

Ni/NiO 界面的高场磁化研究

王文鼎 蒋正生 桑海 程光熙 葛翔 都有为

(南京大学固体微结构国家重点实验室, 南京 210093;

微结构科学技术高等研究中心, 南京 210093)

(1994年9月28日收到)

报道在表面包覆 NiO 的 Ni 超微颗粒和 Ni/NiO 多层膜中 Ni/NiO 界面的磁性实验结果. 在 $T < 80\text{ K}$ 下 Ni/NiO 界面存在较大的磁化强度 ($H = 40\text{ kOe}$), 并随温度上升而快速下降. 对高场磁化 (5—65 kOe) 实验数据进行拟合, 结果表明 Ni/NiO 界面存在类似磁矩排列不一致的结构.

PACC: 7550R; 7570

1 引 言

近年来表面以及界面的物理性质成为人们关注的研究热点之一. 处在表面或界面上的原子, 其结构和环境与体内原子存在较大差异, 导致异常的电性能和磁性能. 当材料的尺寸较大时, 表面或界面的比例相对较小, 其物性常常因不易探测而被忽略. 对于超微颗粒、纳米材料和薄膜材料, 表面或界面的重要性就显现出来. 超微颗粒的比表面积与颗粒尺寸成反比关系, 这就提供了一个控制材料物性的有效方法. 然而用通常制备方法制备的超微颗粒, 其尺寸分布相对较宽, 表面形态比较复杂. 对于薄膜材料, 界面的体积比可以通过膜厚加以控制, 而其表面或界面的形态相对简单易控. 因而对表面或界面物性的研究, 需要将超微颗粒和薄膜材料进行对比测试.

早期的研究^[1]认为在超微磁性颗粒的表面上存在磁性死层现象. 以后, 有人提出表面上存在自旋钉扎, 或者自旋的非共线结构. 文献[2]认为表面上不存在自旋的钉扎, 只是由于表面的各向异性较大导致饱和磁化场较大, 才被误认为自旋钉扎. Fe, Ni 纳米材料的 Mössbauer 谱研究发现界面上的内场, 只在数值上比大块材料略小, 在低温下的自旋波热激发行为与大块材料一致^[3].

本小组曾报道了 Fe 和 Ni 超微颗粒在低温下存在热循环的 $M_s(T)$ 不可逆现象^[4,5], 并认为在表面上存在自旋钉扎. 由于在空气中收集超微颗粒, 表面上不可避免地存在氧化层, Fe, Ni 超微颗粒可以用球壳模型描述. 研究发现 Fe 超微颗粒表面的氧化物为尖晶石结构的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 或 Fe_3O_4 , Ni 超微颗粒表面的氧化物为 NaCl 结构的 NiO. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 或 Fe_3O_4 为亚铁磁体, NiO 为反铁磁体. 显然与块材料一致的铁磁性的微粒内核、亚铁磁和反铁磁性的微粒表面, 均不会出现 $M_s(T)$ (或 $\sigma_s(T)$) 在低温下的热循环不可逆现象. 这种不可逆的来源肯定和超微颗粒的内核与表面氧化物之间的界面有关. 实验中还发现, 低

温下 Ni 超微颗粒的磁化强度存在反常增加. 从增加的起始温度(约 80 K)可以推测出这种增加来源于微粒表面 NiO 与内核之间的界面.

