

摘 要

本文从实现未来超高密度磁存储介质的量子磁盘可能的物理基础——磁性纳米线与纳米颗粒阵列的实验研究,到量子磁盘中磁性结构单元之间的磁相互作用对磁盘性能影响的计算模拟研究两方面的工作,对阵列结构的磁性纳米材料的磁特性进行了系统和深入地研究,得到了如下一些主要结论:

1、磁性纳米线阵列结构具有很强的磁各向异性,其易轴在垂直于阵列平面的方向上。这种磁各向异性的强度可以通过在实验中调节制备参数进行控制,因而被认为主要来自于单根纳米线的形状各向异性。通过对 Fe 纳米线阵列的剩磁特性的研究,我们发现单根 Fe 纳米线的磁化反转是通过磁畴的成核与壁移模式来实现的;纳米线阵列结构中存在的磁相互作用在一般的外磁场强度下主要来自于单根纳米线内部和不同纳米线之间的静磁相互作用,我们认为后者的存在在超高密度磁性纳米材料的阵列中是不可避免的并且对阵列的微观磁化机制的影响不容忽视。

2、在磁性纳米颗粒阵列结构中,我们在不同的环境温度下研究了系统的磁性。通过对系统矫顽力与环境温度的变化关系的分析并将其与经典的 Stoner-Wohlfarth 颗粒系统相比较,我们发现了磁性纳米颗粒之间存在有较强的磁相互作用。

3、通过微磁学技术,我们得到了一个二维磁性纳米颗粒阵列中磁性颗粒之间偶极相互作用的表达式及系统稳定状态的相图,并进一步结合我们提出的磁性纳米颗粒阵列的反磁化机制得到了阵列系统在不同的情况下可能具有的所有磁滞回线的形状,以及一些磁性参数(如矫顽力、饱和场等)的解析表达式。结果表明,在磁性颗粒阵列系统中,颗粒的形状各向异性和颗粒间的磁相互作用是影响系统磁特性的主要因素。我们又通过数值拟合的方法,对一些情况下的磁滞回线进行了进一步的模拟分析,从中我们得到了与实验曲线更加吻合的结果,同时也分析了这种方法的局限性。

4、我们首次在通孔的阳极多孔氧化铝模板中成功地利用自组织方法制备出了 Fe-B 非晶磁性纳米颗粒的三维阵列。我们制备出的纳米颗粒具有尺寸小、大小均匀且可控等特点。阵列中的非晶磁性颗粒大多处于超顺磁状态,而整个系统体现出了弱的磁各向异性的特点。这提示我们纳米多孔模板在超细纳米颗粒制备中可能的应用前景,以及制备出的纳米颗粒的自组织体系可能具有独特的性质。

Abstract

In this paper, from the experimental aspect in which magnetic nanowire and nanoparticle arrays are synthesized and investigated and the simulation aspect in which micromagnetic models of the arrays of nanomagnets are established and analyzed, the magnetic characteristics of the arrays of magnetic nano-materials are researched. Our main conclusions are listed below:

1. The magnetic nanowire arrays have a strong magnetic anisotropy which has an easy direction perpendicular to the array plane. The strength of this anisotropy can be changed by experimental parameters, which makes it reasonable that the anisotropy originates mainly from the shape anisotropy of individual nanowires. The results of the remanent magnetization measurements of Fe nanowire arrays indicate the nucleation and wall-moving mechanism in the magnetization process of Fe nanowires; and magnetic interactions in the array are those between the magnetic particles within individual nanowires and different nanowires, the latter are thought necessary when researching the magnetization mechanism of the nanomagnets array.

2. The relation between coercivity and temperature is found in the magnetic nanoparticle arrays. When functionalize the relation and compare it with that of the classical Stoner-Wohlfarth particle system, we conclude there is a large strength of the magnetic interactions between the nanoparticles.

3. By using micromagnetic techniques, the analytical expressions of the magnetic dipolar interactions between nanoparticles and a phase diagram of the ground states in 2D arrays of magnetic nanoparticles are obtained. Based on our reversal mechanism of the particle array, all possible hysteresis loops of the system and some analytical expressions of the coercivities or saturation fields are achieved. These results show that the shape ratio of the particle and the particle density of the array are main factors affecting the magnetism in 2D arrays of magnetic nanoparticles. A new numerical simulation method is also applied to study the hysteresis loops of the system. Some more reasonable results are obtained comparing with the experimental data and the limitation of this method is discussed too.

4. The self-assembly of Fe-B amorphous alloy nanoparticles is synthesized within a throughout porous AAO template for the first time. These nanoparticles have very small controllable diameters and relatively narrow distribution of their sizes. Most of the particles are in superparamagnetic states and the self-assembly is found to have a weak magnetic anisotropy. This template method to prepare ultrafine particles is thought has important potential applications and can give some distinctive properties.

原创性声明

本人郑重声明：本人所呈交的学位论文，是在导师的指导下独立进行研究所取得的成果。学位论文中凡引用他人已经发表或未发表的成果、数据、观点等，均已明确注明出处。除文中已经注明引用的内容外，不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的科研成果。对本文的研究成果做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。

本声明的法律责任由本人承担。

论文作者签名： 闫中杰 日期： 2007.11.29

关于学位论文使用授权的声明

本人在导师指导下所完成的论文及相关的职务作品，知识产权归属兰州大学。本人完全了解兰州大学有关保存、使用学位论文的规定，同意学校保存或向国家有关部门或机构送交论文的纸质版和电子版，允许论文被查阅和借阅；本人授权兰州大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用任何复制手段保存和汇编本学位论文。本人离校后发表、使用学位论文或与该论文直接相关的学术论文或成果时，第一署名单位仍然为兰州大学。

保密论文在解密后应遵守此规定。

论文作者签名：闫中杰 导师签名：UPRINT 日期：2007.11.29.

第一章 综 述

§ 1.1 纳米材料

纳米科学是 20 世纪 80 年代末期刚刚诞生并正在崛起的一个崭新的科学领域。纳米科学所研究的领域是人类过去从未涉及的非宏观、非微观的中间领域，即介观领域，从而开辟了人类认识世界的新层次，也使人们改造自然的能力直接延伸到分子、原子水平。这标志着人类的科学技术进入了一个新时代，即纳米时代。作为一门受到越来越多关注的新兴科学，纳米科学已广泛应用于计算机、电子、通讯、广播、电视、军事、化工、医疗、建筑、环保等领域与行业，许多用途还有待于开发，其未来的应用将涉及人类生活的方方面面。因此以纳米新科技为中心的新科技革命必将成为 21 世纪的重要研究方向。

§ 1.1.1 纳米材料的发展概况及其特性

“纳米”是一个尺度的度量单位，1 纳米 (nm) 等于十亿分之一米。早在 20 世纪初，随着胶体化学的建立，人们对于直径为 10^{-9} 米的微粒就开始进行研究，至 1974 年，日本把这个术语首次用于技术上。但是以“纳米”来命名材料是在 20 世纪 80 年代，它作为一种材料的定义是指颗粒的尺寸在 1~100 nm 范围内。从广义的角度来讲，纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围的材料，或由它们作为基本单元构成的复相材料。如按维度数，纳米材料的基本单元可以分为三类：(1) 零维，指空间三维尺度均在纳米尺度范围，如纳米颗粒、原子团簇等；(2) 一维，指空间两维处于纳米尺度范围，如纳米线、纳米棒、纳米管等；(3) 二维，指三维空间中有一维在纳米尺度范围，如超薄膜、多层膜、超晶格等。因为这些结构单元往往同时具有量子性质，所以对零维、一维和二维的基本单元又有量子点、量子线和量子阱之称。

纵观纳米材料发展的历史，大致可以将其划分为三个阶段。第一阶段（1990 年以前）主要是在实验室探索用各种手段制备各种材料的纳米颗粒粉体，研究评估表征方法，探索纳米材料不同于常规材料的特殊性能。在 20 世纪 70 年代末到 80 年代初，人们对于纳米颗粒的结构、形态和特性进行了比较系统的研究，描述金属微粒费密面附近电子能级状态的久保理论^[1,2]也已出现，并用量子尺寸效应解释超微粒子的某些特性

获得了成功^[3]。最早使用纳米颗粒制备三维块体试样的是德国萨尔兰大学教授 Gleiter, 他于 1984 年用惰性气体蒸发、原位加压法制备了具有清洁表面的纳米晶 Pd、Cu、Fe 等^[4]。1987 年美国 Argon 实验室 Siegel 博士课题组用相同方法制备了纳米陶瓷 TiO₂ 多晶体。1990 年 7 月, 在美国巴尔的摩召开了国际首届纳米科学技术会议, 这次会议标志着纳米科技领域的正式形成。第二阶段(1994 年以前)的热点是如何利用纳米材料已挖掘出的奇特物理、化学和力学性质, 设计出纳米复合材料。1992 年 9 月在墨西哥 Cancun 城召开了国际第一届纳米结构材料会议, 正式把纳米材料作为材料科学的一个新的分支公布于世。在第三阶段(1994 年至今)纳米组装体系、人工组装合成纳米结构的材料体系成为主导方向。它的基本内涵是以纳米颗粒以及纳米线、管等为基本单元在一维、二维和三维空间排列成具有纳米结构的复合体系。在纳米材料学发展的第一阶段和第二阶段, 人们的研究在某种程度上带有一定的随机性, 而当今这一阶段则更强调按人们的意愿设计、组装、创造新的体系, 更有目的地使体系具有人们所希望的特性。

纳米材料之所以引起世界各国科学家如此高度的重视, 是由于纳米材料有着传统固体不具备的许多性质。因为当颗粒尺寸进入到纳米量级时, 其本身和由它所构成的纳米固体主要具备有如下四个方面的基本物理效应, 从而由此派生出许多特殊性质。

小尺寸效应^[5]:当超微粒子的尺寸与光波波长、德布罗意波波长以及超导态的相干长度或透射深度等物理特征尺寸相当或更小时, 周期性的边界条件将被破坏, 声、光、电、磁、热和力学等特性均会呈现新的尺寸效应。例如, 光吸收显著增加, 并产生吸收峰的等离子共振频移; 磁有序态向磁无序态, 超导相向正常相的转变; 声子谱发生改变等。

表面效应^[5,6]:纳米微粒尺寸小, 表面积大, 位于表面的原子占相当大的比例, 且随着粒径的减小, 表面原子数比例迅速增加。而表面原子缺少对称的近邻配位, 极不稳定, 很容易与其它原子结合, 大大增强了纳米粒子的活性。这种表面原子的活性不但引起纳米粒子表面原子输运和结构的变化, 同时也引起表面电子自旋构象和电子能谱的变化。

量子尺寸效应:材料中电子的能级或能带与组成材料的颗粒尺寸有密切的关系。日本科学家久保(Kubo)给量子尺寸效应下了如下定义: 当粒子尺寸下降到最低值时, 费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级的现象。并提出了能级间距和金属颗

粒直径的关系, 给出了著名的久保公式: $\delta = \frac{1}{3} \cdot \frac{E_F}{N}$, 其中 δ 为能级间距, E_F 为费米

能级, N 为总电子数^[1,7]。由公式可知金属粒子能级间隔随粒径减小而增大。对于块体金属, 由于具有无限个电子, 其能级间距几乎为零, 其电子能谱为准连续能带, 而当能级间距大于热能、磁能、静电能、光子能量或超导态的凝聚能时, 必须考虑量子效应。这就导致纳米微粒磁、光、电、声以及超导电性等与宏观材料的显著不同。

宏观量子隧道效应^[8]: 微观粒子具有贯穿势垒的能力, 称为隧道效应。近年来, 人们发现一些宏观量, 例如微颗粒的磁化强度, 量子相干器件中的磁通量等亦具有隧道效应, 称为宏观的量子隧道效应, 早期曾用来解释超细镍微粒在低温继续保持超顺磁性。近年来人们发现 Fe-Ni 薄膜中畴壁运动速度在低于某一临界温度时基本上与温度无关。于是, 有人提出量子力学的零点振动可以在低温起着类似热起伏的效应, 从而使零温度附近微颗粒磁化矢量的重取向, 保持有限的驰豫时间, 即在绝对零度仍然存在非零的磁化反转率。

上述小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应及量子隧道效应都是纳米微粒与纳米固体的基本特征, 它使纳米微粒和纳米固体呈现出许多奇异的物理、化学性质, 出现一些反常现象。如尺寸在 10~15 nm 的银微粒电阻突然升高, 失去金属的特征, 变成了非导体; 常规的 α -钛是典型的六角密堆积结构, 而几个纳米的 α -钛是面心立方结构^[9]; 化学上, 铂是一种惰性金属, 而制成纳米微粒 (铂黑) 后却成为活性极好的催化剂^[10]。

§ 1.1.2 低维纳米材料的研究现状

正如上节所述, 在纳米材料兴起并发展的初期, 即纳米材料发展的第一和第二阶段, 零维纳米材料即纳米微粒系统受到了最广泛的关注。人们对纳米微粒系统进行了深入的研究, 对于制备工艺、表征测试方法、性质及其相关的理论解释都得到了相当成熟的结论, 这里不再赘述。

20 世纪 90 年代以来, 纳米材料研究的快速发展使人们的认识又进入了一个新的阶段, 纳米材料研究的内涵也得到不断扩大。1991 年 11 月, 日本电器公司 (NEC) 的电子显微镜专家 (Sumio Iijima) 在用高分辨电镜观察球状碳分子时意外地发现了由纳米级同轴碳分子构成的管状物^[11], 后来被称为纳米碳管 (CNT), 也叫巴基管 (Bucky

tube)。这种管状的结构是由六边形的碳原子环组成的管状大分子。纳米碳管具有独特的电学性质, 由于电子的量子限域所致, 电子只能在单层石墨片中沿纳米管的轴向运动, 径向运动受限制, 因而电子的波矢是沿轴向的^[12]; 纳米碳管还具有独特的力学性质, 其抗张强度比钢高 100 倍。这些十分优良的性能使它们有潜在的应用前景, 纳米碳管可用于场发射、微电极和探针显微镜的针尖, 还可用作复合材料的增强剂。碳纳米管发现以后, 人们把在空间两维尺度达到纳米级的一维纳米材料管状物称为纳米管。近年来, 越来越多的材料如金属^[13]、氧化物^[14]、半导体^[15]等被做成纳米管, 用以研究其独特的性质和潜在的应用前景。

除了碳管式的管状一维材料外, 还存在实心的一维纳米材料。人们把长径比(长度与直径的比率)较小的一维材料称为纳米棒, 长径比较大的称为纳米线。由于具有特殊的形状, 这些一维纳米材料通常表现出与众不同的特性, 如在金属的纳米线中, 发现在电子输运过程中表现出一维量子效应^[16]; 在磁性的多层膜系统中, 发现巨磁阻效应^[17,18]; 另外, 在过渡金属纳米线阵列中发现极高的磁形状各向异性^[19,20]等。这些非常有趣的物理问题, 激发了人们对一维纳米材料的研究热情。而纳米线的二维阵列化的自组织形式更有利于其潜在的应用前景, 从而采用各种方法制备得到的纳米线材料阵列的研究相继被报道^[21-23]。

超薄膜、多层膜、超晶格等二维纳米材料系统也是人们一直以来关注的热点, 并在工业生产中得到了最广泛的应用。这些材料所具有的几何形状效应、非热力学平衡过程和量子尺寸效应使它们在各个科学研究领域内被广泛研究和加以利用。

§ 1.2 低维磁性纳米材料

近年来, 低维磁性纳米材料系统作为凝聚态物理学的低维物理体系中的一个分支取得了重大进展。一方面在理论上人们不断提高、改进模型来正确描述实际的磁性系统, 并且发展了各种有效的方法来研究模型本身, 揭示可能的物理内涵, 解释和指导有关的实验工作; 另一方面在工业应用上, 随着现代信息技术革命浪潮的推进, 低维磁性纳米系统作为信息工业重要领域之一的信息存储产业的主要物理基础, 已经得到了成功的应用并取得了丰硕的成果, 磁存储介质已经与我们每个人的日常生活息息相关。

§ 1.2.1 低维磁性纳米材料的特性

由于磁性纳米材料基本结构单元的尺寸已经和材料的磁学特征长度（如磁畴壁厚度、单畴临界尺寸等）的尺寸处于同一量级，因此纳米材料的小尺寸效应、量子尺寸效应、表面界面效应等使得它们具有常规粗晶粒材料所不具备的磁特性。主要归纳如下：

(a) **超顺磁性** 纳米颗粒尺寸小到一定临界值时进入超顺磁状态，例如 $\alpha\text{-Fe}$ 、 Fe_3O_4 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒径分别为 5 nm, 16 nm 和 20 nm 时在室温下变成顺磁体，这时磁化率 χ 不再服从居里-外斯定律 $\chi = \frac{C}{T - T_C}$ ，式中 C 为常数， T_C 为居里温度。磁化强度 M_p

可以用朗之万公式来描述。对于 $\frac{\mu H}{k_B T} \ll 1$ 时， $M_p \approx \frac{\mu^2 H}{3k_B T}$ ， μ 为粒子磁矩。这种磁性颗粒在居里点附近没有明显的 χ 值突变，例如粒径为 85 nm 的纳米 Ni 微粒，矫顽力很高， χ 服从居里-外斯定律，而粒径小于 15 nm 的 Ni 微粒，矫顽力 $H_C \rightarrow 0$ ，这说明它们进入了超顺磁状态。

超顺磁状态的起源可归为以下原因：在小尺寸下，当各向异性能减小到与热运动能可相比拟时，磁化强度的方向就不再固定在易磁化方向，颗粒磁矩做无规律的变化，结果导致超顺磁性的出现。不同种类的纳米磁性微粒显现超顺磁的临界尺寸是不相同的。

(b) **矫顽力** 纳米微粒尺寸高于超顺磁临界尺寸时通常呈现高的矫顽力 H_C 。例如，用惰性气体蒸发冷凝的方法制备的纳米 Fe 微粒，随着微粒变小饱和磁化强度 M_s 有所下降，但矫顽力却显著地增加。粒径为 16 nm 的 Fe 微粒，矫顽力在 5.5 K 时达到 1.27×10^5 A/m，室温下，Fe 微粒的矫顽力仍保持在 7.96×10^4 A/m，而常规的 Fe 块体矫顽力通常低于 79.62 A/m^[24]。

(c) **居里温度**^[25] 居里温度 T_C 为物质磁性的重要参数，通常与交换积分 J_e 成正比，并与原子构型和间距有关。对于薄膜，理论与实验研究表明，随着铁磁薄膜厚度的减小，居里温度下降。对于纳米颗粒，由于小尺寸效应和表面效应而导致纳米粒子内禀的磁性变化，因此具有较低的居里温度。例如 85 nm 粒径的 Ni 微粒，其居里温度为 623 K，略低于常规块体材料 Ni 的居里温度 631 K^[26]。

(d) **磁化率** 纳米微粒的磁性与它所含的总电子数的奇偶性密切相关。每个微粒的

电子可以看成一个个体系，电子数的宇称为奇或偶。一价金属的微粉，一半粒子的宇称为奇，另一半为偶，两价金属的粒子的宇称为偶，电子数为奇或偶数的粒子磁性有不同的温度特点。电子数为奇数的粒子集合体的磁化率服从居里-外斯定律，

$\chi = \frac{C}{T - T_c}$ ，量子尺寸效应使其磁化率遵从 d^3 规律，其中 d 为粒子的直径。而电子数为偶数的系统， $\chi \propto k_B T$ ，并遵从 d^2 规律，它们在高场下为泡利顺磁性。纳米磁性金属的 χ 值是常规金属的 20 倍。

实验表明，纳米磁性微粒还具备许多其他的磁特性。王涛、张立德^[27]等人发现粒径为 8 nm 的 Fe 颗粒其饱和磁化强度比常规 α -Fe 低 40%，而且纳米 Fe 的比饱和磁化强度随粒径的减小而降低。1988 年，日本有报道称 20~50 nm 的 Fe-Si-Bi-Cu 合金具有很好的软磁性能，而且，其芯耗仅为 200 mW/cm³，有效磁导率高于 108，可用作高频转换器，而当晶粒尺寸大于 100 nm 时，上述软磁性能消失。

综上所述，当晶粒尺寸降低到纳米量级时，许多磁性材料会表现出不同于常规材料的磁性，甚至发生磁性相变。

§ 1.2.2 磁记录的发展和量子磁盘

磁记录是当今应用面最广的一种信息记录方式，它可以记录一切可转换成电讯号的信息。磁记录介质具有记录密度高、稳定可靠、可反复使用、可记录频率范围宽、信息写入后可马上读出、价格便宜等优点，目前已被广泛应用于广播、电视、电影、文化教育、医疗卫生、自动控制、地质勘探、电子计算技术、军事技术、宇宙航行和家庭娱乐等领域。而且随着当代信息时代的飞速发展，对于磁记录的研究和开发仍在不断的深入，磁记录的前景十分光明。

磁记录最早是由丹麦工程师 Poulsen 于 1889 年发明的，当时他用钢丝作为记录介质研制出第一台录音机。至今为止，磁记录已出现了一百多年了，但它仍有强大的生命力。而今随着信息时代的来临，信息产业的蓬勃发展使得各种信息量飞速增加，需要记录的信息量也不断增加，从而人们对磁记录材料提出了更高的要求。

磁记录的密度和性能，是由磁记录介质的性能所决定的。作为一种优异的磁记录介质，它应该具有良好的磁性，具体要求为^[28]：

(a) 高矫顽力 H_C

磁记录介质属于永磁材料，它之所以能长期保存记录的信息（一般的工业产品要求在 10 年以上），是依靠材料的剩余磁感应强度。这就要求介质具有足够高的矫顽力，以防止磁化后自退磁和外磁场的干扰，避免记录信息的消失。但矫顽力的大小应与使用的磁头所能产生的磁场大小相匹配。一般要求介质的 H_C 在 600 Oe 左右；但在高密度记录时使用的介质的 H_C 已高达 2000 Oe 左右。

(b) 开关场分布 $\Delta H_C/H_C$ 要窄

这样的磁记录介质在第二象限的退磁曲线的形状变得更方，可以提高高频记录的输出。如为涂布型记录介质，则要求所使用的磁粉的形状，大小和长宽比例等尽量一致，磁粉在磁浆中的分散性和取向度好。一般要求 $\Delta H_C/H_C < 0.4$ 。

(c) 矩形比 M_R/M_S 要尽可能高

在相同的 M_S 情况下可以得到高的剩磁 M_R ，以提高低频记录的读出信号幅度。对数字记录，则可减小记录过渡区的长度。一般要求 $M_R/M_S > 0.8$ 。

在此基础上，作为高密度磁记录单位的磁性粒子的大小必须满足以下要求：①颗粒的长度应远小于记录波长；②粒子的宽度（如可能，长度也包括在内）应该远小于记录深度；③一个单位的记录体积中应尽可能有更多的磁性粒子。

高记录密度的记录材料与超微粒有密切的关系。例如，要求每 1 cm^2 可记录 1000 万条以上信息，在 $1 \sim 10 \text{ } \mu\text{m}^2$ 中，至少具有 300 阶段分层次的记录，在 $1 \sim 10 \text{ } \mu\text{m}^2$ 中必须要有 300 个记录单位，若以超微粒作为记录单元，可使记录密度大大提高。磁性纳米微粒由于尺寸小，具有单磁畴结构，矫顽力很高的特性，用它制作磁记录材料可以提高信噪比，改善图像质量。作为磁记录的粒子要求为单磁畴针状微粒，其体积要求尽量小，以提高记录密度，但不得小于超顺磁性临界尺寸。

传统的磁记录介质的微观结构现在被称为纵向磁记录模式，即数字化的信号被磁性微粒所记录，而每个微粒的总磁矩都是在平行于介质表面的平面内的。对磁记录介质的记录密度的要求越来越高，这就意味着作为一个信号记录单元的磁性微粒的体积要越来越小。而在颗粒变小的同时，产生了许多不利于磁记录的效应。当颗粒小到一定程度时，将会产生超顺磁性，使粒子失去宏观磁性，从而丧失记录的能力；其它由于小尺寸效应导致的退磁场的增大等效应，也会影响到记录效果。从而人们并不能一直通过减小磁性材料的颗粒尺寸来达到提高存储密度的目的，有人一度把 10^{11} bit/in^2 称为不可逾越的极限。磁记录必须有新的突破，才能满足人们日益提高的对记录密度的要求。

垂直磁记录模式是一种非常有前途的记录方式，可以进一步地提高磁记录密度。垂直磁记录是指磁性微粒的磁化方向和介质平面垂直的一种磁记录方式。垂直磁记录可以减小一个信息记录单元中所包含的磁性粒子数，从而提高记录密度；可以克服在纵向磁记录中由于记录密度的提高而产生的退磁场增大的效应，从而提高记录的信噪比。20 世纪 80 年代以来，出现了适用于垂直记录的 Co-Cr 膜和钕铁氧体磁粉等材料。最近几年，垂直磁记录的技术已趋于成熟，相关的工业产品很快就可以进入我们的日常生活，使我们能够使用超高密度的磁存储技术。

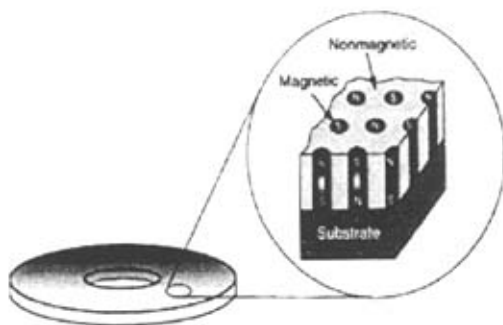


图 1.1 量子磁盘的示意图^[29]

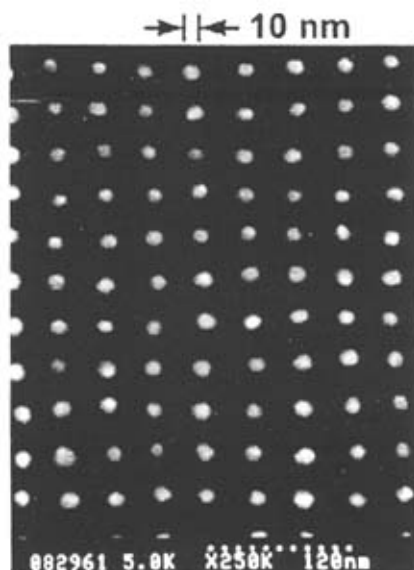


图 1.2 量子磁盘的扫描电子显微镜照片^[30]

以前有关垂直磁记录的研究都是有关薄膜的，最近人们在新型的纳米结构中取得了突破，从而提高了存储密度，突破了纵向磁记录的极限。这就是量子磁盘（如图 1.1），它是一种采用垂直磁记录方式的产品。它的问世，可以使磁盘的尺寸比原来的磁盘缩小 10000 倍，磁存储密度达到 4×10^{11} bit/in²。1997 年，明尼苏达（Minnesota）大学电子工程系纳米结构实验室报道了这一结果。这个实验室自 1995 年以来，采用纳米压印平板印刷术成功地制备了纳米结构的磁盘，尺寸为 $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$ ，它由直径为 10 nm，长度为 40 nm 的 Co 棒按周期为 40 nm 排列成阵列（如图 1.2）。这种磁性的纳米

棒阵列实际上是一个量子棒阵列, 它与传统磁盘中磁性材料呈准连续分布不同, 纳米磁性单元是分离的。因而人们把这种磁盘称为量子磁盘^[30]。在一般的量子磁盘中, 作为一个信息存储单元的纳米磁性微粒具有较大的垂直磁各向异性, 这就使得在剩磁状态下, 微粒的剩余磁化强度在垂直于介质平面的方向上。这种较大的垂直磁各向异性不受微粒水平方向大小的限制, 从而突破了超顺磁极限对于磁记录单元尺寸的束缚, 使得磁存储密度能得到很大的提升。目前研究较多的垂直磁记录的记录单元是一维的纳米磁性材料。

§ 1.2.3 一维磁性纳米材料及其阵列的研究现状

一维磁性纳米材料主要是指磁性材料的纳米棒、纳米线和纳米管, 以及以它们为结构单元组成的复合体系。目前, 人们已能够成功地运用刻蚀法、水热法、固相反应法以及模板法来制备多种磁性材料的一维纳米结构。相对于其他的制备方法而言, 利用模板法制备出的一维纳米材料具有呈阵列规则排布的特点。这种阵列化的自组织特点不但为许多物理研究模型的建立提供了便利的现实系统, 而且也非常符合量子磁盘的物理要求而被认为具有潜在的应用前景, 从而成为被广泛研究的热点。

对一维的磁性纳米线阵列, 早期的研究主要集中在探索制备工艺及其对易磁化轴的影响等方面。Whitney 和 Chien^[31]等人于 1993 年在 *Science* 上发表了采用直流三电极沉积方法在聚合物模板中实现 Co、Ni 纳米线的制备与磁性研究, 开辟了对一维磁性纳米线阵列研究的新领域, 他们发现这种准一维的纳米结构样品磁性明显不同于块体、颗粒、薄膜系统, 磁化方向优先垂直于膜面, 而且矫顽力和矩形比都很高, 有助于解决在磁记录物理中的记录单元尺寸变小后带来的超顺磁性问题。随后人们研究了不同的制备工艺对样品结构、宏观磁性等方面的影响, 例如 Daimon 等人^[32]研究了沉积溶液的 *pH* 值、电流密度等因素对 Co 纳米线 *hcp* 结构的 Co 晶粒的 *c* 轴取向的影响, 发现当溶液的 *pH* 值等于 4 时, Co 纳米线是 *hcp* 结构, 且其 *c* 轴垂直于纳米线的长轴, 而当 *pH* 值大于 4 时, *c* 轴取向主要是沿着纳米线的长轴, 另外, 他们发现当沉积溶液的 *pH* 值小于 2 时, Co 纳米线出现 *fcc* 结构。Kwon^[33]等人研究了在 AAO 模板中沉积 Fe、Co 时外加磁场对结构和磁性的影响, 结果发现沉积时, 外加磁场对 Fe 纳米线阵列的结构和宏观磁性影响不大, 而对 Co 有很大的影响, 这种影响主要是由于外加磁场改变了 Co 纳米线的织构方向。

