

# Ni 纳米线阵列的铁磁共振研究<sup>\*</sup>

袁淑娟<sup>1)†</sup> 周仕明<sup>2)</sup> 鹿 牧<sup>3)</sup>

1) (上海大学物理系, 上海 200444)

2) (复旦大学应用表面国家重点实验室, 复旦大学物理系, 上海 200433)

3) (南京大学物理系, 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

(2005 年 5 月 17 日收到, 2005 年 6 月 8 日收到修改稿)

通过改变氧化电压和酸性溶液制备了孔径、孔隙率不同的阳极氧化铝模板, 用电沉积方法在模板中制备了 Ni 有序纳米线阵列, 并用铁磁共振技术和振动样品磁强计对其进行了研究. 研究表明 Ni 纳米线阵列存在着较强的偶极相互作用, 偶极相互作用与纳米线的形状各向异性之间的竞争决定了纳米线的易磁化方向. 随着纳米线阵列密度的增加, 线间的偶极相互作用增加, 使得纳米线易磁化方向从平行于纳米线方向渐趋向于垂直于纳米线的平面内.

关键词: 纳米线, 铁磁共振, 偶极相互作用, 氧化铝模板

PACC: 7650, 7530G, 7550C

## 1. 引 言

纳米磁性材料具有不同于大块体材料的独特性质, 在超高密度磁记录介质、传感器和其他的器件中具有重要的应用前景<sup>[1-3]</sup>, 因此需要对这些磁性纳米材料的静磁特性和磁弛豫过程有一个全面的了解. 制备纳米材料的方法有很多, 用电化学沉积或气相沉积等方法在自组织模板中制备有序纳米点和纳米线阵列引起了人们广泛关注, 这种方法具有制备简单、花费小和效率高等优点<sup>[4-6]</sup>. 目前采用的模板主要是高分子聚合物、阳极氧化铝、云母等. 其中, 由于氧化铝模板制备相对比较容易, 无需昂贵的设备, 而且可以根据需要调节孔径大小和孔心距, 所以用阳极氧化铝模板制备纳米线已经成为一个研究热点<sup>[7,8]</sup>.

最近几年来, 磁性纳米线阵列的静磁特性已经被广泛研究, 其磁弛豫性质在基础研究和应用领域也具有重要的意义, 引起了各国科学家浓厚的兴趣. 如用布里渊散射技术研究纳米线的动力学模式<sup>[9,10]</sup>, 以及用磁共振技术研究了纳米线阵列的自旋波模式及纳米线阵列间的偶极相互作用等

等<sup>[11-14]</sup>. 在本文中, 用铁磁共振技术和振动样品磁强计研究了在阳极氧化铝模板中制备的具有不同分布密度的 Ni 纳米线阵列. 研究表明纳米线阵列的磁化反转不同于单根纳米线的磁化反转, 纳米线间的偶极相互作用对纳米线的磁化行为有较大程度的影响, 偶极相互作用与纳米线形状各向异性之间的竞争决定了纳米线阵列的易磁化方向.

## 2. 实 验

### 2.1. 氧化铝模板及纳米线阵列的制备

首先制备阳极氧化铝模板, 将高纯(99.99%)铝箔裁成尺寸为 10 mm × 5 mm × 0.1 mm 的基片, 依次在丙酮和 NaOH 溶液中脱脂和去氧化层, 用去离子水淋洗后烘干, 然后在高氯酸溶液中进行电抛光, 接着在 0.4 mol/L 的草酸、1.2 mol/L 的硫酸或 0.5 mol/L 的磷酸电解液中进行阳极氧化 2 h, 以铂片为对电极, 工作电压为 15—100V. 在氧化过程中用磁力搅拌器搅拌溶液, 将阳极氧化时阳极附近产生的热量及时散发出去, 同时将整个阳极氧化装置放在温度可保持恒定的溶液槽中(溶液槽温度 ≤ 5℃), 以此保

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号:10504019)和上海市重点学科建设项目(批准号:T0104)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: shujuan@staff.shu.edu.cn

持在整个阳极氧化过程中溶液温度恒定. 我们通过改变氧化电压和酸性溶液制备了孔径、孔隙率不同的阳极氧化铝模板. 然后在室温下用交流电沉积的方法在氧化铝模板中制备 Ni 纳米线, 所用沉积液为 120 g/L  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 另外沉积液中加入有 45g/L  $\text{H}_3\text{BO}_3$  作为缓冲剂, 沉积时用的对电极为石墨电极, 所用的交流电频率为 100 Hz, 工作电压为 10 V (有效值), 沉积时间均为 5 min.

