

铁纳米线磁行为的微磁学模拟与研究^{*}

肖君军 孙 超 薛德胜[†] 李发伸

(兰州大学教育部磁学与磁性材料重点实验室 兰州 730000)

(2001 年 1 月 6 日收到, 2001 年 3 月 28 日收到修改稿)

通过微磁学模拟的手段对用电化学沉积法制备出的呈圆柱形的铁纳米线在常温下的磁行为进行了系统的研究. 结果表明不同形状参量的铁纳米线都表现出磁各向异性, 矫顽力随纳米线直径变化近似呈现平方反比关系, 而对每一固定的直径, 矫顽力随纳米线长度的增加而增大, 最后趋向定值. 磁滞回线形状、静态磁矩分布和反转机制等都随纳米线的直径和长度的变化而变化. 对相应的规律给出了明确的解释. 模拟结果显示实验上尚不能制备出的直径为 5 nm 的纳米线呈现一致反转机理. 同时还发现当纳米线过渡为颗粒时表现出更为复杂的性质.

关键词: 纳米线, 微磁学

PACC: 7540M, 7550K, 7560

1 引 言

最近几十年以来, 由于磁性纳米材料的低维效应而导致的相关奇异特性, 已引起了科学工作者的广泛关注, 尤其是在纳米线方面. 磁纳米线由于可能成为新一代的高密度垂直磁存储材料, 可以使存储密度得到大幅度的提高, 实现量子磁盘, 还可以做成很好的磁传感器和巨磁电阻(GMR)装置. 最近几年纳米线相关技术得到了迅速的发展, 先后开发出来了各种各样的制备方法, 包括电子束刻蚀或离子束刻蚀^[1]; 电化学沉积, 一般可采用纳米多孔氧化铝模板^[2]或商用聚合物模板^[3]; 还有最近 Wacquant 等^[4]提出的多次挤压法, 而利用自组装技术在阳极氧化铝模板上通过电化学沉积来制备纳米线^[5]被证明是一种制备磁纳米线的极为经济和有效的方法, 用这种方法制备的铁纳米线具有极强的垂直磁存储潜能, 而且实验证实这些磁纳米线的磁性性质强烈地依赖于线的几何外形尺寸和实验条件^[6]. Jacobs 和 Bean 基于“球链”模型最早在理论上给出了一些推算^[7], 但这些工作大多只是着重在实验能得到的纳米线直径范围内研究形状比对纳米线磁学性质的影响, 而且不能清楚地观察到纳米线内部磁矩分布的情况, 更不用说动态的演化过程了.

同时由于磁存储记录不仅仅只关心存储密度的问题, 还包括信号的读出与写入, 纳米线的反转过程和反转时间以及和读写头的相互作用等^[8,9], 真正能付于应用的先决条件是要有好的反转机理和可再生的磁畴结构, 因此必须要关心纳米线的宏观磁性如矫顽力、矩形比以及磁反转机理等. 传统上除了用磁力显微镜进行磁畴观察^[10]外, 没有更好的办法来了解其内部的机理. 随着大型计算机及计算能力的逐步应用与开发, 在计算机上模拟相关过程已成为现实并且显示了相当的成效, 而微磁学理论则是这种模拟的理论基础和核心所在. 近十年来微磁学模拟越来越成为研究磁性材料的非常重要也是十分必要的技术. 通过微磁学模拟能揭示磁性材料内部的磁矩分布、畴壁的演化情况, 比如它的形成、传播、收缩和移动等, 从而反映出成核和磁反转的机理, 同时得到材料的宏观磁性质和相关物理量. 通过微磁学模拟可以使得我们在原子尺度上了解材料的磁性, 在微观磁性之间建立起重要的联系. 微磁学模拟开辟出了一个极富挑战性的研究方向, 目前已经可借助它来模拟低维磁性材料、磁隧道结、磁传感器以及磁读写头等, 还可以用它来指导磁体的设计、建造与应用. 微磁学模拟已经在各种单层及多层的纳米薄膜^[11]、纳米线^[12]、纳米颗粒^[5]、纳米点阵^[13]的研究中得到了广泛的应用, 收到了极好的效果. 我

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 19835050)及中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室访问学者专项基金(批准号: 9808)资助的课题.