与此同时,采用各种不同制备、测试方法得到的各种不同的金属、合金、多层膜纳米线阵列的研究也越来越多。例如 H.Q.Cao 等人^[34]研究了封装在多晶纳米管中的 Fe 纳米线阵列的制备工艺和磁性; Martin^[35]等人用电子束刻蚀制备了 Co 的纳米长链,并研究了其磁性;另外对于多层膜^[36]、合金^[37]纳米线阵列的制备与磁性的研究均有报道。

近期,对一维磁性纳米线阵列的研究工作转移到了理解磁化过程与反磁化机制上来。其中有相当一部分工作集中于研究纳米线微观尺寸的变化对宏观磁性参数和磁化反转过程的影响。Meier^[38]等人研究了直径从 35 nm 到 250 nm 的 Ni 纳米线阵列的磁性,发现低温下小直径样品磁化反转机制为一致转动,而大直径样品的磁化反转为 Curling 模型,但是当他们将纳米线从模板中释放出来或者用坡莫合金代替纯 Ni 以后,这些模型就失效了。Wacquant^[39]等人研究了直径从 10 nm 到 1 μm 的 Fe、Ni 纳米线阵列的磁性,采用了经典的微磁学理论对结果进行了分析,发现只有对小直径的样品才能用 Curling 模型进行解释。Ferre^[20]等人对 35 nm 和 100 nm 的 Co 纳米线阵列的研究中发现,磁晶各向异性的影响导致了多畴的出现,并用微磁学模拟和磁电阻测量证实了这一结果。而 Martin^[35]等人用磁力显微镜和磁电阻测量对直径为 400 nm 的 Co 的长链的研究中发现,Co 依然保持单畴状态,而且其磁化反转机制为一致转动模型。这与 Ferre 等人的结果相矛盾,在 Martin 等人的结果中,虽然 Co 长链直径为 400 nm,但是链与链之间的距离为 2 μm ,而 Ferre 等人的结果中,线线之间的距离仅在纳米量级,由此可见线与线之间的相互作用对磁性和磁化反转的影响非常大。Riccardo Hertel^[40]等人用微磁学模拟也证明了这一观点。因此, Adeyeye 等人^[41]和 Sampaio 等人^[42]分别研究了纳米线之间的静磁相互作用对宏观磁性的影响。Wernsdorfer 等人^[43,44]则为了避开线之间相互作用的影响,用 micro-SQUID 研究了单根 Ni 纳米线的磁性和磁化反转机制,发现除了最小直径的纳米线之外反转模式均和 Curling 模型符合得很好。

在计算和模拟方面, Raposo 等人^[45]用微磁学模拟的办法研究了 Co 纳米线阵列间的长程静磁作用,发现线间的偶极场会使矫顽场下降,但使饱和场上升。Eisenbach 等人^[46]通过平均场近似和 Monte Carlo 模拟研究了非均匀层状纳米线的磁基态。Hinze^[47]等人用快速傅里叶变换的方法对纳米线的磁化反转机制的研究表明,随着系统的形状不同,可以发生不同的反转机制,例如一致转动、成核和曲折型。Riccardo^[48]分别对多达 16 根的六角型纳米线间的相互作用做了模拟,发现线间的相互作用对开关场的影响很大。这些结果与实验结果联合起来,使人们对磁性纳米线中的物理问题的认识逐渐深入。

§ 1.2.4 二维磁性纳米点阵的研究现状

二维磁性纳米点阵是指构成一个平面阵列的结构单元是磁性材料的纳米颗粒。与一维磁性纳米材料的阵列相比,二维磁性纳米点阵的结构单元在垂直阵列平面的方向上具有很小的尺寸,因此将这个纳米点阵反磁化所需要的外磁场比纳米线阵列所需要的外磁场要小很多,这更有利于在量子磁盘中的应用。而且由于可以将一个纳米颗粒看作是一个磁偶极子,这就给理论模型的研究和数值计算带来了很大的方便,因此二维磁性纳米点阵正受到越来越多的关注和研究。

在研究初期,二维磁性纳米点阵一般都是通过刻蚀技术(比如电子束刻蚀或离子束刻蚀等)将磁性薄膜刻蚀成点阵的,这种方法一般得到的纳米颗粒具有较大的直径(几百纳米~一百纳米左右)和较小的高度直径比。例如 Grimsditch 等人^[49]用布里渊光散射和磁光克尔效应方法研究了由直径为 100 nm 左右、高度为 32 nm 和间距为 400 nm 的 Fe 纳米颗粒构成的平面正方点阵的磁性,结果表明在点阵面内存在有磁各向异性。Haginoya 等人^[50]将具有垂直磁晶各向异性的 CoCrPt 薄膜刻蚀成为直径为 80 nm、高度为 44 nm、间距为 150 nm 的点阵,并通过研究发现在垂直膜面的方向上,系统的剩磁比从 0.2 提高到了 1,他们认为这是由于阵列内颗粒之间存在的静磁相互作用以及反磁化核的畴壁无法在不连续的磁性介质中传播等原因所导致的。

随着模板法制备纳米线阵列的成功,人们开始利用模板进行纳米颗粒点阵的合成,从而得到具有更小直径、更大高度直径比的纳米颗粒。例如 Sun 等人^[51]采用控制交流沉积信号的方法在 AAO 模板中制备了 Co 纳米颗粒的阵列,他们发现这个方法的优点在于各个孔洞中的金属纳米颗粒形貌比较均匀,缺点是生成效率太低,即孔洞的填充率偏低。

伴随着实验技术的发展,理论分析与数值模拟工作也大量开展起来。这些工作一般是通过微磁学模拟和 Monte Carlo 或分子动力学计算方法来得到二维点阵的动态磁化过程及相关的磁性参数,来预期与指导实验工作的进行^[52-54]。

§ 1.3 模板法制备低维纳米结构阵列

传统的制备周期排列的纳米结构的方法是刻蚀法^[55],它的优点在于填充材料的孔洞位置和孔间距可以精确控制,但它也具有缺点:制备得到的纳米线的长径比较小,而且不能够形成大面积的阵列,另外,其生产成本低,不利于下一步的工业化投产。

正因为如此,随后发展起来的模板合成法^[56]备受人们的关注,它是物理、化学等多种方法的集成,用它来制备纳米新材料是目前国内外竞相研究的一个热点^[57]。其特点是先选择特定的模板,然后将一定的材料注入,从而获得所需尺寸和结构的纳米材料。模板法在纳米结构制备科学上占有极其重要的地位,人们可以根据需要设计和组装多种纳米结构阵列,从而得到常规体系不具备的新的物性。模板合成法可以给人们更多的自由度来控制体系性质,为设计下一代纳米结构打下良好的模型基础。

§ 1.3.1 模板的分类

目前常用的模板主要有多孔氧化铝模板、高分子模板、金属模板^[58]、金属纳米线模板^[59,60]、微孔玻璃模板^[61]、生物分子模板^[62,63]、多孔沸石模板^[64,65]、碳纳米管^[66]等。

(a) 氧化铝模板^[67-74]

我们认为其中较有发展前途的是多孔氧化铝模板,用它作为模板的主要优点有:
①微孔分布均匀,尺寸分布狭窄,呈有序平行排列,分布密度可达每平方厘米 10^{11} 个;
②通过改变制备条件可以方便地控制孔的直径、深度和分布密度,从而获得所需尺寸和结构的纳米材料;
③可以在孔中沉积各种金属、半导体等材料,从而得到排列有序的纳米线阵列。在后面的章节里我们将着重对阳极氧化铝模板的制备和性质进行详细的研究。

(b) 高分子模板^[75,76]

高分子模板通常采用聚碳酸酯、聚脂和其它高分子酯。制备过程是通过裂变碎片的轰击,使聚碳酸酯膜面上出现许多轰击留下的痕迹,接着利用化学腐蚀的方法在这些痕迹处优先腐蚀成孔洞,这种方法制备的模板的孔呈无序分布,很多孔洞与膜面斜交,与膜面的夹角最大可达 30° 。

§ 1.3.2 基于模板的纳米结构阵列的制备方法

将纳米结构单元组装到模板中通常用电化学沉积法、无电沉积法、化学聚合法、溶胶-凝胶法以及气相沉淀法^[77,78]。

(a) 电化学沉积法

首先在模板的一侧,利用溅射法或蒸发法镀上一层金属作为电镀的阴极。这种方

法主要用在高分子模板或氧化铝模板中制备各种金属纳米线。在实验中选择被组装金属的盐溶液作为电解液,在一定电解条件下进行组装。对于氧化铝模板可以不需要电镀金属层,而直接利用交流电化学沉积法制备金属和半导体的纳米线,已经有很多这方面的报道^[79-82]。

(b) 无电沉积法

无电沉积是通过电化学还原剂将金属从溶液中沉积到表面。这种方法的关键是借助催化剂和敏化剂的帮助将金属组装到孔内制备出纳米阵列体系。主要过程是将模板浸入到含有敏化剂的溶液中,使模板孔的表面被敏化,然后敏化后的模板被放入含有金属离子的溶液中,使孔壁表面被不连续分布的金属粒子所覆盖,接着放入含有还原剂的非电沉积液中,在孔内形成纳米管。

(c) 化学聚合法

化学聚合法是将模板浸入到含有单体和聚合物引发剂的溶液中,使单体在模板孔洞内生成高聚物纳米线^[83-85]。将模板浸入到上述溶液中,在一定温度下,经聚合反应在模板孔中形成聚合物纳米线阵列体系,该阵列体系的电导率比块体的电导率高一个数量级,电导率的增强来源于线外层高分子链的有序排列。

(d) 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是指先利用化学水解的方法制备出溶胶体系,把 AAO 模板放入溶胶中一段时间,由于 AAO 模板孔壁带负电荷,而溶胶一般带正电荷,因此溶胶由于其热力学不稳定性很容易被吸附而沉积在孔中形成纳米管、纳米线和纳米棒。

§ 1.4 本文的主要研究思路和研究内容

综合上述内容我们可以看到,随着信息时代信息交换量和存储量的飞速增长,传统的信息存储模式即纵向磁记录模式已趋于其极限状态。以量子磁盘为代表的新的垂直磁记录模式被认为将会成为未来主要的信息记录方式,目前正在受到广泛的关注和深入的研究。而阵列结构的磁性纳米材料,作为实现量子磁盘最可能的物理系统,值得我们对其制备工艺、物理特性及其随制备条件的变化、磁化与反磁化过程等方面进行研究与考察。

本文第一章为综述,简要地介绍了我们工作的研究背景和研究目的;第二章简单地介绍了在阵列结构的磁性纳米材料中涉及到的基本磁学理论和制备工艺与表征手

段；第三章介绍了在实验上，一维磁性纳米线阵列和磁性纳米点阵列的制备、表征和磁性研究工作，从中我们发现在阵列结构的磁性纳米材料中，磁性纳米结构单元之间的静磁相互作用对整个阵列系统的磁学性质具有相当大的不容忽视的影响，我们对这种相互作用进行了定性研究；在第四章中，我们介绍对上面的二维磁性纳米点阵列开展的微磁学研究工作，其中的主要内容围绕着在阵列结构的磁性纳米材料中磁性结构单元之间静磁相互作用的定量研究工作，我们得到的结论可以对实验工作提供理论上的指导和预期；第五章介绍了三维磁性非晶纳米点自组织阵列的制备、表征和磁性研究工作；第六章为结论与展望。

在本文中我们将会看到磁性纳米结构单元之间的磁相互作用在它们的阵列结构中的作用不容忽视，如何控制、调节以及利用这种相互作用对于我们理解阵列结构的磁性纳米材料的特性以及这种系统的潜在应用都至关重要。

参考文献

- [1] R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn., 17 (1962), 975.
- [2] A. Kawabata, R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn., 21 (1966), 1765.
- [3] W. P. Halperin, Rev. of Modern. Phys., 58 (1986), 533.
- [4] R. Birringer, H. Gleiter, H. P. Klein, et al., Phys. Lett., 102A (1984), 365.
- [5] W. P. Halperin, Rev. of Modern. Phys., 58 (1986), 532.
- [6] P. Ball, L. Garwin, Nature, 355 (1992), 761.
- [7] A. Kawabata, R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn., 38 (1977), 2.
- [8] 张立德、牟季美, 物理, 21 (1992), 167.
- [9] 材料新星-纳米材料科学 严东生, 冯端, 湖南科学技术出版社, 1996.
- [10] 纳米材料和纳米结构 张立德, 牟季美, 科学出版社, 2001.
- [11] S. Iijima, Nature, 354 (1991), 56.
- [12] S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Dai, et al., Nature, 386 (1997), 474.
- [13] G. S. Huang, X. L. Wu, F. Kong, et al., Appl.Phys.Lett., 89 (2006), 073114.
- [14] M. Miyauchi, H. Tokudome, Y. Toda, et al., Appl.Phys.Lett., 89 (2006), 043114.
- [15] M. Zhang, E. Ciocan, Y. Bando, et al., Appl.Phys.Lett., 80 (2002), 491.

- [16] W. D. Williams, N. Giordano, Phys. Rev. B, 36 (1986), 8146.
- [17] L. Piraux, J. M. George, J. F. Despres, C. Leroy, E. Ferain, R. Legras, K. Ounadjela and A. Fert, Appl. Phys. Lett., 65 (1994), 2484.
- [18] A. Blondel, J. P. Meir, B. Doudin and J. Ph. Ansermet, Appl. Phys. Lett., 65 (1994), 3020.
- [19] W. Wernsdorfer, B. Doudin, D. Mailly, K. Hasselbach, A. Benoit, J. P. Meir, J. Ph. Ansermet and B. Barbara, Phys. Rev. Lett., 77 (1996), 1873.
- [20] R. Ferre, K. Ounadjela, J. M. George, L. Piraux and S. Dubois, Phys. Rev. B, 56 (1997), 14066.
- [21] T. M. Whitney, J. S. Jiang, P. C. Searson, C. L. Chien, Science, 261 (1993), 1316.
- [22] W. G. Fritzsche, K. J. Bohm, E. Unger and J. Michael Kohler, Appl. Phys. Lett., 75 (1999), 2854.
- [23] J. L. Lin, D. Y. Petrovykh, A. Kirakosian, H. Rauscher, F. J. Himpsel and P. A. Dowben, Appl. Phys. Lett., 78 (2001), 829.
- [24] Y. W. Du, J. Appl. Phys., 63 (1988), 4100.
- [25] 都有为、徐明祥、吴坚等, 物理学报, 41 (1992), 149.
- [26] K. Y. Mulyukov, R. Z. Valiev, G. F. Korznikova, et al., Phys. Stat. Sol.(a), 112 (1989), 137.
- [27] 王涛, 张立德, 纳米氮化硅红外吸收谱的“蓝移”和“宽化”现象, 中国科学院研究生学报 (1993)。
- [28] 磁记录材料 都有为, 罗河烈, 电子工业出版社, 1992。
- [29] S. Y. Chou, Proceeding of IEEE, 85 (1997), 652.
- [30] S. Y. Chou, P. R. Krauss, W. Zhang, J. Vac. Sci. Technol., B15 (1997), 2897.
- [31] T. M. Whitney, J. S. Jiang, P. C. Searson, C. L. Chien, Science, 261 (1993), 1316.
- [32] H. Daimon, O. Kitakami, J. Appl. Phys., 73 (1993), 5391.
- [33] H. W. Kwon and S. K. Kim, J. Appl. Phys., 87 (2000), 6185.
- [34] H. Q. Cao, Z. Xu, D. Sheng, J. M. Hong, H. Sang and Y. W. Du, J. Mater. Chem., 11 (2001), 958.
- [35] J. I. Martin, J. Nogues, I. K. Schuller, M. J. Van, K. Temst, C. V. Haesendonck, V. V. Moshchalkov and Y. Bruynseraede, Appl. Phys. Lett., 72 (1998), 255.

- [36] T. Valet, A. Fert, Phys. Rev. B., 48 (1993), 7099.
- [37] A. Ercole, A. O. Adeyeye, C. Daboo, J. A. C. Bland and D. G. Hasko, J. Appl. Phys., 81 (1997), 5452.
- [38] J. Meier, B. Doudin and J. Ph. Ansermet, J. Appl. Phys., 79 (1996), 6010.
- [39] F. Wacquant, S. Denolly, J. P. Nozieres, D. Givord and V. Mazauric, J. Appl. Phys., 85 (1999), 5483.
- [40] R. Hertel, J. Appl. Phys., 90 (2001), 5752.
- [41] A. O. Adeyeye, J. A. C. Bland, C. Daboo and D. G. Hasko, Phys. Rev. B, 56 (1997), 3265.
- [42] L. C. Sampaio, E. H. C. P. Sinnecker, G. R. C. Cernicchiaro, M. Knobel, M. Vazquez and J. Velazquez, Phys. Rev. B, 61 (2000), 8976.
- [43] W. Wernsdorfer, B. Doudin, D. Mailly, K. Hasselbach, A. Benoit, J. Meier, J. Ph. Ansermet, B. Barbara, Phys. Rev. Lett., 77 (1996), 1873.
- [44] W. Wernsdorfer, K. Hasselbach, A. Benoit, B. Barbara, B. Doudin, J. Meier, J. Ph. Ansermet, D. Mailly, Phys. Rev. B, 55 (1997), 11552.
- [45] V. Raposo, J. M. Garcia, J. M. Gonzalez, M. Vazquez, J. Magn. Magn. Mater., 222 (2000), 227.
- [46] M. Eisenbach, M. Dijkstra, B. L. Gyorffy, J. Magn. Magn. Mater., 208 (2000), 137.
- [47] D. Hinzke, U. Nowak, J. Magn. Magn. Mater., 221 (2000), 365.
- [48] R. Hertel, J. Appl. Phys., 90 (2001), 5752.
- [49] M. Grimsditch, Y. Jaccard and Ivan K. Schuller, Phys. Rev. B, 58 (1998), 11539.
- [50] C. Haginoya, S. Heike, M. Ishibashi, K. Nakamura and K. Koike, J. Appl. Phys., 85 (1999), 8327.
- [51] M. Sun, G. Zangari, M. Shamsuzzoha and Robert M. Metzger, Appl. Phys. Lett., 78 (2001), 2964.
- [52] K. Yu. Guslienko, Sug-Bong Choe and Sung-Chul Shin, Appl. Phys. Lett., 76 (2000) 3609.
- [53] C. Xu, Y. Q. Ma and P. M. Hui, J. Appl. Phys., 98 (2005), 084303.
- [54] Y. Takagaki and K. H. Ploog, Phys. Rev. B, 71 (2005), 184439.
- [55] M. Hehn, K. Ounadjela, J. Bucher, F. Rousseaux, D. Decanini, B. Bartenlian and C.

- Chappert, *Science*, 272 (1995), 1782.
- [56] A. Fert, L. Piraux, J. Magn. Magn. Mater, 200 (1999), 338.
- [57] R. M. Charles, *Science*, 261 (1994), 1996.
- [58] H. Masuds, K. Fukuda, *Science*, 268 (1995), 1446.
- [59] B. Gates, Y. Yin and Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000), 12582.
- [60] B. Gates, Y. Wu, Y. Yin, P. Yang and Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001), 11500.
- [61] P. P. Nguyen, D. H. Pearson, R. J. Tonucci, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998), 247.
- [62] K. Douglas, G. Devaud and N. A. Clark, *Science*, 257 (1992), 642.
- [63] T. D. Clark and M. R. Ghadiri, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995), 12364.
- [64] R. J. Tonucci, B. L. Justus, A. J. Campillo and C. E. Ford, *Science*, 258 (1992), 783.
- [65] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. Mccullen, J. B. Higgins and J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992), 10834.
- [66] P. M. Ajayan, I. Sumio, *Nature*, 361 (1993), 333.
- [67] R. M. Penner, C. R. Martin, *J. Electrochem. Soc.*, 133 (1986), 2206.
- [68] C. G. J. Koopal, R. J. M. Natle, et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1991), 1691.
- [69] G. A. Ozin, *Adv. Mater.*, 4 (1992), 612.
- [70] R. P. Burford, T. Tongham, *J. Mater. Sci.*, 26 (1993), 3264.
- [71] C. A. Foss Jr., G. L. Hornyak, et al., *J. Phys. Chem.*, 98 (1994), 2963.
- [72] K. Douglas, G. Debaud, et al., *Science*, 257 (1992), 642.
- [73] C. G. Wu, T. Bein, *Science*, 266 (1994), 1013.
- [74] G. L. Hornyak, C. R. Martin, *J. Phy. Chem.*, 101 (1997), 1548.
- [75] R. M. Charles, S. Leon, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990), 8976.
- [76] R. L. Fleisher, P. B. Price and R. M. Walker, *Nuclear Tracks in Solid*, University of California Press, Berkeley, CA, 1975.
- [77] G. S. Chen, L. D. Zhang, Y. Zu, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 74 (1999), 2455.
- [78] M. Nath, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, *Adv. Mater.*, 13 (2001), 283.
- [79] C. R. Martin, *Science*, 266 (1994), 1961.
- [80] F. Li, R. M. Metzger, *J. Appl. Phys.*, 81 (1997), 3806.
- [81] J. Haruyama, D. N. Davydov, D. Routkevitch, D. Ellis, B. W. Statt, M. Moskovits and J.

- M. Xu, Solid-State Electron, 42 (1998), 1257.
- [82] D. Xu, Y. Xu, D. Chen, G. Guo, et al., J. Phys. Chem. B, 104 (2000), 5061.
- [83] R. V. Parthasarathy and C. R. Mattin, Nature, 369 (1994), 298.
- [84] R. V. Parthasarathy and C. R. Mattin, Chem. Mater., 6 (1994), 1627.
- [85] Z. Wang, M. Chen, H. L. Li, Mater. Sci. Engineer. A, 328 (2002), 1.

第二章 理论基础与实验方法

§ 2.1 磁性材料的磁特性

通常情况下,具有铁磁性或者亚铁磁性的材料均被称为磁性材料。磁性材料的一个主要特征是磁化强度对外加磁场的响应有明显的滞后,这种现象称为磁滞现象。磁滞现象是磁性材料与抗磁性、顺磁性和反铁磁性材料之间的一个明显的区别之处。通常在实验中可以用磁化曲线和磁滞回线来描述这种磁滞现象。因此,我们在此以磁滞现象为主简要地介绍一下磁性材料的磁特性^[1]。

§ 2.1.1 磁化曲线和磁滞回线

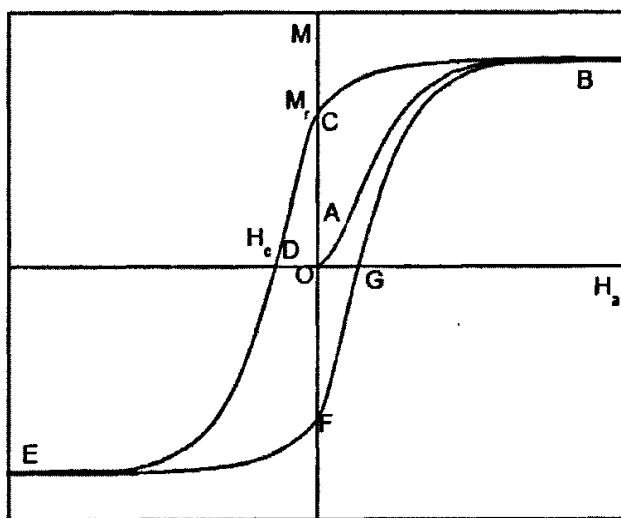


图 2.1 典型的初始磁化曲线和磁滞回线

在图 2.1 中,从原点 O 出发经过 A 直至 B 的曲线 OAB 即是一条典型的初始磁化曲线。它表示的是在磁性材料被磁化的过程中,磁感应强度 B 或磁化强度 M 与磁场强度 H 之间的非线性关系。在磁化理论中常用 $M-H$ 关系来讨论问题,而在工程技术中则多采用 $B-H$ 关系。

从饱和磁化状态 B 点开始,随着外加磁化场 H 的单调递减,磁性材料的磁感应强度 B 或磁化强度 M 的数值也在单调减小,但是它们不会再沿着初始磁化曲线 BAO 而

回到原点。而且当磁场减小到 $H=0$ 时，材料仍保持有一定的磁感应强度或磁化强度值，称为剩余磁感应强度或剩余磁化强度，用 B_r 或 M_r 表示，如图 2.1 中所示的 C 点。为了使 B 或 M 继续减小，必须在反方向增加外加磁场。当反方向磁场达到某一数值时（如图中的 D 点），可以得到 $B=0$ 或 $M=0$ 。与此相应的磁场强度就叫作矫顽力，分别记作 BH_c 或 MH_c 。 BH_c 表示使 $B=0$ 的矫顽力； MH_c 表示使 $M=0$ 的矫顽力，又称作内禀矫顽力。从本质上说， MH_c 才是真正的矫顽力。这两种矫顽力数值不等，一般有 $|MH_c| > |BH_c|$ 。从 BH_c 或 MH_c 点起，再进一步增大反向磁场，材料中的磁感应强度或磁化强度将翻转方向，然后沿着如图 2.1 所示的路径曲线 DE 在反方向逐渐磁化到饱和（E 点）。从反向饱和磁化状态开始，再重复上述步骤。结果，当 H 从正的最大变到负的最大，再回到正的最大时， $B-H$ 或 $M-H$ 就形成了一条闭合曲线。这种闭合曲线叫做最大磁滞回线，也通常就被称为磁滞回线。

磁滞回线的形状多种多样，不同形状的磁滞回线在实际应用中的用途各有不同。图 2.2 给出了常见的六种形状的磁滞回线。通过磁滞回线，可以直接得到材料的一些宏观磁参数，例如矫顽力、剩磁、磁化率等。

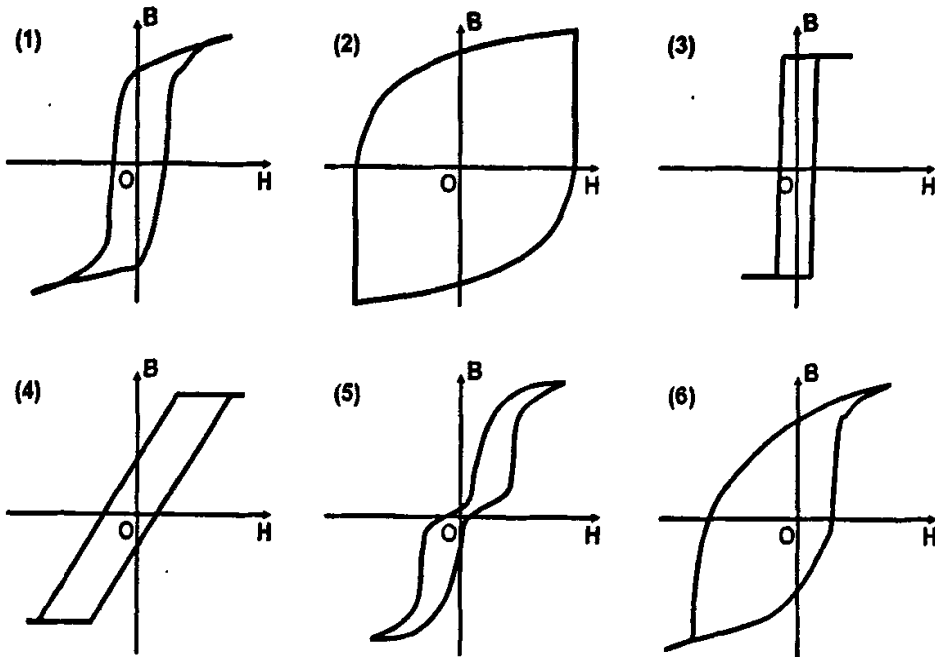


图 2.2 六种不同类型的磁滞回线：(1)狭长形，(2)肥胖型，(3)长方形，(4)退化型，(5)蜂腰型，(6)不对称型。

磁化曲线和磁滞回线反映了磁性材料在磁化过程中的微观机制，是我们能够得到的磁性材料的最重要的磁性数据。通过对磁化曲线和磁滞回线的分析，我们可以判断出磁性材料在不同的磁化阶段的磁化过程是可逆的还是不可逆的、是通过磁畴壁的移动来完成的还是通过磁畴中磁化强度的转动来完成的等一系列重要信息。

§ 2.1.2 磁滞现象的理论基础^[2]

下面我们将通过几个基本概念来简单地介绍一下磁性材料中磁滞现象的基本理论知识。

1、交换相互作用

铁磁性材料的自发磁化起源于电子之间的静电交换相互作用。根据海森堡的交换作用模型，铁磁性条件可以归因于：

第一，物质具有铁磁性的必要条件是原子中有未充满的电子壳层，即要具有原子磁矩；

第二，物质具有铁磁性的充分条件是交换积分 $A > 0$ ，交换作用能可以用下式来表示：

$$E_{ms} = -2A \sum \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.1)$$

2、磁各向异性

磁各向异性主要指的是磁性材料的磁性在测量时所表现出的方向相关性，具体的物理来源可以有很多种。例如，既有与材料的本征特性相关的磁晶各向异性，也有与材料的后天特征有关的如与样品的形状有关的形状各向异性。磁各向异性按照起源的物理机制可以归纳成下面五类：(1)磁晶各向异性；(2)磁形状各向异性；(3)磁应力各向异性；(4)感生磁各向异性；(5)交换磁各向异性。

不同的磁各向异性具有不同的表现形式。以磁晶各向异性为例，对于单轴磁晶各向异性，其磁晶各向异性能的一般表达式为：

$$E_{KU} = K_0 + K_{U1} \sin^2 \theta + K_{U2} \sin^4 \theta + \dots \quad (2.2)$$

而对于立方晶体，因为具有立方对称的磁晶各向异性，其磁晶各向异性能一般表达为：

$$E_K = K_0 + K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2) + \dots \quad (2.3)$$

3、退磁能

磁体在其自身产生的磁场中所具有的位能即为退磁场能。它与磁体在外磁场中具有的能量有相似之处。但不同的是，在退磁场能量的计算中，退磁场强度 $H_d = -NM$ 是磁体磁化强度 M 的函数，随 M 的变化而变化，在计算时需要考虑磁体的磁化强度由零变到 M 时磁体中的退磁场的变化。因此，退磁能为：

$$E_d = - \int_0^M \mu_0 H_d dM = \mu_0 \int_0^M NM dM = \frac{1}{2} \mu_0 NM^2 \quad (2.4)$$

