

Fe-Co-P 非晶态与晶态纳米线的磁性研究

薛芳, 赵晶, 张林伟

(1. 邯郸学院物理与电子工程系, 河北邯郸056005; 2. 河北师范大学物理科学与信息工程学院, 河北石家庄050016)

摘要 [目的] 研究双过渡金属-类金属的三元合金纳米线各成分的改变对磁学性质的影响。[方法] 在氧化铝模板中用电化学沉积法制备2种体系的Fe-Co-P三元合金纳米线。[结果] 用扫描电子显微镜和透射电子显微镜观测氧化铝模板和纳米线的形貌。选区电子衍射和X射线衍射结果表明, $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0.88}\text{P}_{0.12}$ 纳米线为非晶结构, 而 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0.92}\text{P}_{0.08}$ 纳米线近似为晶态结构。用振动样品磁强计和穆斯堡尔谱仪研究了非晶态体系和晶态体系在室温下的宏观和微观磁性。随Co含量x的变化, 每个体系磁参量的变化趋势基本相似, 而当x相同时两体系的磁学性质又有所不同。[结论] 纳米线中非晶体系的形状各向异性比晶态更明显, 更适宜用于垂直磁记录中。

关键词 磁特性; 非晶态和晶态; 三元合金纳米线

中图分类号 TQ584+9 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2008)18-07540-03

Magnetic Properties of Fe-Co-P Amorphous and Crystal Nanowire Arrays

XUE Fang et al (Department of Physics and Electronic Engineering, Handan College, Handan, Hebei 056005)

Abstract [Objective] The effect of the change of component of the two systems of Fe-Co-P ternary alloy nanowire arrays on magnetic characteristic was studied. [Method] Two systems of Fe-Co-P ternary alloy nanowire arrays were fabricated in anodic aluminum oxide (AAO) templates by electrochemical deposition. [Result] Scanning electron microscope and transmission electron microscope were employed to study the morphologies of AAO templates and nanowire arrays. The selected area electron diffraction and X-ray diffraction results showed that the structure of $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0.88}\text{P}_{0.12}$ nanowires was amorphous and the structure of $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0.92}\text{P}_{0.08}$ nanowire was nearly crystal. The macro-magnetic and the micro-magnetic properties of $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0.88}\text{P}_{0.12}$ and $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0.92}\text{P}_{0.08}$ systems at room temperature (RT) were characterized using a vibrating sample magnetometer and a Mössbauer spectrometer. Magnetic parameters for the two systems varied with the increasing of the Co content were similar, while the magnetic parameters were different when the Co content was equal for the two systems. [Conclusion] The coercivity of the $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0.88}\text{P}_{0.12}$ nanowires decided by the magnetocrystalline anisotropy was larger than $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0.92}\text{P}_{0.08}$ nanowires and could be used to being longitudinal magnetic recording material.

Key words Magnetic properties; Amorphous and crystal; Ternary alloy nanowires

随着纳米技术在农业领域的广泛应用, 农业发展速度逐步加快。一维尺寸的纳米线和它的周期阵列由于具有很强的形状各向异性, 显示出独特的物理特性而被用于垂直磁记录中^[1-4]。近年来, 合成纳米线以及对纳米线的研究成了科学工作者普遍关注的热点^[5-6]。为了更好地利用纳米线的形状各向异性, 非晶纳米线成为首选的研究目标。在非晶纳米线中, 磁晶各向异性很小, 磁行为从根本上决定于形状。在以过渡金属-类金属为代表的二元合金非晶磁纳米线中, 类金属元素是影响非晶纳米线磁参量的主要因素, 也是能否成为非晶的决定因素。科学工作者对Fe-P^[7]、Co-P^[8]、Ni-P^[9]等非晶纳米线中类金属的影响已经进行了研究, 然而很少对双过渡金属-类金属的三元合金纳米线进行研究^[10-11]。在双过渡金属-类金属的三元合金纳米线中, 不仅类金属元素是影响非晶纳米线磁学性质的主要因素, 而且双金属的比例也是很重要的因素, 所以研究双过渡金属-类金属的三元合金纳米线各成分的改变对磁学性质的影响是有意义的。笔者用电化学方法制备了Fe-Co-P三元合金纳米线, 并研究了在非晶态和晶态下Fe、Co比例改变所引起的磁学性质改变。