[†] 通讯联系人地址: 兰州大学物理科学与技术学院 兰州 730000. E-mail: xueds@lzu.edu.cn, xiaojj@lzu.edu.cn, sunc@lzu.edu.cn

们利用微磁学模拟的方法对铁纳米线系列进行了研究,通过与实验结果的对比,对纳米线的磁性变化规律给出了很好的解释,同时对实验上尚不能达到的直径范围内的规律进行了讨论,并对纳米线的极限情况即纳米线呈颗粒状时的情况做了初步的探讨.

2 模拟分析

在微磁学中解决静态问题最普遍的方法和技巧是,利用铁磁性材料在特定条件下自由能最小来寻求平衡状态的磁矩分布,并认为除居里温度附近外,铁磁性材料的局域磁矩 M_s 的绝对值是一个常量,不随外磁场和在磁体中的位置变化而改变.在直角坐标系中,磁矩各分量满足: $M_x^2 + M_y^2 + M_z^2 = M_s^2$, 这里 M_s 是常温下的固有磁矩或饱和磁矩,在经典范围内磁矩满足吉尔伯特方程,如下式所示:

$$\frac{1}{\gamma} \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = \mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{eff}} - \eta \mathbf{M} \times \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t}, \quad (1)$$

有效场 $\mathbf{H}_{\text{eff}} = -\delta E / \delta \mathbf{M}$ 定义为自由能的变分,而系统的总的自由能通常可以分成以下几部分:

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{ext}} + E_{\text{exch}} + E_{\text{an}} + E_{\text{d}}. \quad (2)$$

这里 E_{ext} 是相应于外场的能量分量,也称作 Zeeman 能, E_{exch} 是交换作用能, E_{an} 是各向异性能, E_{d} 是退磁能.相应于一种局域能量的最小值,磁矩会有很多的分布,所以材料中的磁畴结构是相当复杂的,尤其在纳米材料中,每项能量的重要程度会随材料外形变化而发生变化,情况更是复杂.

模拟计算基于有限元的思想,把材料进行适当的格点划分,认为在每个格点上磁矩可由 M_s 代替,给定一初始的磁矩分布(可以是任意的,也可以是一致沿着某一方向或有涡旋的),计算每一格点的有效场 \mathbf{H}_{eff} 并求解方程(1)得到下一个磁矩分布状态,直达到平衡状态为止,这时就可让外加场变化到下一个设定值,而系统是否到达平衡状态的判据通常有两种:其一是判断系统总的能量在每一步计算过程中是不是变化已经小于初始设定值;另一种就是判断系统中每一点的磁矩是否与该点的有效场方向一致,或是不是小于某一设定值.显然考虑到前面提到的局域能量影响,第二种判据更为合理.

实际上,我们的模拟基于一个在几何形状上完全对称的条形,因为这样可以为格点的划分带来极大的方便,而且采用条形与采用圆柱形产生的误差不会超过 5%^[9].材料的内部物理参量都采用常温

下的值,设定如下,单轴磁晶各向异性常量 $k = 48000 \text{ J/m}^3$, 并且沿着线的轴线方向,即易磁化方向;饱和磁矩 $|M_s| = 1.7 \times 10^6 \text{ J/m}$;交换作用系数 $A = 2.1 \times 10^{-11} \text{ J/m}$.真实的线由于不完整不规则或不纯等原因,可能导致磁畴的增加,以至于强烈影响反转过程,导致剩磁率和成核场的模拟与实验结果不能完全的一致,而且在不同的酸中制得的相同参量的样品会表现出磁性质上较大的差别^[2].实际我们模拟的纳米线还不应该看作为一维的“球链”模型,确切一点应看成是三维的熔合球组成的条形.

