及矩形比 (M_r/M_s) 与纳米线中 Fe 含量的对应关系图

μ 是单畴球形颗粒的磁偶极矩, a 和 n 分别是单根纳米线中球形颗粒的直径和数目, M_s 是纳米线的饱和磁化强度.

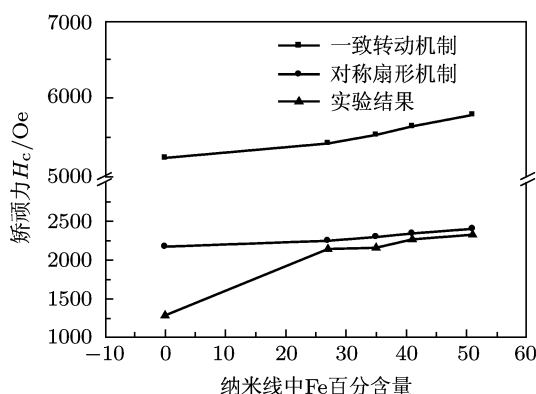


图5 利用具有一致转动机理和对称扇形机理的球链模型计算出的 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ 系列复合纳米线阵列平行方向矫顽力 (H_c) 与纳米线中 Fe 含量的对应关系图

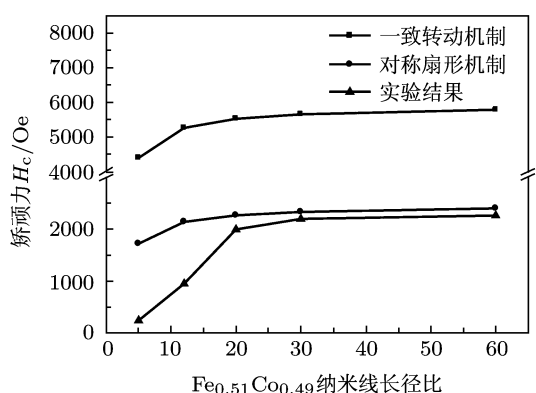


图6 两种机理下 $\text{Fe}_{0.51}\text{Co}_{0.49}$ 复合纳米线平行方向矫顽力 (H_c) 随纳米线长径比得变化曲线

FeCo 系列合金纳米线阵列的饱和磁化强度 M_s 取值如表 1 所示. 纳米线直径 a 为 50 nm, 纳米线长度为 3 μm , 所以单根纳米线的球数目等于其长径比 ($n \approx 60$). 基于以上参数, 我们分别计算出一致转动机理和对称扇形机理下 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ 系

列纳米线的矫顽力, 结果如图 5 所示. 从图中可以看出, 对于 FeCo 系列合金纳米线来说, 对称扇形机理与实验结果符合得很好, 矫顽力随 Fe 含量的增加基本保持不变. 由以上模型可知, 对于相同长径比的 FeCo 系列合金纳米线, 矫顽力只与样品饱和磁化强度有关, 而实验中 FeCo 纳米线的饱和磁化强度变化不大, 如表 1 所示. 但是对于 Co 纳米线, 理论计算与实验结果存在一定偏差, 这可能是因为 hcp 结构的 Co 纳米线具有很强的磁晶各向异性, 导致模型不够准确. 另外, 为了更好地验证所选取的理论, 我们制备了不同长径比的 $\text{Fe}_{0.51}\text{Co}_{0.49}$ 系列纳米线 ($n \approx 60, 30, 20, 12, 5$), 并计算了两种机理下的矫顽力, 如图 6 所示. 通过比较可以得出, 当长径比 $n > 20$ 时, 实验数据与对称扇形比较符合. 而当 $n < 20$ 时, 实验结果比理论计算结果小很多. 这种偏差是容易理解的. 当纳米线长径比较小时, 样品的磁晶各向异性和应力各向异性变得不能忽略, 颗粒具有单轴磁各向异性的假设不再成立. 因此, 对于较高长径比 ($n > 20$) 的 FeCo 纳米线阵列来说, 用对称扇形机理的球链模型去描述其磁化反转过程是合理的.

4 结论

本文利用交流电化学沉积的方法在 AAO 模板中制备了一维 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ 二元合金纳米线阵列. 金属 Co 纳米线为 (100) 择优取向的 hcp 结构, FeCo 二元合金纳米线为具有 (110) 择优取向的 bcc 结构. 磁性测量结果显示, 相比于单质 Co 纳米线, FeCo 合金纳米线具有更大的矫顽力和矩形比. 对于较高长径比的 FeCo 合金纳米线, 其磁化反转过程与对称扇形机理的球链模型符合得很好. 当纳米线长径比较小时, 样品的磁晶各向异性和应力各向异性不能忽略, 颗粒具有单轴磁各向异性的假设不再成立.

