

电化学沉积 Fe 与 FePd 纳米线阵列的磁性*

胡海宁¹⁾ 陈京兰¹⁾ 吴光恒^{1)†} 陈丽婕²⁾ 刘何燕²⁾ 李养贤²⁾ 曲静萍²⁾

¹⁾ 中科院物理研究所 北京凝聚态物理国家实验室 北京 100080)

²⁾ 河北工业大学材料学院 天津 300130)

(2005 年 3 月 15 日收到, 2005 年 3 月 22 日收到修改稿)

利用电化学沉积方法在氧化铝模板中制备了一维 Fe 和 Fe_{0.95}Pd_{0.05} 合金纳米线阵列. 两种样品均有(110)晶向择优取向. 纳米线直径为 60nm. 在这一直径下形状各向异性和内禀晶体各向异性的竞争结果很适合考察 Pd 掺杂的磁性行为. 研究发现在 FePd 纳米线中, 由于极少量 Pd 在 Fe 中的合金化, 减弱了晶体各向异性与形状各向异性的影响, 改变了磁畴结构, 增强了畴壁钉扎作用, 结果在 Fe_{0.95}Pd_{0.05} 纳米线中便显示出强烈的沿线方向的各向异性, 方形度和矫顽力也有较大改善.

关键词: 纳米线, 电化学沉积, 磁性

PACC: 7550, 7590

1. 引言

一维纳米材料因其在垂直磁记录方面的潜在应用价值而受到人们的广泛关注. 由于氧化铝模板电化学沉积方法制备一维磁性纳米线具有设备简单、操作方便等优点而为人们经常采用^[1-3]. 最近, 为了改善纳米线阵列的垂直磁记录特性, 铁磁-非铁磁元素合金(复合)系统纳米线引起了人们的广泛关注^[4-11]. 例如, Blythe 等人在聚合物模板上制备了 CoCu 合金纳米线^[4], Fedosyuk 等人报到了利用氧化铝(AAO)模板制备 Ag/Co 颗粒^[5], Wang 等人制备了 Fe-Ag 和 Co-Ag 纳米线^[6-8]. 在这些非互溶元素的复合系统中, 均或多或少观察到了磁性的改变. 另外 Ding 等人在 AAO 模板上制备了 CoPd 纳米线^[9], 此外还有 Ji 等人制备了 Co_xPb_{1-x} 合金纳米线^[10], 但是磁性上并没有获得实质性的改善. 迄今为止, 在众多的铁磁-非铁磁合金系统中, 还未见关于 FePd 纳米线的相关报道. 本文利用直流电化学沉积方法在 AAO 模板上制备了孔径为 60nm 的 Pd 痕量掺杂的 FePd 合金纳米线. 比较了同一孔径的 Fe 纳米线^[12]. 我们发现, 痕量 Pd 的掺入极大地改善了 FePd 纳米线的形状各向异性, 使得纳米线具有强烈的单轴各

向异性. 其方形度和矫顽力都有了较大的提高.

2. 实验方法

本文所研究的一维 Fe 和 FePd 纳米线是利用电化学沉积的方法在氧化铝模板中制备的. 氧化铝模板是采用二次氧化法制备的^[6,10], 其过程大致如下: 将厚度为 0.3mm 的高纯 Al 片(99.999%)剪成一定的形状, 在 Ar 气氛下 500°C 退火 2h 以去除应力和再结晶, 在丙酮中超声清洗, 在 HClO₄:C₂H₅OH = 1:4 的混合溶液中进行电化学抛光, 随后将用蒸馏水清洗干净的铝片放在 0.3mol/L 的草酸溶液中在 12°C, 40V 的电压下进行第一次氧化约 10h. 氧化后表面的氧化层用磷酸和铬酸的混合溶液除去. 随后在同样的条件下进行第二次氧化约 11h, 除去底部未被氧化的铝层, 在 5wt% 的磷酸中开孔, 得到孔径为 60nm, 厚度约为 60μm 两端打通的氧化铝模板(长径比达到 1000). 最后在氧化铝模板的一面镀上一层约 300nm 厚的 Cu 作为电极.

电化学沉积设备采用的是 DJS-292A 型恒电位仪. 样品的电化学沉积的过程大致如下: 室温下, Fe 纳米线的沉积是在 0.2mol/L FeCl₂ 电解液中进行的. 为了获得 Fe_{0.95}Pd_{0.05} 成分的纳米线, 电化学沉积采用

* 国家自然科学基金(批准号 50371101)资助的课题.

† E-mail: userm201@aphy.iphy.ac.cn

纯铁纳米线沉积电位, 电解液中 Fe: Pd 比例为 50: 1, 溶液成分控制为 0.2mol/L FeCl_2 + 0.004mol/L PdCl_2 . 沉积过程采用三电位系统进行电化学沉积, 沉积电位均为 -1.1V (采用饱和甘汞电极作为参比电极).