## 2.2. 样品的测试

为了表征氧化铝模板纳米孔的形貌, 将氧化铝膜与剩余铝基底分离, 用原子力显微镜 (AFM) 和扫描电镜 (SEM) 观察表面形貌和确定孔径尺寸及孔隙率. 利用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析了 Ni 纳米线阵列膜的织构情况, 纳米线阵列的静磁特性采用振动样品磁强计 (VSM) 测量. 铁磁共振 (FMR) 谱是用 Bruker 公司的 ER200D-SRC 顺磁共振仪测试的, 微波频率固定在  $f = 9.778$  GHz, 磁场自动扫描, 最大磁场为  $1.12 \times 10^6$  A/m. 样品放在石英杆上, 微波场始终垂直于外加直流磁场和纳米线轴, 如图 1 所示. 其中,  $h_{\text{rf}}$  表示微波场,  $\theta_{\text{H}}$  为外磁场与纳米线轴之间的夹角, 当外加磁场平行于纳米线时定义为  $H_{\parallel}$ , 即  $\theta_{\text{H}} = 0^\circ$ , 当外加磁场垂直于纳米线时定义为  $H_{\perp}$ , 即  $\theta_{\text{H}} = 90^\circ$ .

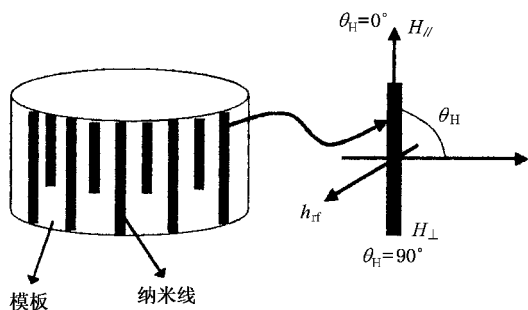


图 1 纳米线阵列的铁磁共振实验坐标示意图

## 3. 结果与讨论

### 3.1. SEM 分析

图 2 给出了两张氧化铝模板的顶视图, 图 2(a) 和 (b) 的样品分别是在 0.4 mol/L 的草酸和 0.5 mol/L 的磷酸溶液中制备. 从图中可看出氧化铝模板的微孔分布均匀, 直径基本相同. 模板的结构取决于制备

条件, 模板的微孔直径和孔隙率的大小由氧化过程中的氧化溶液和阳极氧化电压决定. 根据 SEM 结果, 我们可以计算出模板的孔径大小和孔隙率.

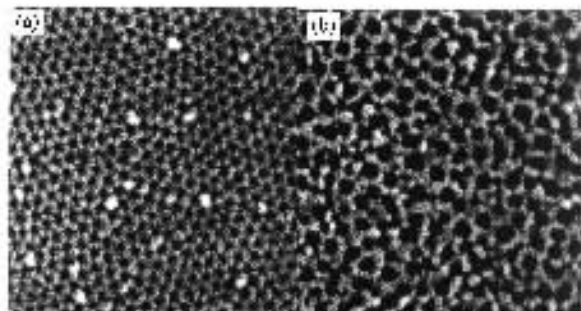


图 2 阳极氧化铝模板顶部 SEM 图 (a) 阳极氧化电压为 40V, 孔径约为 50nm (b) 阳极氧化电压为 90V, 孔径约为 100 nm

### 3.2. XRD 分析

采用 XRD 研究了 Ni 纳米线阵列膜的晶体结构和织构情况. 图 3 为不同直径的 Ni 纳米线阵列的 XRD 图, 从图中可以看出, 所有的衍射峰都和 fcc 结构的 Ni 的衍射峰相对应. 在 Ni 纳米线中, 易轴为 [111] 方向, X 射线的结果表明, 所有的纳米线阵列中的 Ni 的 (111) 面均沿着纳米线的长轴方向生长. 因此, 在 Ni 纳米线阵列中形状各向异性和磁晶各向异性决定易轴均沿着线的长轴方向. 随着纳米线直径的增加, fcc-Ni 的其他衍射峰也逐渐出现, 表明纳米线的织构程度有所下降. 但是 [111] 衍射峰的强度始终最强, 表明沿着易磁化轴方向的织构始终存在.