3 结果与讨论

沿着线的方向加外磁场模拟得到直径为 30nm 的不同长度纳米线的磁滞回线如图 1 所示,在形状比(线长 L /直径 D)大于 2:1 时,磁滞回线都表现为较好的方型,矩形度也都在 0.95 以上,只是在磁矩开始反转点磁滞回线出现一些跳跃,这一点通过磁矩分布变化情况可以得到更好的理解:在线内磁矩沿着线的一个方向到达饱和后,只有当外加场减小到反向的一定大小值时磁矩间的这种饱和状态的强烈耦合才能被打破,纳米线内开始出现反磁化核,让外场继续反向增大,反磁化核会一步一步扩散,当然是通过畴壁的移动实现的,而畴壁的移动并不能随外加场连续进行的,而是移动到某一位置停住不动,只有当外场加到一个新的值时才继续移动,结果导致了磁滞回线的跳跃.但当场到达某一值后,磁矩会迅速反转直到相反方向的饱和.在图 1 中我们可以很清楚地看到,长为 30nm(实际是 $30\text{nm} \times 30\text{nm} \times 30\text{nm}$ 的颗粒)的磁滞回线与其他磁滞回线明显的

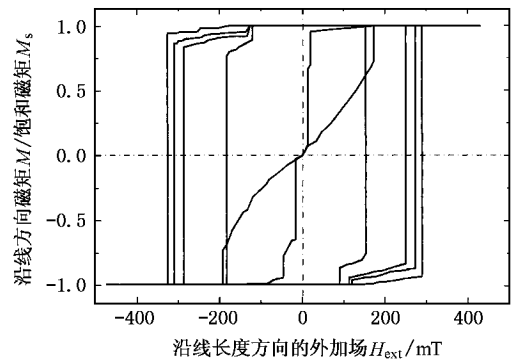


图 1 直径为 30nm 的铁纳米线微磁学模拟的磁滞回线结果 从外向里,纳米线长度分别为 300,120,90,60,30nm

不同,我们更愿意从颗粒内在的物理行为考虑,而不是仅从计算的角度(因为此时线三个方向尺寸一致,并没有沿着线的方向的形状各向异性的影响),而当纳米线的长度变为与直径一样,也即形状比为 1:1 时,磁滞回线的形状变得完全不一样,在外加场还没有减小为零时,总的磁矩就开始下降,使得磁滞回线像一个经过原点的倾斜的“8”字.其实此时线已经变成颗粒,而在颗粒中这种现象是很普遍的,Wernsdorfer 的研究小组用超导量子干涉仪(SQUID)对 Co, Ni 及 CoZrMoNi 纳米颗粒进行了系统的研究,发现了纳米颗粒外形尺寸的小小改变会很明显地影响磁滞回线的形状,所有这些奇异的磁滞行为都可与微观的磁畴演变过程联系起来^[14,15],不同的磁矩分布状态会导致系统的能量状态出现能垒,可能与宏观磁量子隧道效应有紧密的联系.在我们所计算的 30nm × 30nm × 30nm 的情况下,外加场从使颗粒处于饱和状态开始下降后,整个纳米颗粒内很快会出现一个涡旋型磁矩分布,而且涡旋只是随着外场的变化在颗粒内左右和前后移动,在外加场足够大时,涡旋移向颗粒边缘并逐步消失,整个颗粒到达反向的饱和状态,或者从另一个角度看,这种变化其实是涅耳

型畴壁的移动和传播的结果.

