

# Fe<sub>100-x</sub>Pd<sub>x</sub> 合金纳米线阵列的制备及其磁性研究<sup>\*</sup>

陈丽婕<sup>1)</sup> 李养贤<sup>1)</sup> 陈贵锋<sup>1)</sup> 刘何燕<sup>1)</sup> 刘晓旭<sup>2)</sup> 吴光恒<sup>2)†</sup>

1) 河北工业大学材料学院, 天津 300130)

2) 中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家实验室, 北京 100080)

(2006 年 1 月 17 日收到, 2006 年 3 月 22 日收到修改稿)

利用直流电沉积法在多孔阳极氧化铝模板中制备出了一系列 Fe<sub>100-x</sub>Pd<sub>x</sub> 磁性纳米线阵列. Pd 的增加使纳米线的总体磁性降低, 各向异性和矫顽力也发生了较大的变化. 当 Pd 含量高达  $x = 30$  时, 纳米线仍有相当高的矫顽力 (7.48 kA/m) 和较明显的各向异性, 但当 Pd 的含量增加到 50% 时, 纳米线的易磁化方向由平行线的方向反转到垂直线的方向. 实验证明, 这是由于在 Fe<sub>80</sub>Pd<sub>20</sub> 和 Fe<sub>70</sub>Pd<sub>30</sub> 中连续的磁性相在 Fe<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub> 纳米线中变成了与非磁性相相间隔的非连续片状结构. 片状磁性相的形状各向异性使易磁化方向转变到垂直纳米线轴的方向. 从生长动力学的角度对 Fe<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub> 纳米线中这种片状的形成进行了解释.

关键词: 纳米线, 电化学沉积, 磁性

PACC: 7550, 7590

## 1. 引 言

一维磁性纳米材料是近年来的研究热点<sup>[1-5]</sup>, 主要是因为它们在超高密度磁存储磁光存储以及高频磁介质等领域有着十分重要的科学意义和潜在应用价值. 然而, 在过去的工作中, 一维磁性合金纳米线阵列的组成, 主要是一元或多元磁性金属, 铁磁-非铁磁元素合金(复合)系统纳米线最近才引起了人们的广泛关注<sup>[6-10]</sup>. 相关的工作报道表明, 这些有意义的掺杂和复合, 呈现出丰富的磁学现象. 但是, 并非很多工作将两元材料的物理性质和纳米线的生长机制结合在一起进行研究.

我们过去曾经报道过 Fe<sub>95</sub>Pd<sub>5</sub> 纳米线的磁性研究结果<sup>[11]</sup>. 以往的工作表明, 痕量的 Pd 掺入导致 Fe 纳米线的完整性在一定程度上受到破坏, 使纳米线的内禀磁晶各向异性减弱, 突出了线的形状各向异性. 样品具有了相当好的总体各向异性和方形度. 本工作中, 我们进一步增加了 Pd 的掺入量, 得到一系列 Fe<sub>100-x</sub>Pd<sub>x</sub> 纳米线阵列, 发现主要的纳米线产物并非 FePd 合金, 而是 Fe 和 Pd 两种物质的复合物. 对其磁学性质进行的研究发现, 随着 Pd 掺入量

的增加, Fe-Pd 二元纳米线阵列的矫顽力和各向异性发生了明显的变化. 结合各种测量和前人的工作, 从结构方面和纳米线的生长机制两个角度进行了分析和解释.