1 材料与实验方法

在2次氧化的氧化铝模板中采用交流沉积法制备Fe-Co-P三元合金纳米线。首先, 在0.3 mol/L草酸溶液中直流电压40 V下进行2次氧化得到氧化铝模板。2次氧化得到的氧化铝模板孔洞分布均匀, 孔洞的直径、深度与氧化液、氧化电压和氧化时间有关。然后, 用双电极交流法进行沉积, 石

墨电极作为一极, 而氧化铝模板作为另一极, 沉积液配方为 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 H_3BO_3 、 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ 。调节沉积液的pH值为4, 在200 Hz、8 V交流电压下沉积5 min。

用扫描电子显微镜(HITACHI-4800)和透射电子显微镜(TEM, JEOL2000), 观测氧化铝模板和纳米线的形貌; 并用选区电子衍射、X射线衍射仪(XRD, X Pert PRO PHILIPS, Cu K射线)和电感等离子体(IRIS)发射光谱, 研究纳米线的结构和成分; 纳米线在室温下的宏观和微观磁性用振动样品磁强计(VSM, Lakeshore 7304)和以⁵⁷Co作为发射源的穆斯堡尔谱仪来研究。

2 结果与分析

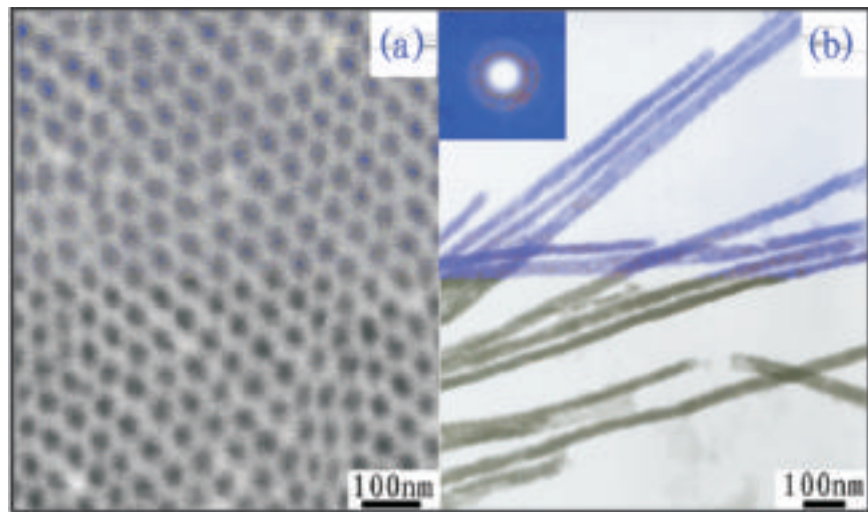
从图1(a)可以看出, 氧化铝模板的孔洞均匀有序呈六角结构, 直径约40 nm。从图1(b)可以看出, 纳米线粗细均匀, 长度约2.8 μm, 直径与氧化铝模板孔洞的直径相当, 也约40 nm, 长径比70, 衍射环呈晕状, 说明 $(\text{Fe}_{0.77}\text{Co}_{0.23})_{0.88}\text{P}_{0.12}$ 纳米线是非晶结构。为了进一步验证纳米线的结构, 做了X射线衍射分析。

从图2可以看出, $(\text{Fe}_{0.77}\text{Co}_{0.23})_{0.88}\text{P}_{0.12}$ 纳米线无衍射峰出现, 只有展宽的包, 结合选区电子衍射结果进一步证明了该纳米线是非晶结构; 而 $(\text{Fe}_{0.77}\text{Co}_{0.23})_{0.92}\text{P}_{0.08}$ 纳米线的衍射峰稍有展宽, 但有衍射峰出现, 说明原子排布成周期结构, 近似认为是晶态结构。类金属元素的含量是决定能否成为非晶的主要因素, 所以可以肯定 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0.88}\text{P}_{0.12}$ 系列为非晶体系, 而 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0.92}\text{P}_{0.08}$ 系列为晶态体系。