上式的使用条件是磁体内部均匀一致，磁化是均匀的。这就说明，均匀磁化的磁体的退磁场能量与退磁因子 N 有关，即与磁体的几何形状有关。不同形状的磁体，沿其不同方向磁化时，相应的退磁场能量是不同的。事实上，更多的情况是磁性材料的形状不规则，因此退磁场能量的计算非常复杂。

4、磁畴的形成与单畴临界尺寸

铁磁体在自发磁化后，往往要分成若干个小区域的磁畴，才能使其总自由能为最低，从而具有稳定的磁畴结构。从能量的计算可以得到证实，尽管分畴后新增加了畴壁能量，但由于分畴使退磁场能降低，晶体内总能量仍比未分磁畴时的总能量要小。所以，退磁场能量这个因素是形成磁畴的根本原因。

磁畴的形成与畴壁的存在是为了降低系统的总能量。然而当一些磁性颗粒足够小的时候，畴壁原子所占的比例将会大大增加，此时畴壁的出现反而会增加体系的总能量，因而铁磁颗粒将会由多畴变为单畴，也就是说，它们可以以单畴颗粒的形式存在，这时的颗粒尺寸就是单畴临界尺寸。单畴临界尺寸与颗粒的组成、形状以及晶体结构等都密切相关。根据静态磁化过程中系统的总能量必须取极小值的原理，可以近似估算球形颗粒的单畴临界尺寸为^[3]：

$$r_c = \frac{9\gamma_{180}}{\mu_0 M_s^2} = \frac{36\sqrt{AK_1}}{\mu_0 M_s^2} \quad (2.5)$$

其中 $\gamma_{180} = 4\sqrt{AK_1}$ 为单位面积的畴壁能， A 和 K_1 分别为交换系数和磁晶各向异性常数。这个尺寸为单畴临界尺寸的上限，即高于这个尺寸颗粒将会变为多畴结构。此外，Brown^[4]从微磁学的角度出发也计算了单畴颗粒的临界尺寸：

$$r_{cl} = \frac{3.6055}{M_s} \left(\frac{A}{\mu_0} \right)^{1/2} \quad (2.6)$$

这个尺寸为单畴临界尺寸的下限，即低于此尺寸的磁性颗粒一定是单畴结构的。经过

估算，一般的铁磁性样品的单畴临界尺寸为几到几十纳米。

§ 2.2 微磁学基础

微磁学作为磁学的一个分支，是基于磁学的理论知识、通过数值计算的技术来模拟得到磁性材料的宏观磁特性参数以及微观的动态磁化过程的。

§ 2.2.1 微磁学的基本能量项

一般情况下，对于连续介质我们要考虑系统的如下四部分能量：

$$E_{total} = E_{exchange} + E_{anisotropy} + E_{demag} + E_{Zeeman} \quad (2.7)$$

其中等号右边第一项 $E_{exchange}$ 代表电子自旋引起的交换作用能，通常若把系统当作连续渐变介质时，可以简单地写为式(2.8)：

$$E_{exchange} = \int_V \frac{A}{M_s^2} \left(|\nabla M_x|^2 + |\nabla M_y|^2 + |\nabla M_z|^2 \right) d^3r \quad (2.8)$$

式中 A 是交换作用系数，对铁磁性物质来说，通常是取正值，表明相邻自旋趋向于平行排列。而 M_s 则是每个原子的饱和磁矩，由于轨道角动量冻结，它主要是由最外层电子的自旋角动量提供。 M_x 、 M_y 、 M_z 分别是 M_s 的三个分量。

右边的第二项 $E_{anisotropy}$ 表示磁晶各向异性能，如下式表示：

$$E_{anisotropy} = - \int_V \frac{K_1}{M_s^2} \left(\vec{M}_s \cdot \vec{u} \right)^2 d^3r \quad (2.9)$$

这时只考虑了单轴磁各向异性的情况，其中 K_1 是单轴各向异性常数， $\vec{u}$ 是易磁化方向。公式(2.2)是(2.9)式的更为精确的表达形式。

E_{demag} 代表退磁能，我们在前面给出了一个简单的表达式。如果不采用退磁因子来简单表达，则一般写成如下形式：

$$E_{demag} = - \frac{\mu_0}{2} \int_V \vec{M} \cdot \vec{H}_{demag} d^3r \quad (2.10)$$

其中 $\vec{H}_{demag}$ 是静磁相互作用形成的等效场，由受作用磁矩之外的所有磁矩形成的等效场的大小决定，式中的 $1/2$ 只是为了避免重复计算两个磁矩之间的静磁作用。通常也可以采用磁荷的观点来理解式(2.10)，一般 $\vec{H}_{demag}$ 可以写为如下形式：

$$\vec{H}_{\text{demag}} = -\frac{1}{4\pi} \int_V \nabla \cdot \vec{M}(r) \frac{\vec{r} - \vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} d^3r - \frac{1}{4\pi} \int_V \vec{n} \cdot \vec{M}(r') \frac{\vec{r} - \vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} d^2r \quad (2.11)$$

上式右面的第一项代表由磁矩散度引起的体磁核作用等效磁场，第二项代表磁矩垂直面法线分量形成的面磁核作用的等效场。

Zeeman 能 E_{Zeeman} 代表磁体在外加磁场下的附加能量项，具有最简单的表达形式：

$$E_{\text{Zeeman}} = -\mu_0 \int \vec{M} \cdot \vec{H}_{\text{applied}} d^3r \quad (2.12)$$

若我们考虑的系统是不连续介质，如磁性的纳米线阵列或纳米点阵列等，则在上述四项能量之外，还需要考虑系统的分离单元之间的磁相互作用。对于空间任意分布的磁矩之间的相互作用，其相互作用能可以用下式来计算^[5]：

$$E_m = \frac{\mu_0}{4\pi} \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{r}' M_\alpha(\vec{r}) M_\beta(\vec{r}') \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x'_\beta} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.13)$$

其中 α, β 是笛卡尔指标， $\mathbf{M}$ 是磁化强度。如果我们的分离系统可以做如下的近似考虑：第一，分离单元之间的距离很远；第二，分离单元足够小。那么我们就可以把每一个分离的磁性材料单元看作是一个磁偶极子，从而把 E_m 近似为磁偶极子之间的相互作用，使计算量减小。尤其对于阵列结构的磁性纳米材料而言，可以将(2.13)中的双重积分简化为求和，如下面公式所示：

$$E_m = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{\vec{m}_i \cdot \vec{m}_j - 3(\vec{m}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{m}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \quad (2.14)$$

其中 $\mathbf{m}_i$ 是阵列单元 i 的总磁矩， $\mathbf{r}_{ij}$ 是阵列单元 i 和 j 之间的距离矢量。

§ 2.2.2 布朗方程^[6]及其解

在微磁学理论中，为了计算出系统准确的磁性状态，要求系统总的自由能最小。在总自由能表达式中，通常包括上节所讲的几种能量项。根据这一条件，布朗于 1940 年建立了如下方程，后来被人们称为布朗方程：

$$\vec{M} \times \left(C \nabla^2 \vec{M} + M_s H - \frac{\partial \omega_a}{\partial \vec{M}} \right) = 0 \quad (2.15)$$

布朗方程是非线性方程，原则上只能进行数值求解。式中 $\mathbf{M}$ 为磁矩矢量， ω_a 为各向异性能密度。为了求解方程，需要进行一些简化处理，将方程化为线性方程，从而得到其本征值。布朗于 1957 年将这个方程用于理想的椭球体和无限的长圆柱的成核问

题, 并得到了它的两个有物理意义的本征值, 即一致转动(coherent rotation)和卷曲(magnetization curling)模型的磁化反转, 对于无限长的圆柱状粒子, 由一致转动和卷曲模型得到的成核场分别为:

$$\text{一致转动: } H_n = (N_z - N_x)M_s, \quad (2.16)$$

$$\text{卷曲: } H_n = -\frac{2K_1}{M_s} - \frac{Cq_1^2}{R^2 M_s}, \quad (2.17)$$

由布朗方程只得到了磁化反过程的两个模型, 随着人们不断探索的过程, 又发现了另外的两种模型——球链模型和扭曲模型, 它们也能与一些实验结果吻合得很好。后来发现磁性材料的形貌对于其磁化反过程能起到非常大的影响, 逐渐地总结出了一些不同的磁化反过程的矫顽力随粒子半径的变化关系。

§ 2.2.3 LLG 方程及其应用^[7]

为了研究磁性系统的动态磁特性, 需要了解系统内部磁矩的具体的反磁化过程, 这就需要用到微观的、与时间有关的动力学方程。这就是著名的Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG) 方程:

$$\frac{d\mathbf{m}_i}{dt} = \gamma \bar{\mathbf{m}}_i \times \bar{\mathbf{H}}_i - \frac{\alpha}{m} \bar{\mathbf{m}}_i \times \frac{d\bar{\mathbf{m}}_i}{dt} \quad (2.18)$$

式中 γ 是旋磁比, α 是阻尼因子, $\mathbf{H}_i$ 是作用在磁矩 $\mathbf{m}_i$ 上的总有效场。由此, 通过数值计算技术我们可以知道系统中每个磁矩在任意时刻的状态, 从而就能得到系统是如何实现磁化反转的。

§ 2.2.4 微磁学中的几个特征量

1、交换长度 (Exchange Length)

$$L_{ex} = \sqrt{\frac{2A}{\mu_0 M_s^2}} \quad (2.19)$$

由于交换作用倾向于将材料体内的所有磁矩一致排列起来, 沿着同一个方向, 没有磁畴和畴壁, 因此交换作用是一种短程相互作用。任何磁矩的空间分布变化都会导致一定的交换作用能的升高。交换长度的存在给出一个自然的对材料“大”或“小”定义

的单位。“小”表示材料内部磁矩倾向于一致磁化的趋势；而“大”意味着磁矩非一致排列的可能。

2、“硬度”参数

$$\kappa = \frac{2K_1}{\mu_0 M_s^2} = \frac{H_a}{M_s} \quad (2.20)$$

是表征材料各向异性性能强度的无量纲值。其中 H_a 是各向异性等效场，表示由磁晶各向异性引起的能量大小相当于有这么大一个等效磁场存在，它们的关系是：

$$E_a = -\mu_0 \vec{M}_s \vec{H}_a \quad (2.21)$$

3、畴壁宽度

对于给定的 A (Jm^{-1}), K_1 (Jm^{-3}), $\mu_0 M_s^2$ (Jm^{-3}), 还有另两个描述畴壁大小的特征长度，定义如下：

$$\text{畴壁宽度: } L_w = \sqrt{\frac{A}{K_1}} = \frac{L_{ex}}{\sqrt{\kappa}} \quad (2.22)$$

和

$$\text{磁畴尺寸: } L_D = \frac{2\sqrt{AK_1}}{\mu_0 M_s^2} = L_{ex} \sqrt{\kappa} \quad (2.23)$$

通常，如果磁性材料的 $L_D \ll L_{ex} \ll L_w$ 就是软磁材料，而当 $L_w \leq L_{ex} \leq L_D$ 时可定义为硬磁材料。

§ 2.3 样品的制备

正如在第一章中所述的那样，模板法是阵列结构的纳米材料的合成中非常重要的一种手段，而且由模板法制备得到的阵列结构的磁性纳米材料在磁学的理论研究和潜在应用上都具有举足轻重的作用。在目前实际应用的各种纳米多孔模板中，由于 Al_2O_3 模板的纳米孔洞具有自组织的六角密堆积的阵列结构排列、高的孔密度 (10^{11} 个/ cm^2)、孔径分布均匀且可控、孔洞之间高的平行取向度以及高的模板热稳定性等特点，而受到了广泛的关注和应用。

对多孔的 Al_2O_3 的研究在 20 世纪四五十年代就已经开始了^[8]，在以后的几十年中，人们对它的形成机制进行了仔细的研究^[9-11]。在 Al_2O_3 的孔洞中填充金属材料是在 1963 年^[12]，不过当时是为了工业染色。最早研究 Al_2O_3 的模板中纳米线阵列的性质始于 1975

年^[13]，九十年代以后关于纳米线阵列性质的研究报道越来越多^[14,15]。早期的这些研究工作中，模板的孔洞分布是极其不均匀的，而且孔径的分布范围很宽，因此与理论上的一维结构阵列有相当大的偏差，为了克服这种缺陷，Masuda^[16]等人于 1995 年发展了一种新的方法，即二次氧化法，采用这种方法制备得到的 Al_2O_3 模板的孔的分布为有序的六角阵列，孔径分布也更均匀。因此，在我们的实验中就采用了这种 Al_2O_3 模板的二次氧化法来合成阵列结构的磁性纳米材料。

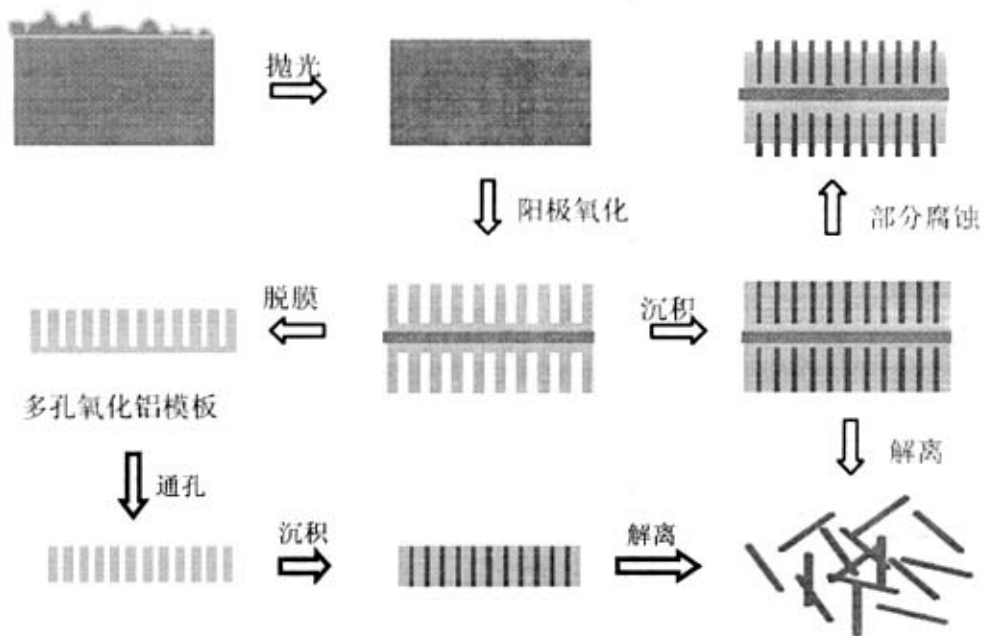


图 2.3 纳米材料阵列制备的总流程图

本文中所有的样品均采用多孔的阳极氧化铝模板、通过交流电化学沉积的方法制备而成。样品的制备流程如图2.3所示，主要分为两个过程：氧化铝模板的制备和材料的电沉积。

§ 2.3.1 多孔阳极氧化铝模板的制备

模板的性能对纳米材料阵列的性质的影响起着很大的作用，为了获得规则分布的多孔阳极氧化铝模板，我们采用了二次阳极氧化法^[17]来制备模板，主要步骤如下：

(1) 铝片的预处理

- a. 将新买回的铝片放入马夫炉中在500 ℃下热处理4小时，气氛为空气，以除去生产过程中可能引入金属箔片内部的残余应力。
- b. 将厚度为0.3 mm、纯度为99.999 %的铝片裁成1.2 cm×3.5 cm的小片，放入盛有无水乙醇的烧杯中，在超声波清洗仪中清洗，以除去表面的油脂及其他污垢。
- c. 用去离子水冲洗去过油脂的铝片，再放入NaOH溶液中浸泡，以除去表面的天然氧化物，处理完后用去离子水反复冲洗。
- d. 将以上处理好的铝片放入无水乙醇和高氯酸的混合溶液中进行电抛光处理，使其表面变平整。
- e. 若不立即使用，处理好的铝片放在无水乙醇的溶液中，以防止金属被氧化及污染。

(2)阳极氧化过程

- a. 将电化学抛光好的铝片放入酸溶液中进行第一次氧化，待氧化铝片为阳极，铝片或铝片为阴极（我们的实验中采用铝片），在恒定电压下进行，温度依据所采用的氧化酸液的不同而异，试验装置如图2.4 (a)所示。实验中我们采用了三种不同的酸： H_2SO_4 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 H_3PO_4 ，三种酸所对应的氧化电压分别为：15 V~20 V、40 V、60 V~120 V。
- b. 将第一次氧化好的样品放入 H_3PO_4 与 H_2CrO_4 的混合溶液中浸泡，以除去第一次氧化好的多孔 Al_2O_3 层。
- c. 将上步处理好的铝片重新放入酸溶液中进行氧化，条件与第一次氧化的相同。氧化完之后，反复用蒸馏水进行冲洗，已备接下来的沉积。

关于氧化过程需要说明几点：第一，经过第一次氧化，铝片的表面已经形成了AAO膜，但是此时的膜孔洞大小分布极不均匀且孔洞的排列有序度非常低，因此需要去除；第二，第一次氧化的时间不必很长，因为无序的AAO膜只是表面的一层；第三，第二次氧化的时间由所需要制备的纳米结构的形貌所确定，一般来说氧化电压越高，孔洞的尺寸越大且孔间距越大，氧化时间越长，孔洞的长度越大，此外氧化温度越高，孔径和孔间距也越大；第四，阳极氧化形成AAO膜是金属铝的一种天然特性，氧化过程中的电极反应过程如下：

在阳极，铝与氧化铝的界面反应： $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$ ；

孔洞内部的水分解反应： $3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+$ ；

在阴极，析氢反应： $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\uparrow$ 。

多孔阳极氧化铝模板的形成过程^[18, 19]涉及到晶体学、化学传质动力学等方面的复杂过程，电解液选择的不同会引起具体氧化过程的不同。在图 2.5 中，我们给出了几幅在不同的酸溶液中得到的典型的 AAO 模板的 SEM 照片。

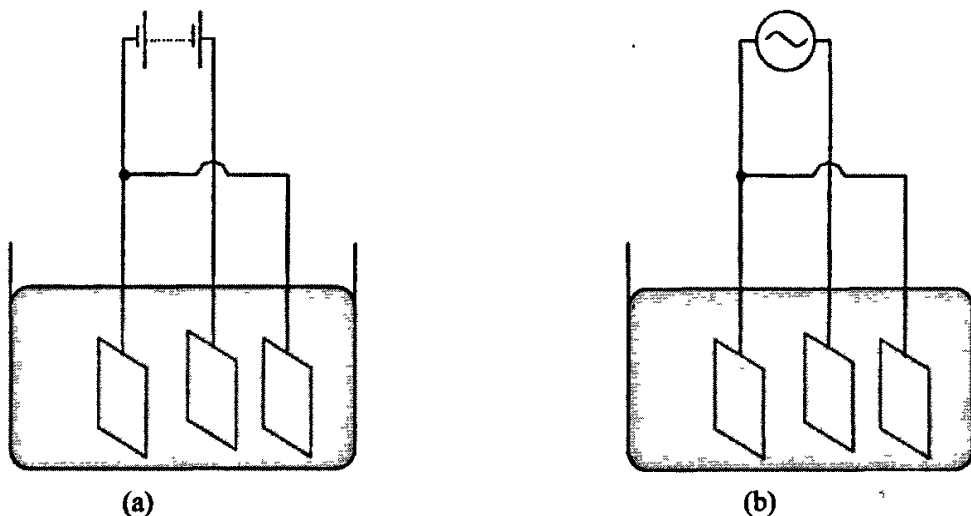


图 2.4 (a)阳极氧化装置图, (b)交流电化学沉积装置图。

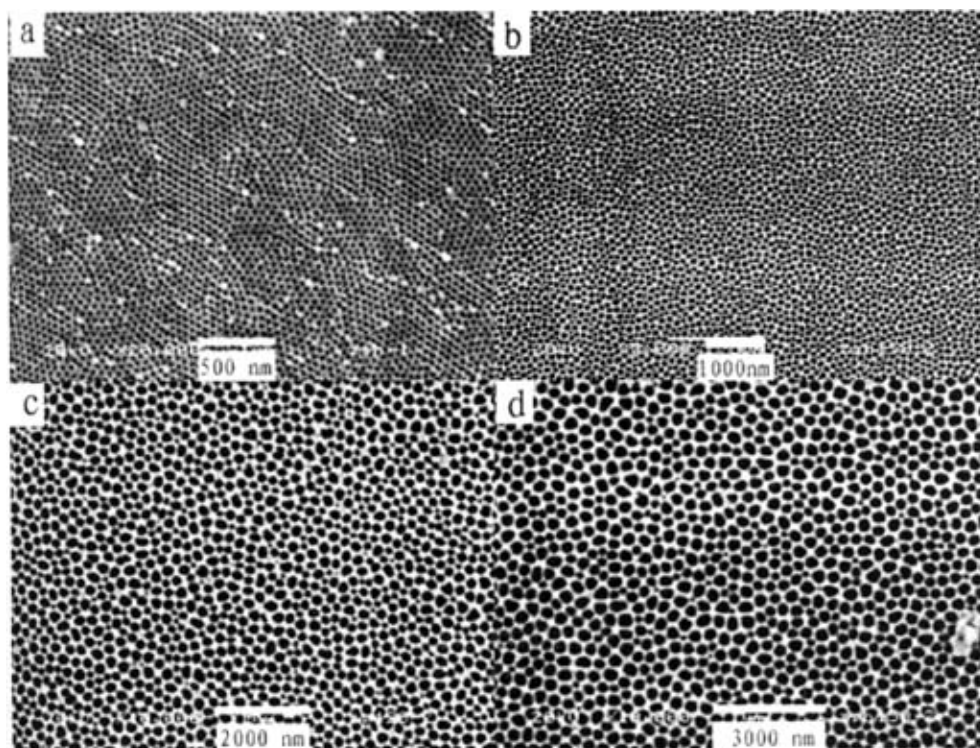


图 2.5 具有不同孔洞直径的 AAO 模板的典型 SEM 照片: (a)50 nm, (b)100 nm, (c)200 nm, (d)300 nm.

图2.5中所示的四个AAO样品的制备条件分别为: (a)0.3 M 草酸 40 V; (b)0.5 M 磷酸 90 V; (c)0.5 M 磷酸 120 V; (d)0.5 M 磷酸 150 V。从中可以看到, AAO模板的形貌在实验上是完全可控的, 且通过二次氧化法得到的模板孔径分布均匀、孔洞排布有序度高, 是非常适合的制备阵列结构的磁性纳米材料的模板。

§ 2.3.2 阵列结构纳米材料的制备

纳米线阵列和纳米颗粒阵列的制备过程为: 将制备好的多孔氧化铝模板作为一个电极, 高纯度的碳棒作为对电极, 采用两电极体系在沉积液中进行交流电化学沉积, 其装置如图2.4 (b)所示。实验中采用的交流电频率为200 Hz, 电压因沉积材料不同而有所变化, 一般在10~15 V。沉积的纳米材料的长度通过沉积时间来控制。长时间的沉积可以得到纳米线阵列, 而纳米颗粒阵列的制备则要求很短的沉积时间以及较低摩尔浓度的沉积液。

此时得到的样品为AAO模板与纳米材料阵列的复合体系, 并且在同一个样品上一次同时得到的两个这样的复合体系由中间阳极氧化残余的一片Al片分隔。为了在样品性质的测试中能更好的、更准确的得到相关的信号, 可以把样品浸泡入饱和的 HgCl_2 溶液进行汞齐反应^[20], 完全腐蚀掉Al片, 从而得到模板与阵列的复合体系并且在有关测试中排除Al基底对信号的干扰。若要观察纳米材料的形貌, 则需要用酸或碱把模板腐蚀掉, 收集腐蚀液中的沉积物进行观测。

三维纳米点自组织阵列的制备过程为: 首先将氧化得到的AAO模板放入 HgCl_2 溶液中进行解离, 然后再将模板浸泡入酸溶液中以溶解掉模板孔洞底部的障蔽层, 从而得到完全通孔的AAO模板, 最后将这个模板置于两种不同反应溶液的中间, 使得溶液在孔洞中进行接触并反应。

§ 2.4 样品的表征手段

对于制备的实验样品, 常用的测试手段及其目的为: 扫描电子显微镜(SEM)用来观察模板以及其中纳米材料的形貌、透射电子显微镜(TEM)用来观察溶解掉模板之后纳米材料的形貌及结构、X射线衍射仪(XRD)用来分析纳米材料阵列的结构、利用振动样品磁强计(VSM)和基于超导量子干涉仪(SQUID)的磁性测量系统(MPMS)对阵列样

品的宏观磁特性分别在室温和低温下进行表征、利用穆斯堡尔谱仪(MS)测试样品的微观磁性。

§ 2.4.1 扫描电子显微镜(SEM)^[21]

扫描电子显微镜主要是利用电子束照射到样品上产成的二次电子成像来显示样品微观形貌的仪器。电子束照射到样品上,引起电子与样品的相互作用,从而产生出各种信号。利用这些信号,便可以得到有关样品的各种信息。沿着入射到样品上的电子的行踪来看,当入射电子与样品接触的时候,其中一部分,几乎不损失其能量地在样品表面被弹性散射回来,把这一部分电子称为背散射电子(BE),如果样品非常薄,则入射电子的一部分会穿过样品,将这一部分电子称为透射电子(TE);其余电子的全部能量都在样品内消耗掉而被样品所吸收,即为吸收电子(AE);此外,入射电子会将样品表面(深度大约 10 nm)层的电子打出样品表面,发射出能量极小的所谓二次电子(SE),其中也包括由于俄歇(Auger)效应而产生的具有特征能量的俄歇电子。在产生这些电子的同时,还会产生连续 X 射线和特征 X 射线,以及阴极荧光等。通常使用最多的是背散射电子和二次电子成像。相比透射电子显微镜,扫描电镜的优点是,它不用象化学分析那样溶解、提取,可以进行非破坏区分析和原位分析。相对而言,透射电镜的制样比较繁琐。首先只有尺寸适当的样品才可以被比较容易地观察到,其次还要对样品进行破坏。

本文中所用的扫描电子显微镜是日本日立公司(HITACHI)的 S-4800 扫描电子显微镜(SEM)。

§ 2.4.2 透射电子显微镜(TEM)^[21,22]

由于纳米材料的形貌和尺寸对材料的性质影响很大,所以研究纳米材料首先必须对材料的微观形貌和尺寸有很清楚的了解,透射电镜是一种最直接的手段。利用它我们可以直接观察样品的明场像、暗场像和电子衍射图样,从而可以得到样品的微观信息。

电子束在到达薄的试样表面时,可以认为它是一个振幅相同、相位相同的平面波。它在晶体内传播时发生衍射,并且在试样下表面处发生振幅和相位的变化,即发生电

子衍射衬度。这种衬度是靠试样各点对入射束作用不同,产生衍射强度不同,经物镜光阑挡掉衍射束,只让透射束穿过成像,从而形成明场像,或只让一支强衍射束穿过成像,从而形成暗场像。明场像和暗场像可以提供试样微观形貌的信息。

在测量的同时,还可以对选定的区域通过电子衍射法来研究样品的物相和结构,这种方法称为选区电子衍射(SEAD)。电子束经聚光镜会聚在薄试样上,由于电子能量一般为100 keV,电子的波长很小,电子进入试样后会被晶格散射或发生衍射。试样中满足劳厄定律的(*hkl*)面在与入射束成 2θ 角方向上产生衍射束。来自试样不同部位朝同一方向散射的同相位衍射束,经物镜作用后于物镜后焦面会聚成一点,成为衍射斑。其中散射角为零的束会聚于物镜的焦点处,成为中心斑。从而形成电子衍射花样,对这些衍射花样进行指标化,可以得到样品的物相和结构方面的信息。

透射电镜最主要的性能参数是分辨本领。可以用 d 表示显微镜能分辨的最小距离:

$$d = 0.61 \frac{\lambda}{n \sin \alpha} \quad (2.24)$$

其中, $n \sin \alpha$ 被称为数值孔径, λ 是入射电子波的波长,它与加速电压 V 之间满足下面这个关系式:

$$\lambda = \frac{12.27}{\sqrt{V(1 + 0.978 \times 10^{-6} V)}} (\text{\AA}) \quad (2.25)$$

加速电压一般为几十到几百千伏,因此入射电子波的波长可以调节达到约 10^{-2} Å的量级上,则透射电镜可分辨的距离是几个Å。

我们采用的透射电镜是日本电子公司(JEOL)的JEOL-2000型透射电镜,工作电压为75~100 kV。

§ 2.4.3 X射线衍射仪(XRD)^[23,24]

X射线衍射作为研究材料的物相、晶体的结构类型和晶体学数据的重要方法之一,被广泛地应用在物质的结构分析之中。图2.6给出了X射线衍射仪的原理示意图。其基本原理为:将一束电子在高压下加速,使其轰击一金属靶(如Cu靶)。高能电子使靶中原子的内壳层电子(如K电子)激发,处在外轨道上的电子便会跃迁到该轨道上,同时辐射出特征X射线。经滤波之后的X射线照射在样品上,当X射线波长和样品的晶格间距相近时便会发生衍射。根据Bragg定律,当X射线在样品中发生衍射时,其波长

1、入射角 θ 和晶面间距 d 需要满足下面这个相干条件:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.26)$$

此时, 反射束便会出现干涉最大, 也就决定了衍射峰的峰位。考虑到不同原子的散射因子不同, 不同的晶体结构具有不同的结构因子, 因此这些因子共同决定了衍射峰强度。

实验中我们采用的衍射仪为飞利浦公司的X'pert PRO Philips衍射仪, 所用的辐射源为Cu的 K_α 辐射, 单色器为石墨, 衍射仪使用一台工作站自动控制。