## 2. 实验方法

本工作采用两步阳极氧化工艺制备多孔氧化铝模板<sup>[12]</sup>. 两步氧化完成后, 用饱和的 CuCl<sub>2</sub> 溶液去除残留金属铝, 用 5wt% 的 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 溶液化学腐蚀去掉障碍层, 再用去离子水多次清洗后烘干. 最后在氧化铝模板的一面镀上一层约 200nm 厚的 Cu 作为电极. 所用电解液为 0.2mol/L FeCl<sub>2</sub> 和 0.01mol/L PdCl<sub>2</sub> 的混合溶液. 值得指出的是, 这样的电解液中, Fe 和 Pd 离子的浓度为 20:1. Fe 离子的浓度远远高于我们希望的纳米线目标成分: Fe<sub>80</sub>Pd<sub>20</sub>-Fe<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub>. 这是由于 Pd 的沉积电位远远高于 Fe 的, 在相同的沉积电压下 Pd<sup>2+</sup> 的沉积速度会远远大于 Fe<sup>2+</sup> 的沉积速度. 而 Pd<sup>2+</sup> 几乎和所有的络合剂都会生成沉淀, 因此不能利用添加络合剂的办法来降低 Pd 的沉积电位. 目前 FePd 二元纳米线的生长, 都是在  $M_{Pd^{2+}}/M_{Fe^{2+}}$  比值远远偏离目标分子式的原子比的溶液中进行的.

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号 50472034)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: usem201@aphy.iphys.ac.cn

这是多元纳米线生长的一种特殊情况. 利用以饱和甘汞电极作参比电极的三电极恒电位仪(DJS-292A), 选取不同的沉积电位  $-1.1$ ,  $-1.0$  和  $-0.9\text{V}$  进行电化学沉积, 得到了一系列不同成分的  $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x$  ( $x = 50, 30, 20$ ) 纳米线阵列, 所得样品的化学组分是利用扫描电镜的 X 射线能谱(EDS)来测定的. 纳米线的结构由 X 射线粉晶衍射(XRD)利用 Cu 的  $K\alpha$  射线测得. 透射电子显微镜(TEM)观察样品形貌. 利用超导量子干涉磁强计(Quantum Design, MPMS-5s)测量了一系列成分的样品在低温 5K 和室温 300K 下的磁性.

### 3. 结果和讨论

本工作制备了整体成分分别为  $\text{Fe}_{80}\text{Pd}_{20}$ ,  $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$  和  $\text{Fe}_{50}\text{Pd}_{50}$  三种纳米线阵列. 图 1 分别给出了 AAO 模板中纳米线阵列的 XRD 测量结果. 从图中可以看出, 有大量的纯 Pd 的衍射峰, 这说明在三个样品中, Fe-Pd 并没有成为合金, 大量的 Pd 是以纯相状态存在于纳米线中, 与纳米线的磁性相形成复

合物质. 由于 XRD 没有观察到明显的合金相衍射峰, 根据以往工作的结果<sup>[11]</sup>, 我们认为磁性相是 Fe 和少量 Pd 在溶解度范围内与 Fe 形成的  $\alpha\text{Fe}$  固溶体的混合物. 非磁性相 Pd 在纳米线中则是以团簇的状态存在. 后面我们可以看到, 这些团簇和磁性相的形态和尺寸, 决定了纳米线的磁性特征.

在纯 Fe 和 Fe 基二元纳米线的生长中, Fe 的 XRD 峰难以观察到的现象是相当普遍的. 其原因目前仍然不是很清楚. 即使能观察到, 也只能得到  $\alpha\text{Fe}$  相最强的 (110) 衍射峰<sup>[11]</sup>. 我们的  $\text{Fe}_{80}\text{Pd}_{20}$  样品中只有 Pd 的峰, 没有出现任何 Fe 的峰; 样品  $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$  和  $\text{Fe}_{50}\text{Pd}_{50}$  除了出现了同样的 Pd 的峰, 同时还可以看到很清晰的 Fe 的 (110) 峰. 也就是说, 含 Pd 量较高的  $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$  和  $\text{Fe}_{50}\text{Pd}_{50}$  样品, 可以观察到 Fe 的 (110) 峰, 而对 Fe 含量相对高的  $\text{Fe}_{80}\text{Pd}_{20}$  样品, 反而没出现 Fe 的峰. 为了弄清样品中 Fe(110) 峰消失的问题, 对这个样品也测量了纳米线连同模板粉碎成粉末的 XRD, 并与片状测量的 XRD 结果进行了对比, 图 1(a) 中的插图就是 XRD 结果的对比图. 可以看到, 原来观察不到的 Fe(110) 峰在粉碎以后出现了. 这些实验结果说明, 在我们的  $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x$  纳米线的复合结构中,  $\alpha\text{Fe}$  形成了 (110) 高度取向的织构结构.