为了研究非晶态和晶态室温下的宏观磁性, 用振动样品磁强计测两体系的典型代表 $(\text{Fe}_{0.77}\text{Co}_{0.23})_{0.88}\text{P}_{0.12}$ 和 $(\text{Fe}_{0.77}\text{Co}_{0.23})_{0.92}\text{P}_{0.08}$ 纳米线的磁滞回线。 H_i 和H分别代表外场平

作者简介 薛芳(1979-), 女, 河北邯郸人, 助教, 从事理论物理方面的研究。

收稿日期 2008-04-28



注:(a) 氧化铝模板的扫描电子显微镜图;(b) 纳米线的透射电子显微镜图和 $(\text{Fe}_{0.77}\text{Co}_{0.23})_{0.88}\text{P}_{0.12}$ 纳米线的选区电子衍射图。

Note : a . Electron microscope diagram of alumina template ; b . Transmission electron microscope diagram of nanowire and electron diffraction pattern in selected area of $(\text{Fe}_{0.77}\text{Co}_{0.23})_{0.92}\text{P}_{0.08}$ nanowire .

图1 电子显微镜图及衍射图

Fig.1 Electron microscope and diffraction pattern

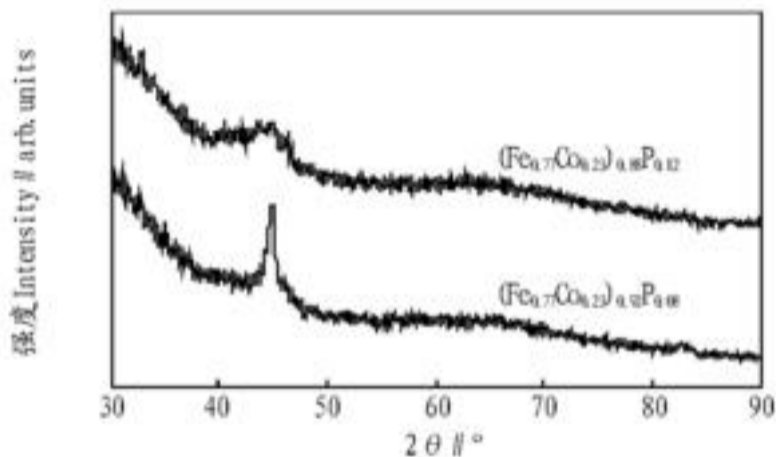


图2 $(\text{Fe}_{0.77}\text{Co}_{0.23})_{0.88}\text{P}_{0.12}$ 和 $(\text{Fe}_{0.77}\text{Co}_{0.23})_{0.92}\text{P}_{0.08}$ 纳米线的 X 射线衍射图

Fig.2 X-ray diffraction patterns of $(\text{Fe}_{0.77}\text{Co}_{0.23})_{0.88}\text{P}_{0.12}$ and $(\text{Fe}_{0.77}\text{Co}_{0.23})_{0.92}\text{P}_{0.08}$ nano wires

行和垂直于纳米线方向。从图3可以看出,两者都具有很强的磁晶各向异性。这主要来自于形状各向异性。但在非晶体系中磁晶各向异性很小,磁行为从根本上决定于形状,所以在纳米线中非晶体系的形状各向异性比晶态更明显。由于受形状各向异性的影响,非晶体系在平行于纳米线方向的饱和场小于晶态体系。两者都是在平行于纳米线方向易磁化,而垂直于纳米线方向难磁化,近似认为易磁化轴平行于纳米线方向。

图4 是非晶体系 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0.88}\text{P}_{0.12}$ 和晶态体系 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0.92}\text{P}_{0.08}$ 在平行于纳米线方向的矫顽力随 Co 含量的变化。两体系的矫顽力随 Co 含量的增加都在增大。这与纳米线的翻转机制有关。

从图5可以看出,随 Co 含量的增加,两体系超精细场分布的半高宽都是先增加后减小,在 $x = 0.28$ 处超精细场分布达到最宽,说明在 $x = 0.28$ 处原子分布最无序。这与 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ 纳米线在 $x = 0.54$ 分布最无序相比相差甚远。该差距可能是掺入 P 元素所导致的。当 x 相同时,非晶体系超精细场分布的半高宽比晶态体系要宽。这是因为非晶体系中原子分布比晶态更无序所引起的。