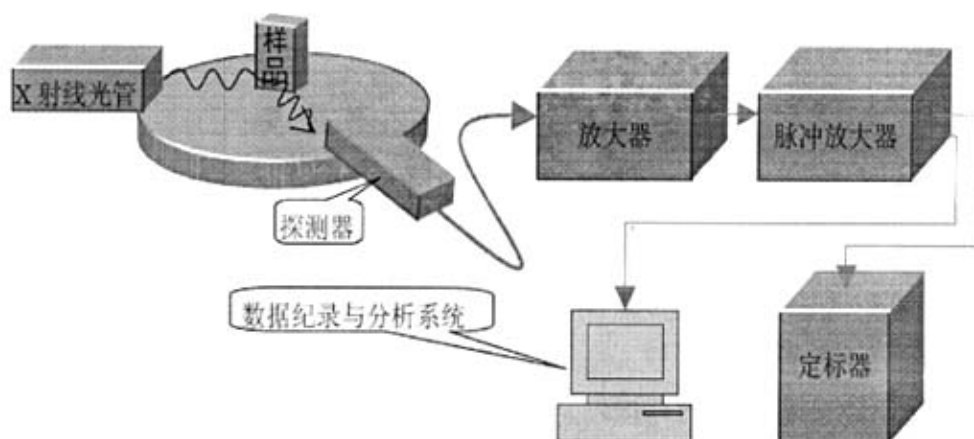


图2.6 X射线衍射仪示意图

§ 2.4.4 振动样品磁强计(VSM)^[25,26]

振动样品磁强计(VSM)是基于电磁感应原理制成的具有相当高灵敏度的磁性测量仪器。尺寸很小的样品在均匀恒磁场中被磁化后可以看成磁矩为 $\mathbf{m}$ 的磁偶极子 (图 2.7), 使样品在某一方向做小振幅振动, 用一组串联反接的探测线圈在样品周围感应该偶极子场的变化就可以得到正比于样品磁化强度的感应电动势, 从而测定样品的磁化强度。

若把样品看成磁偶极子, 那么, 位于坐标原点 O 的磁偶极子在空间任意一点 P 处产生的磁场如图 2.7 所示, 可表示为:

$$\vec{H}(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi} \left[\frac{\vec{M}_m}{r^3} - \frac{3(\vec{M}_m \cdot \vec{r})}{r^5} \vec{r} \right] \quad (2.27)$$

其中 $\mathbf{M}_m$ 为磁偶极子的磁矩, $\mathbf{r} = x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k}$, $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ 为分量 x, y, z 方向的单位矢量。

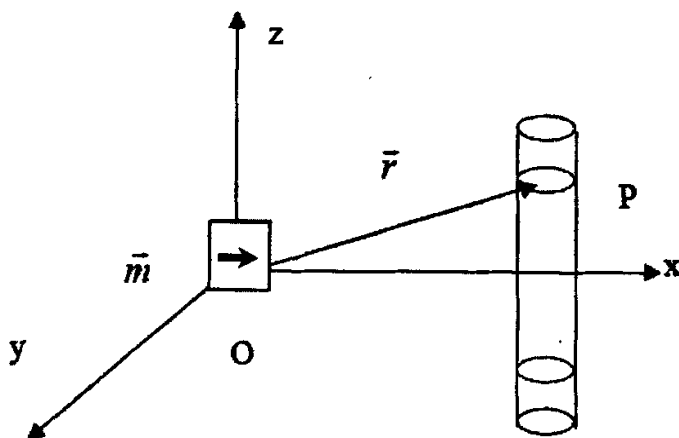


图 2.7 磁偶极子和探测线圈的示意图

VSM 测量磁性是一种相对测量方法, 测量前需测量形状和大小与样品相同的标准样品。在感应电动势输出为 V_x 时, 被测样品的比磁化强度为:

$$\sigma = \frac{V_x}{km_x} = \frac{\sigma_{s0}m_{s0}}{m_xV_s}V_x \quad (2.28)$$

其中, σ_{s0} , m_{s0} 和 V_s 分别是标准样品 (如高纯度镍样品) 的饱和磁化强度, 质量和磁强计的振动输出。

本实验中我们采用 Lakeshore 7304 型振动样品磁强计, 最大场为 1T, 所有的测试均在室温下进行。

§ 2.4.5 超导量子干涉仪磁性测量系统(MPMS)^[27]

超导体是一种宏观量子态物质, 它具有零电阻、完全抗磁性、约瑟夫森超导隧道效应、磁通量子化等一系列本质上全新的量子性质。超导量子干涉仪就是利用约瑟夫森超导隧道效应工作的, 它具有很高的磁场探测灵敏度。

当超导体 A 和超导体 B 互相远离的时候, 超导体 A 中电子对波的位相和超导体 B 中电子对波的位相是互不相关的。设想超导体 A 和超导体 B 之间有一绝缘薄层, 当这绝缘层的厚度逐渐减小到一纳米左右时, 两个超导体中的电子对波将受另一超导体中的电子对波的约束。它们的位相之间不再是互不相关了, 此时, 超导电子对就能隧穿绝缘薄层, 形成超导隧道电流, 两个超导体电子对波之间将有确定的位相关系。1962 年约

瑟夫森预言,如果两块超导体中间有一薄的绝缘层,会出现电压为零的超导隧道电流,它与两块超导体中电子对波函数的位相差 θ 有关,即

$$I_s = I_c \sin \theta \quad (2.29)$$

I_c 是超导隧道结能经受的最大超流,即约瑟夫森结的临界电流。如果沿约瑟夫森结的平面加一磁场 H_y , 在磁场的影响下隧道电流是空间调制的:

$$J_s = J_c \sin\left(\frac{2e}{hc} d H_y X + \theta_0\right) \quad (2.30)$$

其中 d 是位垒层厚度。则总的隧道电流是磁通量子 Φ_0 的周期函数:

$$I_s(\Phi_J) = I_c(0) |\sin(\pi\Phi_J / \Phi_0) / (\pi\Phi_J / \Phi_0)| \quad (2.31)$$

其中, $\Phi_J = H_y L t$ 是约瑟夫森结区的磁通, $\Phi_0 = hc/2e$ 为磁通量子,其值为 $\Phi_0 = 2.07 \times 10^{-15}$ wb。约瑟夫森结的超流与外磁通的关系与光学中的“单缝”衍射图样相似。这一相似的本质是超导电子的宏观波动性,超导体是宏观量子态,磁通引起超导电子相位变化,使超流发生调制。利用约瑟夫森结的超流随磁通的变化,可以检测磁场。但因为能引起单结相位变化的有效面积 $A = (2\lambda_L + d)L$ 很小,如取 $\lambda_L \approx 100$ nm, $d \approx 10$ nm, $L \approx 5$ μ m, $A \approx 1$ μ m², 因此即使能分辨一个周期 Φ_0 的千分之一变化,也只能测出 10^{-6} T 的磁场变化。如果采用一超导环路中分开放置两个约瑟夫森结,则可以大大提高有效磁通面积,从而可以分辨微弱的磁场变化。超导量子干涉仪(Superconducting Quantum Interference Devices, 简称为 SQUID)是根据约瑟夫森超导隧道效应发展起来的。如果在一个超导环路中插入两个约瑟夫森结,形成双结并联电路,这种构形的最大超流与环所包围的磁通的关系为:

$$J_c(\Phi_J) = 2J_c(0) |\cos(\pi\Phi / \Phi)| \quad (2.32)$$

其中, J_c 是受约瑟夫森结区磁通电调制的临界电流。在外磁场不大的情况下,如果环的面积为 0.1 cm², 干涉图样的一个周期对应的磁场变化约 10^{-10} T, 若能做到千分之一周期的分辨率,相当于可以检测 10^{-13} T 磁场的变化。实际的器件是工作在有电压的状态,加的直流偏置电流稍稍大于双结并联临界电流值,器件两端电压随环内磁通周期而变化。

SQUID由三大部分组成:制冷部分,样品室,数据采集和控制部分。图2.8是样品室内一个周期的工作原理图,样品置于超导线圈中并且做上下往复运动,引起线圈的磁通变化。磁通变化可以通过约瑟夫森结的电流变化测出。

数据的采集有：氦气流流速数据的采集、温度数据的采集、外加磁场数据的采集、样品磁化数据的采集。控制部分是由该仪器自带的软件智能完成的，操作人员只需要设定温度、磁场及它们的变化速率即可完成对样品的磁测量。

本实验的磁测量仪器是 Quantum Design 公司的 MPMS XL SQUID，该仪器采用计算机自动控制，操作人员仅需要编写工作流程代码(sequence)，仪器就可自动设置实验条件并完成测量。技术参数如下：精度 10^{-8} Oe，测量温度范围 1.7-400 K，外加磁场范围 0-7 T。

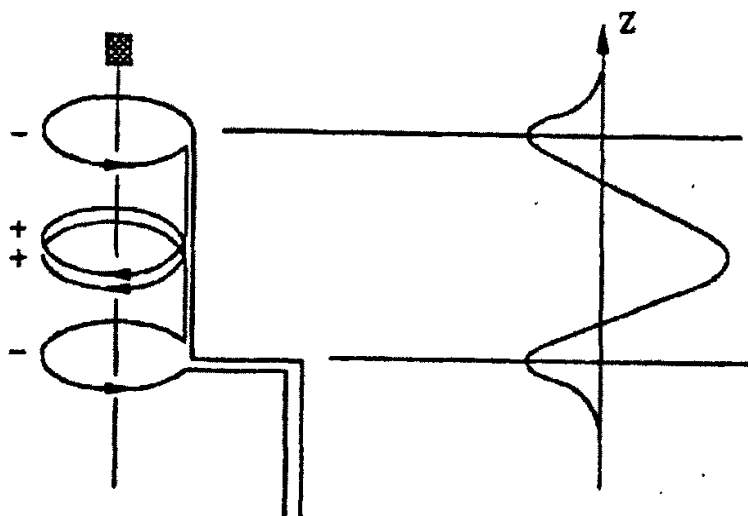


图 2.8 样品室内一个周期的工作原理图

§ 2.4.6 穆斯堡尔谱仪(MS)^[28,29,30]

穆斯堡尔效应是 γ 射线的无反冲共振发射和吸收现象。1957 年德国青年物理学家穆斯堡尔首先发现了这一现象，并因此而命名。穆斯堡尔效应具有极高的能量分辨率，达到激发态能级的自然宽度，即 10^{-9} eV 的量级，另外它的试验设备相对简单，这使它迅速形成一门交叉学科——穆斯堡尔谱学。现在，穆斯堡尔效应已在物理、化学、材料、生物、地质矿物、冶金、考古等学科领域得到广泛的应用。目前已观察到 100 多种同位素具有穆斯堡尔效应，而可利用的穆斯堡尔跃迁已达到 130 多个。室温下能观察到效应的只有十余个同位素，而大多数穆斯堡尔核素只有在低温下才能观察到效应，其中使用最广泛的是 ^{57}Fe 的 14.4 keV 跃迁和 ^{119}Sn 的 23.8 keV 跃迁。

§ 2.4.6.1 穆斯堡尔效应的基本原理

束缚在晶格中的原子核，发射和吸收 γ 射线时的无反冲几率（即无反冲分数）取决于晶格量子状态不发生变化的几率，即：

$$f = \exp[-k^2 \langle x^2 \rangle] \quad (2.33)$$

式中 k 为 γ 光子的波矢， $k=2\pi/\lambda$ ， $\langle x^2 \rangle$ 为辐射原子在发射或吸收 γ 光子方向上振动幅度的均方值。此式表明：在液体、气体中，因 $\langle x^2 \rangle$ 很大，以至难以观察到穆斯堡尔效应；另外， k 值要比较小，既要求低能的 γ 辐射。

原子核总是处在核外环境所产生的电磁场中，它们会对核能级产生影响，这种影响被称为超精细相互作用。它主要分为电单极相互作用、电四极相互作用和磁偶极相互作用三类，这三种超精细相互作用的主要特征见表 2.1。

2.1 三种超精细相互作用的主要特征

超精细相互作用类型	与原子核有关的因子	与核外环境有关的因子	从谱线上测得的量
电单极相互作用	激发态与基态核半径之差 $R_e - R_g$	原子核所在处的电子密度 $ \psi(0) ^2$	同质异能移 I. S.
电四极相互作用	电四极矩 Q	电场梯度 EFG	四极劈裂 Q. S.
磁偶极相互作用	核磁矩	磁场强度 H	超精细场 H. F.

(1) 同质异能移与电单极相互作用

电单极相互作用是原子核的核电荷分布与核外电子密度分布之间的库仑相互作用，其作用是使核能级产生移动。这些移动所引起的谱线能量的相应移动就是所谓的同质异能移（又称化学能移）。可以证明：

$$\delta = \frac{4\pi}{5} \left[Ze^2 S(z) R^2 \left(\frac{\Delta R}{R} \right) \right] \left[|\Psi(0)|_a^2 - |\Psi(0)|_s^2 \right] \quad (2.34)$$

其中 $S(z)$ 是对电子密度的相对论修正，核电荷数 Z 越大， $S(z)$ 越大。 R 为平均核半径，由

此可以看出, 同质异能移 δ 不仅和激发态核半径与基态核半径之差 ΔR 有关, 而且还和放射源及吸收体中穆斯堡尔原子核处的电子密度之差有关。值得一提的是, $|\psi(0)|^2$ 主要是指 $s(1s, 2s, 3s, \dots)$ 电子对原子核处电子的贡献, 除 p 电子在重核的情况对此有贡献外, 非 s 壳层的电子和其它近邻原子中的电子都是通过对最外层 s 电子的屏蔽作用来影响原子核处的电子密度。因此, 研究同质异能移可以得到化学键性质、价态、氧化态、配位基的电负性等与核位处电子密度及电子状态有关的信息。同质异能移是一个相对参量, 通常要说明是相对于何种吸收体而言。例如, ^{57}Fe 的同质异能移通常是以 $\alpha\text{-Fe}$ 和硝普钠(SNP)作为标准物质。

(2) 四极劈裂与电四极相互作用

电四极相互作用, 就是在原子核处, 原子核的电四极矩与核外环境所引起的电场梯度之间的相互作用。它使能级产生细微分裂, 部分消除简并, 并导致谱线的分裂。对 ^{57}Fe 和 ^{119}Sn 这两种最常用的穆斯堡尔同位素, 都分裂为两条亚谱线, 其间距就是四极劈裂 ΔE_Q 。对于自旋为 I , 磁量子数为 m_I , 电四极矩为 Q 的原子核, 其四极劈裂为:

$$\Delta E_Q = \frac{e^2 q Q}{2I(I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.35)$$

其中 $eq = V_{zz}$ 是电场梯度(EFG)张量的主分量, 而 $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ 为EFG张量的不对称参量, $0 \leq \eta \leq 1$ 。一般来说, 原子核处的EFG张量有以下来源: (a)原子核周围电子云的电荷分布的不对称, 例如来自满壳层的电子对的极化, 或来自未充满的电子轨道上非球形对称分布的电子; (b)近邻电荷, 例如配位基、近邻电子。

对于 ^{57}Fe 的情形, 第一类的贡献往往大于第二类贡献。而前者往往随着温度有较大的变化而后者与温度无关。通常亚谱线的强度会受到振动的各向异性、顺磁自旋驰豫、织构效应的影响, 而呈现出不对称。利用四极矩劈裂可以研究形变、杂质和缺陷的影响、配位场、极化、织构等涉及共振原子核所在处局域对称性的问题。

(3) 超精细场与磁偶极相互作用

磁偶极相互作用, 即原子核的磁偶极矩与核环境所引起的磁场之间的相互作用。它能使核能级产生分裂, 完全消除简并。这些能级分裂, 会使激发态的亚能级和基态的亚能级间发生跃迁, 从而引起谱线的分裂。这种分裂通常称为磁超精细分裂。由此可推断出原子核所在处的有效磁场 $\mathbf{H}_{\text{eff}}$ 。它可以是外加磁场, 也可以是样品的内磁场—超精细磁场 $\mathbf{H}_{\text{hf}}$ 。一般说来, 超精细磁场 $\mathbf{H}_{\text{hf}}$ 可以表示为:

$$H_H = H_{cp} + H_{ce} + H_{orb} + H_{dip} \quad (2.36)$$

具体地说, H_{cp} 又叫费米接触场, 是费米接触相互作用所引起的, 来自于原子核处自旋向上和自旋向下的电子间的净自旋密度差, 它正比于原子的自旋磁距, 即

$$H_{cp} = A_{cp} \mu_{spin} \quad (2.37)$$

第二项 H_{ce} 是起源于 $4s$ 价态的交换极化, 它依赖于近邻原子的磁化强度以及与这些近邻间的交换作用强度。第三项轨道场 H_{orb} 表示核磁矩同电子分布的轨道角动量的耦合, 起源于未充满的外壳层电子所引起的离子轨道角动量的贡献, 它正比于轨道磁矩, 即

$$H_{orb} = A_{orb} \mu_L \quad (2.38)$$

H_{orb} 是正的, 与前两项的符号相反, 且有强的各向异性。对于 ^{57}Fe , 比例系数 $A_{orb} = 42 \text{ T}/\mu_B$ 。铁的轨道磁矩估计约 $0.1 \mu_B$, 所以轨道场大约是 $+4 \text{ T}$ 左右。第四项为 H_{dip} 为偶极场, 起源于整个晶体中原子磁矩的排列, 是总的电子自旋和核磁矩之间的偶极相互作用的结果。它通常是很小的, 不超过 0.5 T , 但在自旋重取向时会改变它的符号。由于核磁矩与磁场间的这种塞曼相互作用, 因此核能级完全消除简并, 本征值为

$$E_m = -g\mu_n H_{m_i} \quad (2.39)$$

可见在磁场中有 $2I+1$ 个分裂的亚能级, 当不存在磁场时, 这些能级是简并的。按照选择跃迁定则, 对于 ^{57}Fe , 容许的 $\Delta m_I = 0, \pm 1$, 因此能观察到由六个跃迁所构成的特征六线谱。六个峰的强度与 γ 射线前进方向和磁场方向的夹角 θ 有关, 二(五)峰与三(四)峰的强度比 x 为:

$$x = \frac{4 \sin^2 \theta}{1 + \cos^2 \theta} \quad (2.40)$$

$\theta=0^\circ$ 时, γ 射线方向和磁场方向平行; $\theta=90^\circ$ 时, 二者垂直。无反冲分数的各向异性和饱和效应都会影响谱线中各峰间的强度比。在六线谱中, 一、六峰的间距正比于原子核处的超精细磁场, 由此可求得超精细磁场的大小。

通过磁相互作用的研究可以分辨各种磁相、测定磁转变温度、研究内磁场及其分布、极化效应、局域磁矩、驰豫效应、有序—无序转变等。这三种相互作用会单独存在, 但更常见的是两种相互作用, 甚至三种相互作用同时存在。

§ 2.4.6.2 穆斯堡尔效应与晶格动力学^[31]

(1) 无反冲分数与晶格动力学

考虑到晶体中声子有许多能级和频率分布,在德拜模型下,无反冲分数可以写成:

$$f(T) = \exp \left\{ -\frac{3E_R}{2k_B} \left[1 + 4 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x}{e^x - 1} dx \right] \right\} \quad (2.41)$$

在高、低温极限下有近似公式:

$$f(T) = \exp \left(-\frac{3E_R}{2k_B \theta_D} \right) \quad T \ll \theta_D \quad (2.42)$$

$$f(T) = \exp \left(-\frac{6E_R}{k_B \theta_D} \cdot \frac{T}{\theta_D} \right) \quad T \gg \theta_D \quad (2.43)$$

式中 k_B 为波尔兹曼常数, θ_D 为德拜温度, E_R 为反冲能量。因而测出不同温度下的 f 因数,再用上述的 f 与 T 的理论关系进行最小二乘法的拟合,就可以定出描写晶格动力学的重要参数——德拜温度 θ_D 。 f 因数一般可通过测量穆斯堡尔谱的相对吸收强度来测定。穆斯堡尔谱线包围的面积 A 可写为:

$$A = \pi \frac{c\Gamma}{2E_0} f_s t \left[1 - \frac{t}{4} + \frac{3t^2}{48} - \frac{15t^3}{1152} + \Lambda \right] \quad (2.44)$$

如果样品较薄,取一级近似认为已够精确,则在同一个放射源的条件下,此时可用于比较两个不同吸收体中的穆斯堡尔分数 f_a ,也就是说测量两个吸收体的谱线下面积 A_1 和 A_2 ,就可以比较它们的无反冲分数 f_{a1} 和 f_{a2} ,即:

$$\frac{f_{a1}}{f_{a2}} = \frac{A_1}{A_2} \quad (2.45)$$

利用穆斯堡尔效应可测定 f 因子,继而测出德拜温度,还可以研究固体中杂质和基体的结合力,从而研究固体中杂质原子在晶体中的动力学特点。

(2) 同质异能移与晶格动力学

由原子振动速度引起射线的频移可以表示为:

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = -\frac{1}{2} \frac{\langle V^2 \rangle}{C^2} \quad (2.46)$$

由此而引起的核能级的移动为:

$$\delta E = -\frac{1}{2} \frac{\langle V^2 \rangle}{C^2} E_\gamma \quad (2.47)$$

利用固体的德拜模型可以写为:

$$\delta_{\text{SOD}}(T) = -\frac{3k_B T}{2Mc} \left[-\frac{3\theta_D}{8T} + 3 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \right] \quad (2.48)$$

E_γ 为 γ 射线能量, $\langle V^2 \rangle$ 是原子振动速度的均方值。这反映了热运动引起的谱线移动, 称为二次多谱勒能移。这个位移叠加在同质异能移上, 随温度而变。实验上常将源和吸收体的一边保持恒定温度, 而另一边改变温度, 可以测得不同温度下的热红移 δV , 将实验数据用上式拟合, 就可以测出德拜温度 θ_D 。用这种方法测得的 θ_D 与利用无反冲分数 f 测得的 θ_D , 两者符合的很好。无反冲分数和二次多谱勒能移, 是穆斯堡尔效应本身的两个重要参数, 可以给出原子在其平衡位置附近振动的均方位移 $\langle X^2 \rangle$ 和均方速度 $\langle V^2 \rangle$ 以及它们随温度的变化。可以说, 应用穆斯堡尔效应是唯一能方便地直接测定这两个量的有效手段, 因而在晶格动力学研究中非常重要。

§ 2.4.6.3 穆斯堡尔谱仪

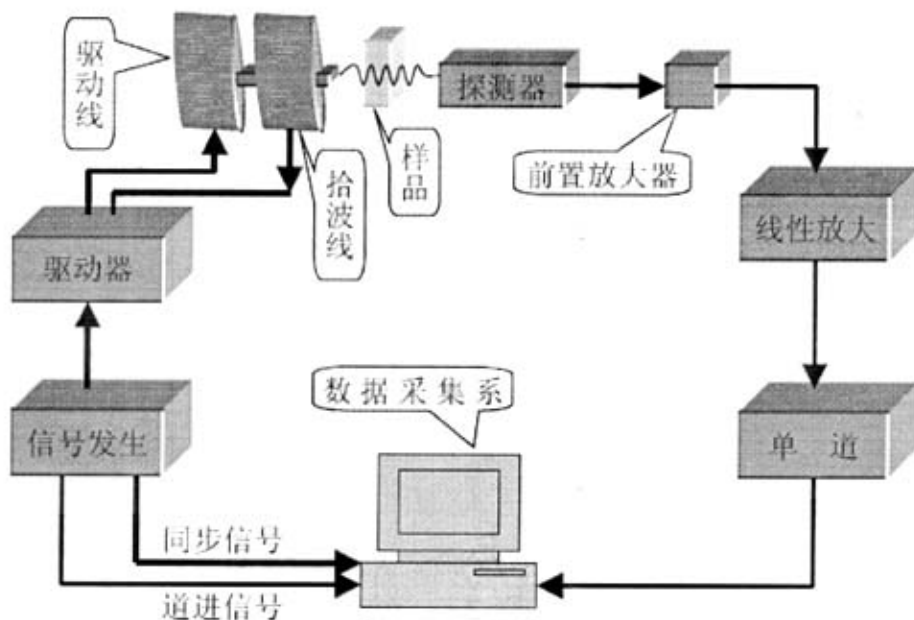


图 2.9 穆斯堡尔谱仪装置示意图

通常穆斯堡尔谱仪的基本装置包括以下几个部分^[28], 如图 2.9 所示: ①穆斯堡尔源; ②速度换能器(驱动装置)及其控制线路; ③吸收体; ④射线探测器; ⑤核脉冲

线路; ⑥微处理器或多道脉冲分析器, 用于数据存储及处理。

本实验中采用的穆斯堡尔谱仪系统为国产 FH1913 型匀加速穆斯堡尔谱仪和 Halder 公司生产的正弦驱动谱仪, 以及本实验室研制、组装的微机数据采集拟合和绘图系统^[28]。采用 ^{57}Co (以 Rh 为衬底) 放射源, 所采用的是 ^{57}Co 的第一激发态($I=3/2$) 到基态($I=1/2$)跃迁发射的 14.4 keV 的射线。

参考文献:

- [1] 宛德福, 马兴隆, 磁性物理学, 电子工业出版社。
- [2] A. H. Morrish, *The Physical Principles of Magnetism*. New York, John Wiley & Sons, Inc. (1965).
- [3] 钟文定, 《铁磁学》中册, 科学出版社, 1992。
- [4] W. F. Brown Jr., *Ann. New York Acad. Sci.*, 147 (1969), 461.
- [5] A. J. Bennett and J. M. Xu, *Appl. Phys. Lett.*, 82 (2003), 3304.
- [6] W. F. Brown Jr., *Phys. Rev.*, 58 (1940), 736.
- [7] L. F. Zhang, C. Xu, P. M. Hui, Y. Q. Ma, *J. Appl. Phys.*, 97 (2005), 103912.
- [8] F. Keller, M. S. Hunter and D. L. Robinson, *J. Electrochem. Soc.*, 100 (1953), 411.
- [9] J. W. Diggle, in "Oxides and oxide films", Vol. 2 (ed.) (Dekker, New York, 1973), p. 281.
- [10] G. E. Thompson, R. C. Furneaux, G. C. Wood, J. A. Richardson and J. S. Goode, *Nature*, 272 (1978), 433.
- [11] K. Shimizu, K. Kobarashi, G. E. Thompson and G. C. Wood, *Phil. Mag.*, A66 (1992), 643.
- [12] D. G. Foulke and W. B. Stoddard Jr., in *Modern Electroplating*, edited by F. A. Lowenheim (Wiley, New York, 1963), p. 632.
- [13] S. Kawai and R. Ueda, *J. Electrochem. Soc.*, 122 (1975), 32.
- [14] D. Almawlawi, N. Coombs and M. Moskovits, *J. Appl. Phys.*, 69 (1991), 5150.
- [15] D. J. Sellmyer, M. Zheng and R. Skomski, *J. Phys. Condens. Mat.*, 13 (2001), R433.
- [16] H. Masuda and K. Fukuda, *Science*, 268 (1995), 1466.
- [17] F. Y. Li, L. Zhang and R. M. Metzger, *Chem. Mater.*, 10 (1998), 2470.

- [18] H. Masuda, F. Hasegawa, S. Ono, J. Electrochem. Soc., 144 (1997), L127.
- [19] D. N. Vernon, J. Electronchem. Soc. 125 (1978), 886.
- [20] Moskovits *et al*, United States Patent No.4, 808 (1989), 279.
- [21] 赵家政 等, 分析电子显微镜使用手册, 宁夏人民出版社, 1996。
- [22] 黄兰友, 刘绪平, 《电子显微镜与电子光学》, 1991。
- [23] 李树棠, 晶体 X 射线衍射学基础, 冶金工业出版社, 1990。
- [24] 张建中, 杨传铮, 晶体的射线衍射基础, 南京大学出版社, 1992。
- [25] 李培森, 物性测量原理与测试分析方法, 兰州大学出版社, 1994。
- [26] 周文生, 磁性测量原理, 电子工业出版社, 1988。
- [27] 周平衡, 准一维分子磁体纳米线阵列的研究, 兰州大学博士毕业论文, 2004。
- [28] 马如璋, 徐英庭, 穆斯堡尔谱学, 科学出版社, 1998。
- [29] 夏元复, 陈懿, 穆斯堡尔谱学基础及其应用, 科学出版社, 1987。
- [30] 李发伸, 周荣洁, 张子范, 《微机控制的穆斯堡尔谱仪数据采集、拟合和绘图系统》研究报告, 1986。
- [31] 陈义龙, 穆斯堡尔效应与晶格动力学, 第一版, 武汉大学出版社。

第三章 磁性纳米线与纳米点阵列
的制备、表征与磁性研究

§ 3.1 金属纳米线阵列的制备

§ 3.1.1 制备工艺

我们首先在不同的氧化条件下,制备出了具有不同孔径大小以及孔洞分布密度的纳米多孔氧化铝模板(AAO)。实验中主要用到的三种 AAO 模板的制备条件、参数如下表所示。

表 3.1 不同氧化条件下制备的模板的参数

氧化条件			模板参数		
氧化电压 (V)	酸溶液及其浓度	氧化温度 (℃)	模板的平均 孔径(nm)	平均孔间距 (nm)	孔密度 (cm ⁻²)
15	1.2M H ₂ SO ₄	R.T.	15	30	1.05×10 ¹²
40	0.3M H ₂ C ₂ O ₄	5	65	80	1×10 ¹⁰
120	0.5M H ₃ PO ₄	R.T.	180	240	8×10 ⁸

利用交流电化学沉积技术,我们在这三种模板中分别得到了过渡金属 Fe, Co, Ni 的磁性一维纳米线阵列。具体的沉积液配方为:120 g/L MSO₄·xH₂O 和 45 g/L H₃BO₄。其中,MSO₄·xH₂O 为 Fe, Co 和 Ni 的硫酸盐结晶水合物, H₃BO₄ 作为缓冲剂起到了维持沉积液 pH 值的作用。在沉积 Fe 纳米线时,沉积液中需要加入少量的抗坏血酸,以防止 Fe²⁺离子在溶液中的氧化。

这样沉积得到的金属单质的纳米线阵列在结构测试中表明:它们都是多晶结构的,且晶粒的尺寸比 AAO 模板的孔洞直径要小很多;对于 Fe 和 Ni 纳米线样品来说,它们表现出来很强的微观织构特点,比如 Fe 纳米线样品为 bcc 结构且其晶体(110)方向平行于纳米线的线轴方向, Ni 纳米线样品为 fcc 结构;而对于 Co 纳米线,根据电沉积条件的不同,它可能存在于 hcp 和 fcc 结构中,且在 hcp 结构中其晶体 c 轴的方向也会因电沉积条件的不同而发生变化^[1]。这些纳米线微观结构上的特点对其磁性具有很大

的影响。

§ 3.1.2 制备条件对纳米线形貌的影响

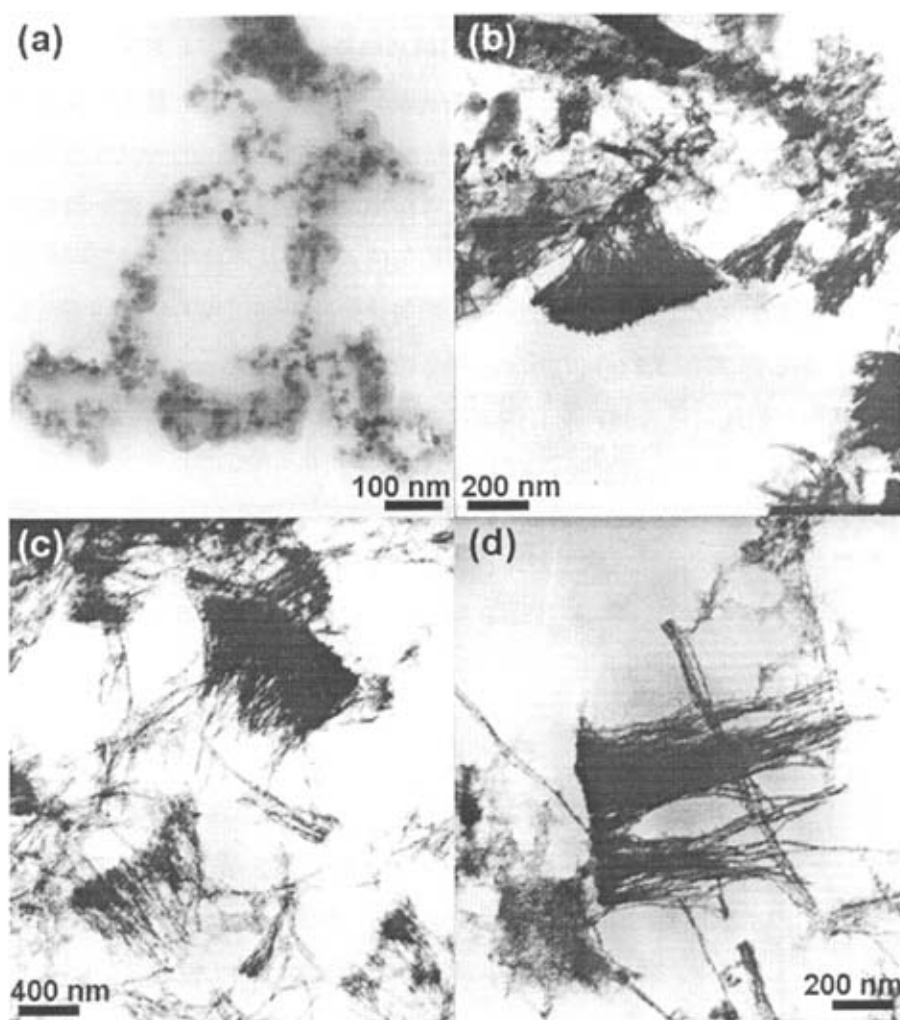


图 3.1 在 15 V 氧化电压、1.2 M H_2SO_4 中氧化得到的 AAO 模板中电沉积不同时间的 Fe 纳米线: (a)3 s, (b)60 s, (c)120 s, (d)300 s.