对得到的一维 Fe 和 FePd 纳米线我们利用 Cu 的 $K\alpha$ 射线对其 x 射线粉晶衍射 (XRD) 进行了表征. 利用扫描电镜的能谱 (EDS) 对 FePd 纳米线样品的成分进行了分析^[6-8], 结果显示 FePd 纳米线成分为 $\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}$. 利用超导量子干涉磁强计 (SQUID) 对样品的磁性进行了测量.

3. 结果和讨论

图 1 分别给出了生长的 Fe 及 $\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}$ 纳米线阵列的 XRD 测量结果. 从图中可以看出: 对于 Fe 纳米线, XRD 结果显示出非常强的 Fe (110) 衍射, 而 (200) 及 (211) 峰非常弱, 表现出接近单晶的 (110) 择优取向特性. 对于 $\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}$ 纳米线, XRD 结果与纯铁的很相象, 仍然是 (110) 择优取向, 但在 40.1° 出现了一个新峰, 这是 FePd 合金的第一强峰 (111). 由于 Pd 的含量在纳米线中太少, 因此无法看到其他 FePd 峰. 但这一结果说明, Pd 在电化学沉积的过程中与铁形成了 FePd 合金.

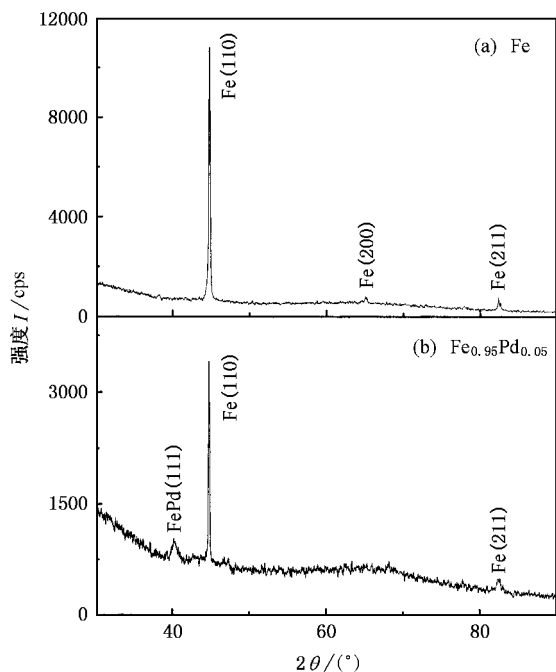


图 1 Fe 和 $\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}$ 纳米线阵列的 XRD 结果 (a) Fe (b) $\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}$

对 Fe (110) 晶向是其较难磁化方向, 制备较大直径 (60nm) 的纳米线作为样品, 是为了使得不掺杂的纯铁纳米线阵列的各向异性较低, 便于考察 Pd 合金化后纳米线阵列的磁性变化. 我们利用 SQUID 测量了掺入 Pd 的 $\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}$ 纳米线和纯 Fe 纳米线阵列的磁性, 如图 2 所示. 从图 2 (a, b) 中可以看出, 纯 Fe 纳米线阵列在 5K 和 300K 下均显示出很弱的各向异性, 沿平行于纳米线方向上的矫顽力 H_c 分别为 50.4kA/m 和 42.8kA/m. 在易磁化方向上的剩磁比 (M_r/M_s) 也很小, 在 5K 和 300K 下分别为 15.5% 和 14.6%, 这显然是无法满足垂直磁记录的需要的. 另外, 垂直于纳米线方向上的矫顽力相比之下非常小, 为 2.8kA/m (300K) 和 0kA/m (5K). 这说明, 在纯铁纳米线中的磁畴是平行于纳米线排列的. 在这样的磁畴排列形式中, 在垂直于纳米线方向上的磁化过程中, 磁场将不引起磁畴壁的移动, 磁化过程主要是磁矩的转动来实现的, 因此, 没有表现出由于畴壁钉扎造成的矫顽力行为.

当在铁中掺杂仅 5% 的 Pd 后, $\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}$ 纳米线的磁化行为发生了很大变化. 从图 2 (c, d) 可以看出, FePd 纳米线变得具有强烈的沿纳米线轴向的易磁化. 其磁化曲线的剩磁比和矫顽力都有了很大的提高. 剩磁比分别增加为 65% (5K) 和 69% (300K), 矫顽力也分别提高到 69.6kA/m (5K) 和 61.6kA/m (300K). 同时在垂直于纳米线的方向上, 矫顽力也有所提高, 分别为 18kA/m (5K) 和 13.6kA/m (300K). 在垂直于纳米线方向, FePd 纳米线的矫顽力比纯铁的有了很大增加. 这意味着, 合金化可能改变了纳米线中磁畴的结构, 垂直纳米线的磁化过程中发生了磁畴壁移动.