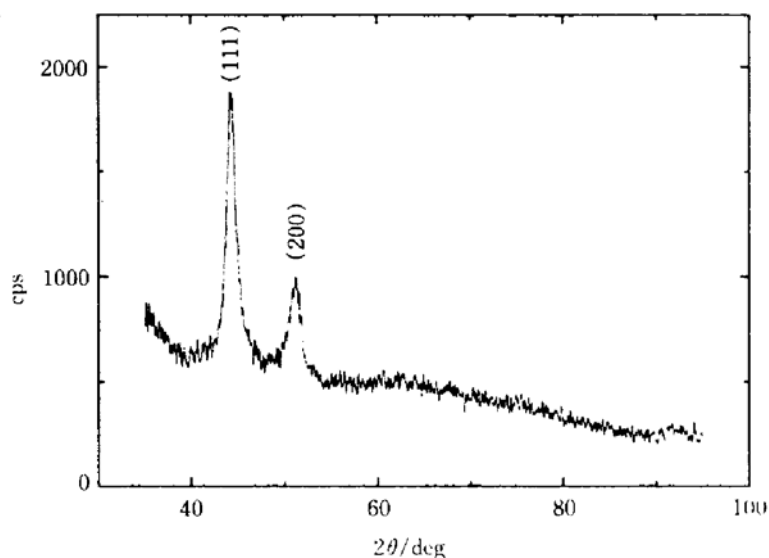
研究界面最直接的方法是对界面进行直接观察, 例如 HREM 和 STM 等. 但高能量的电子常常会改变表面或界面的结构形态, 而 STM 又不易观察到界面内的细致结构. 通过在极限条件或近极限条件下对物性的测量, 可以在不破坏材料原有结构条件下研究界面的物理规律. 高场磁化(趋近饱和磁化)曾被用来研究非晶材料中的复杂磁结构以及自旋与复杂的原子结构间的相互作用^[6]. 为此, 我们制备了 Ni/NiO 多层膜, 并对它和 Ni 超微颗粒一起进行了高场(0—65 kOe)下的磁化研究.

2 样品制备与结构

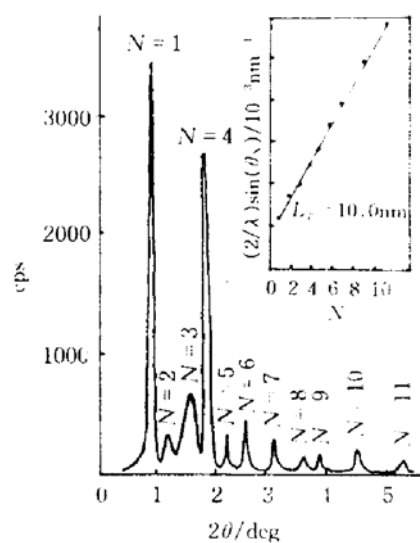
Ni 超微颗粒采用蒸发冷凝法制得, 当其暴露空气后, 表面上即形成较稳定的 NiO 层, 如此即得表面包覆 NiO 的 Ni 超微颗粒(Ni/NiO-UFP)^[5]. 使用 Ar 离子束溅射仪在薄玻璃基片上制备 Ni/NiO 多层膜(Ni/NiO-ML), 基片温度为室温. 制备时, 首先在一定的 Ar 气压下溅射一层 Ni 膜, 随后在真空室内向 Ni 膜吹拂纯氧化钝化处理. 重复上述过程, 保持溅射时间、吹氧的时间和氧流量不变, 最后即可得 Ni/NiO-ML. 重复的次数即为多层膜的层数. XRD 测得此多层膜具有(111)织构, 无明显的 NiO 衍射峰(见图 1(a)). Ni 的晶格常数为 0.354 nm, 与块材相比增加 < 0.5%. SXRD 清晰地观测到多层膜具有良好的周期性(见图 1(b)). 根据 X 射线衍射条件:

$$2L_p \sin\theta_N = N\lambda, \quad (1)$$

可计算得到 Ni/NiO 多层膜周期约为 10 nm. 有意思的是, 在 Ni/NiO 多层膜的 Raman 谱中还观测到类超晶格的声子折叠效应, 这将另文报道.



(a) 周期数为 10 的 Ni/NiO 多层膜的广角 XRD 谱



(b) 周期数为 20 的 Ni/NiO 多层膜的 SXRD 谱 N 为干涉峰的级数, 从插图的斜率可以计算出多层膜的周期 L_p

3 实验结果

所有磁性参量均采用提拉法进行测量. 对照 Ni-UFP 的情况, 对两种不同周期数的 Ni/NiO 多层膜测量了 0—300 K 范围内, 随温度变化的磁化强度(见图 2), 外加磁场为 40 kOe. 图 3 记录了 1.5 K 下的 Ni/NiO-ML 磁化强度随着外场变化的实验数据. 图 4 记录了 1.5 K 下的 Ni/NiO-UFP 在变化外场下的磁化强度的实验结果.