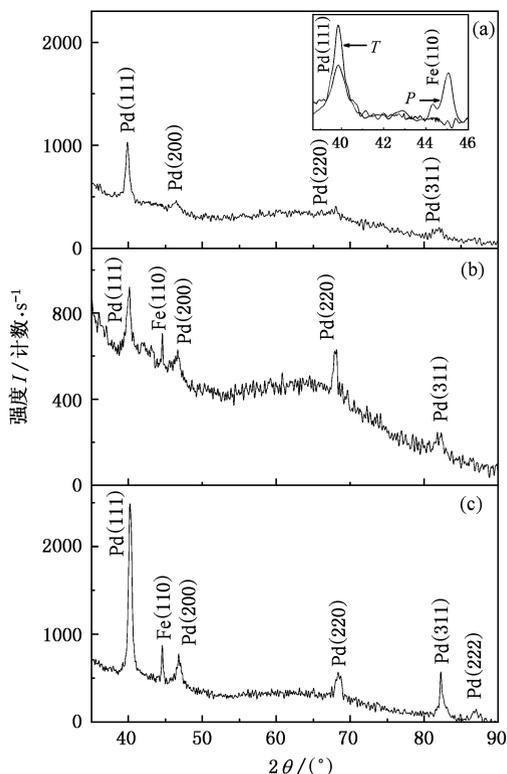


图 1 不同成分纳米线阵列的 XRD 结果 (a)  $\text{Fe}_{80}\text{Pd}_{20}$  (b)  $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$  (c)  $\text{Fe}_{50}\text{Pd}_{50}$  (a) 中的插图是该样品片状纳米线阵列的 XRD ( $T$  曲线) 和粉碎成粉末后的纳米线的 XRD ( $P$  曲线) 结果的比较

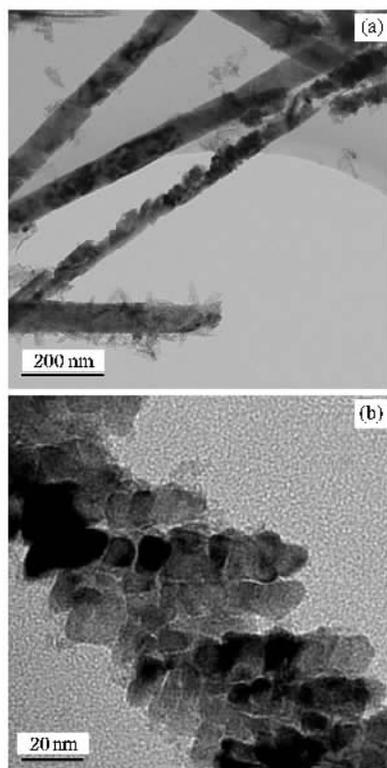


图 2  $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$  (a) 和  $\text{Fe}_{50}\text{Pd}_{50}$  (b) 纳米线的 TEM 照片

其中  $\text{Fe}_{80}\text{Pd}_{20}$  纳米线中观察不到 (110) 峰的原因, 是该样品的  $F_c(110)$  方向与纳米线阵列的法线偏离较大所造成的. 在含 Fe 相对较少的另外两个样品中,  $F_c(110)$  方向与阵列的法线则比较接近. 这种现象的产生可能与生长纳米线所加的电压有关, 具体原因还不知道.