对于纳米线的磁性, 通常的观点认为纳米线的各向异性是由材料内禀的磁晶各向异性和纳米线的形状各向异性共同作用的结果. 一方面, 由于电化学沉积生长的 Fe 纳米线沿 (110) 晶向择优生长, 而 (110) 晶向与 (111) 方向同为块体 Fe 的难磁化方向. 这就造成沿 Fe 纳米线的生长方向为磁晶各向异性的难磁化方向. 另一方面, 由于我们采用了大孔径 (60nm) 的纳米线结构, 于是在纯 Fe 纳米线中晶体各向异性抵消了形状各向异性, 结果造成了 Fe 纳米线阵列表现出很差的各向异性. 在以往工作中生长的 Fe 纳米线结果大都为 (110) 择优取向、多晶取向或者非晶结构. 因此, 前人的工作中, 为获得明显的各向异性, 都采取减少纳米线直径的方法^[13-15]. 一般

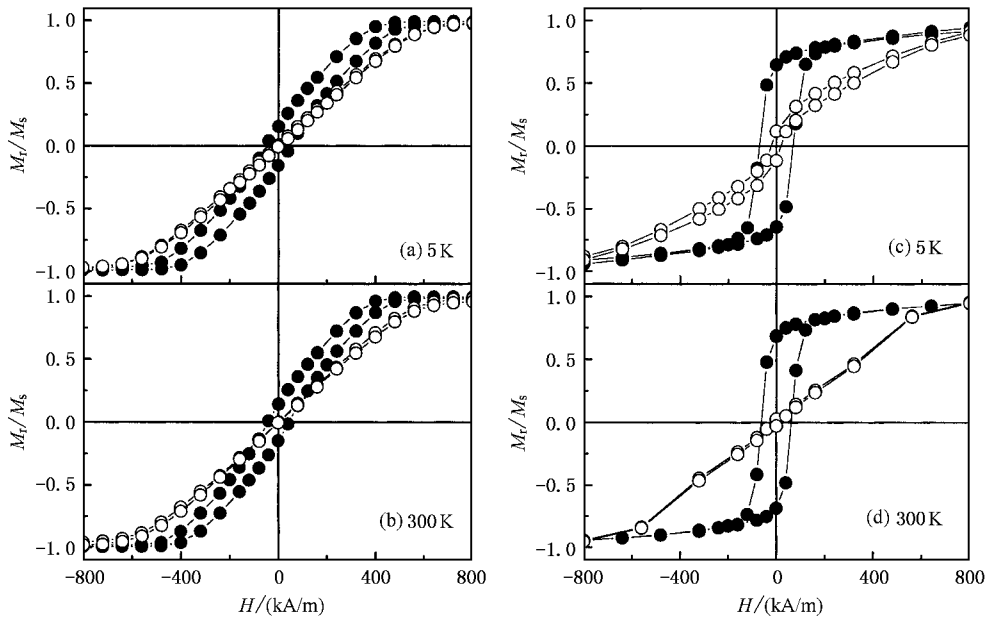


图2 Fe(a, b)和 $\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}$ (c, d)纳米线阵列在5K和300K下的磁性,其中—•—为平行于纳米线的长轴方向的磁致回线, —○—为垂直于纳米线的长轴方向的磁致回线

垂直各向异性较好的纯铁纳米线,直径都在5—35 nm.当纳米线直径稍大时(比如70nm,接近本实验的直径)^[15]样品便无法呈现出明显的各向异性.

比较Fe和 $\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}$ 纳米线的磁性可以看出, $\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}$ 纳米线中少量Pd的掺入极大地改善了纳米线的各向异性.即使在Fe纳米线只显示出很弱各向异性的60nm的较大孔径下, $\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}$ 纳米线在平行于线方向上的方形度和矫顽力仍有了很大的改善.另外,细致比较两种纳米线阵列XRD的结果,可以看出,Pd的加入使得纳米线的完整性在一定程度上被破坏,造成一定的缺陷.这些缺陷的出现将通过增加畴壁钉扎作用的方式使得矫顽力增加,表现在 $\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}$ 纳米线在平行和垂直于纳米线的方向上矫顽力都有所提高,如图2所示.但是,如此少量的Pd的掺入,对纳米线各向异性造成很大的改变,其原因不能仅仅归因于纳米线完整性的被破坏.因为,从图1可以看出,样品的基本结构在合金化前后还是很接近的.我们将在今后工作中,利用改变Pd含量,观察磁性变化的方法,探索其中的基本原因.目前,我们可以得到这样一个结论,极少量的非磁

性元素Pd的掺入,是改善铁纳米线各向异性,方形度和矫顽力等技术参数的一种好方法.