下面我们来看看纳米线的宏观磁学性质是如何随着线的长度和直径变化的.从图 2 中可以清楚地看出,在我们所采用的计算直径范围内,矫顽力都随线长度的增加而变大,而当 L/D 超过 10:1 后,趋于渐近值.但是对不同直径的纳米线,矫顽力增加的快慢是不同的,直径越小,矫顽力增加越快,这可归因于纳米线采用的不同的反转机理.当纳米线的直径为 30nm 时,矫顽力在 200mT 左右,最大甚至可以达到 280mT,与实验上的测定值范围基本上是符合的^[6].我们知道,如果圆柱长度与磁畴大小相近时,所有自旋(也就是磁矩)或多或少会按同一方式反转,导致一致或准一致的反转,但是对于长的圆柱,柱长比磁畴长到一定程度,交换作用不能保持所有磁矩按一个方向反转,导致形成多畴结构,如图 3(a)所示,垂直纳米线方向的畴壁可减小静磁能和磁晶各向异性,这些多畴结构的出现可以解释剩磁和矫顽力随直径增加而减小,纳米线尺寸为 15nm × 15nm 时的磁矩反转过程中的两个状态如图 3(b)和图 3(c)所示,初始平衡状态时,磁矩严格沿着纳米线长度方向一致排列,反转过程是从两端

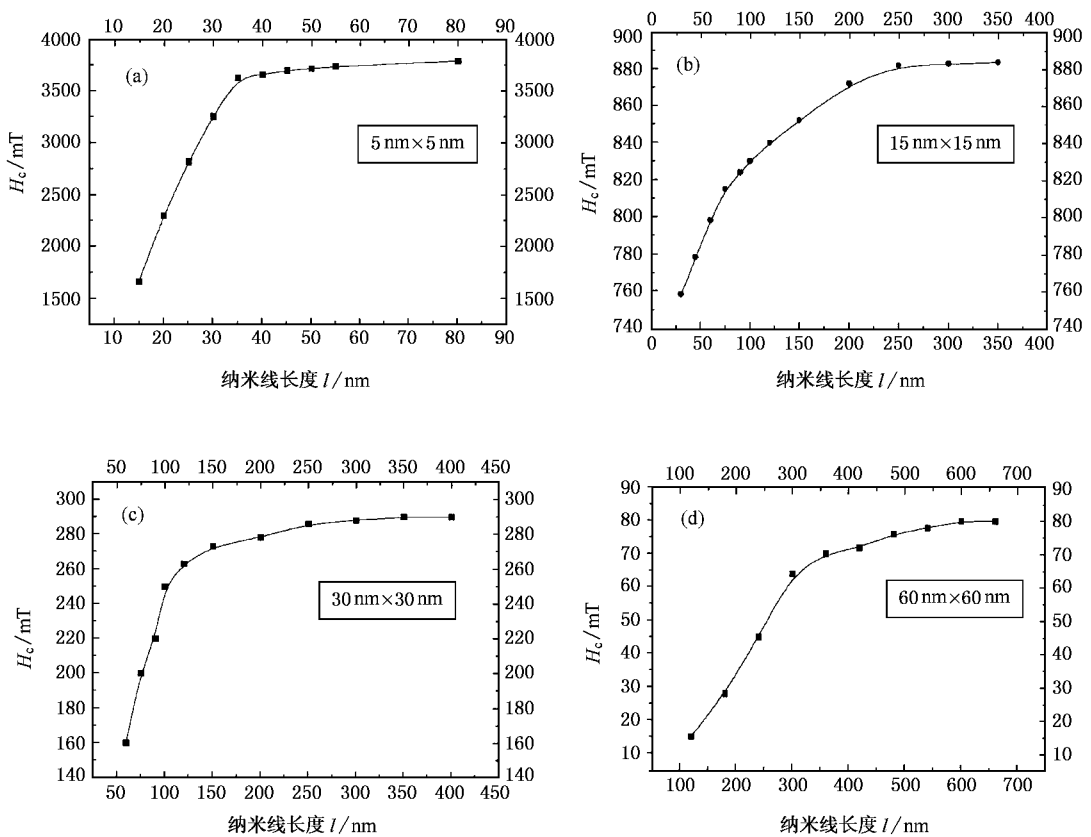


图 2 固定直径下铁纳米线的矫顽力随长度的变化 各图中直径分别为(a) 5nm (b) 15nm (c) 30nm (d) 60nm

开始成核,成核后形成两个反磁化核,这两个反磁化核由两端向中间移动,在纳米线中间处汇合,使得整个纳米线内磁矩彻底地反转.这种反磁化核扩散式反转机理使得矫顽力远大于直径为 30nm 的情况,与理论讨论一致^[16],在铁纳米线的直径大于 15nm 而线足够长时矫顽力与成核场几乎相等,而成核场可以由下式计算得出:

$$H_n = (-2K_i/\mu_0 M_s) + (N_z M_s) - (2\pi KA/\mu_0 M_s)(1/R^2).$$

在 L/D 足够大时,退磁因子 N_z 很小,可以忽略不计,矫顽力与纳米线直径的平方呈反比例关系.