正如前面所述, 纳米材料由于具有小尺寸效应, 使得材料性能对于材料尺寸十分敏感。对于一维磁性纳米线阵列, 其磁特性也强烈地依赖于纳米线的直径、长度以及阵列中纳米线的面密度。在利用 AAO 模板制备的纳米线阵列中, 由于线的直径与模

板孔洞的内径基本一致，而线的面密度也由模板确定，因此在沉积过程中我们能控制的只有纳米线的长度。实验表明，纳米线的长度依沉积时间的增加而呈现单调递增的趋势。为了能够更好地理解这种变化关系以达到精确控制纳米线微观形貌的目的，我们系统地研究了在 15 V 氧化电压、1.2 M H_2SO_4 中氧化得到的 AAO 模板中电沉积 Fe 纳米线的长度随着沉积时间的变化关系。

对在不同的沉积时间长度内沉积得到的纳米线样品进行 TEM 测试，一些结果示于图 3.1 中。从图中可以看到，沉积了 3 s 的样品为小的球形颗粒，且它们具有比较小的尺寸分布，如图 3.1 (a)所示。我们认为这种较小的尺寸分布是由于 AAO 模板的孔洞直径均匀且其根部比较尖锐造成的。在较长时间中沉积得到的样品为准一维结构的纳米线，这些纳米线在其长度范围内都是粗细均匀的。而且从照片中的线簇结构可以看出，这些纳米线在模板中应该是平行生长且均匀排列的。纳米线的长度随着沉积时间的增加而单调递增，如图 3.2 (a)-(d)所示的样品的长度分别为 15 nm, 450 nm, 750 nm 和 1.5 μm 。从中我们还可以看到，所有纳米线的直径与纳米颗粒的直径都近似地等于所制备的 AAO 模板的平均孔洞直径，即 15 nm。

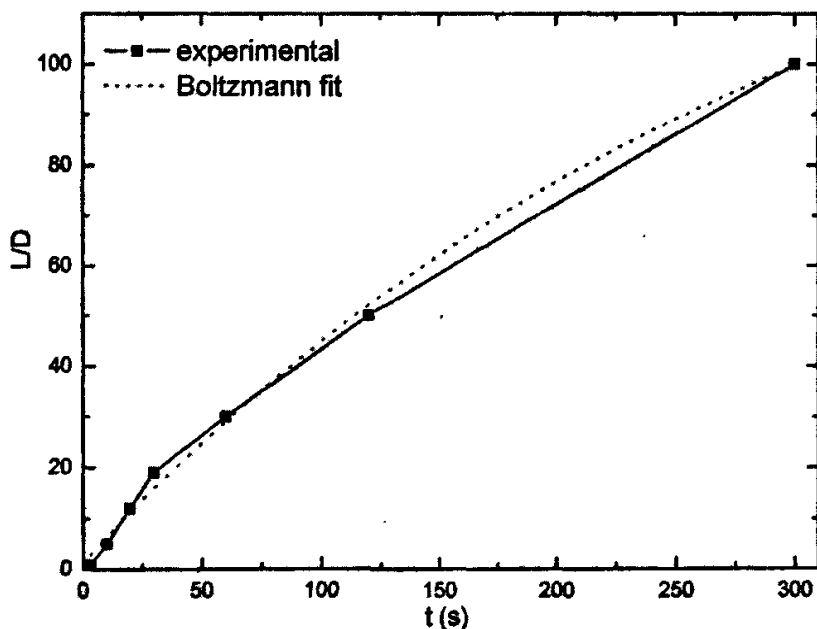


图 3.2 纳米线的长度与沉积时间的关系

纳米线的长度随沉积时间的变化关系如图 3.2 所示，图中横坐标 t 代表沉积时间，单位为秒；纵坐标代表纳米线的长径比，即长度(L)/直径(D)的数值。点及直线是我们

通过 TEM 测试由观察直接得到的实验数值, 点线 (红色) 是对实验数据采用波尔兹曼分布进行拟和的结果。根据拟和结果, 我们可以得到对于在 15 V 氧化条件下得到的 AAO 模板中交流电沉积的 Fe 纳米线的长径比 L/D (y) 与纳米线沉积时间 t (x) 之间的关系近似为:

$$y = 154.41624 - 1565.68794 / (1 + \exp \frac{x + 609.13077}{274.0642}) \quad (3.1)$$

从图中我们可以看出, 在纳米线生长的初期, 线的长度随沉积时间的变化较快, 当纳米线的长径比达到 20 左右以后, 其长度随时间的变化开始变慢。这对于我们选择合适的实验条件来制备适当形貌的纳米线是有帮助的。

§ 3.2 金属纳米线阵列的磁性

磁性材料的许多重要的磁特性参数, 如磁导率、饱和磁化强度 M_s (或 B_s)、剩磁 M_r (或 B_r)、矫顽力 H_c 、最大磁能积 $(B \cdot H)_{\max}$ 等, 都可以在磁化曲线以及磁滞回线上反映出来。为了深刻地了解过渡金属纳米线阵列的宏观磁性, 我们用振动样品磁强计 (VSM) 测量了在不同实验条件下制备出的金属纳米线阵列样品的初始磁化曲线和磁滞回线, 并对它们的性质的变化规律进行了研究。

§ 3.2.1 金属纳米线阵列的磁各向异性

典型的纳米线阵列的磁滞回线如图 3.3 所示, 图中 $H_{\parallel}$ 代表在测试时外磁场 $\mathbf{H}$ 的方向是平行于纳米线轴向的, 也即是垂直于 AAO 模板的, $H_{\perp}$ 代表外磁场 $\mathbf{H}$ 垂直于纳米线的轴向, 也即是平行于 AAO 模板平面。从图中我们可以清晰地看到在两个测试方向上得到的磁滞回线差异很大, 即在 $\mathbf{H}$ 平行于纳米线时, 磁滞回线具有较大的矫顽力 H_c 和剩磁比 M_r/M_s 。这说明纳米线阵列具有很大的宏观磁各向异性, 且其易磁化方向为沿着纳米线的方向, 而难磁化方向为垂直纳米线的方向。这可以很容易地用单根纳米线的形貌来解释: 对于单根纳米线, 如果我们把它看作是无限长的直圆柱, 那么在沿着线轴的方向上的退磁因子是零, 而在垂直轴方向上的退磁因子是 0.5, 因此纳米线若在垂直轴的方向上被磁化, 则需要克服相当大的退磁场才能使所有磁矩都处在外场的方向, 而如果纳米线在其轴向被磁化, 则没有退磁场的影响, 外场直接作用在磁矩上, 使得

所有磁矩较容易沿着外场方向取向。

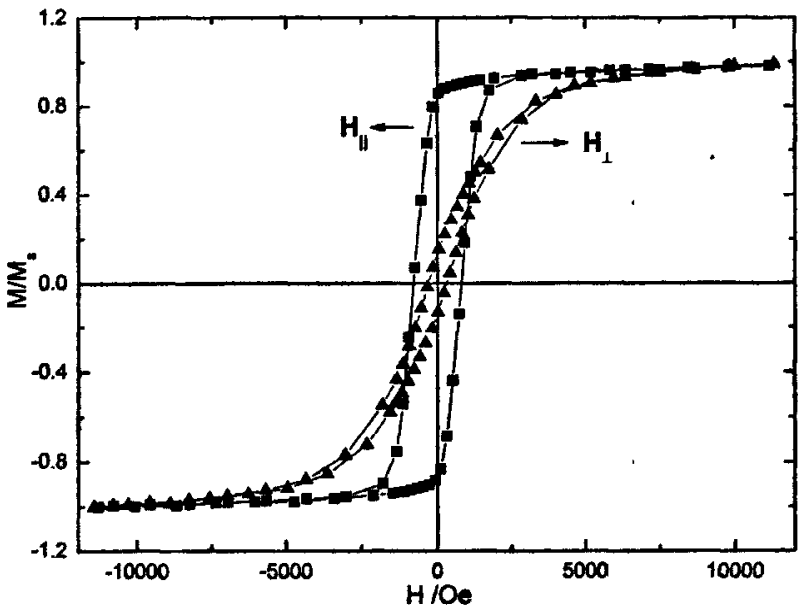


图 3.3 典型的纳米线阵列的磁滞回线

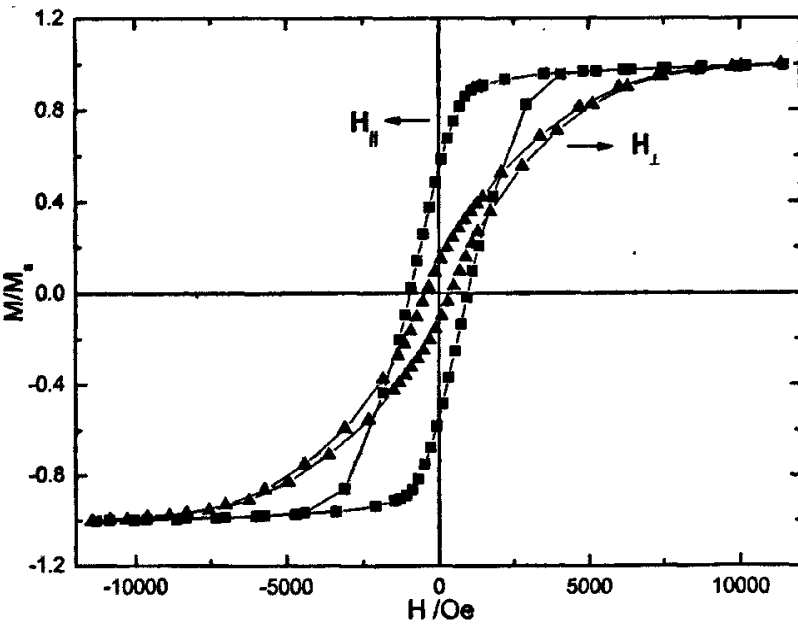


图 3.4 Co 纳米线阵列的磁滞回线

上面我们在解释纳米线阵列的磁各向异性时，只考虑了单根纳米线的形状各向异

性,但是对于磁性金属来说,磁晶各向异性往往也会对材料的磁特性起到非常大的影响。在我们的实验中,具有立方晶体结构的 Fe 和 Ni 的磁晶各向异性较弱,与纳米线的形状各向异性相比是可以忽略不计的。而对于我们制备的 Co 纳米线来说,由于其是六角晶体结构的,它具有较大的磁晶各向异性 (Co 纳米线的磁晶各向异性常数为 $K_1=5\times10^6 \text{ erg/cm}^3$,而纳米线的形状各向异性常数为 $6\times10^6 \text{ erg/cm}^3$) [2],而其磁晶各向异性的易轴(即 *hcp* 结构晶体的 *c* 轴)与纳米线的线轴并不一致,因此 Co 纳米线的宏观磁各向异性受到了消弱。与图 3.3 中所示的 Ni 纳米线的情况相比,在完全相同的条件下制备的 Co 纳米线的磁滞回线如图 3.4 所示。我们可以看到,在外场 *H* 平行于纳米线轴时得到的磁滞回线,Co 纳米线具有较小的剩磁比和较大的饱和场。若要完全排除磁晶各向异性对纳米线阵列的宏观磁各向异性的影响,非晶态的磁性材料是个很好的选择,关于这一点我们将在第五章中详细讨论。

§ 3.2.2 制备条件对纳米线阵列磁性的影响

如上所述,纳米线阵列的磁性主要由其形状各向异性,即纳米线的形状所控制,而在实验中我们可以完全控制纳米线的直径与长度。因此,我们制备了不同形貌的纳米线,并系统地研究了其阵列的磁性随线形貌的变化规律。

§ 3.2.2.1 沉积时间对纳米线阵列磁性的影响

通过对沉积时间的控制,我们可以得到不同长度的纳米线,从而改变了纳米线的形状各向异性。在图 3.5 和图 3.6 中,我们给出了在不同的 AAO 模板中沉积不同时间的 Ni 纳米线的磁特性参数随沉积时间的变化情况。从图中可以看出,随着沉积时间变长,纳米线阵列在外场平行于线轴时测得的矫顽力和剩磁比都出现了增加的趋势,尤其是在沉积的初期,这种变化趋势很显著,而在外场垂直于线轴时测得的矫顽力和剩磁比随着时间的变化不很明显。这些都说明了随着沉积时间的增加,纳米线阵列的磁各向异性得到了加强,其易轴始终都保持在线轴的方向上。从图中我们还可以看出,对于在不同的模板中制备的纳米线阵列都具有这种特点。

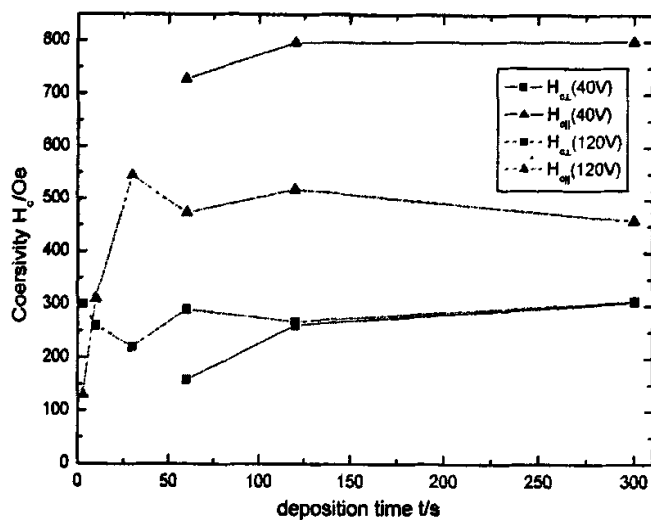


图 3.5 Ni 纳米线阵列的矫顽力随沉积时间的变化关系图

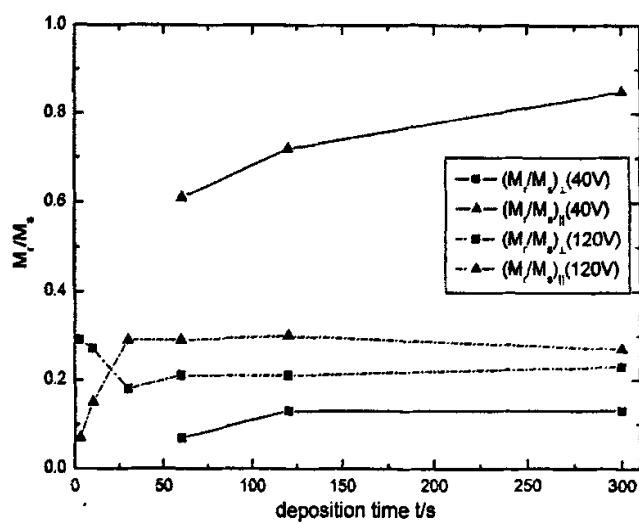


图 3.6 Ni 纳米线阵列的剩磁比随沉积时间的变化关系图

图 3.7 所示的是在 15 V 条件下氧化的 AAO 模板中沉积的 Co 纳米线阵列的矫顽力和剩磁比随沉积时间的变化关系，从中我们得到了与上面的实验结果相同的变化规律。

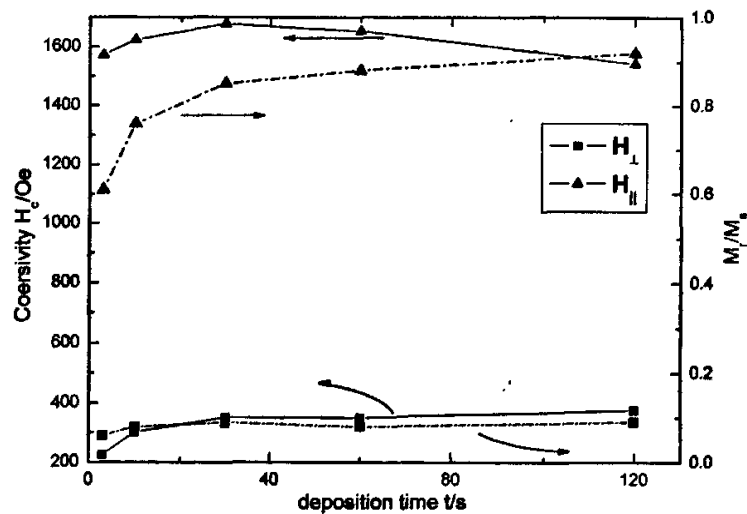


图 3.7 Co 纳米线阵列的矫顽力和剩磁比随沉积时间的变化关系图

§ 3.2.2.2 模板孔径对纳米线阵列磁性的影响

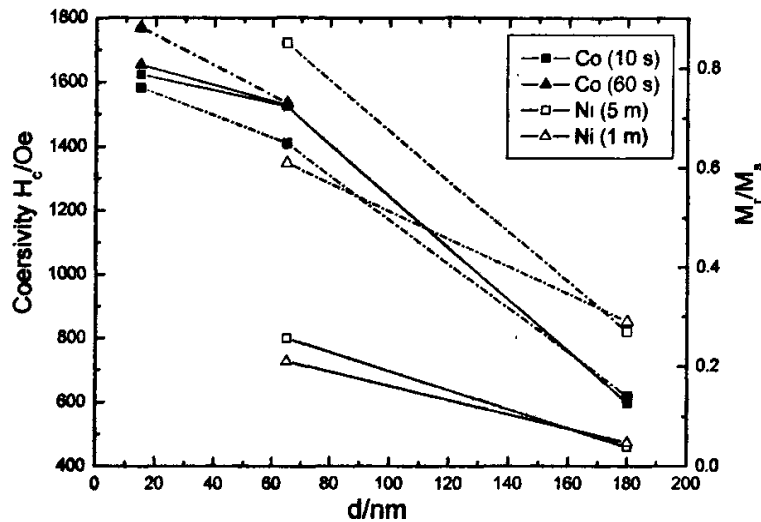


图 3.8 纳米线阵列的矫顽力和剩磁比随线直径的变化关系图

通过改变氧化条件，得到不同孔径的 AAO 模板，我们制备了具有不同直径的纳

米线,从而改变了纳米线的形状各向异性。图 3.8 所示的是纳米线阵列的矫顽力和剩磁比随线直径的变化关系图,其中实线代表的是矫顽力的变化关系,点线代表的是剩磁比的变化关系,每一条线上的各点所对应的样品都是在相同的沉积时间内制备的,且所有数据都是在外磁场平行于纳米线轴向的情况下采集的。可以很明显的看到,随着纳米线直径的增加,线阵列的矫顽力和剩磁比都发生急剧的下降。简单地来看,这是由于随着纳米线直径的增加,其形状各向异性逐渐减弱的结果造成的。

需要指出的是,以上我们在讨论实验制备条件对纳米线阵列的磁性的影响中,只考虑了单根纳米线的形貌对阵列磁性的影响,也就是说我们把单根纳米线的磁行为等同于纳米线阵列的磁行为。这样做的一个前提假设是在阵列中间纳米线之间是不存在任何磁相互作用的。然而事实并非如此,更详细的讨论将在下一节以及第四章中继续。

§ 3.3 Fe 纳米线阵列的剩磁特性

从上一节的研究结果来看,磁性纳米线系统在宏观磁性上表现出了与其相应的块体、薄膜与颗粒材料系统完全不同的特点。这些磁特性在宏观上的特点必然反映了材料的微观磁特性,即纳米线材料在磁化与反磁化过程中的具体机制与材料内部的相互作用。

对于纳米线材料微观磁化机理的研究开展的很早,人们先后从实验、理论以及数值模拟等角度对该系统进行了广泛的研究,并建立起了一致转动^[3]、局域成核^[4-6]、扇形转动^[3]、curling^[7]、bulking^[8]等一系列模型。本着从现有实验数据出发的原则,我们对 Fe 纳米线阵列进行了剩磁特性的研究,并且试图从中了解纳米线阵列的微观磁化机制。

我们知道,磁性材料的磁化过程可以分为可逆磁化与不可逆磁化两种,其中的不可逆磁化过程往往能反映材料的诸多磁特性,在磁滞回线的测量中不可逆磁化过程对回线的矫顽力与剩磁都做出了最直接的贡献。因此,虽然在磁性材料的磁化过程中,可逆与不可逆磁化过程是同时存在的,但是我们可以通过测量剩磁的方法,例如 Henkel 曲线方法^[9,10]和 Δm 曲线方法^[10,11],来专门研究不可逆磁化过程,进而间接地研究整个磁化过程。在本实验中,我们测量了 Fe 纳米线阵列的等温剩磁曲线(isothermal remanent magnetization curve, 简称为 IRM)和直流退磁曲线(dc demagnetization curve, 简称为 DCD),并采用了 Δm 曲线方法来研究系统的剩磁特性。在图 3.9 中我们给出了对在孔

洞直径大约为 15 nm 的 AAO 模板中沉积了 10 分钟的 Fe 纳米线阵列进行剩磁测量得到的 IRM 和 DCD 曲线, 测量时外场方向平行于纳米线的轴向, 所有剩磁数值对最大的剩磁 (即大磁滞回线的剩磁值 $M_{r(max)}$) 进行了归一化处理。

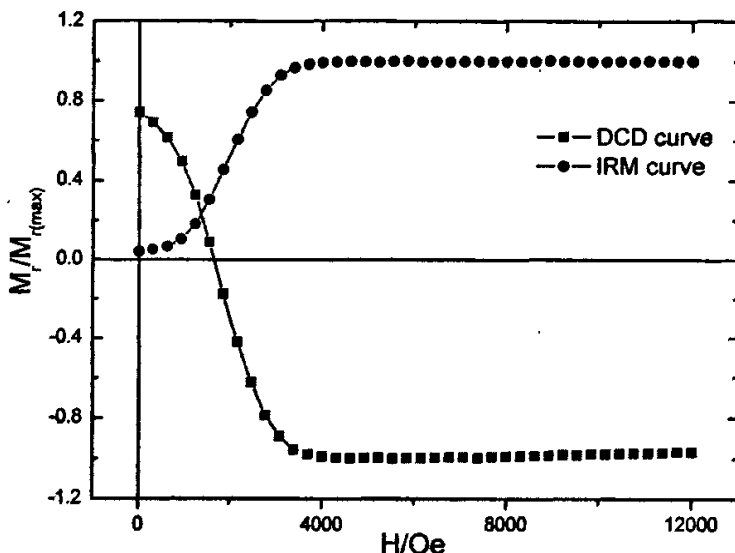


图 3.9 Fe 纳米线阵列的 DCD 和 IRM 曲线

从 IRM 曲线中可以看出, 在外场很小时, 样品剩磁的变化非常小, 这说明在样品初始磁化的阶段, 主要的磁化过程为可逆磁化, 我们认为这来源于纳米线中反磁化核的形成以及长大。这一点与一般磁性材料在初始磁化阶段中主要的磁化机制为可逆的畴壁位移过程是一致的。当外场大于 600 Oe 之后, 剩磁开始显著增加, 我们认为比例逐渐增加的不可逆磁化过程主要对应于纳米线中磁畴壁的不可逆的跳跃移动, 即在不同的位置处发生钉扎现象。当外场达到 3700 Oe 以后, 剩磁开始趋近饱和, 我们认为此时纳米线内部发生了可逆的畴转现象。从 DCD 曲线中可以发现, 在反磁化的前半阶段, 纳米线阵列的剩磁随外场的变化非常快, 并且我们从中得到的剩磁矫顽力约为 1646 Oe。在反向外场达到 3700 Oe 之后, 剩磁达到了饱和状态。对比这两条曲线, 我们发现对于纳米线阵列来说, 退磁化相对磁化来说稍稍容易实现一些, 我们认为这是由于阵列中纳米线之间的相对较弱的相互作用引起的, 这将在下一章中详细讨论。

在上面的讨论过程中, 我们利用了成核和壁移的观点对纳米线阵列的磁化机制进行了解释。这是因为, 在实验中我们是采用交流电化学沉积技术来制备纳米线阵列的,

在这个生长过程中，纳米线的生长是一个不连续的过程，这就造成了在结构上纳米线是由许多小晶粒（及颗粒）所构成的，而并非一个完整的晶体，而纳米线的外形并非是一个光滑的圆柱面。正是由于众多存在的晶界、表面形状的缺陷以及可能存在的杂质等因素，对畴壁产生了钉扎作用，使得畴壁的移动是不可逆的。

晶粒之间的交换耦合相互作用以及纳米线之间的静磁相互作用都会对纳米线阵列的剩磁性质与磁化机制产生影响。Wohlfarth 最早对颗粒体系内部的相互作用的性质提出了一个定性判断的标准，这就是 Wohlfarth 关系^[12]：对于一个由具有单轴磁各向异性的单畴颗粒组成的系统，如果颗粒之间不存在相互作用，那么这个系统的 DCD 剩磁与 IRM 剩磁之间将会满足如下关系：

$$m_D = \frac{M_{r(DCD)}}{M_{r(max)}} = 1 - 2 \frac{M_{r(IRM)}}{M_{r(max)}} = 1 - 2m_R \quad (3.2)$$

如果我们把 m_D 随 m_R 的变化关系作图，那么对于经典的 Stoner-Wohlfarth 系统，将会得到一条直线，对其他颗粒系统得到的是曲线，从曲线对于直线的偏离情况可以得到被研究系统内部颗粒之间相互作用的性质及其强度，这就是 Henkel 曲线的原理。如果把(3.2)式进行变形，我们就可以得到更能直观地表现这种偏离关系的 Δm 的表达式：

$$\Delta m = m_D - (1 - 2m_R) \quad (3.3)$$

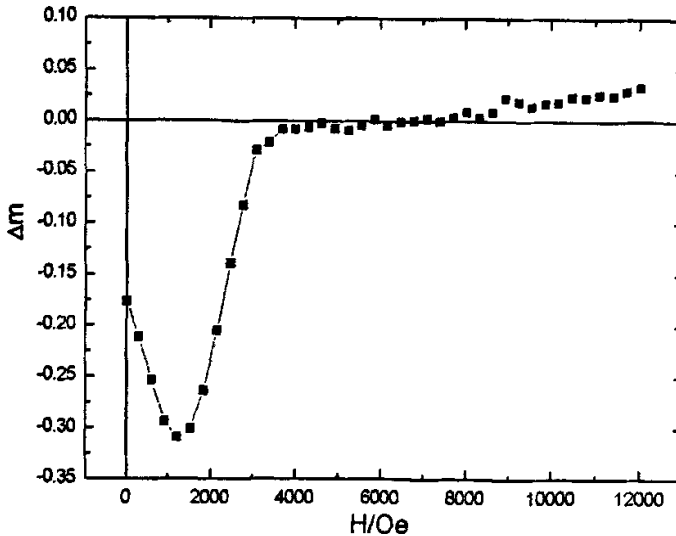


图 3.10 Fe 纳米线阵列的 Δm 曲线

我们对于 Fe 纳米线得到的 Δm 曲线如图 3.10 所示, 测试时外场方向在平行纳米线轴的方向上。从图中我们可以看出, 当外磁场小于 8000 Oe 时, Δm 曲线始终处于第四象限, 即 $\Delta m < 0$, 而且其数值在剩磁矫顽力附近达到了最大值。这说明在外场不很大时, 纳米线阵列内部的相互作用是一种长程的静磁相互作用。这种相互作用来源于在内部磁矩没有达到完全饱和时, 线内部晶粒之间以及阵列内部纳米线之间的静磁相互作用。当外磁场增大到足以使样品磁化到饱和后, Δm 曲线开始大于零, 这说明此时晶粒之间的交换耦合相互作用开始起到主要的作用。这是因为当纳米线趋近于饱和磁化状态时, 所有晶粒内的原子磁矩都是沿着一个方向排列的, 而此时相邻晶粒的晶界两侧的原子磁矩的交换耦合相互作用最强。