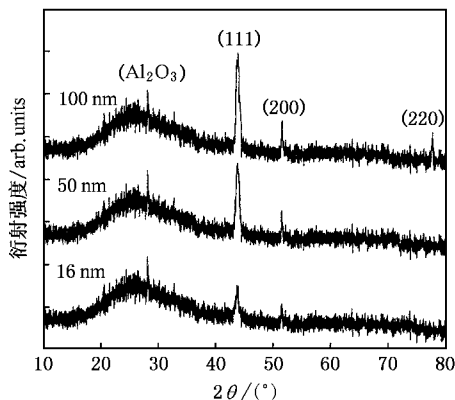


图 3 不同直径的 Ni 纳米线阵列膜的 XRD 图

### 3.3. FMR 分析方法

外加直流稳恒磁场  $H$  的方向用极角  $\theta_{\text{H}}$  和方位角  $\phi_{\text{H}}$  来表征, 磁化强度  $M$  的方向用  $\theta$  和  $\phi$  来表征. FMR 角度变化谱可用 Landau-Lifshitz-Gilbert 方程

来分析<sup>[15]</sup>.

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = -\gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{eff}}) + \frac{G}{\gamma M_S^2}(\mathbf{M} \times \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t}). \quad (1)$$

式中,  $\gamma (= g\mu_B/\hbar)$  和  $G$  分别为旋磁比和吉尔伯特阻尼因子,  $g$  和  $\mu_B$  分别为 Landé 因子和玻尔磁矩,  $H_{\text{eff}}$  为有效磁场,  $M_S$  为饱和磁化强度. 忽略方程(1)中的阻尼项, 可得到色散方程

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \frac{1}{(M_S \sin\theta)^2} \left[ \frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2} \frac{\partial^2 E}{\partial \phi^2} + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \theta \partial \phi}\right)^2 \right]. \quad (2)$$

单根无限长圆柱体的总能量密度一般包括三部分: 塞曼能、退磁能(形状各向异性能)和二阶单轴各向异性能(轴平行于纳米线轴)<sup>[16]</sup>. 对于阳极氧化铝模板来说, 空隙率一般都大于 30%, 对于如此高的空隙率, 纳米线间的偶极相互作用不能忽略, 研究表明这种偶极相互作用可等效于易轴垂直于纳米线轴方向的偶极相互作用场  $H_{\text{dip}}^{[12]}$ ,  $H_{\text{dip}}$  与形状各向异性场之间的竞争决定了纳米线的易磁化方向. 因此, 纳米线阵列的能量密度还应该包括这部分由偶极相互作用贡献的能量, 则能量密度表达式为

$$E = (K_U + \mu_0 \pi M_S^2) \sin^2 \theta + \frac{1}{2} \mu_0 M_S H_{\text{dip}} \sin^2 \theta - \mu_0 M_S H_{\text{dip}} \sin\theta \sin\theta_H \cos(\phi - \phi_H) + \cos\theta \cos\theta_H, \quad (3)$$

其中  $(\theta, \phi)$  和  $(\theta_H, \phi_H)$  分别是磁化强度  $\mathbf{M}$  和外加磁场  $\mathbf{H}$  的极角和方位角,  $M_0$  为真空磁导率. 第一项为形状各向异性能和二阶单轴各向异性能, 第二项为偶极相互作用能, 第三项为塞曼能. 在我们当前的实验中,  $\phi = \phi_H = 0$ , 因此色散关系为

