

非晶 $\text{Fe}_{89.7}\text{P}_{10.3}$ 合金纳米线阵列的磁性研究*

史慧刚 付军丽 薛德胜†

(兰州大学磁学与磁性材料教育部重点实验室 兰州 730000)

(2004 年 12 月 16 日收到, 2005 年 3 月 22 日收到修改稿)

利用电化学沉积方法在阳极氧化铝模板中制备了 $\text{Fe}_{89.7}\text{P}_{10.3}$ 非晶合金纳米线阵列. 利用 x 射线衍射仪、透射电子显微镜、振动样品磁强计和穆斯堡尔谱仪研究了样品的结构和磁性, 发现纳米线阵列是非晶结构, 且拥有垂直磁各向异性和高的矫顽力, $H_c = 3.04 \times 10^4$ A/m. 纳米线内部的平均超精细场和平均同质异能移分别为 2.15×10^6 A/m 和 0.07 mm/s, 而纳米线末端的平均超精细场 (2.33×10^6 A/m) 大于内部的值, 平均同质异能移 (0.04 mm/s) 小于内部的值. 另外, 纳米线内部 Fe 原子磁矩与线轴的夹角约为 16° , 而在纳米线末端 Fe 原子磁矩与线轴的夹角约为 28° . 这些结果表明, 由于形状各向异性, 在纳米线中实现了无序非晶合金磁矩的有序排列.

关键词: 非晶合金, 纳米线阵列, 垂直磁各向异性, 穆斯堡尔谱

PACC: 7550K, 7560, 7530G, 7680

1. 引 言

由于金属-类金属 Fe 基非晶合金的突出磁性, 比如低的矫顽力、高的磁导率和饱和磁化强度等, 使得其在变压器和记忆装置等设备中有潜在的应用价值. 人们对这类非晶合金进行了广泛的研究^[1-5]. 在众多无序的金属非晶合金体系中, Fe-P 和 Fe-B 是研究类金属含量对它们物理性质影响的代表性课题, 因此成为人们最广泛研究的体系^[6-8].

最近几年, 由于磁性纳米线展示出了独特的物理性质, 而被用于垂直磁记录领域的研究中^[9, 10]. 因为纳米线有好的结构稳定性、优良的机械性质和大的长径比, 而且在非晶材料的纳米线中, 磁晶各向异性很小, 磁行为从根本上决定于形状, 所以非晶合金纳米线的研究成为了一个值得关注的方向.

基于以上原因, 我们利用电化学沉积方法在阳极氧化铝模板中制备了非晶 $\text{Fe}_{89.7}\text{P}_{10.3}$ 合金纳米线阵列. 一方面试图通过纳米线特殊的结构, 在室温下得到这种非晶合金的高矫顽力, 使得其有更广阔的应用前景. 另一方面, 在这种无序的金属非晶合金纳米线中, 研究室温下磁矩的分布, 实现自旋取向的有序

排列. Danh 等^[11]已经实现了 Fe 自旋重取向垂直于非晶膜表面, 这对于研究 Fe 基非晶合金体系的物理性质是一个有益的尝试. 在本文中, 我们研究了在非晶 $\text{Fe}_{89.7}\text{P}_{10.3}$ 合金纳米线阵列中, 形状各向异性所导致的磁性变化.

2. 实 验

首先, 高纯度(99.999%)的铝片在 0.3 mol/L 草酸溶液中以 40 V 直流 10 °C 下氧化 0.5 h. 然后把氧化铝模板在 60 °C 的 0.2 mol/L 铬酸和 0.4 mol/L 磷酸混合溶液中溶解 15 min. 经溶解后的模板再在 0.3 mol/L 草酸溶液中以 40 V 直流、10 °C 下氧化 2 h. 在一个标准的双电极槽中, 非晶 $\text{Fe}_{89.7}\text{P}_{10.3}$ 合金纳米线被电化学沉积进已氧化好的氧化铝模板中(氧化铝模板作为阳极, 石墨作为阴极). 其中电解液包含有 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 200 g/L, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 30 g/L; 另外还有作为络合剂的氨基乙酸 8.5 g/L 和作为稳定铁离子的草酸 0.5 g/L. 电解液的 pH 值为 3. 室温下, 在频率为 200 Hz, 交流电压为 8 V 的条件下沉积纳米线. 样品的化学组成通过 x 射线荧光谱仪和电感耦合等离子体原子发射光谱仪来测定^[12](含量为质量分