我们还可以通过剩磁磁化率随外场的变化来判断在磁性系统中, 以上两种相互作用的相对强度及其分布情况。为此, 我们首先定义两个不可逆磁化率, 它们分别相应于两种剩磁磁化强度:

$$\chi_{irr(D)} = \frac{dM_{r(DCD)}}{dH} \quad (3.4)$$

$$\chi_{irr(R)} = \frac{dM_{r(IRM)}}{dH} \quad (3.5)$$

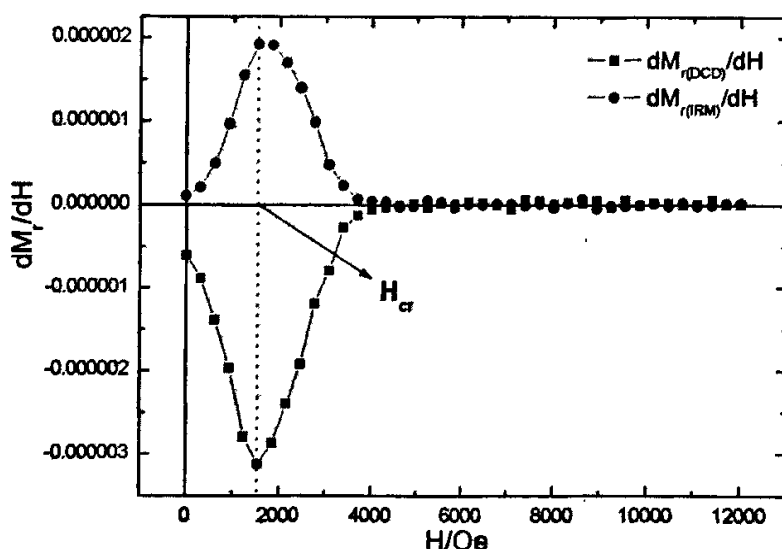


图 3.11 Fe 纳米线阵列的两个不可逆磁化率随外场的变化关系

然后我们做出两个不可逆磁化率对磁场的变化关系,如图 3.11 所示。从图中我们可以看出, $\chi_{irr(D)}(H)$ 和 $\chi_{irr(R)}(H)$ 都有一个极值,且它们基本上是重合的,这也证明了在纳米线阵列系统中磁性晶粒之间的相互作用以长程的静磁相互作用为主。若晶粒之间的相互作用以交换耦合相互作用为主,那么 $\chi_{irr(R)}(H)$ 曲线的峰值的位置应该在 $\chi_{irr(D)}(H)$ 曲线的左侧。同时我们可以发现,两个峰值的位置都对应于剩磁矫顽力的位置,这说明了在外场达到剩磁矫顽力的强度时,纳米线阵列中晶粒之间的静磁相互作用为最强,而这种相互作用主要存在于单根纳米线的内部以及阵列内部的纳米线之间。

§ 3.4 Fe 纳米颗粒阵列的制备与磁性研究

§ 3.4.1 概述

纳米颗粒的制备方法可以分成三大类:气相法、液相法和高能球磨法。其中气相法又分为:气体冷凝法^[13,14],活性氢-熔融金属反应法^[15],溅射法^[15],流动液面上真空蒸镀法^[15],通电加热蒸发法^[15],混合等离子法^[15,16],激光诱导化学气相沉积^[17,18],爆渣丝法^[19],化学气相凝聚法(CVC)和燃烧火焰-化学气相凝聚法(CF-CVC)^[20]。液相法主要分为:沉淀法、喷雾法^[15]、水热法(高温水解法)^[15]、溶剂挥发分解法^[15]、溶胶-凝胶法(胶体化学法)和辐射化学合成法^[21]。

在通常情况下利用以上这些方法制备得到的纳米颗粒,由于表面效应与小尺寸效应使得纳米颗粒具有很高的活性,因此这些纳米颗粒不但很容易团聚在一起而形成带有若干弱连接界面的尺寸较大的团聚体(这一点对于磁性纳米颗粒的影响尤甚);而且它们很容易与周围环境发生反应从而变质。这些因素不仅会影响真正的纳米颗粒的收集而且会对其磁性有影响。为了收集纳米颗粒,通常要将制备得到的粉体材料分散在溶液中,即使在这种情况下,由于小颗粒之间存在的库仑力或范德瓦尔斯力,团聚现象仍可能发生,而且在实际的测量和应用中,往往需要测量粉体的特性。因此如何制备纳米尺寸的颗粒并同时避免团聚的影响成为一个很关键的问题。

除了目前常用的在纳米颗粒外面包覆一层非活性的有机物覆盖层来避免团聚发生之外,利用模板法来制备纳米颗粒也成为简单有效的方法^[22]。模板法制备纳米颗粒可以使每个颗粒都生长在固定的位置上,并且颗粒之间的距离也是可以控制的。

这样一来自然避免了颗粒之间发生接触和团聚；二来颗粒处在模板之中，经过简单的处理就可以避免颗粒与周围环境发生反应而变质。

从上一节的分析中我们可以看到，在磁性纳米线阵列的磁性研究中，纳米线之间存在的静磁相互作用是不能被忽略的，它会影响纳米线阵列的宏观磁性与微观的磁化过程。而对于纳米线阵列来说，线之间的距离远远小于单根线的长度，这使得研究线间磁相互作用变得很困难，往往只能通过一些简化的模型^[23]或者数值计算方法^[24]来进行初步探讨。而对于阵列结构化的磁性纳米颗粒系统，颗粒之间的静磁相互作用相对线来说是容易研究的，从而能为我们研究纳米线阵列的磁特性奠定基础，也为我们研究量子磁盘的磁记录特性提供了便利。因此，在本节中，我们利用 AAO 模板成功制备了 Fe 纳米颗粒阵列，并对其磁性进行了研究。

§ 3.4.2 Fe 纳米颗粒阵列的制备

与纳米线的制备方法相同，我们采用交流电化学沉积技术，在 AAO 模板中沉积得到 Fe 纳米颗粒阵列。

为了能够得到尽量小的颗粒体系，我们对模板和沉积液进行了选择。在实验常用的三种模板（见 § 3.1.1 节）中，我们选择了孔径最小的，即在 1.2 M H_2SO_4 溶液中、在 15 V 直流电压下室温氧化得到的 AAO 模板（孔洞直径约为 15 nm、孔洞间距约为 30 nm）。此外，与制备纳米线的沉积液相比，我们大大降低了沉积液的浓度。我们用来制备 Fe 纳米颗粒的沉积液的浓度仅为 0.38 g/L，约是制备 Fe 纳米线所用沉积液浓度的 0.3 %。

§ 3.4.3 Fe 纳米颗粒阵列的静态磁性

图 3.12 为由 VSM 测得的、沉积时间较长的 Fe 纳米颗粒阵列的磁滞回线。从图中我们可以看出，对于沉积了 5 分钟的样品，和 Fe 纳米线阵列相似，Fe 纳米颗粒阵列具有很好的磁各向异性，其易轴在垂直膜面的方向上。这是由于沉积时间长使得颗粒沿着模板孔洞的方向具有较大的长度，即此时的样品的颗粒形态是纳米棒，棒状形态的较强的形状各向异性提供了阵列的磁各向异性的来源。而对于沉积了 1 分钟的样品，阵列的磁各向异性明显地发生了降低，这从在垂直于膜面施加外场时磁滞回线的

较低的剩磁比和在高场下仍然没有达到饱和可以看出。这是由于短时间的沉积使得颗粒较小,其形状各向异性降低造成的。而且从曲线的形状来看,沉积 1 分钟的样品的磁滞回线出现了不光滑、具有一些跳变的数据点的特点,这是由于当磁性物质的量很低时,例如接近了使用仪器的灵敏度时,仪器采集的信号量不够造成的。

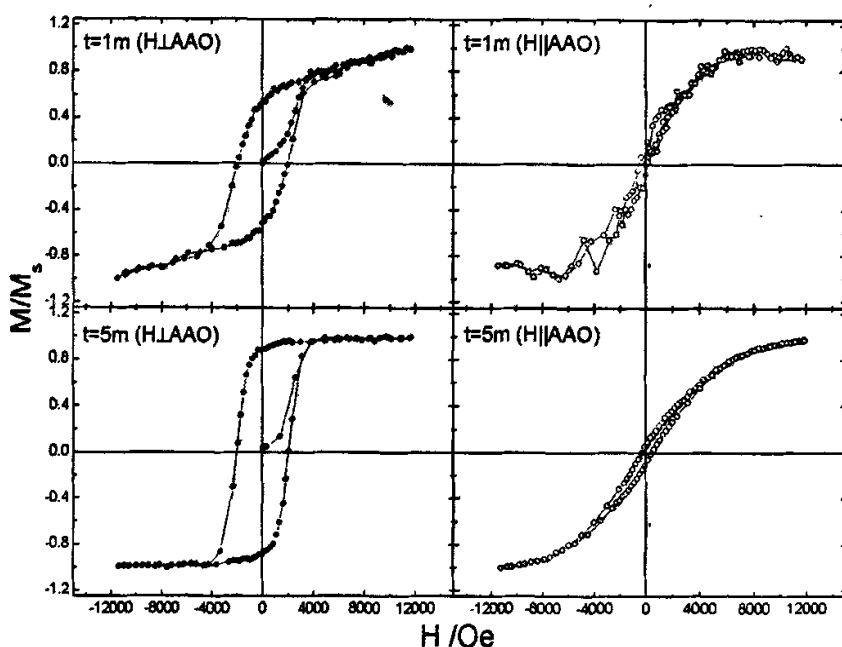


图 3.12 分别沉积了 1 分钟和 5 分钟的 Fe 纳米颗粒阵列在不同外场方向下的磁滞回线

因此,对于进一步缩短沉积时间来制备的更小的 Fe 纳米颗粒阵列,我们利用了具有更高灵敏度的仪器——基于超导量子干涉仪(SQUID)的磁性测量系统(MPMS),来进行测量工作。在测量中,我们在不同温度下得到了当外场分别垂直与平行 AAO 膜面时纳米颗粒阵列的磁化曲线与磁滞回线。

对于我们制备的最小的 Fe 纳米颗粒构成的阵列,即沉积时间为 3 s 的阵列样品,进行测量得到的数据如图 3.13—3.16 所示。其中图 3.13 和图 3.14 是外场垂直于 AAO 膜面时分别在 50 K、100 K、150 K、200 K、250 K 下得到的 Fe 纳米颗粒阵列的磁化曲线与磁滞回线;图 3.15 和图 3.16 是外场平行于 AAO 膜面时分别在 50 K、100 K、150 K、200 K 下得到的 Fe 纳米颗粒阵列的磁化曲线与磁滞回线。这些曲线都具有一个共同的显著特点,就是当外场足够大时,样品的磁信号量随着外场绝对值的增大而出现

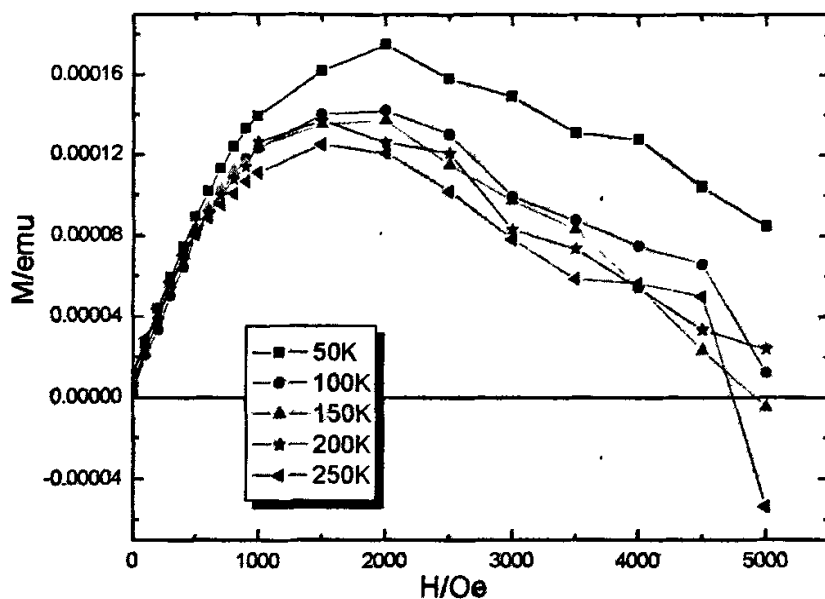


图 3.13 外场垂直于 AAO 膜面时, 在不同温度下得到的 Fe 纳米颗粒阵列的磁化曲线。

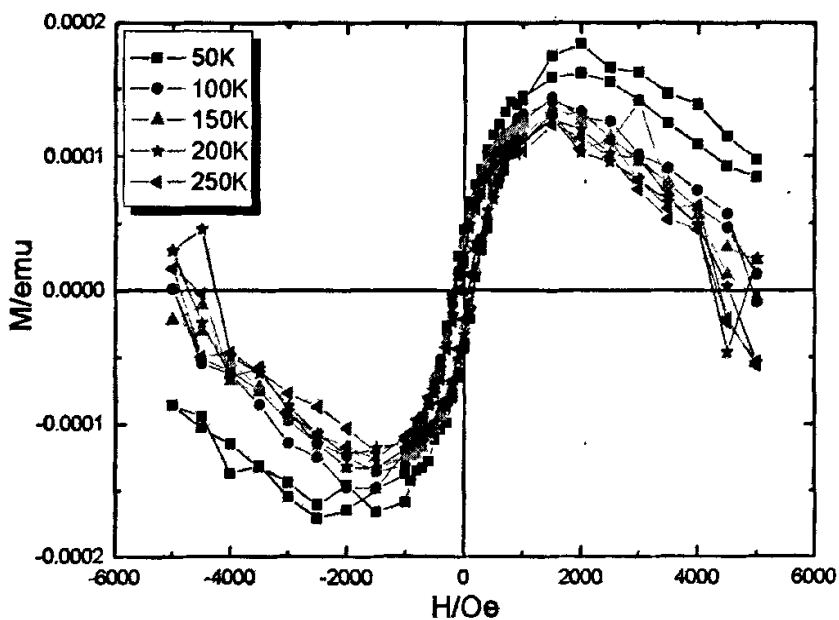


图 3.14 外场垂直于 AAO 膜面时, 在不同温度下得到的 Fe 纳米颗粒阵列的磁滞回线。

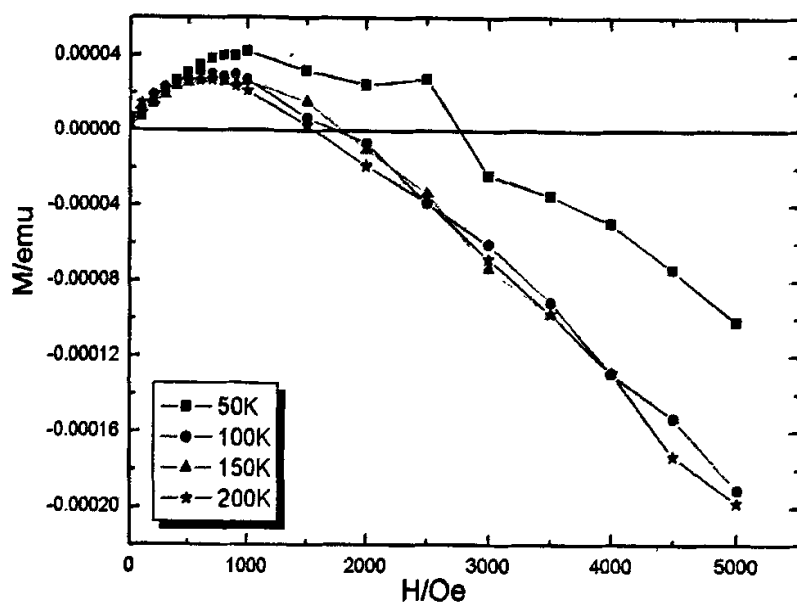


图 3.15 外场平行于 AAO 膜面时, 在不同温度下得到的 Fe 纳米颗粒阵列的磁化曲线。

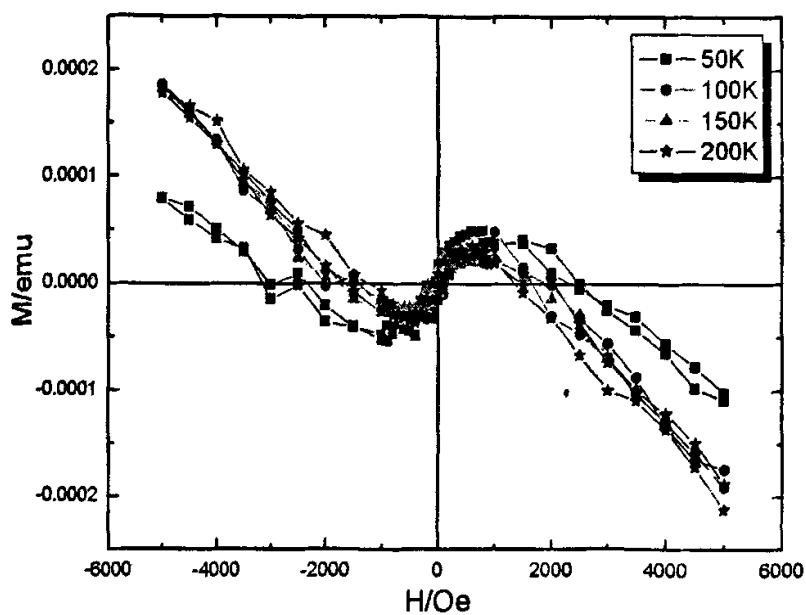


图 3.16 外场平行于 AAO 膜面时, 在不同温度下得到的 Fe 纳米颗粒阵列的磁滞回线。

单调递增的趋势，并不像由 VSM 测量得到的纳米线阵列和沉积时间较长的纳米颗粒阵列的磁化曲线和磁滞回线那样出现在高场下趋近饱和的情况。我们认为，这是由于在我们制备的样品中，磁性物质的量过少、AAO 模板的量相对较多的原因造成的。因为 AAO 模板是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和非晶水合氧化铝 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的一种混合物^[25]，而这两种物质都是抗磁性的。为了验证我们的想法，我们对于没有沉积任何磁性物质的空的 AAO 模板在 10 K 和 250 K 下进行了测量，得到的磁滞回线都是通过坐标原点没有磁滞、基本都处在第二和第四象限的直线。在图 3.13—3.16 中，在外场沿不同的方向得到的曲线的磁化强度的大小是不同的，这是由于这两组数据不是对同一个样品采集的。

为了排除由 AAO 模板带来的抗磁性信号的影响，我们对测量得到的所有曲线进行了处理，即在每条曲线上扣除了一条负斜率直线，从而得到了纯粹的磁性纳米颗粒阵列的磁性信息。对于外场垂直于 AAO 膜面时，在不同温度下得到的 Fe 纳米颗粒阵列的磁滞回线进行处理之后的结果如图 3.17 所示。

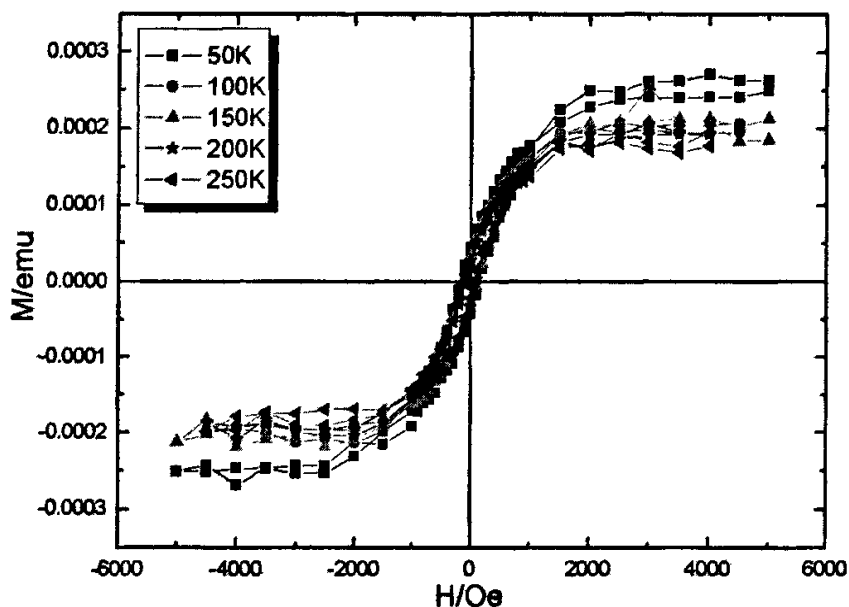


图 3.17 外场垂直于 AAO 膜面时，扣除模板信号影响后，不同温度下的 Fe 纳米颗粒阵列的磁滞回线。

从上图我们可以看出，这些磁滞回线都具有相似的特点：与 Fe 纳米线阵列相

比具有很小的矫顽力和剩磁比、具有较小的饱和磁化场、回线的磁滞部分很小。这些都是磁性纳米颗粒系统磁滞回线的特征。而磁滞回线随温度的变化也很明显：随着温度的升高，磁性物质的信号量降低，饱和场减小。这是由于在晶体结构中，当温度升高时原子的热扰动变得剧烈，使得原子磁矩在动能的帮助下更容易克服势垒发生跳动，从而偏离外场方向。

§ 3.4.4 Fe 纳米颗粒阵列的动态磁性

为了进一步详细地研究温度对 Fe 纳米颗粒阵列的磁性的影响，我们给出了当外场垂直于 AAO 膜面时的磁滞回线的矫顽力与剩磁随温度的变化关系，如图 3.18 所示。从图中我们可以清楚地看到，随着温度的升高，阵列的矫顽力和剩磁都在单调下降。

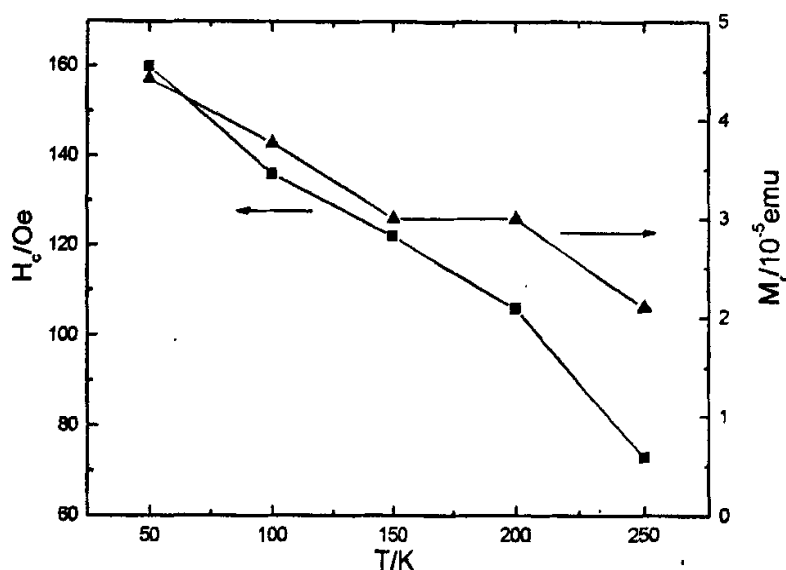


图 3.18 Fe 纳米颗粒阵列的矫顽力与剩磁随温度的变化关系。

我们知道，对于一个彼此之间不存在磁相互作用、具有磁单轴各向异性的单畴磁性颗粒系统，即经典的 Stoner-Wohlfarth 颗粒系统，或者对于一个彼此之间不存在磁相互作用、具有磁单轴各向异性的磁性颗粒系统，即推广的 Stoner-Wohlfarth 颗粒系统，系统的矫顽力与温度都具有如下关系^[26, 27]：

$$H_c = 2 \frac{K_1}{M_s} \left[1 - \left(\frac{25k_B T}{K_1 V} \right)^{1/2} \right] = H_a \left[1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^{1/2} \right] \quad (3.6)$$

式中, K_1 是颗粒磁单轴各向异性的一阶各向异性常数, M_s 是颗粒的饱和磁化强度, k_B 是波尔兹曼常数, V 是颗粒的体积, $H_a = 2K_1/M_s$ 是颗粒的各向异性等效场, $T_B = K_1 V / 25k_B$ 是颗粒系统的超顺磁阻截温度。从上式中我们可以看出, 对于 Stoner-Wohlfarth 颗粒系统, 系统的矫顽力与环境温度之间具有一个简单的关系:

$$H_c \sim T^{1/2} \quad (3.7)$$

我们根据(3.7)式来判断我们制备的 Fe 纳米颗粒阵列系统, 就可以得到一些有用的信息, 例如我们的颗粒阵列是否是一种 Stoner-Wohlfarth 颗粒系统, 即在阵列中纳米颗粒之间是否存在磁的相互作用、颗粒是否具有单轴的各向异性(这种各向异性只能由颗粒的形状各向异性来提供); 若颗粒之间存在相互作用那么这种相互作用的相对强度如何等等。对于在实验中得到的矫顽力, 我们用 $y = a + bx^c$ 型的函数进行了拟和, 结果如图 3.19 所示。我们得到的拟和函数的具体表达式为:

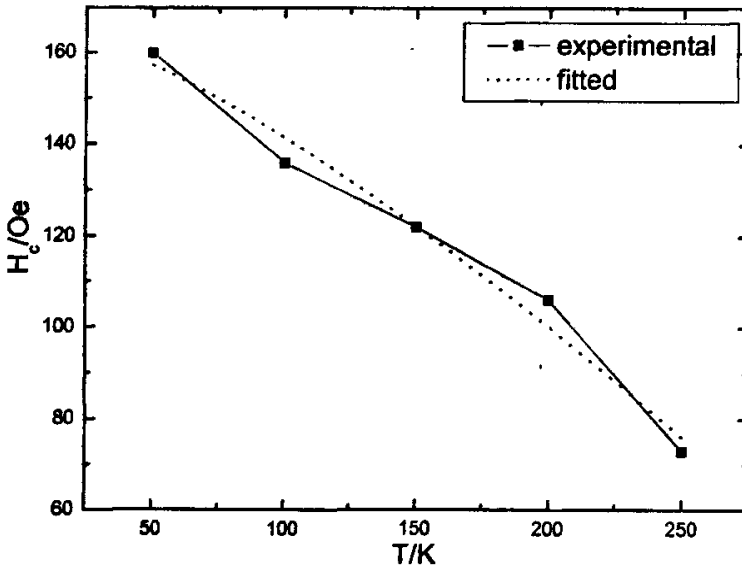


图 3.19 Fe 纳米颗粒阵列的矫顽力随温度变化关系的实验与数值拟和结果

$$H_c = 167.29778 - 0.04587T^{1.3757} \quad (3.8)$$

我们可以看到, 我们的 Fe 纳米颗粒阵列的矫顽力随温度的变化关系大约为温度的 1.4 次方, 这个数值远远大于 Stoner-Wohlfarth 颗粒系统的 0.5 次方。这说明在我们的阵列结构系统中, 磁性颗粒之间是存在有较强烈的相互作用的。这也可以由我们实验所用的 AAO 模板看出来, 我们所用的是孔洞直径约为 15 nm、孔洞间距约为 30 nm 的模板。孔洞间距仅仅为孔洞直径的两倍, 即磁性颗粒之间的最小距离与其直径是相等的, 在这种情况下, 磁性颗粒之间存在有相互作用是物理的必然。而我们在实验中常用的另外两种模板, 它们的孔径/孔间距比值更小。

由此我们也可以得出另一个结论, 在我们制备的磁性纳米线阵列中, 纳米线之间也存在较强的磁相互作用。这也与我们在上一节中通过纳米线剩磁特性测量所得到的结论是一致的。

而在阵列结构中, 磁性颗粒之间的相互作用的定量研究将在下一章中展开。

参考文献:

- [1] A. Fert, L. Piraux, J. Magn. Magn. Mater., 200 (1999), 338.
- [2] S. H. Ge, C. Li, X. Ma, W. Li, L. Xi and C. X. Li, J. Appl. Phys., 90 (2001), 509.
- [3] I. S. Jacobs and C. P. Bean, Phys. Rev., 100 (1955), 1060.
- [4] H. Zeng, M. Zheng, R. Skomski, D. J. Sellmyer, et. al, J. Appl. Phys., 87 (2000), 4718.
- [5] K. Ounadjela, R. Ferre, L. Louail, et. al, J. Appl. Phys., 81 (1997), 5455.
- [6] Y. Henry, A. Iovan, J. M. George, L. Piraux, Phys. Rev. B, 66 (2002), 184430.
- [7] D. R. Fredkin, T. R. Koehler, J. F. Smyth, S. Schultz, J. Appl. Phys., 69 (1991), 5276.
- [8] S. Pignard, G. Goglio, A. Radulescu, L. Piraux, et. al., J. Appl. Phys., 87 (2000), 824.
- [9] O. Henkel, Phys. Status Solidi., 7 (1964), 919.
- [10] J. Garcia Otero, M. Porto, J. Rivas, J. Appl. Phys., 87 (2000), 7376.
- [11] D. C. Crew, R. C. Woodward, R. Street, J. Appl. Phys., 85 (1999), 5675.
- [12] E. P. Wohlfarth, J. Appl. Phys., 29 (1958), 595.
- [13] H. Gleiter, Progress in Mater. Sci., 33 (1989), 233.