图 2 为  $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$  和  $\text{Fe}_{50}\text{Pd}_{50}$  纳米线的 TEM 形貌观察照片. 从图 2(a) 中可以看出  $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$  纳米线基本上是连续和均匀的, 直径大约为 60nm, 这与模板的孔径一致. 其中不少纳米线存在团簇和破缺, 这影响了纳米线的完整性. 从图 2(b) 中可以看出  $\text{Fe}_{50}\text{Pd}_{50}$  纳米线是由 15nm 左右厚度的片状结构组成, 而且还可以很清晰的看到片与片之间有一定的缝隙, 物质轴向分布的连续性被破坏.

我们认为, 在本工作平稳恒定的沉积条件下, 产生这种特殊的片状结构是由 Fe-Pd 二元纳米线特殊的生长特性所决定的. 在前面的实验部分我们已经指出, 电解液中 Pd 和 Fe 的含量比值  $M_{\text{Pd}^{2+}}/M_{\text{Fe}^{2+}}$  (1:20) 与要求得到的纳米线的成分比 ( $\text{Fe}_{80}\text{Pd}_{20}$ ,  $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$  和  $\text{Fe}_{50}\text{Pd}_{50}$ ) 很不一样. 也就是说, Fe, Pd 两元素在固液界面上液体一侧的比例与固体一侧的相差很大. 因此边界层效应在  $\text{Fe}_{50}\text{Pd}_{50}$  纳米线的生长过程中不能忽视. 由于  $\text{Fe}^{2+}$  的沉积速度对电压变化比  $\text{Pd}^{2+}$  敏感得多, 而且制备  $\text{Fe}_{50}\text{Pd}_{50}$  样品采用的沉

积电压比  $\text{Fe}_{80}\text{Pd}_{20}$  和  $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$  所用的要低, 相对而言, 不太受沉积电位影响的  $\text{Pd}^{2+}$  的沉积速度就更大于  $\text{Fe}^{2+}$  的. 这样, 在沉积  $\text{Fe}_{50}\text{Pd}_{50}$  样品时, 由于  $\text{Pd}^{2+}$  的沉积速度过快, 而溶液中  $\text{Pd}^{2+}$  的相对浓度又很低, 这样在边界层内将会出现周期性的瞬间  $\text{Pd}^{2+}$  的“耗尽态”. 这时  $\text{Fe}^{2+}$  的瞬间沉积速度就会大大提高, 生长成被 Pd 非磁性相间隔的片状磁性相. 这样循环生长下去, 就得到了磁性相为不连续的  $\text{Fe}_{50}\text{Pd}_{50}$  纳米线. 而在生长  $\text{Fe}_{80}\text{Pd}_{20}$  和  $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$  纳米线时, 因为沉积电压相对较高, 这种边界层效应的影响相对较弱, 因此磁性相是连续的.

利用 SQUID 测量了  $\text{Fe}_{80}\text{Pd}_{20}$ ,  $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$  和  $\text{Fe}_{50}\text{Pd}_{50}$  纳米线阵列的磁性, 如图 3 所示. 从图 3(a) 中可以看出,  $\text{Fe}_{80}\text{Pd}_{20}$  纳米线阵列在 5K 显示了很好的各向异性, 并沿纳米线轴向易磁化. 从前面的 TEM 形貌照片看到, 磁性相是连续分布的, 纳米线的形状各向异性主导了总体各向异性. 矫顽力在低温下超过 13.27kA/m. 这样的磁性特征与我们过去做的  $\text{Fe}_{95}\text{Pd}_5$  的纳米线阵列是一致的<sup>[11]</sup>. 我们的工作说明, 当 Pd 含量相当幅度地增加时, 纳米线仍然具有很好的各向异性和比较大的矫顽力. 但矫顽力比  $\text{Fe}_{95}\text{Pd}_5$  的 (23.09 kA/m) 有所降低. 这可能是由于 Fe 含量的减少, 降低了纳米线的总体磁性和降低了磁性相颗粒的交换作用. 如图 3(b) 所示, 随着温度增