* 国家自然科学基金(批准号: 10374038, 50171032)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: xueds@lzu.edu.cn

数)。

利用透射电子显微镜研究纳米线的形貌,需要在 0.2 mol/L 铬酸和 0.4 mol/L 磷酸的混合溶液中把氧化铝模板溶解掉. 纳米线阵列室温下的磁性通过振动样品磁强计(外场分别平行和垂直于纳米线线轴)和穆斯堡尔谱仪的测量来加以研究. 室温下穆斯堡尔谱测量利用了 ^{57}Co (Rh) 放射源. 测量时, γ 射线平行于纳米线线轴方向. 谱线的拟合利用 Voigt 方法, 任意形状的超精细场分布可以分解为若干个具有不同位置、宽度和权重的高斯分布之和, 并且限制每个子谱线的线宽是相同的. 同质异能移数值是相对于 300 K 时 $\alpha\text{-Fe}$ 的数值.

3. 结果与讨论

图 1 为氧化铝模板中纳米线阵列的 x 射线衍射谱. 2θ 在 45° 附近衍射花样由宽的衍射峰构成, 我们认为这一衍射峰来自于模板和合金纳米线阵列. 由于没有尖锐的衍射峰, 说明形成的 $\text{Fe}_{89.7}\text{P}_{10.3}$ 合金纳米线阵列为非晶结构.

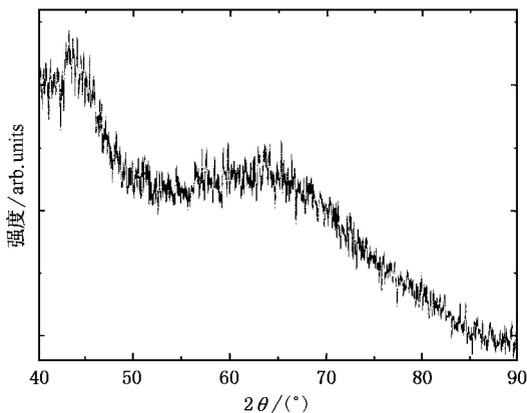


图 1 $\text{Fe}_{89.7}\text{P}_{10.3}$ 合金纳米线阵列的 x 射线衍射花样

利用透射电子显微镜得到了非晶 $\text{Fe}_{89.7}\text{P}_{10.3}$ 合金纳米线的形貌, 如图 2 所示. 从图 2 可见, 纳米线直径约为 40 nm , 长度约为 $3 \mu\text{m}$, 长径比约为 75. 对应氧化铝模板的扫描电子显微镜图像如图 2 中的内插图所示. 从内插图可以看出, 氧化铝模板孔洞的直径约为 40 nm , 并且孔与孔之间平行排列, 分布均匀、高度有序. 纳米线的直径和氧化铝模板孔洞的直径是一致的.

图 3 为室温下测量的非晶 $\text{Fe}_{89.7}\text{P}_{10.3}$ 合金纳米线阵列的磁滞回线, $H_{//}$ 表示外场方向平行于纳米线线