- [14] 王广厚, 韩民, 物理学进展, 10 (1990), 248.
- [15] 苏品书, 超微粒子材料技术, 复汉出版社 (1989).
- [16] H. Hahn, R. S. Averbach, J. Appl. Phys., 87 (1990), 1113.
- [17] 加藤昭夫, 森满由纪子, 日化, 23 (1984), 800.
- [18] 月馆隆明, 津久间孝次, 陶瓷, 17 (1982), 816.
- [19] D. Vollater, Aerosol Methods and Advaced Techniques for Nanoparticle Science and Nanopowder Technology. In: H. Fiban, H. V. Karow, Kauffeldt Th. Proc. Of the ESF Exploratory Workshop. Duisburg, Germany, 15 (1993).
- [20] B. H. Kear, W. Chang, G. S. Skandan, et al., Aerosol Methods and Advaced Techniques for Nanoparticle Science and Nanopowder Technology. In: H. Fiban, H. V. Karow, Kauffeldt Th. Proc. Of the ESF Exploratory Workshop. Duisburg, Germany, 15 (1993).
- [21] 钱逸泰, 朱英杰, 张曼维等, 纳米材料科学与技术, 1 (1995), 27.
- [22] 刘青芳, 兰州大学博士毕业论文, 2003.
- [23] Q. F. Zhan, J. H. Gao, Y. Q. Liang, N. L. Di, Z. H. Cheng, Phys. Rev. B, 72 (2005), 024428.
- [24] L. Clime, P. Ciureanu, A. Yelon, J. Magn. Magn. Mater., 297 (2006), 60.
- [25] D. Routkevitch, T. Bigioni, M. Moskovits, J. M. Xu, J. Phys. Chem., 100 (1996), 14037.
- [26] P. Katiyar, D. Kumar, T. K. Nath, Alex V. Kvit, J. Narayan, et. al., J. Appl. Phys., 79 (2001), 1327.
- [27] R. Skomski, J. Phys.: Condens. Matt., 15 (2003), R841.

第四章 二维磁性量子点阵列的微磁学研究

§ 4.1 磁性颗粒之间的磁相互作用

在上一章中我们已经看到,通过磁性纳米线与纳米颗粒阵列的磁性研究,间接地表明对于阵列结构的磁性纳米材料系统,结构单元——磁性纳米线、磁性纳米颗粒之间存在有磁的相互作用,而且这种相互作用对于系统磁性的影响是不容忽视的。可以想象,在量子磁盘中,用于记录每一个信息位的磁性纳米结构之间也会存在有相互作用。那么研究这种相互作用的性质与强度,对于量子磁盘的应用研究是非常必要的。因此,在这一章中我们将采用微磁学的研究思路,直接对这种磁的相互作用展开研究。

§ 4.1.1 磁偶极子

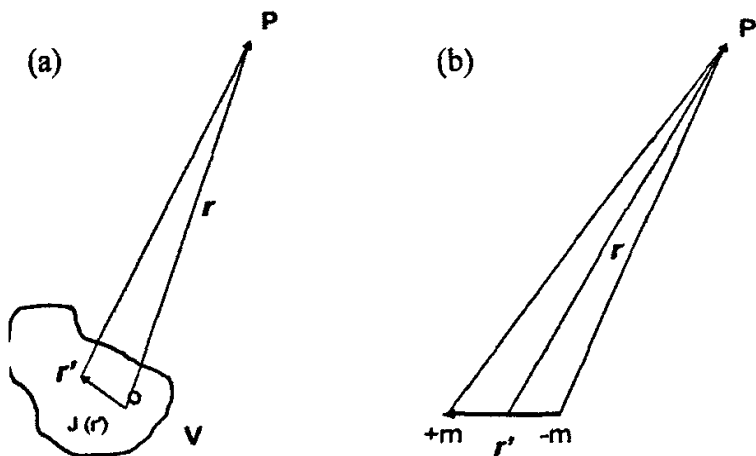


图 4.1 磁偶极子的两种定义中都要求的前提条件是 $|r'| \ll |r|$.

我们知道,磁偶极子在物理上的引入是对于定域在一个很小的空间区域内的稳恒电流所产生的磁矢量势 $\mathbf{A}$ 做台劳展开,展开式中的最低阶非零项即被定义为磁偶极子产生的磁矢量势,进而可以得到磁偶极子所产生的磁感应强度^[1]:

$$\mathbf{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{3(\mathbf{m} \cdot \mathbf{n})\mathbf{n} - \mathbf{m}}{r^3} \quad (4.1)$$

式中的 $\mathbf{m}$ 是磁偶极子, $\mathbf{n} = \mathbf{r}/r$ 是 $\mathbf{r}$ 方向上的单位向量。

在引入了磁荷的观点之后，则可以直接把电偶极子的概念移植过来，从而得到磁偶极子的定义：

$$\mathbf{m} = q\mathbf{L} \quad (4.2)$$

式中的 q 是磁荷的大小， $\mathbf{L}$ 的大小是正负磁荷之间的距离、方向是从负磁荷到正磁荷。

不论是通过稳恒电流来引入磁偶极子，还是由磁荷来定义磁偶极子，都有一个前提条件，即稳恒电流分布的空间区域的线度要比计算磁矢量势时其与参考点的距离小很多，或 $\mathbf{L}$ 的大小要比参考点到 $\mathbf{m}$ 的距离小很多，如图 1 所示。可以说，磁偶极子是一个物理上的理想概念。

§ 4.1.2 磁性颗粒与磁偶极子

我们现在来考虑磁性颗粒。对于一个磁单畴的磁性颗粒，或者一个磁化到饱和状态的磁性颗粒，其内部的所有原子磁矩都是相互平行、在空间朝着一个方向排列的。此时，这个颗粒的总磁矩为：

$$\mathbf{M} = V\mathbf{M}_s \quad (4.3)$$

式中 V 是磁性颗粒的体积， $\mathbf{M}_s$ 是磁性颗粒的饱和磁化强度。根据电动力学的相关知识^[1]：一个半径为 R ，均匀磁化的球形永久磁体，磁化强度大小为 M_0 ，球外为真空，那么这个球外的磁场是一个偶极场，这个磁化球等效于一个磁偶极子：

$$\mathbf{m} = \frac{4\pi}{3} R^3 \mathbf{M}_0 \quad (4.4)$$

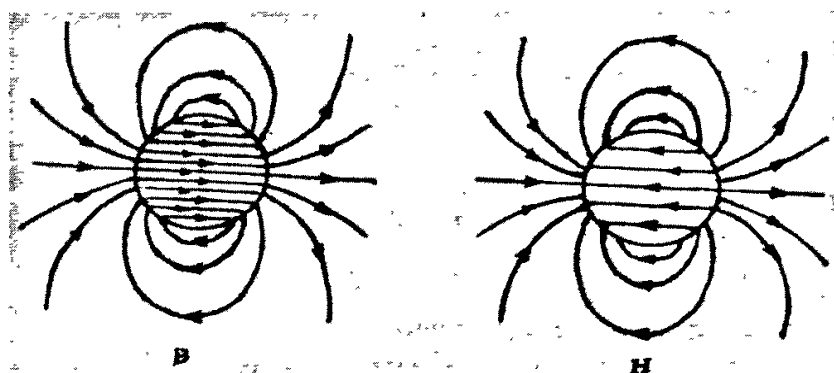


图 4.2 球形磁体的偶极场。

如图 4.2 所示。因此，在实际研究中，当参考点离这个颗粒比较远时，我们可以把这

个颗粒所具有的总磁矩 M 看作是一个磁偶极子 m ，从而使研究对象得到简化。

但是,参考点离磁性颗粒多远时才能把颗粒等效为磁偶极子呢? 在我们利用 AAO 模板制备的纳米颗粒的阵列结构中, 磁性颗粒之间的相互作用能否被当作磁偶极子之间的相互作用来处理呢? 有研究指出^[2], 对于两个磁性圆盘材料, 当它们中心之间的距离减小到其直径的两倍时, 根据数值积分方法计算得到的圆盘之间的磁相互作用能量与将两个圆盘分别看作是位于其中心的磁偶极子之间的偶极相互作用能是基本吻合的, 如图 4.3 所示。在第三章中我们所制备的 Fe 纳米颗粒阵列的结构几何参数为: 孔洞直径约为 15 nm、孔洞间距约为 30 nm。考虑到孔洞的根部比孔洞的平均直径要小一些, 即在我们所制备的颗粒阵列中, 磁性颗粒之间的最小距离大于颗粒直径的两倍。因此, 我们认为可以把每个颗粒看作是一个磁偶极子来进行处理, 两个颗粒之间的磁相互作用等价于两个磁偶极子之间的偶极相互作用。

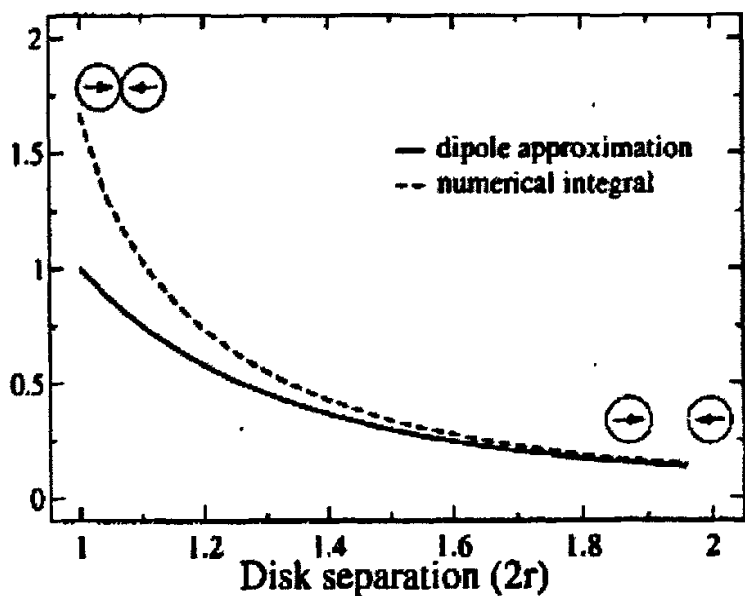


图 4.3^[2] 两个磁性圆盘之间的静磁相互作用能量与圆盘间距之间的相互作用。图中 r 是圆盘的直径, 纵坐标是圆盘之间约化后的静磁相互作用能量, 实线和虚线分别是用偶极相互作用近似和数值积分得到的结果。

§ 4.1.3 磁性颗粒之间的偶极相互作用

我们首先来分析两个磁性颗粒之间的静磁相互作用, 既两个磁偶极子之间的偶极相互作用的性质。

在式(4.1)中示出了一个磁偶极子 A 所产生的磁感应强度的表达式, 由此我们很容易得到另一个磁偶极子 B 在磁偶极子 A 的磁场中所受到的磁相互作用, 既两个磁偶极子之间的相互作用, 如式(4.5)所示:

$$E_{AB} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mathbf{m}_A \cdot \mathbf{m}_B - 3(\mathbf{m}_A \cdot \mathbf{n})(\mathbf{m}_B \cdot \mathbf{n})}{r^3} \quad (\text{SI 单位制}) \quad (4.5a)$$

$$E_{AB} = \frac{\mathbf{m}_A \cdot \mathbf{m}_B - 3(\mathbf{m}_A \cdot \mathbf{n})(\mathbf{m}_B \cdot \mathbf{n})}{r^3} \quad (\text{CGS 单位制}) \quad (4.5b)$$

式中, $\mathbf{m}_A$ 和 $\mathbf{m}_B$ 是磁偶极子的偶极矩, $\mathbf{n}$ 是 $\mathbf{r}$ 方向的单位向量, $\mathbf{r}$ 是连接 $\mathbf{m}_A$ 和 $\mathbf{m}_B$ 的向量, 方向为从 $\mathbf{m}_A$ 到 $\mathbf{m}_B$, 为了表达的方便, 在本章中的所有表达式除非特别指明, 一律应用 CGS 单位制。

从上面的表达式中我们可以看出, 两个磁矩之间的偶极相互作用与它们之间的相对空间取向具有直接和密切的关系, 为了使这种关系得到更清晰地表现, 我们把上式中的向量的点乘形式化为标量和三角函数的数值乘积形式, 如下式所示:

$$\begin{aligned} E_{AB} &= \frac{m_A m_B \cos \varphi - 3m_A \cos \theta_1 m_B \cos \theta_2}{r^3} \\ &= \frac{m_A m_B}{r^3} (\cos \varphi - 3 \cos \theta_1 \cos \theta_2) \end{aligned} \quad (4.6)$$

式中 φ 是 $\mathbf{m}_A$ 与 $\mathbf{m}_B$ 之间所成的角度, θ_1 、 θ_2 分别是 $\mathbf{m}_A$ 和 $\mathbf{m}_B$ 与 $\mathbf{r}$ 的夹角。由此我们可以看到, 对于给定了大小的两个磁偶极子, 它们之间的相互作用只与它们的空间取向有关。图 4.4 给出了具有不同空间取向的两个磁偶极子的几种特殊情形, 图中的数值是在该种取向情况下两磁矩之间的偶极相互作用能中 $(\cos \varphi - 3 \cos \theta_1 \cos \theta_2)$ 的大小。

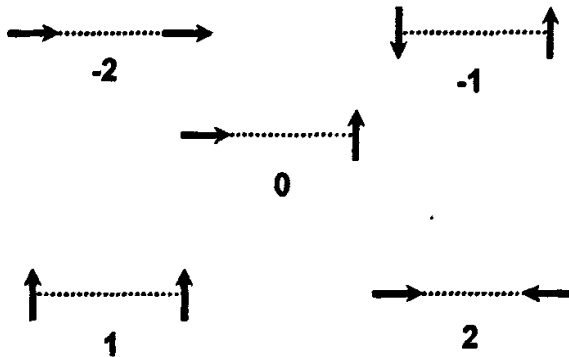


图 4.4 具有不同空间取向的两个磁偶极子的几种特殊情形, 数字是偶极相互作用能中 $(\cos \varphi - 3 \cos \theta_1 \cos \theta_2)$ 的大小。

在一般的情况下，系统中并非只有两个磁偶极子，这时要考虑到每一对偶极子之间的相互作用，然后进行求和处理，这也就需要事先确定系统中每一个磁偶极子的空间方位及其取向。而对于存在大量磁偶极子的系统，例如我们将要研究的二维颗粒系统，对所有存在的偶极相互作用进行求和是不可能也是没有必要的，因为从(4.6)式中我们看到，偶极相互作用能的大小是和偶极子间距的立方成反比例的。也就是说，虽然偶极相互作用是一种长程的相互作用，但它随着距离的增加而急剧衰减，因此我们可以采取一种计算有限距离内偶极子之间相互作用的近似方法来处理无穷多个磁偶极子的问题。

§ 4.2 二维磁性颗粒阵列的稳定状态问题

在本节中，我们来讨论二维磁性颗粒阵列的稳定状态问题，即对于一个二维磁性颗粒阵列，当所有颗粒的磁矩做如何分布时，系统的能量达到最低。

§ 4.2.1 二维磁性颗粒阵列中的偶极场

对于一个二维磁性颗粒阵列，我们假设所有颗粒的磁矩大小都相同，并且系统的稳定状态只存在于两种磁饱和状态中，即所有颗粒的磁矩都在垂直于阵列平面的方向上和所有颗粒的磁矩都在平行于阵列平面的方向上。此时，所有的磁矩都具有完全相同的空间取向，因此式(4.6)可以进一步简化为式(4.7)：

$$E_{AB} = \frac{m^2}{r^3}(1 - 3\cos^2 \theta) \quad (4.7)$$

式中， m 是每个颗粒磁矩的大小， r 是两个磁矩之间的距离， θ 是磁矩 $\mathbf{m}$ 与方向 $\mathbf{r}$ 之间的夹角。从上式中我们可以看出，要计算出阵列中的偶极场，就需要对所有的能量 E_{AB} 求和，既是对所有的 $1/r^3$ 求和。在得到了系统的偶极相互作用能后，就可以根据 $E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}$ 来得到系统的偶极场。

§ 4.2.1.1 模型

如第三章中所示，我们在实验中制备得到的磁性纳米颗粒阵列具有与 AAO 模板

孔洞阵列完全相同的排列结构，即一种六角密堆积结构，因此我们在本章中的计算也采用了磁矩的六角网格结构，如图 4.5 所示。

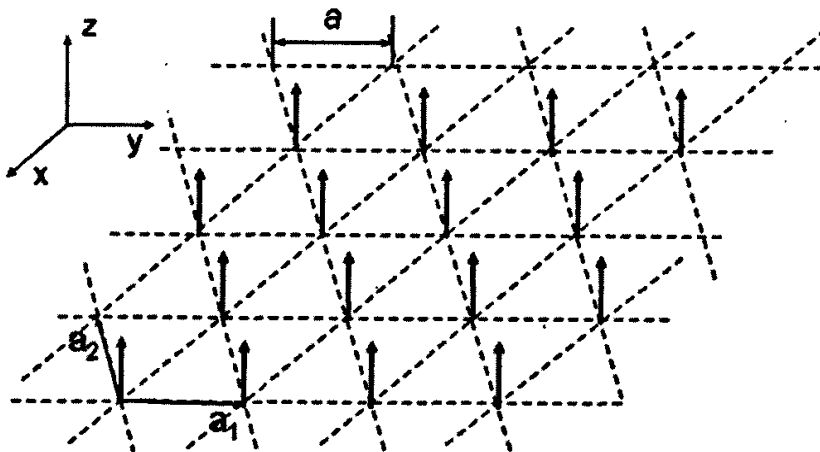


图 4.5 磁偶极子的二维六角网格

上图中， a 是磁偶极子的间距，即六角网格的“晶格常数”， $\mathbf{a}_1$ 和 $\mathbf{a}_2$ 是六角网格的“初基矢量”，则任意格点位置可以用矢量表示成：

$$\mathbf{r} = ia\hat{\mathbf{a}}_1 + ja\hat{\mathbf{a}}_2 \quad (4.8)$$

式中 i 和 j 是整数。在直角坐标系下表示为：

$$\mathbf{r} = \frac{1}{2}(i+j)a\hat{\mathbf{x}} + \frac{\sqrt{3}}{2}(i-j)a\hat{\mathbf{y}} \quad (4.9)$$

式中 $\mathbf{x}$ 和 $\mathbf{y}$ 是直角坐标系的单位向量。由此，我们可以得到两个磁矩之间的距离的表达式：

$$r = |\vec{r}| = \sqrt{i^2 + j^2 - ij} \cdot a \quad (4.10)$$

因为阵列中所有的磁矩都是平行排列的，所有它们受到的偶极相互作用也是完全一样的，因此我们只要计算一个磁矩受到的阵列中所有其他的磁矩对它的偶极相互作用就可以得到系统中偶极场的信息。而在 § 4.1 节中我们知道，我们所考虑的磁矩阵列是无穷大的，不可能得到系统中所有的磁矩对参考磁矩的作用。而磁矩之间的偶极相互作用能随它们间距衰减地非常快，因此在本章的计算中，我们采用了一种截断式的近似方法：只考虑处在以目标磁矩为中心、半径为 $1000a$ 的一个正六边形内的所有磁矩与目标磁矩的偶极相互作用。

§ 4.2.1.2 磁矩垂直于阵列平面

此时有 $\theta=90^\circ$ ，式(4.7)变为：

$$E_{AB} = \frac{m^2}{r^3} \quad (4.11)$$

则参考磁矩与系统中其他磁矩的偶极相互作用能为：

$$E_{\perp} = \sum E_{AB} = \sum_{-1000 \leq i, j \leq 1000} \frac{m^2}{a^3} (i^2 + j^2 - ij)^{\frac{3}{2}} \approx 11.027 \frac{m^2}{a^3} \quad (4.12)$$

由此，我们可以得到此时系统中一个磁矩受到的偶极场为：

$$H_{dip\perp} = -11.027 \frac{m}{a^3} \quad (4.13)$$

由偶极场的符号我们可以知道，这个偶极场是与磁矩 $\mathbf{m}$ 的方向相反的，即也是垂直于阵列平面的。

§ 4.2.1.3 磁矩平行于阵列平面

考虑到我们研究的阵列是无穷大的，因此在阵列平面内系统具有各向同性的特点（对于小的磁矩阵列，系统具有与网格结构相关的各向异性^[3]），我们假设所有的磁矩都在 x 轴的正方向上。此时角度 θ 与每个格点的位置有关：

$$\cos \theta = \frac{(i+j)a}{2r}, \quad (4.14)$$

而式(4.7)变为：

$$E_{AB} = \frac{m^2}{r^3} \left[1 - \frac{3(i+j)^2 a^2}{4r^2} \right] \quad (4.15)$$

则参考磁矩与系统中其他磁矩的偶极相互作用能为：

$$\begin{aligned} E_{\parallel} = \sum E_{AB} &= \sum_{-1000 \leq i, j \leq 1000} \frac{m^2}{a^3} \left[(i^2 + j^2 - ij)^{\frac{3}{2}} - \frac{3}{4} (i+j)^2 (i^2 + j^2 - ij)^{\frac{5}{2}} \right] \\ &\approx -5.512 \frac{m^2}{a^3} \end{aligned} \quad (4.16)$$

由此，我们可以得到此时系统中一个磁矩受到的偶极场为：

$$H_{dip\parallel} = 5.512 \frac{m}{a^3} \quad (4.17)$$

由偶极场的符号我们可以知道, 这个偶极场是与磁矩 $\mathbf{m}$ 的方向相同的, 即也是在阵列平面内并沿着 x 轴的正方向的。同样对于我们研究的无穷大的二维阵列来说, 这个偶极场是各向同性的。

§ 4.2.2 二维磁性颗粒阵列的最稳态

在上一节中, 我们对二维磁偶极子阵列模型从数学计算的角度得到了偶极场, 下面我们来考虑磁性颗粒阵列。首先我们做出如下假设:

- 1、颗粒阵列系统处在绝对零度, 即不考虑可能由温度引起的磁性颗粒的超顺磁态的影响;
- 2、磁性颗粒不存在磁晶各向异性;
- 3、磁性颗粒是单畴的, 即能把一个颗粒等效为一个磁矩来处理;
- 4、颗粒都是长的旋转椭球状, 椭球的三个主半轴为: $a=b<c$ 且 $c/a=k$, 其长轴 c 轴位于垂直于阵列平面的 z 轴方向, k 是椭球的形状比;
- 5、所有的颗粒都是完全相同的。

此时, 系统中的每个磁性颗粒的磁矩除了受到其他颗粒的偶极场的作用之外, 还受到自身形状各向异性即退磁场的影响。如无特别说明, 在本章中我们所有的计算都是基于以上假设展开的。

当所有磁性颗粒在 $+z$ 方向处于饱和磁化状态时, 每个颗粒的磁矩受到的偶极场和退磁场是同向的, 都在 $-z$ 方向上, 总磁场的大小为:

$$\begin{aligned} H_{\perp} &= H_{dip\perp} + H_{dem\perp} = 11.027 \frac{m}{a^3} + 4\pi N_c \frac{m}{V} \\ &= 11.027 \frac{m}{a^3} + 3N_c \frac{m}{d^3 k} \end{aligned} \quad (4.18)$$

式中, N_c 是椭球在 c 轴方向上的退磁因子, $0 \leq N_c \leq 4\pi$; V 是椭球的体积; d 是椭球横向的半径。

当所有磁性颗粒在 $+x$ 方向处于饱和磁化状态时, 每个颗粒的磁矩受到的偶极场也是沿 $+x$ 方向的, 而退磁场则是在 $-x$ 的, 此时总磁场的大小为:

$$H_{//} = H_{dem//} - H_{dip//} = \frac{3(1-N_c)}{2} \frac{m}{d^3 k} - 5.512 \frac{m}{a^3} \quad (4.19)$$

根据一般的磁学理论,通过比较两个磁场的大小,我们就可以判断出磁性颗粒阵列在哪种情况下具有更低的能量,即处在更稳定的状态。我们的判据为:若 $H_{\perp} < H_{//}$, 则颗粒阵列处在垂直于阵列平面的方向上的饱和态时更稳定;若 $H_{\perp} > H_{//}$, 则颗粒阵列更易于处在平行于阵列平面的方向上的饱和状态。令 $\Delta H = H_{\perp} - H_{//}$, 则

$$\Delta H = 16.539 \frac{m}{a^3} - \frac{3(1-3N_c)}{2} \frac{m}{d^3 k} \quad (4.20)$$

从上式中我们可以看出,对于一个由具有单轴形状各向异性的磁性颗粒组成的二维六角阵列来说,阵列的易磁化方向是由阵列与颗粒的几何参数决定的,这些参数是:阵列中颗粒的间距 a 、颗粒的半径 d 、颗粒的形状比 k 。

我们采用数值方法来研究式(4.20)。令 $\Delta H = 0$, 则有

$$11.026 \left(\frac{d}{a} \right)^3 = \frac{1-3N_c}{k} \quad (4.21)$$

上式左边与阵列的几何参数有关,它对应于实验当中 AAO 模板的孔隙率,而右边与颗粒的几何参数有关,它是颗粒形状比的函数。对于长的旋转椭球颗粒,沿长轴方向的退磁因子的表达式为^[4]:

$$N_c = \frac{1}{k^2 - 1} \left[\frac{k}{\sqrt{k^2 - 1}} \ln(k + \sqrt{k^2 - 1}) - 1 \right] \quad (4.22)$$

将(4.22)代入(4.21),通过数值计算,我们得到了颗粒阵列稳定磁化状态的相图,如图 4.6 所示。

在图 4.6 中,横坐标是颗粒的形状比,纵坐标是颗粒半径与颗粒间距的比值,在这里我们需要注意到 d/a 永远都是小于 0.5 的。由于我们对系统进行研究的基础是把每个磁性颗粒看作是磁偶极子,因此对颗粒阵列的几何参数必须加以限制,以保证前提条件的正确性。这就要求磁性颗粒之间的距离不能太近,如 § 4.1.2 中所述,颗粒也不能太长,我们把颗粒的形状比在 4 以内、颗粒半径与颗粒间距的比值在 0.3 以内的相图示于图 4.6 的内插图中。从图中我们可以看到,随着颗粒半径与颗粒间距比值的增加,即颗粒变大和/或颗粒靠近,颗粒阵列的易磁化方向从垂直于阵列平面方向过渡到平行于阵列平面方向。这是因为随着颗粒变大和/或颗粒靠近,颗粒之间的静磁相互作用(亦即偶极相互作用)逐渐增强,而这种相互作用总是倾向于使颗粒磁矩在阵列平

面内排列的。我们还发现,随着颗粒形状比的增加,颗粒阵列的易磁化方向首先从平行于阵列平面过渡到了垂直于阵列平面的方向上,这是由于随着颗粒形状比的增加,即颗粒变长,颗粒在垂直阵列平面方向上的形状各向异性得到了加强,使得磁矩更容易在这个方向上排列。而当颗粒形状比进一步增加,颗粒阵列的易磁化方向又回到了平行于阵列平面的方向上,图中曲线的峰值出现在(2.18, 0.28)处。我们认为这可能是当颗粒的形状比大于2左右时,由于颗粒明显偏离球形,使得颗粒之间的相互作用已不能用偶极相互作用来近似处理。

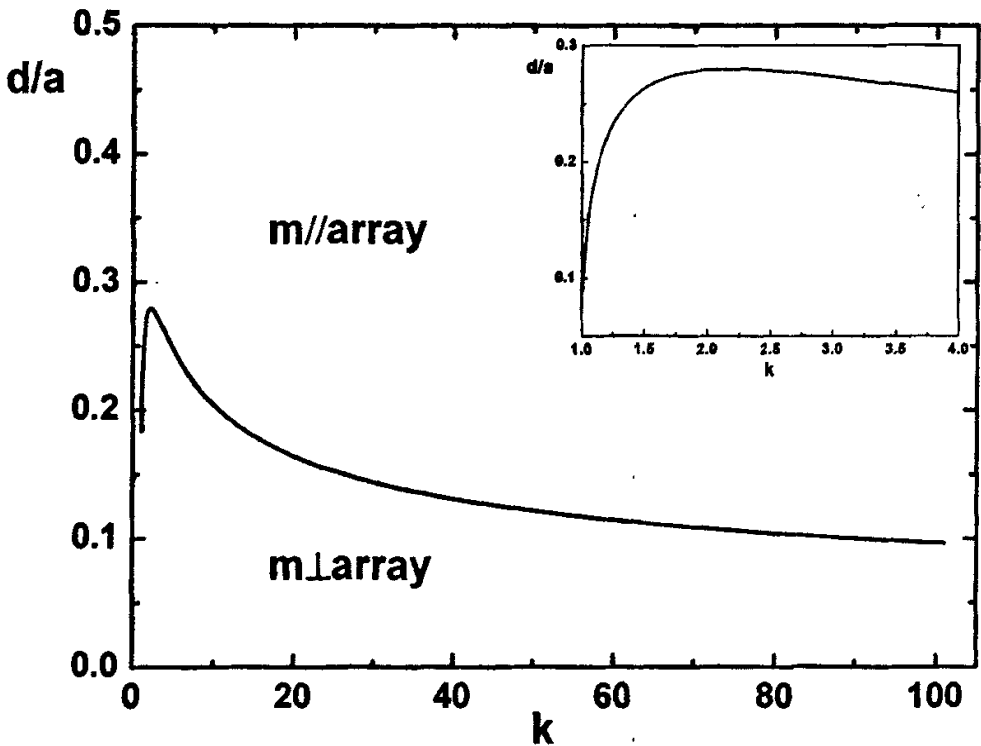


图 4.6 二维磁性颗粒阵列最稳态的相图

值得一提的是,我们在计算当中,认为颗粒阵列的稳定态只有两种:所有颗粒的磁矩都在垂直于阵列平面的方向上和所有颗粒的磁矩都在平行于阵列平面的方向上。这只是一种简单的假设,颗粒阵列应该还有其他可能存在的稳定状态。例如根据有人对正方网格阵列的研究,发现了阵列的一种稳定状态为每个颗粒的磁矩与其四个最近邻方向相反,且都在垂直阵列平面的方向上^[5]。但对于六角网格阵列来说,无法得到那种棋盘型的上下取向间隔均匀的分布状态。我们的工作对于在制备量子磁盘时,实

验参数的选取具有一定的参考意义。

§ 4.3 一个颗粒的磁化反转

在第一章中我们介绍过，量子磁盘采用的是垂直磁记录模式，磁盘由磁性颗粒的阵列构成，在进行磁记录时，每一个磁性颗粒记录一个信息单元。可见，量子磁盘的磁记录是通过磁头对每一个磁性颗粒的磁化与反磁化完成的。因此，我们有必要在此探讨一下在磁性颗粒阵列中，一个颗粒的磁化反转行为。