[1] Whitnet T M, Jiang J S, Searson P C, Chien C L 1993 *Science* **261** 1316
 [2] Tanase M, Silevitch D M, Hultgren A, Bauer L A, Searson P C, Meyer G J, Reich D H 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 8549
 [3] Blondel A, Meier J P, Doudin B, Ansermet P 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 3019
 [4] Hu H N, Chen J L, Wu G H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 0389 (in Chinese) [胡海宁, 陈京兰, 吴光恒 2005 物理学报 **54** 0389]
 [5] Wang P P, Gao L M, Qiu Z Y, Song X P, Wang L Q, Yang S, Murakami R I 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 064304

[6] Yuan S J, Zhou S M, Lu M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 0891 (in Chinese) [袁淑娟, 周仕明, 鹿牧 2006 物理学报 **55** 0891]
 [7] Yue G H, Wang L S, Wang X, Chen Y Z, Peng D L 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 074312
 [8] Thongmee S, Pang H L, Yi J B, Ding J, Lin J Y, Van L H 2009 *Acta Materialia* **57** 2482
 [9] Fu X L, Wang Y, Li P G, Chen L M, Zhang H Y, Tu Q Y, Li L H, Tang W H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1693 (in Chinese) [符秀丽, 王懿, 李培刚, 陈雷明, 张海英, 涂清云, L.H. Li, 唐为华 2005 物理学报 **54** 1693]

- [10] Hideki Masuda, Kenji Fukuda 1995 *Science* **268** 1466
 [11] Liu L H, Li H T, Fan S H, Gu J J, Li Y P, Sun H Y 2009 *J. Magn. Magn. Mater.* **321** 3511
 [12] Furneaux R C, Rigby W R, Davidson A P 1989 *Nature* **337** 147
 [13] Yao W J, Dai F P, Wei B B 2007 *Chem. Phys. Lett.* **24** 508
 [14] Carc'ia J M, Thiaville A, Miltat J 2002 *J. Magn. Magn. Mater.* **249** 163
 [15] Qin D H, Peng Y, Cao L, Li H L 2003 *Chem. Phys. Lett.* **374** 661
 [16] Almasi Kashi M, Ramazani A, Es'haghi F, Ghanbari S, Esmaily A S 2010 *Physica B* **405** 2620
 [17] Tan D H, Peng Y, Wang C W, Li H L 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 144 (in Chinese) [覃东欢, 彭勇, 王成伟, 力虎林 2001 物理学报 **50** 144]
 [18] Peng Y, Zhang H L, Pan S L, Li H L 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 7405
 [19] Zhan Q F, Chen Z Y, Xue D S, Li F S 2002 *Phys. Rev. B* **66** 134436
 [20] Jacobs I S, Bean C P 1955 *Phys. Rev.* **100** 1060

Magnetization reversal in FeCo binary alloy nanowire arrays*

Zhao Rong¹⁾³⁾ Gu Jian-Jun¹⁾²⁾³⁾ Liu Li-Hu¹⁾³⁾ Xu Qin¹⁾³⁾ Cai Ning¹⁾³⁾
 Sun Hui-Yuan^{1)3)†}

1) (College of Physics Science & Information Engineering, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016, China)

2) (Department of Physics, Hebei Normal University for Nationalities, Chengde 067000, China)

3) (Key Laboratory of Advanced Films of Hebei Province, Shijiazhuang 050016, China)

(Received 6 April 2011; revised manuscript received 11 May 2011)

Abstract

Arrays of $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 0.51$) binary alloy nanowires are fabricated into the (anodic aluminum oxide) AAO template pores by AC electrodeposition. The XRD pattern indicates that the crystallite structure of Co nanowire is hcp with existence of strong (100) orientation along the nanowire axis. While the crystallites structure of FeCo binary alloy nanowires is bcc with existence of strong (110) orientation along the nanowire axes. The peaks shift toward the lower angle when the Fe content of nanowire increases. At room temperature, magnetic measurement results show that FeCo alloy nanowires exhibit excellent magnetic properties. The introduction of Fe improves the magnetic property of Co nanowire compared with that of the Co nanowire. FeCo binary alloy nanowire has a larger coercive force and squareness ratio. The coercivity of the FeCo alloy nanowire is calculated by using a magnetization reversal model based on "chains of spheres" with coherence rotation mechanism and symmetric fanning mechanism. The magnetization reversal mechanism is supported by "chains of spheres" with symmetric fanning mechanism.

Keywords: alloy nanowire, AC electrodeposition, magnetization reversal

PACS: 75.60.Jk, 75.50.Bb, 75.50.Ss

* Project supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant No. A2009000254), the Ph.D. fund from Hebei Normal University, China (Grant No. L2006B10), and the Hebei Advanced Thin Films Laboratory Open Topic Projects.

† E-mail: huiyuansun@126.com