从图6可以看出,两体系的超精细场都随 Co 含量的增加而减小。由马歇尔方程 $H_{\text{hf}} = AM_S$ 可知,超精细场与饱和磁化强度成正比,随 Co 含量的增加,超精细场减小,说明两体系的饱和磁化强度减小,暗示未成对的 3d 电子的体积密度减小。这是由于 Co 原子未成对的 3d 电子比 Fe 原子少,随着 Co 含量的增加尽管晶格常数在减小,但最终导致未成对的 3d 电子的体积密度减小。并且,当 x 相同时,非晶体系 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0.88}\text{P}_{0.12}$ 的超精细场比晶态体系 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0.92}\text{P}_{0.08}$ 要小。这是由类金属元素 P 所引起的。P 原子无磁性,含量越多会导致体系的未成对 3d 电子体积密度减小,从而引起超精细场的减小。

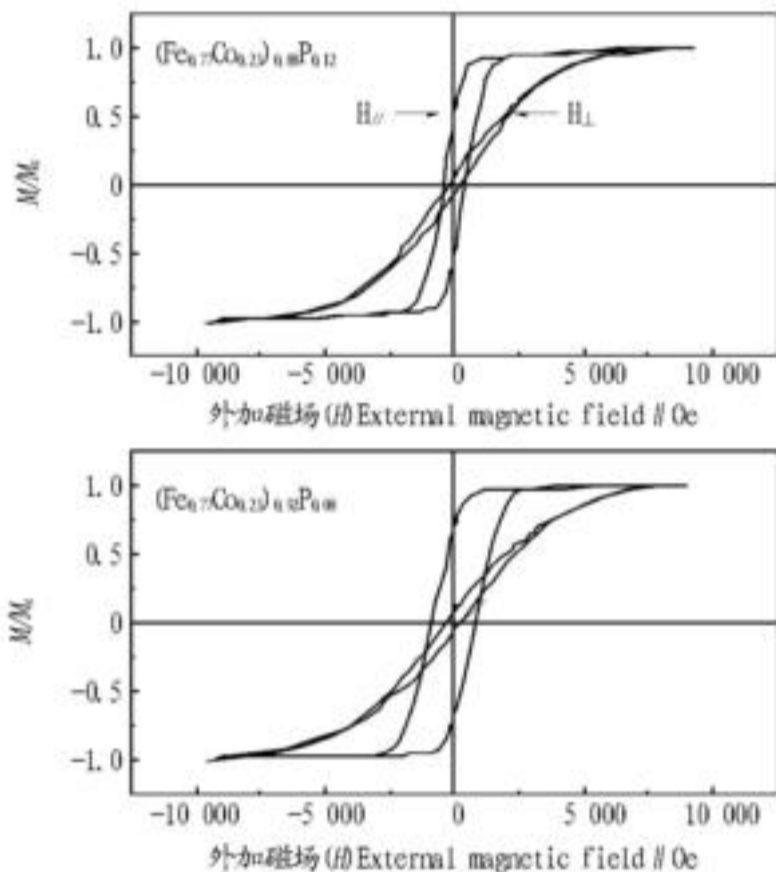


图3 $(\text{Fe}_{0.77}\text{Co}_{0.23})_{0.88}\text{P}_{0.12}$ 和 $(\text{Fe}_{0.77}\text{Co}_{0.23})_{0.92}\text{P}_{0.08}$ 纳米线在室温下的磁滞回线

Fig.3 Hysteresis loop of $(\text{Fe}_{0.77}\text{Co}_{0.23})_{0.88}\text{P}_{0.12}$ and $(\text{Fe}_{0.77}\text{Co}_{0.23})_{0.92}\text{P}_{0.08}$ under room temperature