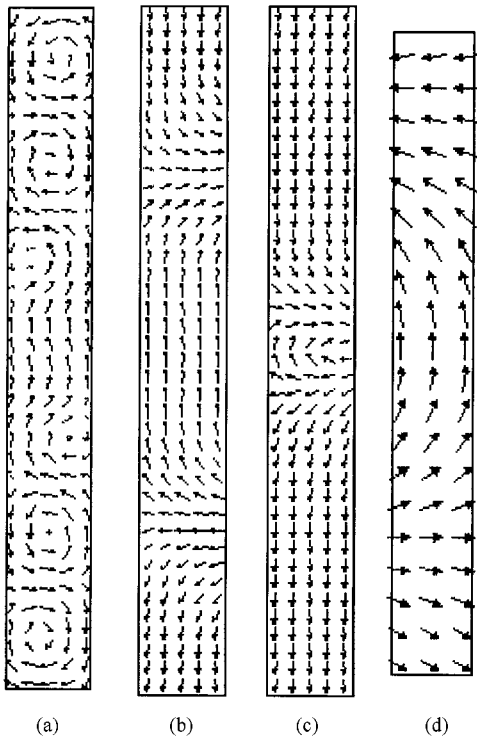


图3 不同几何外形纳米线反转过程中的磁矩分布 形状比都为 8:1 (a)为直径为 30nm 的反转,出现多畴结构;(b)和(c)为直径为 15nm 的纳米线的反转,两端形成反磁化核(b)然后向中间扩散汇合(c)(d)为直径为 5nm 的线的一致反转

实验上一直还没有讨论过直径为 5nm 的纳米线的情况,因为这一直径值是实验上并不容易达到的(实验上一般能达到的纳米线直径范围在十几个

nm 到几百 nm),我们观察到纳米线直径为 5nm 时反转模式是一致反转,没有形成涡旋和多畴,一般情况下一致反转模式导致的矫顽力会比涡旋式或者是折扇式反转模式大得多,结果如图 3(d)所示,模拟得出的矫顽力可高达 3000—4000mT,这只能归因于此时很大的形状各向异性以及可忽略的磁晶各向异性所致.图 3(d)是一致反转过程中某个时刻的磁矩分布结果,这时纳米线直径比交换长度 $\lambda_{ex} \approx \sqrt{A/\mu_0 M_s^2}$ (对铁大约为 10nm)还要小,交换作用能够保持所有的磁矩以相同的方式翻转.实际情况如果考虑模板内的纳米线的阵列,由于纳米线间的偶极作用会有利于磁反转,会使得矫顽力急剧下降^[17]. Lodder 等^[16]甚至得出了铁纳米线阵列密度 P 与矫顽力的具体关系为 $H_c(P) = H_c(0)(1 - aP)$, a 是与纳米线尺寸及磁矩有关的常量.

另外,当线长增加到使形状比为 10:1 左右时,铁纳米线的矫顽力已大致趋于渐近值,也就是在此直径下纳米线所能到达的最大矫顽力,在我们所计算的直径范围内,这一点几乎是共同的.它可以理解为在这么高的形状比下形状各向异性和磁晶各向异性的竞争已达到了极限,磁晶各向异性在形状比达到 10:1 时已经完全可以忽略了,而形状各向异性占据绝对主导地位.