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = [(H_{\text{eff}} \cos 2\theta + H_{\text{RES}} \cos(\theta - \theta_H))] \times [(H_{\text{eff}} \cos^2 \theta + H_{\text{RES}} \cos(\theta - \theta_H))], \quad (4)$$

其中  $H_{\text{RES}}$  为共振场,  $H_{\text{eff}} = 2\pi M_S + H_U - H_{\text{dip}}$ ,  $H_U = \frac{2K_U}{\mu_0 M_S}$ .  $K_U$  为二阶单轴各向异性常数, Ni 的块状材料的磁晶各向异性常数比较小, 在制备过程中热膨胀可能带来磁弹性各向异性<sup>[17]</sup>, 但这一部分的贡献远远小于退磁场和偶极相互作用场, 因此在拟合计算时我们可将  $H_U$  设为与空隙率无关的常数, 设  $H_U = 3.2 \times 10^4 \text{ A/m}^{[16]}$ . 平衡条件为

$$\frac{\partial E}{\partial \theta} = 0, \quad (5)$$

根据方程(3)–(5)可求出共振场  $H_{\text{RES}}$  和  $\theta_H$  之

间的依赖关系.

### 3.4. FMR 与 VSM 分析

图 4 给出了两种不同孔隙率分布的 Ni 纳米线阵列的铁磁共振微分吸收谱. 很明显在  $\theta_H = 0^\circ - 90^\circ$  范围内, 都可以看到一个很宽的共振吸收峰. 从图中可看出, 吸收峰的位置随着外加磁场与纳米线轴之间夹角的变化而变化. 根据微分吸收谱, 我们可得到共振场与  $\theta_H$  的角度依赖关系.

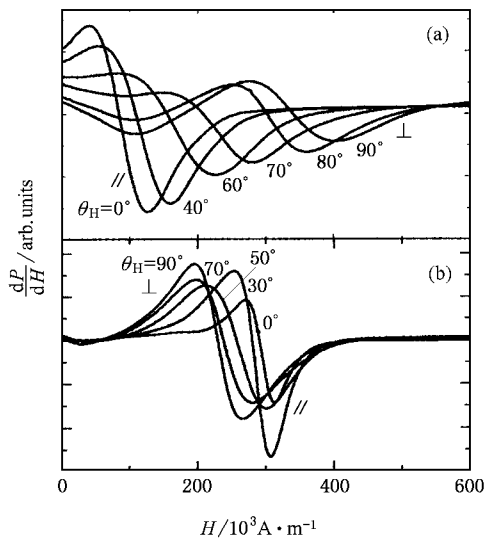


图 4 Ni 纳米线阵列的角度变化的铁磁共振吸收微分谱 (a)  $\Phi = 50 \text{ nm}$ ,  $P = 38\%$  (b)  $\Phi = 100 \text{ nm}$ ,  $P = 50\%$ ,  $\Phi$  表示纳米线直径,  $P$  表示空隙率

图 5(A) 给出了几种不同孔隙率的 Ni 纳米线阵列的共振场  $H_{\text{RES}}$  与极角  $\theta_H$  的依赖关系, 其中, 空心圆为实验数据, 实线为根据方程(3)–(5)对实验数据进行拟合的结果, 拟合参数为  $g$  因子、偶极相互作用场  $H_{\text{dip}}$ , 拟合参数列在表 1 中. 图 5(B) 给出了相应的 Ni 纳米线阵列的磁滞回线.

从图中可看出, 对于孔隙率较小的 Ni 纳米线阵列来说, 共振场  $H_{\text{RES}}$  随着  $\theta_H$  的增加而单调增加, 表明磁化易轴方向沿着纳米线轴方向, 而且角度依赖关系比较强, 表明各向异性很强. 随着孔隙率的增加, 拟合结果表明纳米线之间的偶极相互作用增加, 共振场  $H_{\text{RES}}$  对  $\theta_H$  角的依赖关系变弱. 当孔隙率增加到 50% 时, 共振场  $H_{\text{RES}}$  对  $\theta_H$  的依赖关系发生改变. 随着  $\theta_H$  的增加, 共振场  $H_{\text{RES}}$  单调减小, 有效场  $H_{\text{eff}}$  变为负的, 即偶极相互作用场克服了形状各向异性场, 使得纳米线易轴方向转为垂直于纳米线轴方

向的平面内.