4. 结 论

本文利用电化学沉积的方法在AAO模板中制备了一维的Fe和 $\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}$ 纳米线阵列.XRD结果显示制备的Fe和 $\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}$ 纳米线具有一致的沿Fe(110)晶向的择优取向,同时发现掺入Pd后 $\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}$ 纳米线的XRD中出现了FePd合金的(111)峰.磁测量结果显示,由于孔径较大,Fe纳米线只显示出很弱的沿纳米线方向上的易磁化,矫顽力也较小.而掺入少量Pd后的 $\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}$ 纳米线具有了强烈的沿线方向上的易磁化且其矫顽力和方形度都有很大的提高.比较两种纳米线的XRD结果,我们认为Pd的加入使得纳米线的完整性在一定程度上被破坏,造成一定的缺陷.这一方面减弱了晶体各向异性与形状各向异性的竞争,从而改善了FePd纳米线的方形度,另一方面也通过增加畴壁钉扎作用的方式使得矫顽力增加.

- [1] Thurn-Albrecht T , Schotter J , Kastle G A , Emley N , Shibauchi T , Krusin-Elbaum L , Guarini K , Black C T , Tuominen M T and Russell T P 2000 *Science* **290** 2126
- [2] Almalawi D , Coombs N and Moskovits M 1991 *J. Appl. Phys.* **70** 4421
- [3] Whitney T M , Jiang J S , Searson P C and Chien C L 1993 *Science* **261** 1316
- [4] Blythe H J , Fedosyuk V M , Kasyutich O I and Schwarzacher W 2000 *J. Magn. Magn. Mater.* **208** 2518
- [5] Fedosyuk V M. , Kasyutich O I and Schwarzacher W 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **198-199** 246
- [6] Wang Y W , Zhang L D , G. W. Meng , Peng X S , Jin Y X and Zhang J 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 2502
- [7] Wang Y W , Zhang L D , Meng G W , Peng X S , Jin Y X and Zhang J 2001 *Chem. Phys. Lett.* **339** 174
- [8] Wang Y W , Wang G Z , Wang S X , Gao T , Sang H and Zhang L D 2002 *Appl. Phys. A* **74** 577
- [9] Ding J B , Qin D H , Huang Y , Cao L and Li H L 2003 *Journal of Materials Engineering and Performance* **12** 584
- [10] Ji G B , Tang S L , Wei C , Gu B X and Du Y W 2004 *Solid State Commun.* **132** 289
- [11] Su Y K , Qin D H , Zhang H L , Li H and Li H L 2004 *Chem. Phys. Lett.* **388** 406
- [12] Hu H N , Chen J L and Wu G H , 2005 , *Acta Phys. Sin.* **54** 389 (in Chinese) [胡海宁、陈京兰、吴光恒 2005 物理学报 **54** 389]
- [13] Yang S G , Zhu H , Yu D L , Jin Z Q , Tang S L and Du Y W 2000 *J. Magn. Magn. Mater.* **222** 97
- [14] Zhang X Y , Wen G H , Chan Y F , Zheng R K , Zhang X X and Wang N 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 3341
- [15] Wang J B , Liu Q F , Xe D S and Li F S 2004 *Chin. Phys. Lett.* **21** 945

Magnetic properties of electrodeposited Fe and FePd nanowire arrays ^{*}

Hu Hai-Ning¹⁾ Chen Jing-Lan¹⁾ Wu Guang-Heng¹⁾ Chen Li-Jie²⁾ Liu He-Yan²⁾ Li Yang-Xian²⁾ Qu Jing-Ping²⁾

¹⁾(Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics , Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China)

²⁾(School of Material Sciences and Engineering , Hebei University of Technology , Tianjin 300130 , China)

(Received 15 March 2005 ; revised manuscript received 22 March 2005)

Abstract

Fe and FePd nanowires were fabricated by electrodeposition in porous anodic aluminum oxide template. Both Fe and Fe_{0.95}Pd_{0.05} nanowires have a(110) preferred orientation with a diameter of 60nm. This diameter is suitable for investigating the behavior of traced Pd in FePd nanowire. With the traced Pd alloying in Fe nanowire, the crystalline anisotropy overpowers the shape anisotropy, changing the magnetic domain structure and increasing the pinning of domain wall. Thus the Fe_{0.95}Pd_{0.05} nanowire shows a strong parallel-to-the-wire anisotropy with improved squareness and coercivity.

Keywords : nanowire , electrodeposition , magnetic property

PACC : 7550 , 7590

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50371101).