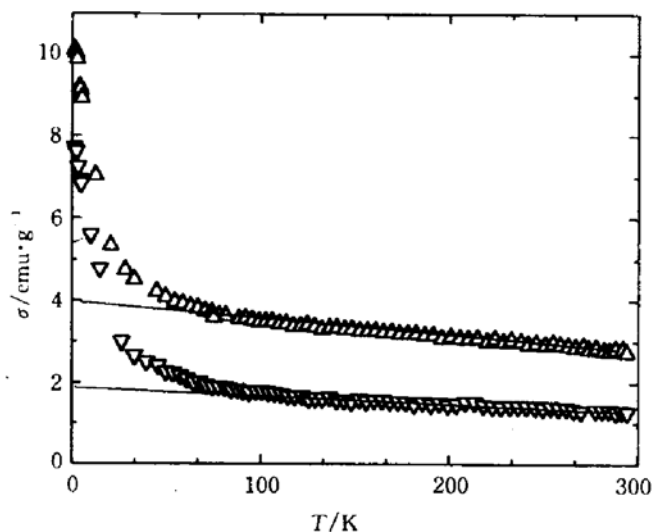


图 2 Ni/NiO 多层膜的比饱和磁化强度与温度的关系 Δ 为周期数等于 10 的样品的实验测量值;
 ∇ 为周期数等于 20 的样品的实验测量值; — 为根据(3)式拟合的结果

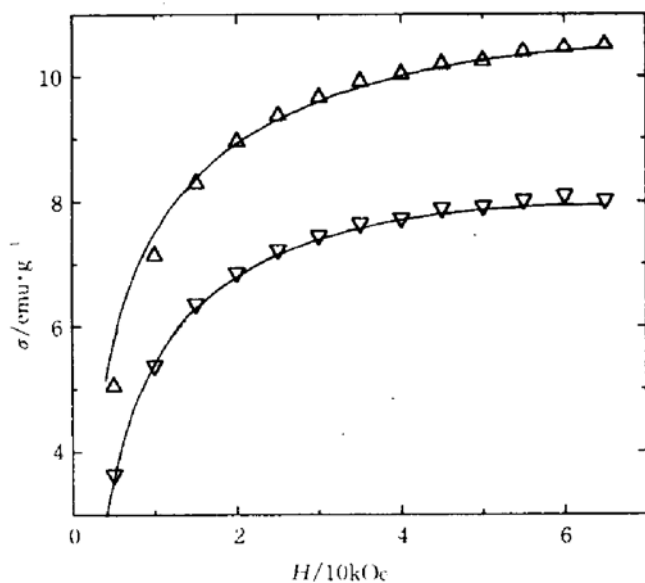


图 3 Ni/NiO 多层膜在高场下的磁化过程
 Δ 为周期数等于 10 的样品的实验测量值;
 ∇ 为周期数等于 20 的样品的实验测量值;
 — 为根据(5)式拟合的结果

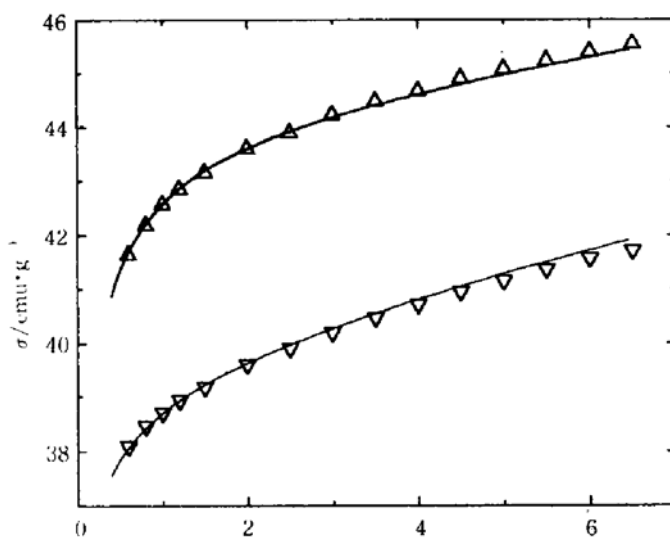


图 4 Ni/NiO 超微颗粒在高场下的磁化过程
 Δ 为平均粒径为 25 nm 的样品的实验测量值;
 ∇ 为平均粒径为 15 nm 的样品的实验测量值;
 — 为根据(5)式拟合的结果