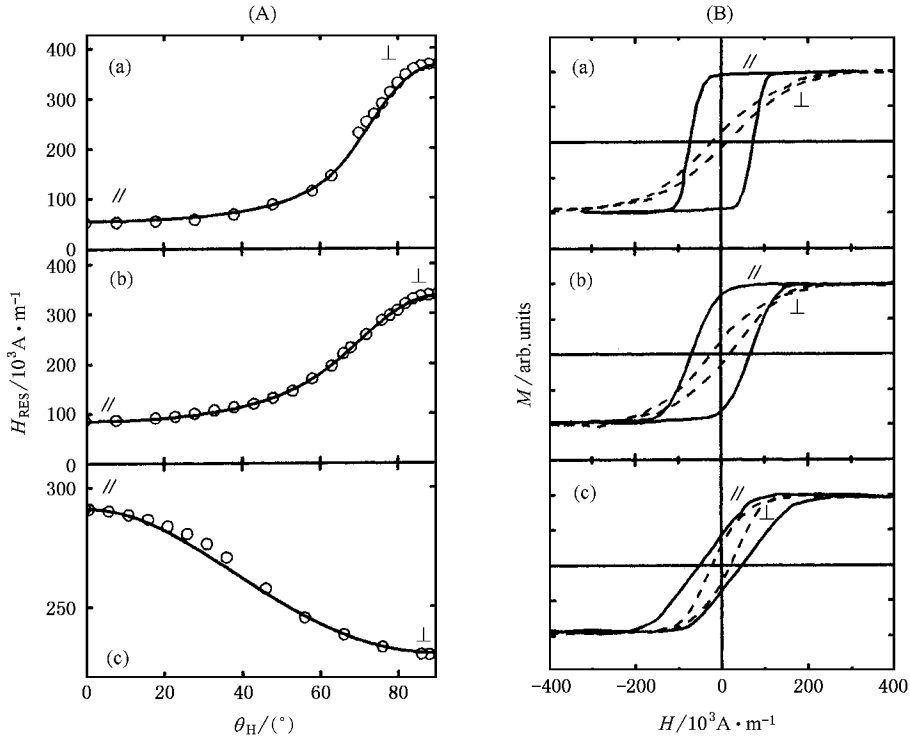


图 5 (A)为不同孔隙率的 Ni 纳米线阵列的共振场的角度关系图,空心圆为实验点,实线为计算拟合值。(B)为相应的纳米线阵列的磁滞回线,实线为外加磁场平行于纳米线轴方向,虚线为外加磁场垂直于纳米线轴方向。(a)  $\Phi = 16 \text{ nm}$ ,  $P = 30\%$  (b)  $\Phi = 50 \text{ nm}$ ,  $P = 38\%$  (c)  $\Phi = 100 \text{ nm}$ ,  $P = 50\%$

表 1 实验拟合参数  $g$ 、偶极相互作用场  $H_{\text{dip}}$  和有效各向异性场  $H_{\text{eff}}$  的值

$\Phi/\text{nm}$	$P/\%$	$g$	$H_{\text{dip}}/10^3 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$	$H_{\text{eff}}/10^3 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$
16	30	2.22	120	55
50	38	2.22	156	15
100	50	2.22	292	-120

表中  $\Phi$  表示纳米线直径,  $P$  为孔隙率.

从图 5(B) 的磁滞回线也可看出,当孔隙率较小时,外磁场平行于纳米线轴方向的磁滞回线非常方,显然易磁化轴沿平行于纳米线轴方向.随着孔隙率的增加,平行于纳米线轴方向的回线逐渐变斜,饱和场变大,而垂直于纳米线轴方向的饱和场变小,即纳米线易磁化方向趋向于垂直于纳米线轴方向的平面内,与铁磁共振结果相一致.