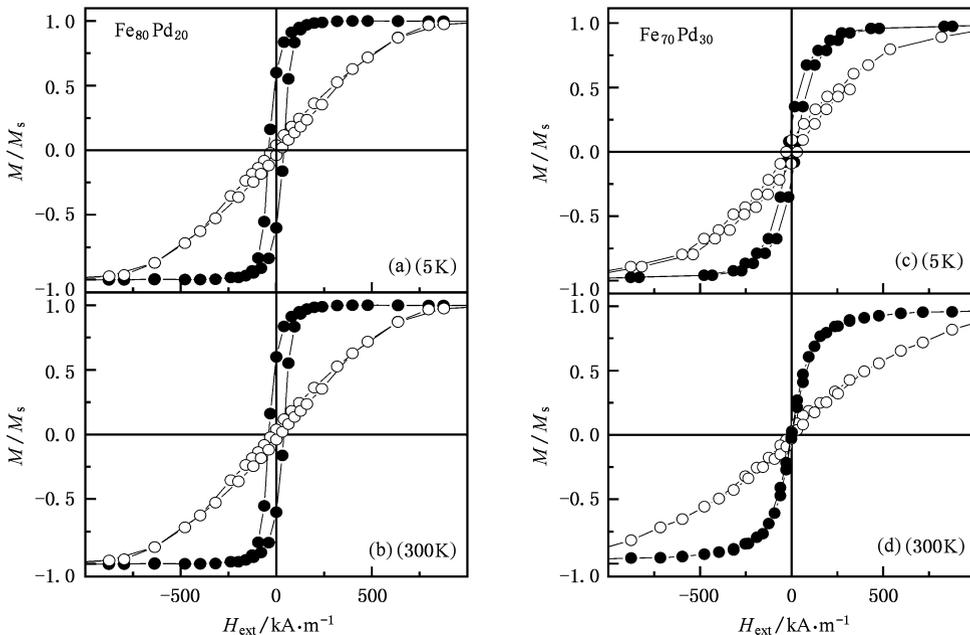


图 3  $\text{Fe}_{80}\text{Pd}_{20}$  和  $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$  纳米线阵列在低温 5K 和室温 300K 下的沿平行 (—●—) 和垂直 (—○—) 于纳米线方向上的磁滞回线

高到 300K, 各向异性仍然保持不变, 虽然矫顽力有所降低, 但方形度有所提高. 这是由于在高温时纳米线的内禀磁晶各向异性降低, 而形状各向异性相对变强的缘故.

对于  $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$  纳米线阵列, 图 3(c) 显示出样品的各向异性与  $\text{Fe}_{80}\text{Pd}_{20}$  同样, 但矫顽力降低到  $7.48\text{kA/m}$  (5K). 同时, 方形度大大降低, 几乎为零. 原因是多方面的. 首先, Pd 含量的进一步增加, 使纳米线总体磁性更加降低. 纳米线的完整性也受到破坏, 从图 3(a) 我们已经看到. 其次, 更主要的原因是这个样品的纳米线择优取向在 (110) 方向, 如图 1(b) 中所示. 在立方结构的纯铁中 (001) 方向为易磁化方向, 而 (110) 相对难磁化 (111) 是最难磁化的方向. 纳米线轴线接近 (110), 意味着更难磁化. 综合矫顽力和易磁化性的变化,  $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$  样品的方形度大幅度下降. 图 3(d) 是这个样品在 300K 的磁化曲线, 其矫顽力几乎下降到零. 对比图 3(c) 和 (d), 我们可以看到这个样品的两个特点, 一个是矫顽力随温度变化的幅度很大, 一个是垂直方向的矫顽力大于平行方向. 这说明, 这个样品的矫顽力还与纳米线的取向方向有很大的关系.