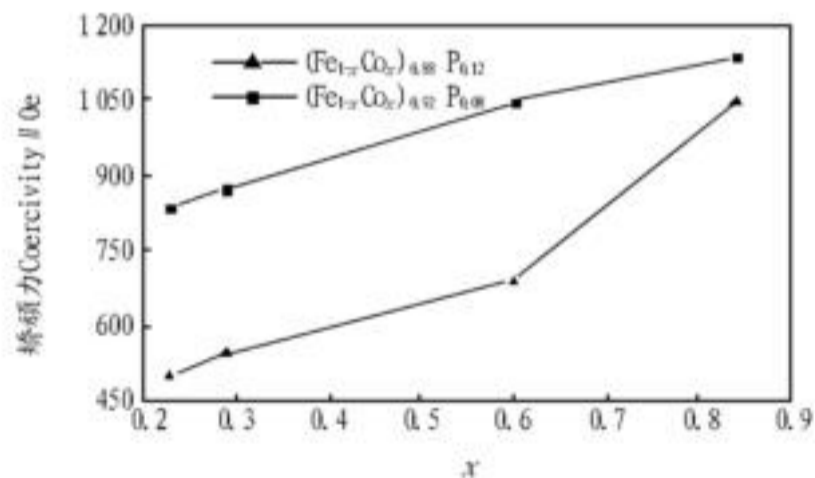


图4 两体系平行于纳米线方向的矫顽力随 Co 含量的变化

Fig.4 Changes of coercivity of the two systems parallel to nano wire with Co content

从图7可以看出,非晶体系的同质异能移随 Co 含量的增加呈波动变化,而晶态体系的同质异能移随 Co 含量的增加而减小,但变化很小。相对同质异能移 $= C | \langle \rho(0) \rangle |^2$ - 常量,其中常量是相对于室温下 -Fe 的同质异能移;C 对于 Fe 原子是负值; $|\langle \rho(0) \rangle|^2$ 是吸收体原子核处的电子云密度主要由所有 s 电子决定。但 3d 电子的增加会屏蔽 s 电子和核的相互作用使 $|\langle \rho(0) \rangle|^2$ 减小。随 Co 含量的增加晶格常数减小,

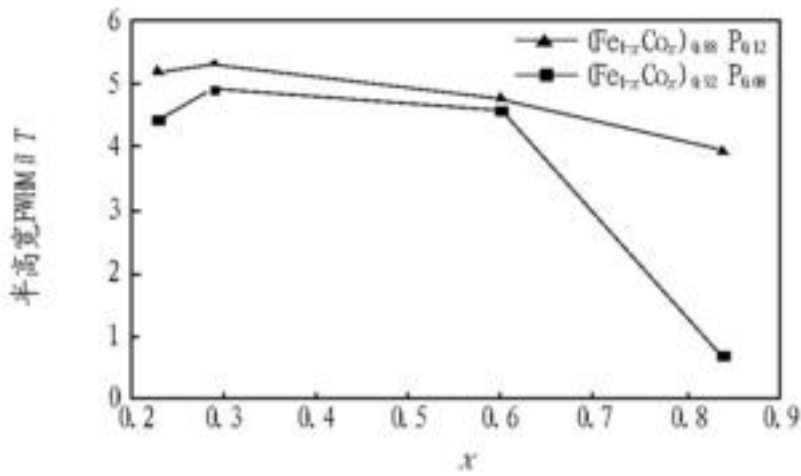


图5 两体系超精细场分布的半高宽随Co含量的变化

Fig.5 Changes of FWHM of the two systems in hyperfine field distribution with Co content