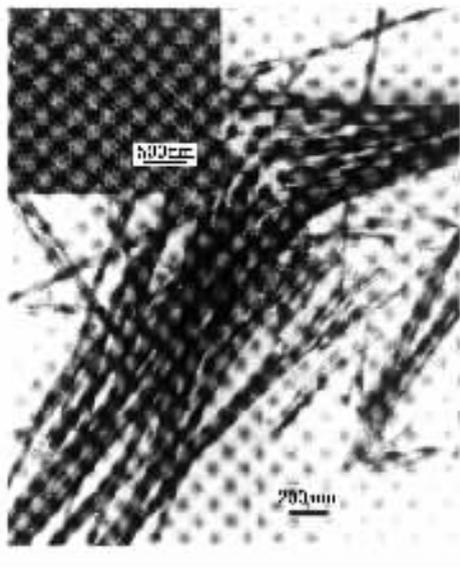


图 2 非晶 $\text{Fe}_{89.7}\text{P}_{10.3}$ 合金纳米线的透射电子显微镜图像

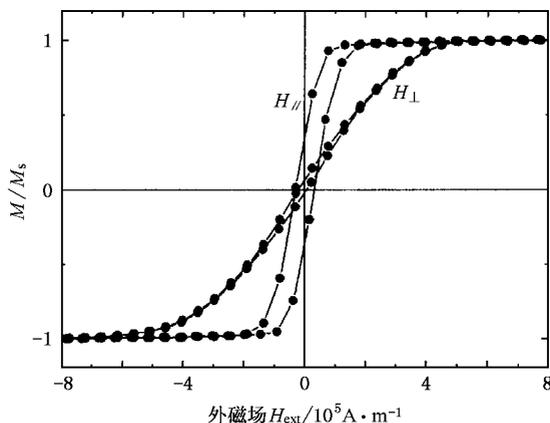


图 3 室温下非晶 $\text{Fe}_{89.7}\text{P}_{10.3}$ 合金纳米线阵列的磁滞回线

轴, H_{\perp} 表示外场方向垂直于纳米线线轴. 正如我们从图 3 所看到的, 样品的 $H_{//}$ 磁滞回线比 H_{\perp} 磁滞回线容易达到饱和, 这是由于退磁场效应 ($-NM_s$, N 为退磁因子) 的存在. 因为对于一个无限长圆柱体, 当外场方向平行和垂直于纳米线线轴时, 退磁因子 N 分别为 0 和 $1/2$. 由图 3 还可以得到, $H_{//}$ 和 H_{\perp} 方向的矫顽力分别是 3.04×10^4 和 $1.36 \times 10^4 \text{ A/m}$, 剩磁比分别是 0.35 和 0.04, $H_{//}$ 方向的饱和场大约为 $1.98 \times 10^5 \text{ A/m}$. 这些结果表明纳米线的易磁化方向是纳米线线轴方向, 相对于纳米线阵列平面有明显的垂直磁各向异性. 因为纳米线是非晶结构, 磁晶各向异性很小, 所以以上结果均归因于纳米线的形状各向异性. 另外, 纳米线的矫顽力比文献 [4] 报道的

膜的矫顽力要大得多,这也是形状各向异性使得磁矩取向有序排列的结果.矫顽力和磁各向异性的增强反映了纳米线比各向同性的非晶膜有更高的能量状态,并且表明非晶 $Fe_{89.7}P_{10.3}$ 合金纳米线阵列在超高密度磁记录媒介中是一个好的候选材料.

图 4 为在室温下测量的非晶 $Fe_{89.7}P_{10.3}$ 合金纳米线阵列的透射穆斯堡尔谱和相应的超精细场分布.图 4 (a) 给出的展宽型谱线同样表明纳米线阵列是非晶结构,这与 x 射线衍射结果是符合的.从图 4 (b) 可知,纳米线阵列有一个宽的超精细场分布,平均超精细场和平均同质异能移分别是 2.15×10^6 A/m 和 0.07 mm/s.

角 θ 的平均值约为 16° .如此小的 θ 值也反映了纳米线阵列具有垂直磁各向异性,纳米线中 Fe 原子的磁矩几乎平行于纳米线线轴.这可能是形状各向异性迫使磁矩沿着纳米线线轴方向排列的结果.由此也可以看到,在纳米线阵列中形状各向异性是一个关键因素.

图 5 为室温下同一样品的内转换电子穆斯堡尔谱和相应的超精细场分布.内转换电子穆斯堡尔谱适合研究样品表面以下约 200 nm 深度的 Fe 原子磁矩分布.在这个深度范围内,Fe 原子磁矩分布是不相同的,即它强烈地依赖于深度的变化.在图 5 (a) 中,尽管谱线的统计效果不是很好,但是平均超精细场和 Fe 原子磁矩取向(θ)的信息还是可以从图中读出.从图 5 (a) 可以看出,吸收峰仍然是展宽的,并且在相对速度分别为 ± 3 mm/s 左右的吸收峰(二、五峰)没有消失,仅仅是强度弱一些.这说明在纳米线末端 Fe 原子磁矩并不平行于纳米线线轴,它与纳米线线轴之间夹角 θ 的平均值约为 28° .这和有关纳米线微磁学模拟和穆斯堡尔谱研究所得到的结果是一致的.