同时,图 5(B) 的磁滞回线的形状与利用微磁学模型对纳米线阵列的磁滞回线进行拟合所得出的结论一致<sup>[18,19]</sup>.即对于单根独立的纳米线来说,磁滞回线的形状或易轴方向主要由纳米线的长径比( $L/D$ )即形状各向异性所决定,在长径比较大的情况下,纳米线在平行于线轴方向的磁滞回线是标准的

矩形;对于纳米线阵列来说,如果纳米线线间距较小,相邻的纳米线之间就存在着较强的静磁耦合作用,这种偶极相互作用对纳米线的磁化行为有较大幅度的影响.纳米线间的静磁相互作用降低了纳米线阵列在线轴方向的矫顽力和剩磁,使纳米线在线轴方向的磁滞回线近似为一斜的平行四边形.偶极相互作用越强,线轴方向的矫顽力和剩磁越小,饱和场越大,磁滞回线也斜的越严重.

在我们制备的样品中,Ni 纳米线的长度约为  $4 \mu\text{m}$ ,直径为  $16\text{--}100 \text{ nm}$ ,长径比都大于 40,已有的研究表明对于长径比大于 40 的纳米线,退磁因子已经基本上保持不变<sup>[20]</sup>.

另一方面,纳米线直径的增大对纳米线的磁晶

各向异性也有一定的影响. 从 Ni 纳米线阵列的 XRD 分析可看出, 随着 Ni 纳米线直径的增大, 织构有所下降, 其 [111] 取向部分增加, 这也会导致垂直膜面方向的矩形度有所降低. 假设纳米线为无限长的圆柱, 简单地估计一下磁晶各向异性常数和形状各向异性常数的差别. 形状各向异性常数  $\sim \mu_0 \pi M_s^2 = 7.39 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ , 其中  $M_s = 4.85 \times 10^5 \text{ A/m}$  为块状 Ni 室温下的饱和磁化强度,  $M_0$  为真空磁导率. 块状 Ni 室温下的磁晶各向异性常数为  $K_1 = -5.48 \times 10^3 \text{ J/m}^3$ ,  $K_2 = -2.47 \times 10^3 \text{ J/m}^3$ , 由此可见, 形状各向异性常数比磁晶各向异性常数大一个数量级, 因此磁晶各向异性对 Ni 纳米线的影响可以忽略. 最近对 Fe 纳米线阵列的穆斯堡尔谱研究得出了 Fe 纳米线的形状各向异性常数, 且比 Fe 的磁晶各向异性常数大一个数量级<sup>[21]</sup>.

采用孔隙率很低的云母和高分子聚合物模板制备的纳米线阵列, 由于纳米线间间距较大, 偶极相互作用可以忽略, 在纳米线直径比较大的情况下, 纳米

线易磁化方向仍主要由形状各向异性和磁晶各向异性决定. 如采用孔隙率为 2.26% 的云母模板制备的直径为 120nm 的 Ni 纳米线阵列<sup>[22]</sup>和用 4% 的高分子模板制备的直径为 180nm 的 Ni 纳米线阵列<sup>[12]</sup>的易轴方向都沿着纳米线轴方向. 而对于用阳极氧化铝模板中制备的纳米线阵列, 由于线间间距较小, 相邻纳米线间存在着较强的偶极相互作用, 纳米线易磁化方向主要由形状各向异性和线间偶极相互作用的竞争决定.

## 4. 结 论

用电沉积方法在阳极氧化铝模板中制备了 Ni 纳米线阵列. 铁磁共振技术和振动样品磁强计对 Ni 纳米线阵列的研究表明, 纳米线间存在着较强的偶极相互作用. 纳米线阵列的易磁化方向和磁滞回线的形状主要是纳米线形状各向异性和线间偶极相互作用相互竞争并共同作用的结果.