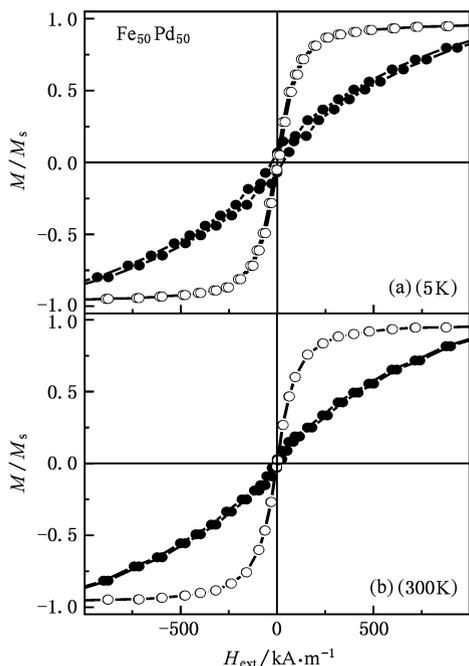


图 4  $\text{Fe}_{50}\text{Pd}_{50}$  纳米线阵列在低温 5K 和室温 300K 下的沿平行 (—●—) 和垂直 (—○—) 于纳米线方向上的磁滞回线

图 4(a) 是  $\text{Fe}_{50}\text{Pd}_{50}$  纳米线阵列 5K 温度下的磁

化曲线. 值得注意的是, 当 Pd 增加到这个成分时, 纳米线阵列的易磁化方向翻转到垂直线的方向, 样品变成了所谓面各向异性. 各向异性翻转得如此彻底, 这在以往的报道中是相当少见的. 也就是说, 平行于纳米线方向变成难磁化的了, 与前面两个样品的各向异性特征正好相反, 这与大多数磁性纳米线的各向异性特征也是相反的. 我们认为由于 Pd 含量增加到  $\text{Fe}_{50}\text{Pd}_{50}$  以后, 磁性相沿轴向不再连续, 而沿径向连续, 形成了片状结构. 这样的形状各向异性将纳米线整体的易磁化方向转变到了垂直的方向. 在以往报道的两元纳米线中, 磁性相为不连续短棒的样品也观察到这种垂直纳米线为易磁化的现象<sup>[13,14]</sup>, 只不过没有我们的样品这样明显. 这是因为在我们的  $\text{Fe}_{50}\text{Pd}_{50}$  样品中, 纳米线中的片状磁性相的厚度更小, 只有 15 nm 左右.

图 4(b) 是这个样品 300K 的测量曲线. 虽然随着温度升高, 材料的磁晶各向异性应该有很大的变化, 但是在测量曲线中没有观察到总体各向异性的变化. 矫顽力随温度上升而下降是与一般磁性纳米线一致的. 但是, 将  $\text{Fe}_{50}\text{Pd}_{50}$  样品与  $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$  纳米线相比, 我们可以看到, 前者平行方向测量的矫顽力大于垂直方向的, 而后者与之相反. 考虑到一般磁性材料中磁畴排列倾向沿易磁化方向的特点, 磁畴在两个样品中的排列形式应该发生了变化, 这就产生了两个样品在矫顽力特点上的差别.

## 4. 结 论

通过直流电沉积法在多孔氧化铝模板中制备出了一系列  $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x$  磁性纳米线阵列. 结构分析表明, Pd 以纯相状态存在, 并与磁性相形成复合物. 随着 Pd 含量的增加, 在 Pd 含量高达  $x = 30$  时, 纳米线中磁性相仍然连续分布, 沿轴向的形状各向异性的主导作用得以保持, 并有相当高的矫顽力和较好的方形度. 但 Pd 的增加使纳米线的总体磁性降低, 各向异性和矫顽力受到磁晶各向异性的影响较大. 当 Pd 的含量进一步增加到 50% 时, 我们观察到纳米线的易磁化方向由平行线的方向反转到垂直线的方向. 根据 TEM 测量结果和前人两元纳米线的工作结果, 结合我们 Fe-Pd 对两元纳米线的特殊生长特性分析, 我们认为这是纳米线中磁性相由连续的转变成了两相相互间隔的非连续片状结构所产生的.