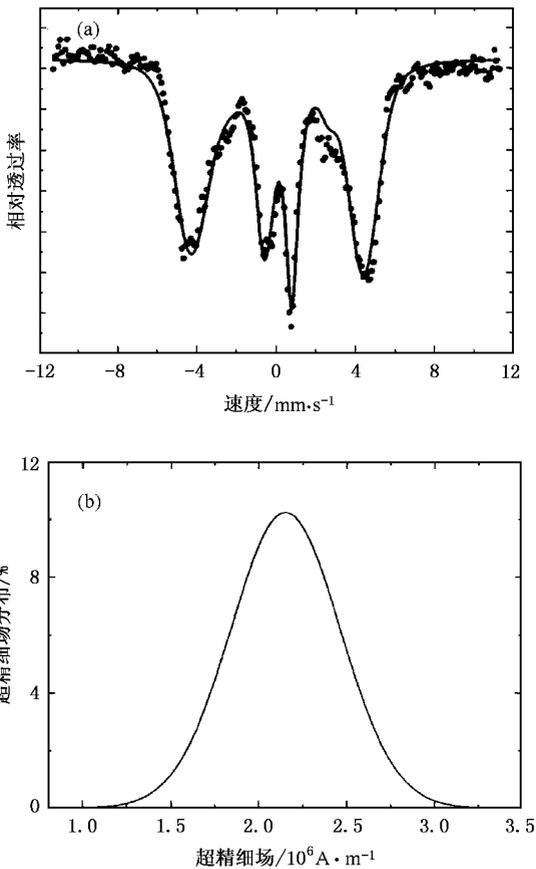


图 4 室温下非晶 $Fe_{89.7}P_{10.3}$ 合金纳米线阵列的透射穆斯堡尔谱(a)和超精细场分布(b)

图 4 (a) 中相对速度分别为 ± 3 mm/s 左右的吸收峰(二、五峰)几乎完全消失. γ 射线方向(纳米线轴的方向)与 Fe 原子磁矩方向之间夹角 θ 的平均值可通过六线峰的强度比 $3 : x : 1 : 1 : x : 3$ 来估算.这里 x 和 θ 是有关的,且有

$$\sin^2 \theta = 2x / (4 + x).$$

由此式估算得到 Fe 原子磁矩与纳米线线轴之间夹

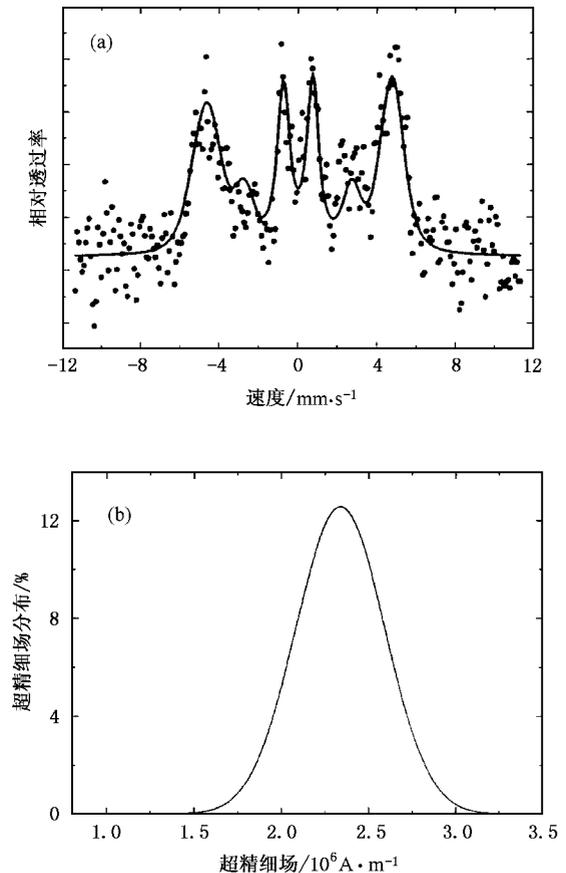


图 5 室温下非晶 $Fe_{89.7}P_{10.3}$ 合金纳米线阵列的内转换电子穆斯堡尔谱(a)和超精细场分布(b)

的^[13,14].另外,从图 5(b)中得知,平均超精细场和平均同质异能移分别是 2.33×10^6 A/m 和 0.04 mm/s.

值得注意的是(1)纳米线内部磁矩与线轴的夹角比末端磁矩与线轴的夹角小(约 12°).这是由于纳米线的圆柱形几何形状决定的.对于非晶 $\text{Fe}_{89.7}\text{P}_{10.3}$ 合金纳米线阵列而言,高达 75 的长径比导致了明显的形状各向异性,因此为了减小退磁能,磁矩主要沿着纳米线线轴方向排列,从而易磁化方向平行于纳米线线轴,表现出很强的垂直磁各向异性.然而在靠近纳米线阵列末端,为了减小表面磁荷,磁矩便会偏离纳米线线轴方向排列.(2)纳米线阵列内部平均超精细场比末端的小,而平均同质异能移比末端的大.对于这种现象的物理解释还不清楚,尚待进一步

研究.