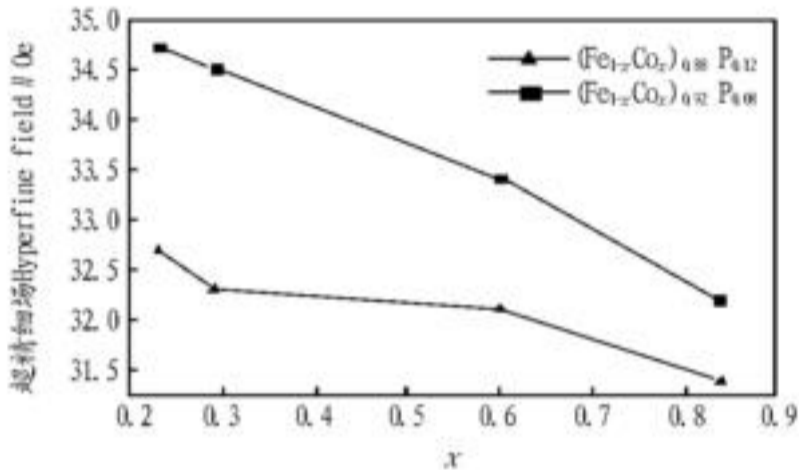


图6 两体系超精细场随Co含量的变化

Fig.6 Changes of hyperfine field of the two systems with Co content

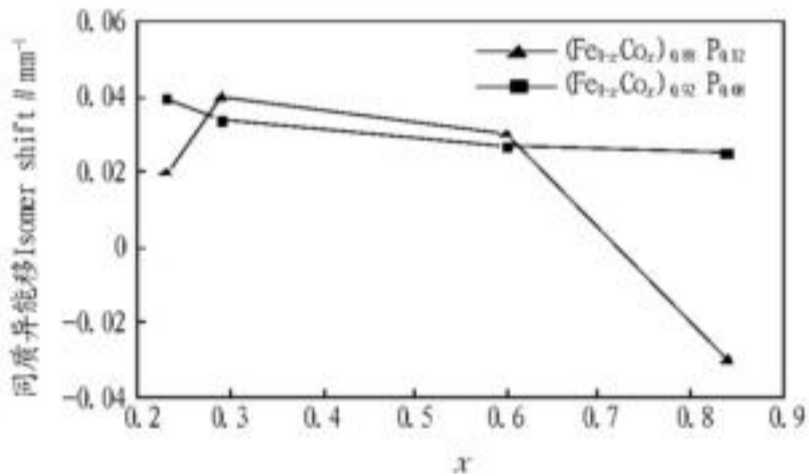


图7 两体系同质异能移随Co含量的变化

Fig.7 Changes of isomer shift of the two systems with Co content

使得3d和4s电子的体积密度都在增加,两者的作用相反,它们的竞争导致同质异能移的变化。

3 结论

用电化学方法在氧化铝模板中制备了Fe-Co-P纳米线。用扫描电子显微镜和透射电子显微镜观测了氧化铝模板和纳米线的形貌。 $(\text{Fe}_{0.77}\text{Co}_{0.23})_{0.88}\text{P}_{0.12}$ 纳米线的选区电子衍射和X射线衍射结果表明, $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0.88}\text{P}_{0.12}$ 纳米线为非晶结构,而 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0.92}\text{P}_{0.08}$ 纳米线近似为晶态结构。在磁性上,两体系都具有很强的形状各向异性,磁矩分布基本都沿纳米线方向,近似认为易磁化轴沿纳米线的线轴方向,平行于纳米线方向的矫顽力随Co含量的增加而增加。两体系超精细场分布的半高宽随Co含量的增加先增加后减小,在 $x=0.28$ 处超精细场分布达到最宽,说明在 $x=0.28$ 处原子分布最无序。超精细场随Co含量的增加减小,暗示未成对3d电子的体积密度减小。随Co含量的增加晶格常数减小,使得3d和4s电子的体积密度都在增加,两者的作用相反,它们的竞争导致同质异能移呈波动形式变化。非晶体系超精细场分布的半高宽比晶态体系要宽。这是由非晶体系原子的分布更无序所导致的。而超精细场对于非晶也比晶态要小。这是由类金属无磁性引起的。