- [ 1 ] Whitney T M , Jiang J S , Searson P C , Chien C L 1993 *Science* **261** 1316
- [ 2 ] Liu K , Nagodawithana K , Searson P C , Chien C L 1995 *Phys. Rev. B* **51** 7381
- [ 3 ] Skomski R , Xeng H , Zheng M , Sellmyer D J 2000 *Phys. Rev. B* **62** 3900
- [ 4 ] Qing D H , Peng Y , Wang C W , Li H L 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 ]
- [ 5 ] Jessensky O , Muller F , Gosele U 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 1173
- [ 6 ] Zheng M , Menon L , Zeng H , Liu Y , Bandyopadhyay S , Kirby R D , Sellmyer D J 2000 *Phys. Rev. B* **62** 12282
- [ 7 ] Masuda H , Fukuda K 1995 *Science* **268** 1466
- [ 8 ] Yu D L , Du Y W 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 930 ( in Chinese ) [ 于东亮、都有为 2005 物理学报 **54** 930 ]
- [ 9 ] Mathieu C , Jorzick J , Frank A , Demokritov S O , Slavin A N , Hillebrands B , Bartenlian B , Chappert C , Decanini D , Rousseaux F , Cambil E 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 3968
- [ 10 ] Grimsditch M , Camely R , Fullerton E E , Jiang S , Bader S D , Sowers C H 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 5901
- [ 11 ] Strijkers G J , Dalderop J H J , Broeksteeg M A A , Swagten H J M , de Jonge W J M 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 5141
- [ 12 ] Encinas-Oropesa A , Demand M , Piraux L , Ebels U , Huynen I 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 6704
- [ 13 ] Encinas-Oropesa A , Demand M , Piraux L , Ebels U , Huynen I 2001 *Phys. Rev. B* **63** 104415
- [ 14 ] Sorop T G , Untiedt C , Luis F , Kroll M , Rasa M , de Jongh L J 2003 *Phys. Rev. B* **67** 014402
- [ 15 ] Heinrich B , Cochran J F 1993 *Adv. Phys.* **42** 523
- [ 16 ] Ebels U , Duvail J L , Wigen P E , Piraux L , Buga L D , Ounadjela K 2001 *Phys. Rev. B* **64** 144421
- [ 17 ] Dubois S , Colin J , Duvail J L , Piraux L , Declémy A 2000 *Phys. Rev. B* **61** 14315
- [ 18 ] Ross C A , Hwang M , Shima M , Cheng J Y , Farhoud M , Savas T A , Smith H I , Schwarzacher W 2002 *Phys. Rev. B* **65** 144417
- [ 19 ] Hertel R 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 5752
- [ 20 ] Tayacka A , Yamasaki J 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 6016
- [ 21 ] Zhan Q F , He W , Ma X , Liang Y Q , Kou Z Q , Di N L , Cheng Z H 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 4690
- [ 22 ] Sun L , Searson P C , Chien C L 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 4429

# Ferromagnetic resonance study of Ni nanowire arrays<sup>\*</sup>

Yuan Shu-Juan<sup>1)†</sup> Zhou Shi-Ming<sup>2)</sup> Lu Mu<sup>3)</sup>

1) ( *Department of Physics , Shanghai University , Shanghai 200444 , China* )

2) ( *State Key Laboratory of Applied Surface and Department of Physics , Fudan University , Shanghai 200433 , China* )

3) ( *Department of Physics and State Key Laboratory of Solid State Microstructures , Nanjing University , Nanjing 210093 , China* )

( Received 17 May 2005 ; revised manuscript received 8 June 2005 )

## Abstract

Arrays of Ni nanowires were electrodeposited into anodic alumina oxide templates with various pore diameters and porosity. The magnetization behavior of the Ni nanowire arrays was investigated with ferromagnetic resonance techniques and the vibrating sample magnetometer. Both ferromagnetic resonance spectra and hysteresis loops show that there is a strong dipolar interaction between the nanowires. The easy axis of magnetization is mainly a result of a competition of shape anisotropy and dipolar interaction. With increasing array density, the dipolar interactions increase and the easy axis is tuned from parallel to perpendicular to the wire axis.

**Keywords** : nanowires , ferromagnetic resonance , dipolar interactions , anodic alumina template

**PACC** : 7650 , 7530G , 7550C

---

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10504019 ) , Shanghai Leading Academic Discipline Project ( Grant No. T0104 )

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : shujuanyuan@staff.shu.edu.cn