4. 结 论

利用电化学沉积方法在阳极氧化铝模板中制备了非晶 $\text{Fe}_{89.7}\text{P}_{10.3}$ 合金纳米线阵列.所得到的纳米线阵列具有垂直磁各向异性,拥有高的矫顽力.在室温下纳米线阵列内部 Fe 自旋磁矩几乎平行于纳米线线轴,在纳米线中实现了宏观上无序非晶合金磁矩的有序排列.这两个特点是传统的软磁非晶材料所不具备的.在纳米线阵列的末端,Fe 自旋磁矩会偏离纳米线线轴.室温下纳米线阵列内部平均超精细场比末端的小,而平均同质异能移比末端的大.

- [1] Maurer M , Cadeville M C , Sanchez J P 1979 *J. Phys. F: Metal Phys.* **9** 271
- [2] Kazuhide T , Matsumi Y , Kenji S 1982 *J. Phys. Soc. Japn.* **51** 3882
- [3] Elsukov E P , Vorobev Y N , Trubachev A V *et al* 1990 *Phys. Stat. Sol. (a)* **117** 291
- [4] Arnyanov S , Vitkova S , Blaioiev O 1997 *J. Appl. Electrochem.* **27** 185
- [5] Silva R C , Sartorelli M L , Sardela M *et al* 2001 *Phys. Stat. Sol. (a)* **187** 85
- [6] Logan J , Sun E 1976 *J. Non-Cryst. Solids* **20** 285
- [7] Vavassori P , Ronconi F , Puppini E 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 6177
- [8] Fdez-Gubieda M L , Garéfa-Arribas A , Barandiarán J M *et al* 2000

Phys. Rev. B **62** 5746

- [9] Zabala N , Puska M J , Nieminen R M 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 3336
- [10] Jorritsma J , Mydosh J A 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 901
- [11] Danh T M , Duc N H , Thanh H N *et al* 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 7208
- [12] Xue D S , Shi H G 2004 *Nanotechnology* **15** 1752
- [13] Liu Q F , Wang J B , Peng Y *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2008 (in Chinese)[刘青芳、王建波、彭勇等 2001 物理学报 **50** 2008]
- [14] Li F S , Ren L Y , Niu Z P *et al* 2002 *Sci. China B* **32** 420 (in Chinese)[李发伸、任立元、牛紫平等 2002 中国科学 B **32** 420]

Magnetic properties of amorphous $\text{Fe}_{89.7}\text{P}_{10.3}$ alloy nanowire arrays^{*}

Shi Hui-Gang Fu Jun-Li Xue De-Sheng[†]

(*Key Laboratory of Magnetism and Magnetic Materials of Ministry of Education, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China*)

(Received 16 December 2004; revised manuscript received 22 March 2005)

Abstract

Amorphous $\text{Fe}_{89.7}\text{P}_{10.3}$ alloy nanowire arrays were fabricated in an anodic aluminum oxide template by means of electrodeposition. X-ray diffraction, transmission electron microscopy, vibrating sample magnetometer and Mössbauer spectrometer are employed to study the structure and magnetic properties of the nanowire arrays. The results show that the nanowire arrays are amorphous with a perpendicular magnetic anisotropy and high coercivity $H_c = 3.04 \times 10^4$ A/m. The mean hyperfine field and the mean isomer shift of the inside of nanowires are 2.15×10^6 A/m and 0.07 mm/s, respectively. The mean hyperfine field (2.33×10^6 A/m) at the end of nanowires is higher than that of the inside of nanowires, but the mean isomer shift (0.04 mm/s) at the end of nanowires is smaller than that of the inside of nanowires. The average angle between the Fe magnetic moment and the wire axis is 16° in the the inside of nanowires, but the average angle is 28° at the end of nanowires. Due to the shape anisotropy of nanowires, the ordered alignment of magnetic moments is realized in the disordered amorphous alloy system.

Keywords : amorphous alloy, nanowire arrays, perpendicular magnetic anisotropy, Mössbauer spectra

PACC : 7550K, 7560, 7530G, 7680

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10374038, 50171032).

[†]E-mail: xueds@lzu.edu.cn