4 实验数据的拟合

块Ni在低温下的比饱和磁化强度受自旋波激发的影响,随温度的变化关系满足Bloch定律:

$$\sigma(T) = \sigma_s \times (1 - B_s \times T^{3/2}) . \quad (2)$$

对于Fe金属薄膜与非磁性介质之间的界面,理论^[7]计算表明,在一定条件下,磁化强度在低温下与温度可以呈准直线关系.实验上也曾测量到Fe/MnF₂界面上的Mössbauer内场在300 K下磁化强度与温度呈直线关系^[8].用线性方程:

$$\sigma(T) = \sigma_s \times (1 - b \times T) , \quad (3)$$

在80 K < T < 300 K范围内,对多层膜比饱和磁化强度与温度关系($\sigma(T)$)的实验数据进行拟合,得到20层Ni/NiO多层膜的 $\sigma_s = 1.9 \text{ emu/g}$, $b = 1 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, 10层Ni/NiO多层膜的 $\sigma_s = 3.9 \text{ emu/g}$, $b = 1 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$,拟合曲线见图2中的实线.将拟合曲线外推到80 K以下,可以看到实验值有较大的增加.这与超微颗粒中观测的结果一致^[5].

磁性材料的趋近饱和磁化是指磁化的最后阶段,不可逆的磁矩转动及畴壁位移已经完成.此时对磁化的贡献主要来源于:高场下自旋波热激发的相对减少,磁晶各向异性作用的相对减弱,材料内应力引起的磁弹性作用的相对减弱等.根据一些理论的推算^[6]以及一些实验结果^[9,10],可以将高场下的磁化过程用一通式表达:

$$M(H) = M_0(1 - \sum \frac{a_n}{H^n}) + \chi_p \cdot H , \quad (4)$$

其中 a_4/H 部分来源于磁晶各向异性的贡献, a_n 项和 a_4 项的部分与材料内自旋非共线结构、磁各向异性以及晶体结构的不完整性有关, χ_p 与自旋波热激发有关, $\chi_p \propto 1/\sqrt{H}$.

由于Ni/NiO-ML和Ni/NiO-UFP样品中存在一定的磁晶各向异性、反铁磁的NiO以及可以估计到的内应力,故选用下式为数值拟合的起始方程:

$$\sigma(H) = \sigma_s(1 + P_2 \cdot \sqrt{H} + P_3 \cdot H - \frac{P_4}{\sqrt{H}} - \frac{P_5}{H} - \frac{P_6}{\sqrt{H^3}} - \frac{P_7}{H^2}) , \quad (5)$$

其中 $P_2 \cdot \sqrt{H}$ 与自旋波激发有关, $P_3 \cdot H$ 与反铁磁的NiO以及基片的顺磁或抗磁性有关,余者与内应力或各向异性有关.并考虑一些物理的约束条件,比如 σ_s 应接近由(2)和(3)式外推得的 $\sigma(T=0)$;自旋波热激发贡献项的系数不能为负值等.采用最小二乘法对实验数据进行拟合,得到最优的拟合值,见表1.表1中未列项因其值很小,可以在实验及拟合误差之内而被忽略.拟合曲线见图3和图4中的实线.

表1 Ni/NiO多层膜和超微颗粒高场磁化的拟合参数

样品	$\sigma_s / \text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$	$P_2 / 10^{-4} \text{ Oe}^{-1/2}$	$P_3 / 10^{-6} \text{ Oe}^{-1}$	$P_4 / \sqrt{\text{Oe}}$
UFP-1	38.8	2	0.5	3
UFP-2	45	0.2	0.4	6
ML-10	8.7	2.9	-6	30
ML-20	7.5	2.7	-7	50

注:UFP-1为平均颗粒直径等于15 nm的样品;UFP-2平均颗粒直径等于25 nm;ML-10为周期数等于10层的多层膜;ML-20的周期数等于20.

5 讨 论

Ni/NiO 界面为典型的铁磁/反铁磁界面,理论和实验均已证明这类界面存在交换各向异性,而在 Ni/NiO-UFP 和 Ni/NiO-ML 中均未观测到.由于超微颗粒表面有各种晶向存在,颗粒又是随机取向分布,总的交换各向异性贡献即可能为零. Ni/NiO-ML 的广角 XRD 中不曾有 NiO 衍射峰,表明 NiO 可能以非晶形态存在,因而其中 Ni/NiO 界面亦非单一取向,类似于超微颗粒中的界面,导致总的交换各向异性亦为零.