4 结 论

本文通过微磁学模拟的手段研究了变直径和长度的系列铁纳米线的磁行为,为实验结果和理论的计算作出了有力的补充,对于把这种纳米线付诸高密度存储应用有着重要的指导意义.结果显示铁纳米线都表现出很强的沿着线方向的磁各向异性的特性,采用不同的磁化反转机理,矫顽力会随着纳米线长度的增加而增大,最终趋于一个最大值,同时纳米线直径的减小也会导致矫顽力增大,通过观察线趋于颗粒的极限情况,发现铁纳米颗粒的磁滞回线不再呈较好的矩形,矫顽力几乎为零,这一点与近来相关实验得到的结果相符合,与超顺磁效应有着一定的联系.

[1] Stephen Y. Chou, *Proc. IEEE* **85**(1997), 652.

[2] Shoso Shingubara, Osamu Okino, Yasuyuki Sayama *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**(1997), 7791.

[3] A. Fert, L. Piraux, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**(1999), 338.

[4] F. Wacquant, S. Denolly, A. Giguere *et al.*, *IEEE Trans. Magn.* **35**(1999), 3484.

[5] B. Yang ,Donald R. Fredkin ,*J. Appl. Phys.* , **79**(1996) , 5755.

[6] D. AlMawlawi , N. Coombs , M. Moskovits , *J. Appl. Phys.* , **70** (1991) , 4421.

[7] I. S. Jacobs ,C. P. Bean ,*Phys. Rev.* , **100**(1955) , 1060.

[8] Chris Y. Mao ,J. G. Zhu ,Robert M. White , *J. Appl. Phys.* , **87** (2000) , 5416.

[9] Leon Abelmann ,J. G. Zhu ,James A. Bain *et al.* , *J. Appl. Phys.* , **87** (2000) , 5538.

[10] M. Helm ,R. Ferré ,K. Ounadjela ,J. P. Bucher *et al.* , *J. Magn. Mater.* **165**(1997) , 5.

[11] Hou S. Bishop ,Jel J. Tucker ,*J. Appl. Phys.* , **81**(1997) , 5239.

[12] R. Ferré ,K. Ounadjela ,J. M. George *et al.* , *Phys. Rev.* , **B56** (1997) , 14066.

[13] G. J. Parker ,C. Cerjan ,*J. Appl. Phys.* , **87**(2000) , 5514.

[14] W. Wernsdorfer ,K. Hasselbach ,D. Mailly *et al.* , *J. Magn. Magn. Mater.* , **140-144**(1995) , 389.

[15] W. Wernsdorfer ,K. Hasselbach ,D. Mailly *et al.* , *J. Magn. Magn. Mater.* , **145**(1995) , 33.

[16] J. C. Lodder ,L. C. Zhang ,*IEEE Trans. Magn.* , **25**(1989) , 4171.

[17] J. M. Garcia ,A. Aswano ,J. Velazquez *et al.* , *J. Appl. Phys.* , **85** (1999) , 5480.

STUDY ON MAGNETIC PROPERTIES OF Fe-NANOWIRES BY

MICROMAGNETIC SIMULATION*

XIAO JUN-JUN SUN CHAO XUE DE-SHENG LI FA-SHEN

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

(Received 6 January 2001 ;revised manuscript received 28 March 2001)

ABSTRACT

Systematic study on magnetic properties of Fe-nanowires fabricated by electrochemical deposition is performed by micromagnetic simulation ,which reveals that all nanowires show magnetic anisotropy and the coercivity depends on the diameter with a relationship of inverse square ratio. With fixed diameter ,it increases as the length increases ,stopping at a platform. The hysteresis loop ,static magnetic configuration and reversal mechanism all vary with changing diameter and length of the wires. Explicit explanation is presented based on the details of the magnetization process. Nanowires with diameter of 5nm ,which have not been successfully acquired by experiments all show uniform reverse mechanism in the simulation. Even more intriguing magnetic behaviors emerge when the shape of the wires becomes more particle-like.

Keywords : nanowire , micromagnetism

PACC : 7540M , 7550K , 7560

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19835050) and by the State Key Laboratory of Solid Lubrication in Lanzhou Institute of Chemical Physics ,Chinese Academy of Sciences , China (Grant No. 9808).