- [ 1 ] Su Y K , Qin D H , Zhang H L , Li H , Li H L 2004 *Chem. Phys. Lett.* **388** 406
- [ 2 ] Shi H G , Fu J L , Xue D S 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3862 ( in Chinese )[ 史慧刚、付军丽、薛德胜 2005 物理学报 **54** 3862 ]
- [ 3 ] Qin D H , Peng Y , Wang C W , Xue D S 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 ]
- [ 4 ] Thurn-Albrecht T , Schotter J , Kastle G A , Emley N , Shibauchi T , Krusin-Elbaum L , Guarini K , Black C T , Tuominen M T , Russell T P 2000 *Science* **290** 2126
- [ 5 ] Wang Y W , Zhang L D , Meng G W , Peng X S , Jin Y X , Zhang J 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 2502
- [ 6 ] Li W X , Shen T H 2005 *J. Appl. Phys.* **97** , 10J706
- [ 7 ] Ding J B , Qin D H , Huang Y , Cao L , Li H L 2003 *J. Mater. Engin. Perf.* **12** 584
- [ 8 ] Gao J H , Zhan Q F , He W , Sun D L , Cheng Z H 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 232506
- [ 9 ] Ji G B , Tang S L , Gu B X , Du Y W 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 8862
- [ 10 ] Xue D S , Shi H 2004 *Nanotechnology* **15** 1752
- [ 11 ] Hu H N , Chen J L , Wu G H , Chen L J , Liu H Y , Li Y X , Qu J P 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 389 ( in Chinese )[ 胡海宁、陈京兰、吴光恒、陈丽婕、刘何燕、李养贤、曲静萍 2005 物理学报 **54** 4370 ]
- [ 12 ] Hu H N , Chen J L , 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 ] Su Y K , Qin D H , Zhang H L , Li H , Li H L 2004 *Chem. Phys. Lett.* **388** 406
- [ 14 ] Huang Y H , Okumura H , Hadjipanayis G C , Weller D 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 6871

## Fabrication and magnetic properties of $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x$ nanowire arrays<sup>\*</sup>

Chen Li-Jie<sup>1)</sup> Li Yang-Xian<sup>1)</sup> Chen Gui-Feng<sup>1)</sup> Liu He-Yan<sup>1)</sup> Liu Xiao-Xu<sup>2)</sup> Wu Guang-Heng<sup>2)†</sup>

<sup>1)</sup> School of Material Sciences and Engineering , Hebei University of Technology , Tianjin 300130 , China )

<sup>2)</sup> Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics , Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China )

( Received 17 January 2006 ; revised manuscript received 22 March 2006 )

### Abstract

$\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x$  nanowire arrays with different compositions have been fabricated in anodic aluminum oxide templates by electrodeposition. Around  $x = 30$  , the nanowire arrays still show rather high coercivity ( 7.48 kA/m ) and axial anisotropy. But increasing the Pd content to  $x = 50$  , the magnetization easy axis is tuned to be perpendicular to the nanowires. It is attributed to the discontinuous magnetic layer being separated by non-ferromagnetic sheets grown in the  $\text{Fe}_{50}\text{Pd}_{50}$  nanowires , such that the shape anisotropy overturns the easy axis. The formation of the laminated structure in  $\text{Fe}_{50}\text{Pd}_{50}$  nanowires has been discussed based on the growth kinetics.

**Keywords** : nanowire , electrodeposition , magnetic property

**PACC** : 7550 , 7590

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 50472034 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : usem201@aphy.iphy.ac.cn