低温下比饱和磁化强度的增加,归结为界面的贡献,因为 NiO 为反铁磁体,奈耳温度以下总的磁化强度不会随温度下降而增加.而单纯基片在低温下的磁化强度测量也没有观察到磁化强度增加的现象.

样品中的 NiO 是通过表面 Ni 与吸附 O 反应形成的, O 原子的渗入会破坏原有 Ni 膜的结构,从而可能在两层 Ni 膜中形成一层过渡区,过渡区中 Ni 和 NiO 混杂在一起.这样的过渡区可以认为是一种界面区.在界面区中存在铁磁性的 Ni 集团和反铁磁性的 NiO 集团.由于在 Ni/NiO-ML 的广角 XRD 中没有 NiO 的衍射峰,界面区内的 NiO 集团具备非晶的特性. Ni 集团受到 NiO 集团的作用,使得界面区内的各向异性在空间上随机分布,而结构上短程的不完整性造成界面区内存在大量的内应力.

高场磁化实验的拟合结果表明 Ni/NiO-UFP 和 Ni/NiO-ML 中存在类似非晶磁性的特性.上述关于界面区的模型正好可以解释 $1/\sqrt{H}$ 项的来源.

总之, Ni/NiO-UFP 和 Ni/NiO-ML 在低温下 ($T < 80\text{ K}$) 存在饱和磁化强度的额外增加. Ni/NiO-UFP 中内核 Ni 具有块材料的磁性, Ni/NiO-ML 中的 Ni 层在低温下比饱和磁化强度与温度呈直线关系.高场磁化的拟合结果表明两种材料中均存在类非晶的 $1/\sqrt{H}$ 项.我们推测 Ni/NiO-UFP 和 Ni/NiO-ML 中的 Ni/NiO 界面为有一定厚度的界面区,此界面区具有类非晶的特性,它造成低温下的比饱和磁化强度的额外增加和高场中的 $1/\sqrt{H}$ 的存在.

工作中得到 85-6NMS, NSFC NAMCC 和 SKLM 的支持,并与王强华博士进行过有益的讨论,在此一并表示感谢.

- [1] L. N. Lieberman *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **27**(1970), 232.
- [2] Q. A. Pankhurst and R. J. Pollard, *Phys. Rev. Lett.*, **67**(1991), 248.
- [3] A. Krämer, J. Jing and U. Gonser, *Hyper. Inter.*, **54**(1990), 591.
- [4] 吴坚、陆怀先、都有为、高学奎、王挺祥, *物理学报*, **37**(1988), 2044.
- [5] 王文鼎、臧文成、顾刚、都有为、洪建明, *物理学报*, **41**(1992), 1537.
- [6] M. Fähule and H. Kronmüller, *J. Magn. Magn. Mat.*, **8**(1978), 149.
- [7] G. T. Rado, *J. Appl. Phys.*, **55**(1984), 2505.
- [8] T. Hang *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **63**(1988), 3659.
- [9] R. Herz and H. Ronmüller, *J. Magn. Magn. Mat.*, **15-18**(1980), 1299.
- [10] H. Ronmüller and H. Grimm, *Physica*, **86-88B**(1977), 805.

APPROCHING TO SATURATION OF Ni/NiO INTERFACE

WANG WEN-NAI JIANG ZHENG-SHENG SANG HAI CHENG GUANG-XU
GE XIANG DU YOU-WEI

*(State Key Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093;
Center for Advanced Studies in Science and Technology of Microstructures, Nanjing 210093)*

(Received 28 September 1994)

ABSTRACT

The magnetic properties investigated by experiment on the Ni/NiO interface of Ni/NiO multi-thin layers and surface-NiO-coated Ni ultrafine particles are reported. At temperatures below 80 K, an abnormal enhanced magnetization under external magnetic field ($H = 40$ kOe) was found. The enhanced magnetization decreases quickly with temperature increasing. The high field (5—65 kOe) magnetization (approching to saturation) of ultrafine particles and multi-thin layers were also measured. The fit results for experimental data indicate that the interface Ni/NiO in Ni/NiO UFP and Ni/NiO ML have inhomogenous spin structure.

PACC: 7550R; 7570