参考文献

- [1] SHIMA M, HWANG M, ROSS C A. Magnetic behavior of amorphous CoP cylinder arrays[J]. *J Appl Phys*, 2003, 93:3440-3444.
- [2] BENNETT A J, XU J M. Simulating the magnetic susceptibility of magnetic nanowire arrays[J]. *Appl Phys Lett*, 2003, 82:3304-3306.
- [3] ROSS C A, HWANG M. Magnetic properties of arrays of electrodeposited nanowires[J]. *J Magn Magn Mater*, 2002, 249:200-207.
- [4] YAO J L, XU Y, XUE D S. Preparation and characterization of iron-chromium cyanide molecular magnet nanoparticles protected by poly(vinylpyridine)[J]. *Chem Phys Lett*, 2007, 435:317-321.
- [5] JORRISMA J, MDOSSH J A. Temperature-dependent magnetic anisotropy in Ni nanowires[J]. *J Appl Phys*, 1998, 84:901-906.
- [6] XUE D S, FUJ L, SH H G. Mössbauer study of $\text{Fe}_{0.92-x}\text{Co}_x\text{P}$ nanowire arrays[J]. *Solid State Communication*, 2007, 142:247-250.
- [7] FUJ L, GAO D Q, XU Y, et al. Synthesis and characteristics of $\text{Fe}_{96-x}\text{Zr}_x\text{B}_4$ nanowire arrays[J]. *Appl Phys A- Mater*, 2008, 90:119-121.
- [8] XUE D S, SH H G. The fabrication and characteristic properties of amorphous $\text{Fe}_{1-x}\text{P}_x$ alloy nanowire arrays[J]. *Nanotechnology*, 2004, 15:1752-1755.
- [9] YUAN X Y, WU G S, XIET, et al. Self-assembly synthesis and magnetic studies of Co-P alloy nanowire arrays[J]. *Nanotechnology*, 2004, 15:59-61.
- [10] CHIRAC H, MOGA A E, URSE M. Preparation and magnetic properties of amorphous NP and CoP nanowire arrays[J]. *J Magn Magn Mater*, 2004, 272:1678-1680.
- [11] XUE D S, FUJ L, SH H G. Preparation and magnetic properties of $\text{Fe}_{0.88-x}\text{Co}_x\text{P}_{0.12}$ amorphous nanowire arrays[J]. *J Magn Magn Mater*, 2007, 308:1-4.

(上接第7508页)

- [14] DODGSON K S, PRICE R G. A note on the determination of the ester sulphate content of sulphated polysaccharides[J]. *J Biochem*, 1962, 84:110.
- [15] 郝秀兰, 叶淑芳, 吴钟高, 等. 鲨鱼骨粘多糖抗凝血作用[J]. *中国海洋药物*, 1992(4):17-23.
- [16] 孙兴权, 付蕾, 胡耀辉, 等. 中国林蛙头中抗凝物质的分离纯化及抗凝活性研究[J]. *吉林农业大学学报*, 2000, 22(3):100-103.
- [17] 彭波, 许实波, 许东辉, 等. 褐藻多糖硫酸酯的抗凝和纤溶活性[J]. *中草药*, 2001, 32(11):1015-1018.
- [18] KIM N O R I, MASA HAROU M, HIRAKI M, et al. Antiangiogenic properties of a sulfated galactan isolated from a marine green alga, *Codium cylindricum*[J]. *J Appl Phycol*, 2001, 126:3715-3723.
- [19] KIM K I, SEO H D, LEE H S, et al. Studies on the blood anticoagulant polysaccharide isolated from hot water extracts of *Hizikia fusiforme*[J]. *Jurnal of the*

Korean Society of Food Science and Nutrition, 1998, 27(6):1204-1210.

- [20] FARIAS W R L, VALENIE A P, PEREIRA M S, et al. Structure and anticoagulant activity of sulfated galatans—isolation of a unique sulfated galactan from the red alga *Bryodactyla occidentalis* and comparison of its anticoagulant action with that of sulfated galatans from invertebrates[J]. *J Biol Chem*, 2000, 275:29299-29307.
- [21] MAISUBARA K. An anticoagulant proteoglycan from the marine green alga, *Codium pumponiformis*[J]. *J Appl Phycol*, 2000, 12:9-14.
- [22] MAISUBARA K, HORI K, MAISURA Y, et al. Purification and characterization of a fibrinolytic enzyme and identification of fibrinogen-binding enzyme in a marine green alga, *Codium divaricatum*[J]. *Comp Biochem Physiol B Biochem Mol Biol*, 2000, 125:137-143.
- [23] THORLACIUS H, VOLLMAR B, SEYFERT U T, et al. The polysaccharide fucoidan inhibits microvascular thrombus formation independently from P and I-selectin function in vivo[J]. *Eur J Clin Invest*, 2000, 30:804-810.