我们知道应用微磁学技术来分析磁性系统主要有以下几个步骤：

- 1、分析磁性系统，写出系统的总自由能的表达式 E_{total} ；
- 2、通过求解自由能的最小值，来得到系统参数的可能关系，数学条件为：

$\partial E_{total} / \partial x = 0$ 和 $\partial^2 E_{total} / \partial x^2 \geq 0$ ，其中 x 是系统的一个参数；

- 3、从系统的物理意义对得到的参数的数学关系进行取舍；
- 4、分析系统参数的数学关系，得到系统的物理信息。

对于一个孤立的磁性颗粒，如果我们假设它是经典的 Stoner-Wohlfarth 颗粒，那么通过微磁学分析得到的它的磁滞回线是一个标准的矩形，如图 4.7 (a)所示。磁滞回线的矫顽力由颗粒的形状和饱和磁化强度值确定：

$$H_{c0} = \frac{4\pi - 3N_c}{2} M_s \quad (4.23)$$

现在我们来分析，在一个由 Stoner-Wohlfarth 颗粒组成的二维颗粒阵列中，一个磁性颗粒是如何发生磁化反转的。我们假设这个磁性颗粒的二维阵列的初始状态为所有颗粒都在 $+z$ 方向处于饱和磁化状态，然后一个反方向的磁场施加于目标颗粒，我们将它的磁矩记作 $\mathbf{m}_0$ ，下面我们来分析它的反磁化行为。这个颗粒的磁矩一共受到三个磁场的作用：颗粒本身的退磁场、其他颗粒对它产生的偶极场 $\mathbf{H}_{dip}$ 、外磁场 $\mathbf{H}_{app}$ 。则总的自由能为：

$$\begin{aligned} E_{total} &= E_{dem} + E_{dip} + E_{Zeeman} \\ &= \frac{1}{4} m_0 M_s (3N_c - 4\pi) \cos^2 \theta + m_0 \cdot 11.027 \frac{m_0}{a^3} \cos \theta + m_0 H \cos \theta \\ &= m_0 \left[\frac{(3N_c - 4\pi) M_s}{4} \cos^2 \theta + (11.027 \frac{m_0}{a^3} + H) \cos \theta \right] \end{aligned} \quad (4.24)$$

式中 M_s 是颗粒的饱和磁化强度, θ 是颗粒磁矩与 $+z$ 方向的夹角, 如图 4.7 (b) 所示。根据总自由能最小的原则, 我们得到了 θ 的两个稳定值: $0, \pi$, 最终的磁滞回线如图 4.7 (c) 所示。

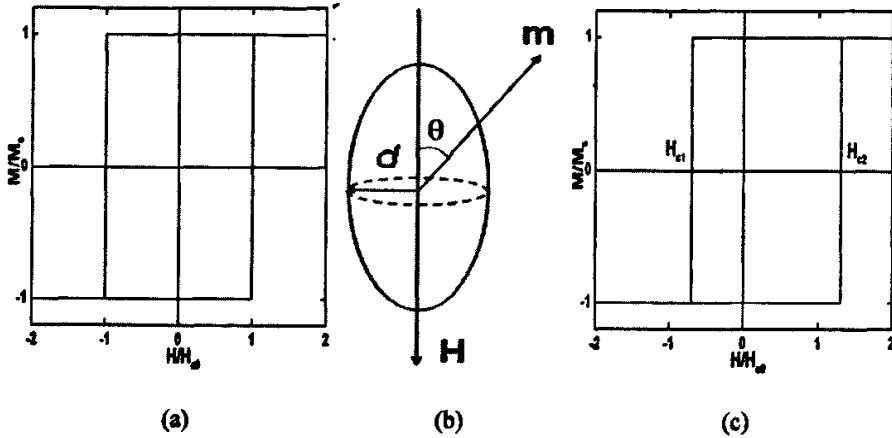


图 4.7 (a) 一个孤立 SW 颗粒的磁滞回线, (b) 颗粒反磁化的示意图, (c) 阵列中一个颗粒的磁滞回线。

图 4.7 (c) 中的磁滞回线具有一个明显的特点, 那就是它的两个矫顽力关于原点是**不对称的, 即系统存在有交换偏置。两个矫顽力的大小分别为:

$$H_{c1} = \frac{4\pi - 3N_c}{2} M_s - 11.027 \frac{4\pi}{3} \left(\frac{d}{a}\right)^3 kM_s = H_{c0} - \Delta H \quad (4.25)$$

$$H_{c2} = \frac{4\pi - 3N_c}{2} M_s + 11.027 \frac{4\pi}{3} \left(\frac{d}{a}\right)^3 kM_s = H_{c0} + \Delta H \quad (4.26)$$

从上面的两个表达式里我们可以清楚地看到, 正是阵列内部颗粒磁矩之间的偶极相互作用导致了交换偏置的出现。这一点也非常好理解, 因为所有未反转的磁矩在目标磁矩处产生了一个与其方向相反的磁场, 这个磁场使得目标磁矩易于发生反转、而不易稳定在原来的取向上。系统的平均矫顽力和偏置场的大小为:

$$H_c = \frac{H_{c1} + H_{c2}}{2} = H_{c0} \quad (4.27)$$

$$H_b = \frac{H_{c2} - H_{c1}}{2} = \Delta H \quad (4.28)$$

我们注意到, 交换偏置场

$$H_b = \Delta H = 11.027 \frac{m_0}{a^3} \quad (4.29)$$

正好等於我們在前面得到過的磁性顆粒陣列在垂直於陣列平面的飽和狀態時每個顆粒受到的偶極場，即式(4.13)。

在 § 4.2 節的討論中我們知道，顆粒系統的磁矩在垂直於顆粒陣列平面的方向上能夠穩定存在的條件是：

$$\left(\frac{d}{a}\right)^3 < \frac{4\pi - 3N_c}{44.104\pi k} \quad (4.30)$$

在式(4.25)中，我們令 H_{cl} 大於零得到：

$$\left(\frac{d}{a}\right)^3 < \frac{4\pi - 3N_c}{29.405\pi k} \quad (4.31)$$

對比上面兩式我們可以看出， H_{cl} 的大小總是大的於零的，即原點總是位於圖 4.7 (c) 中的兩個矯頑力之間。

值得指出的是，在以上的計算中，為了計算的方便，我們假設除了目標磁矩之外的所有磁矩都是沿著+z 方向的，而在實際的量子磁盤中，可以想見因為記錄了數據，所以整個磁性顆粒陣列中的磁矩在垂直陣列平面的方向上是無規排列的，即有向上的也有向下的。此時，一個磁矩受到的其他磁矩的偶極相互作用必然大大地減弱了，這就導致了每個顆粒的磁滯回線的偏置現象減弱。我們的計算提供了這種偏置現象可能存在的最大程度。

§ 4.4 二維磁性納米顆粒陣列的磁化反轉

近年來，二維納米磁體陣列受到了越來越多的關注與研究，這不但是因為二維磁性納米線^[6,7]、納米棒^[8]、納米柱^[9,10]、納米盤^[11]、納米顆粒^[12,13]等材料的陣列結構在未來的高密度磁記錄領域如量子磁盤方面具有潛在的應用前景，同時也是由於這種納米磁體的陣列結構為人們研究磁性納米材料的微观特性，如納米材料之間的相互作用、單個納米磁體的磁化機制等，提供了現實條件。

與其他形式的納米磁體陣列相比，納米顆粒組成的陣列更能反映磁性納米材料陣列中的基本性質，同時從應用角度來講對顆粒的磁化與反磁化需要的外加磁場更小，因為顆粒具有更小的磁各向異性。因此磁性納米顆粒陣列值得我們去分析與研究。

在磁性纳米颗粒阵列系统中，主要存在三种形式的相互作用或能量项：磁各向异性能，可能来源于颗粒材料自身的磁晶各向异性与颗粒的形状各向异性；塞曼能，这是由外加磁场导致的；颗粒之间的静磁能。其中颗粒之间的静磁能最难处理，因为它在阵列的磁化过程中的变化十分复杂。目前人们对磁性纳米颗粒阵列磁化过程的研究主要是通过两种手段来完成的：

1、实验手段^[11,13,14]。首先制备出颗粒阵列的样品，然后通过磁力显微镜来观察在不同的外加磁场下阵列的磁相图。最后通过把照片数字化处理之后，得到阵列中颗粒反转情况与外场的关系。但是限于实验条件与观察手段，这种方法并不能精确地得到阵列磁化过程的普遍规律。

2、模拟手段^[5,15,16]。通过蒙特卡罗或分子动力学方法对一个二维的磁偶极子阵列的磁化过程进行动态模拟，可以得到磁滞回线等有用的系统信息。但是由于硬件条件的限制，一般通过这种方法只能处理最大一百多个偶极子的阵列，且不能给出磁滞回线中矫顽力等参数的解析结果，不利于结论向一般情况的推广。

在本节中，我们将采用微磁学模拟技术，对一个无限大的二维磁性颗粒阵列的磁化过程进行研究，并得到一般性的结论。我们所需要的前提条件已在 § 4.2.2 节中给出，这里不再赘述。

§ 4.4.1 建立模型

我们所研究的阵列是具有六角密堆积结构的网格，在每一个格点上有一个磁性颗粒，如图 4.8 所示。系统的初始状态取为所有的颗粒都处在沿着+z 方向的饱和磁化状态，然后通过施加一个反方向（-z 方向）的外磁场，来研究颗粒磁矩的反转情况。

通过把颗粒之间的静磁能等效为颗粒磁矩之间的偶极相互作用能，阵列系统的总能量可以写为：

$$\begin{aligned}
 E_{total} &= E_{dem} + E_{Zeeman} + E_{dip} \\
 &= \sum_i \frac{\mathbf{m}_i^2}{V} \left(\pi - \frac{3}{4} N_c \right) \sin^2 \theta + \sum_i (-\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{H}) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j - 3(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5}
 \end{aligned}
 \tag{4.32}$$

式中 $\mathbf{m}_i$, $\mathbf{m}_j$ 为颗粒磁矩， V 是颗粒体积， θ 是磁矩与+z 方向的夹角， $\mathbf{H}$ 是外加磁场， $\mathbf{r}$ 是连接两磁矩之间的向量。在微磁学的计算过程中，我们依然采用了 § 4.2 中的近似

方法和处理手段,即在计算系统中的偶极相互作用能时,对每个磁矩只考虑了以其为中心、半径为 $1000a$ 的一个正六边形内的所有磁矩与它之间的偶极相互作用,然后再对其求和。具体的过程为,将目标磁矩 $\mathbf{m}_i$ 放在坐标原点,与其有相互作用的磁矩 $\mathbf{m}_j$ 的坐标用六角网格的指标表示为 (u, v) , 则它们之间的距离矢量的大小为 $r_{ij} = r_j = |u\mathbf{a}_1 + v\mathbf{a}_2| = \sqrt{u^2 + v^2 - uv \cdot a}$, 其中 $\mathbf{a}_1$ 、 $\mathbf{a}_2$ 是六角网格的初基矢量, a 是网格常数。

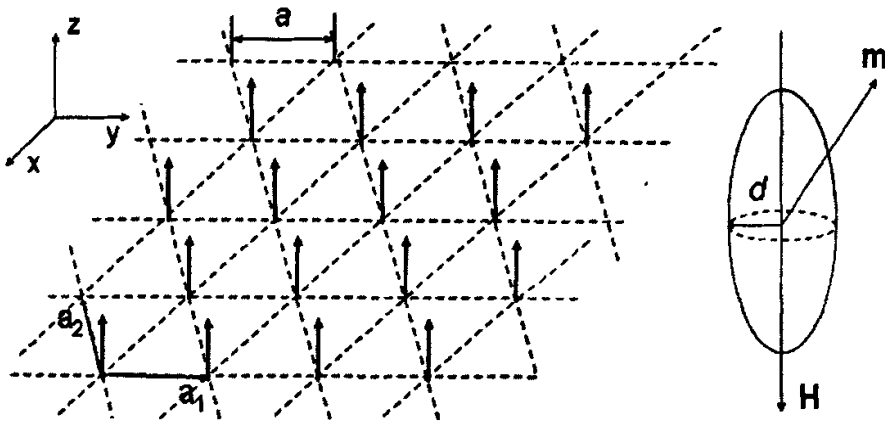


图 4.8 (左) 磁性颗粒组成的一个无限大的六角结构阵列, 颗粒位于每一个格点上, 颗粒的形状各向异性的易磁化轴在垂直阵列平面的方向上; (右) 一个长的旋转椭圆形颗粒。

§ 4.4.2 几种特殊情况下的解

§ 4.4.2.1 无偶极相互作用

当阵列中磁性颗粒很小和/或颗粒之间的距离很大时,我们可以认为颗粒之间不存在磁的相互作用,那么阵列中各个颗粒磁矩的反转是完全混乱的,则整个阵列系统的宏观的磁化行为与一个孤立的磁性颗粒的微观磁化行为是完全类似的,只是在信号幅度上有所不同。对于一个孤立的、单畴的、具有单轴磁各向异性的磁性颗粒的分析已在 § 4.3 节中给出,则此时颗粒阵列的磁滞回线也是一个矩形,如图 4.7 (a) 所示,矫顽力为(4.23)式。

§ 4.4.2.2 偶极相互作用很弱

当磁性颗粒开始增大和/或颗粒间距开始变小, 即 d/a 很小时, 颗粒之间开始出现相互作用, 且这种相互作用是不能忽视的。当颗粒之间的相互作用很小时, 它对每个颗粒的磁化行为的影响也非常微弱。我们假设此时在阵列中, 磁性颗粒的磁化过程仍然是近似独立的, 即整个阵列系统的磁化行为仍然与其中一个颗粒的相类似, 我们可以把此时的颗粒间的偶极相互作用作为一种微扰来处理。为了便于计算, 我们进一步假设颗粒磁矩在反磁化的过程中, 都具有相同的空间相位角, 那么系统中平均作用在一个磁矩上的偶极相互作用能为:

$$E_{dp} = \sum_{u,v} \frac{m^2}{r_{uv}^3} \left[1 - 3 \left(\frac{1}{2} u - v \right)^2 \frac{a^2}{r_{uv}^2} \sin^2 \theta \right] = \frac{m^2}{a^3} (11.027 - 16.541 \sin^2 \theta) \quad (4.33)$$

将上式代入(4.32)式, 并对其进行求解的结果我们得到了一个矩形的磁滞回线, 如图 4.9 所示。我们得到的矫顽力为:

$$H_{c3} = \left[2\pi - \frac{3}{2} N_c - 22.055\pi \left(\frac{d}{a} \right)^3 k \right] M_s = H_{c0} - 22.055\pi \left(\frac{d}{a} \right)^3 k M_s, \quad (4.44)$$

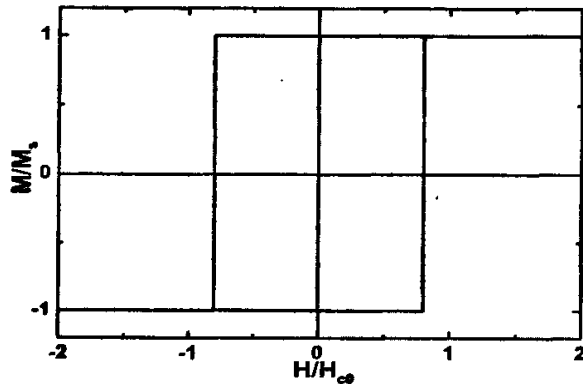


图 4.9 磁性颗粒阵列中偶极相互作用很弱时的磁滞回线

从矫顽力的表达式我们可以看到 $H_{c3} < H_{c0}$, 即此时的磁滞回线变“窄”了, 而变窄的程度是与颗粒的形状与颗粒的间距有关的。显然, 是由于颗粒之间存在的相互作用导致了系统矫顽力的降低。令 $H_{c3} > 0$, 我们得到了以上结果能够存在的合理范围:

$$\left(\frac{d}{a} \right)^3 \ll \frac{4\pi - 3N_c}{44.109\pi k} \quad (4.45)$$

即在颗粒的形状与颗粒间距之间满足以上条件时, 我们得到的结果是成立的。我们需

要注意的是,退磁因子 N_c 是颗粒形状比 k 的函数。

§ 4.4.2.3 偶极相互作用很强

当磁性颗粒很大和/或颗粒离得非常近(比如阵列的 d/a 值接近 0.5) 时,磁性颗粒之间的偶极相互作用变得很强,并完全控制了颗粒磁矩的磁化反转过程。此时,每个颗粒磁矩的反转再不是独立的,而是彼此之间密切相关。那么颗粒磁矩是如何发生反转的呢?在别人进行的数值模拟工作^[16]的基础上,我们提出了磁性颗粒阵列磁化反转的“反对称铁磁链”模型^[17]:阵列中,在同一条直线上的磁矩在反转过程中沿着该直线的方向具有相同的空间相位角,即朝同一个方向转动;而相邻的两条直线上的磁矩朝相反的方向转动,即它们的平面角相差 180° ,如图 4.10 所示,图中的箭头代表的是在阵列的磁化过程中颗粒磁矩在 x - y 平面内的投影。系统中平均作用在一个磁矩上的偶极相互作用能为:

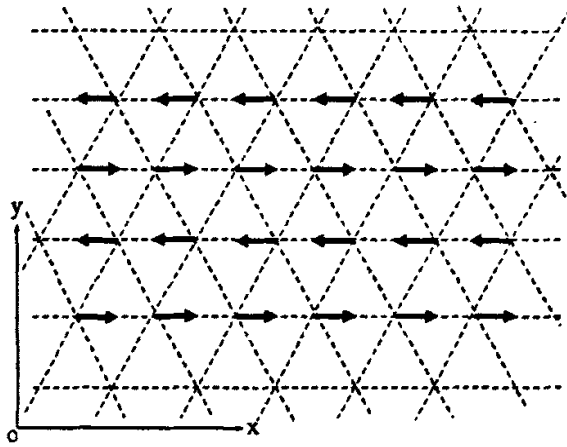


图 4.10 磁性颗粒阵列磁化反转的“反对称铁磁链”模型

$$\begin{aligned}
 E_{dp} &= \sum_{u=2n+1, v} \frac{m^2}{r_{uv}^3} \left[\cos 2\theta + \frac{3(u-2v)^2 a^2}{4r_{uv}^2} \sin^2 \theta \right] + \sum_{u=2n, v} \frac{m^2}{r_{uv}^3} \left[1 - \frac{3(u-2v)^2 a^2}{4r_{uv}^2} \sin^2 \theta \right] \\
 &= \frac{m^2}{a^3} (11.027 - 7.6 \sin^2 \theta)
 \end{aligned}
 \tag{4.46}$$

将上式代入(4.32)式,我们得到的结果是没有磁滞的一条曲线,它包括中间的经过原点

的一条类似顺磁的直线和两端的代表饱和磁化状态的水平直线，如图 4.11 所示。

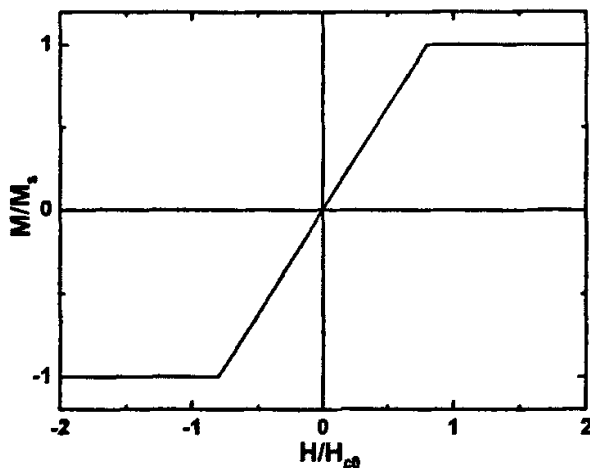


图 4.11 磁性颗粒阵列中偶极相互作用很强时的磁滞回线。

我们得到了该曲线的饱和磁化场 H_s ，为：

$$H_s = \left[10.133\pi \left(\frac{d}{a} \right)^3 k - 2\pi + \frac{3}{2} N_c \right] M_s = 10.133\pi \left(\frac{d}{a} \right)^3 k M_s - H_{c0} \quad (4.47)$$

由上面的曲线我们可以看出来，当磁性颗粒间的偶极相互作用非常强时，每个颗粒的磁化反转过程都是相关的，整个阵列通过一种高度有序的磁化机制发生磁化反转，导致了没有磁滞的回线。同样地，我们令 $H_s \gg 0$ ，得到了上面回线存在的参数范围：

$$\frac{4\pi - 3N_c}{20.267\pi k} \ll \left(\frac{d}{a} \right)^3 < \left(\frac{1}{2} \right)^3 \quad (4.48)$$

§ 4.4.3 偶极相互作用强度中等

除了上面的三种特殊情况之外，还有偶极相互作用强度居中的情况。也就是与颗粒本身的形状各向异性相比，偶极相互作用既不是很弱也不是很强，这个时候每个颗粒的磁化过程由以上两种作用的竞争来控制。当形状各向异性略强时，颗粒倾向于比较无序的各自发生反转，阵列的磁滞回线也会出现较大的磁滞现象；当偶极相互作用较强时，颗粒的磁化过程易于彼此关联，整个阵列的磁矩出现较为有序的反转情况，而磁滞回线的磁滞部分也会萎缩。可见在这些情况下，阵列系统中的偶极相互作用是非常复杂的，每个颗粒磁矩的反转情况也都不一致，几乎没有办法写出其能量的表达

式，因此也就没有办法采用微磁学的解析方法来得到系统参数如矫顽力、饱和磁化场等的确定的表达式

在其他人的工作中，发现了一种磁性纳米线与纳米颗粒阵列的磁化反转模式^[18,19]，即在一个正方结构网格的阵列中，在某些情况下格点上的磁矩会分批发生反转。例如一个经典的两步反转模式为：首先，每一个最小正方形上处于对角线的两个磁矩先发生反转；第二步，阵列中剩下的一半磁矩再发生反转。因为当第一步完成后，正方阵列出现了一种棋盘型的上下取向磁矩互为最近邻的状态，而这种状态被认为可能是系统的一种能量最小态。由此我们受到启发，我们认为在我们的颗粒阵列中，当颗粒的形状各向异性与颗粒间的偶极相互作用强度相差不大时，一个颗粒的磁矩的反转可以通过两种运动方式的叠加来实现，即完全无序的自由反转运动和彼此高度关联的反对称铁磁链模式的运动。因为这两种运动的叠加完全可以实现在实验观察和数值模拟上得到的阵列磁矩的两步反转模式。

借助于以上一个颗粒磁矩的反转可以通过两种运动方式的叠加来实现的想法，我们认为在颗粒的形状各向异性与颗粒间的偶极相互作用强度相当的情况下，阵列系统的磁滞回线也可以由两种特例的磁滞回线的叠加来得到，即矩形的磁滞回线（图 4.7 (a)）和没有磁滞现象的磁滞回线（图 4.11）。我们把两种曲线叠加后得到的典型回线如图 4.12 (a)-(d)所示，在这四种曲线中矩形磁滞回线的比例因子依次减小。

从下面的图中我们可以看到，随着回线中矩形成分比例的下降，即颗粒间偶极相互作用程度的增强，回线的磁滞部分逐渐减小，伴随着矫顽力的降低和剩磁比的下降；而曲线也越来越倾斜。

为了得到下面各种类型的曲线能够出现所对应的磁性颗粒阵列的相关的参数范围，我们采用了一种近似的方法，即：我们认为在阵列的整个反转过程中，颗粒的形状各向异性与最强的偶极相互作用能相等时，对应于两种磁滞回线在叠加的磁滞回线中具有相同的成分比例，也就是对应于图 4.12 (b)。计算的公式如下：

$$\int_0^{\pi} \sum_i \frac{m_i^2}{V} \left(\pi - \frac{3}{4} N_c \right) \sin^2 \theta d\theta = \int_0^{\pi} \frac{1}{2} \sum_i \frac{m_i^2}{a^3} (11.027 - 7.6 \sin^2 \theta) d\theta \quad (4.49)$$

由此我们得到了图 4.12 (b)型的磁滞回线出现的条件：

$$\left(\frac{d}{a} \right)^3 = \frac{4\pi - 3N_c}{38.544\pi k} = \epsilon^3 \quad (4.50)$$

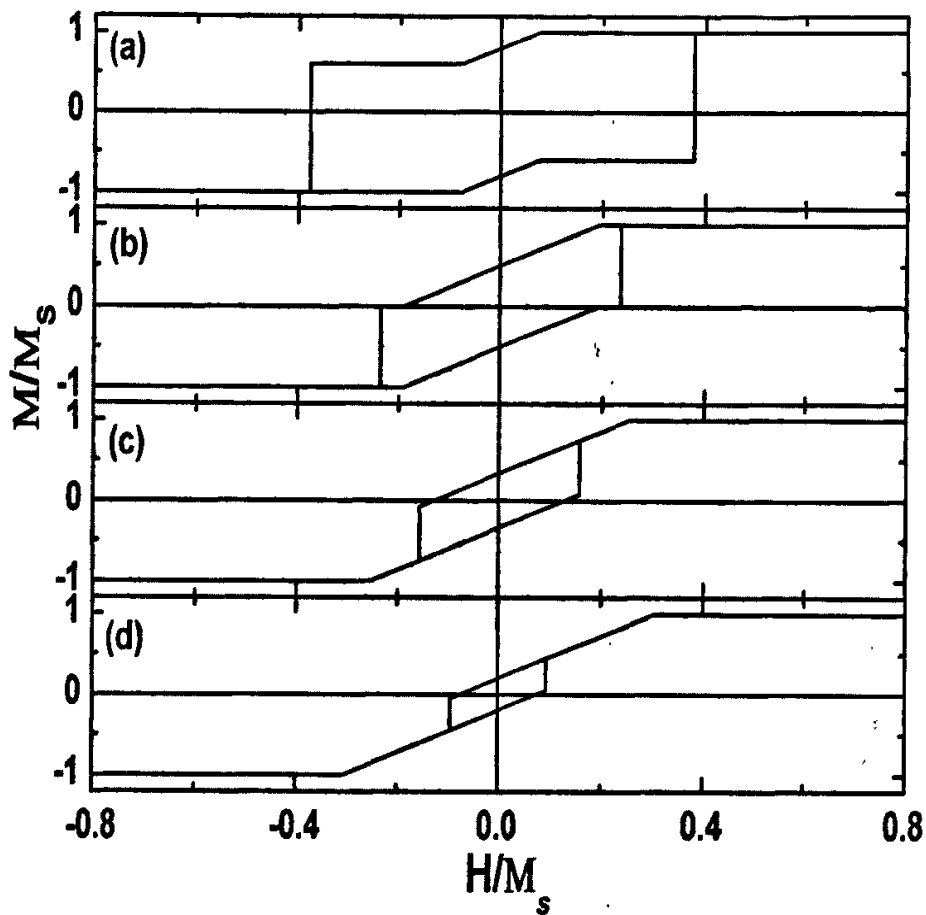


图 4.12 磁性颗粒阵列中偶极相互作用强度与颗粒的形状各向异性相当时的磁滞回线。在叠加得到的回线中矩形磁滞回线所占的比例依次为：
(a)0.8, (b)0.5, (c)0.3, (d)0.2.

那么当 $d/a < \epsilon$ 时，也就是颗粒间的偶极相互作用的强度小于颗粒的形状各向异性时，颗粒阵列的磁滞回线为图 4.12 (a) 型的曲线，它基本上像是一个矩形，但是在外场接近零时曲线出现了倾斜。随着 d/a 值的增大，回线的矫顽力降低、倾斜的成分增加。当 $d/a = \epsilon$ 时，系统的两种控制能量相等，对应于阵列中的颗粒采用了分两步的反转模式来实现阵列的反磁化过程，因此回线的剩磁比为 0.5。当 $d/a > \epsilon$ 时，颗粒间的偶极相互作用的强度大于颗粒的形状各向异性，回线的磁滞部分萎缩的更厉害了。

当 d/a 值进一步增加时，我们预测系统的磁滞回线将不再存在磁滞，此时颗粒的反转接近于反对称铁磁链模式，但偶极相互作用还没有增强到使得整个阵列的磁矩都

采用这种高度有序的反转模式，即少部分磁矩的行为有所偏离。我们认为此时阵列的

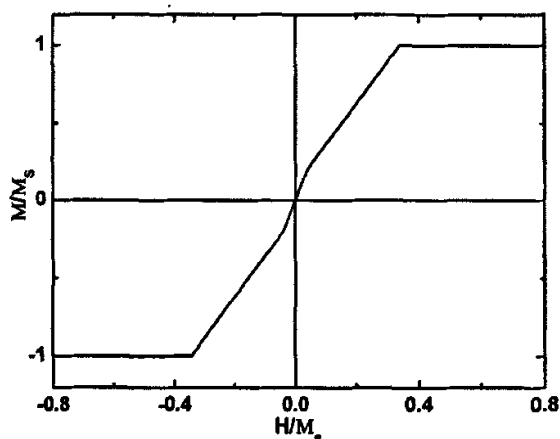


图 4.13 磁性颗粒阵列中偶极相互作用较强时的磁滞回线

磁滞回线为几种反对称铁磁链模式磁滞回线的叠加，由两个这样的曲线构成的磁滞回线如图 4.13 所示。从图中我们可以看到，在曲线的中央部分类似顺磁性曲线的直线上出现了两个折点。

综合以上内容，我们就得到了二维磁性颗粒阵列的所有磁化反转的情况，包括微观机制、矫顽力/饱和磁化场的解析表达式、以及在阵列不同的几何参数下对应的磁滞回线。我们把这些磁滞回线列于图 4.14 中。

值得注意的是，虽然在以上的磁滞回线中曲线图 4.14 (c)-(g)是通过对两种基本磁滞回线的简单叠加而得到的，但是它们依然有很强的实际意义。我们知道，在实验中制备的磁性纳米颗粒阵列总是不可避免的存在有颗粒尺寸、阵列中颗粒密度等的波动，如果一个样品可以被划分为若干区域，而在每个区域内部颗粒尺寸和颗粒间距都是基本均匀的，那么每个区域所产生的磁滞回线都会对应于图 4.14 中的一种，而整个阵列样品的磁滞回线就是这些小区域磁滞回线的简单叠加，那么我们就将可能得到图 4.14 中(c)到(g)的曲线了。

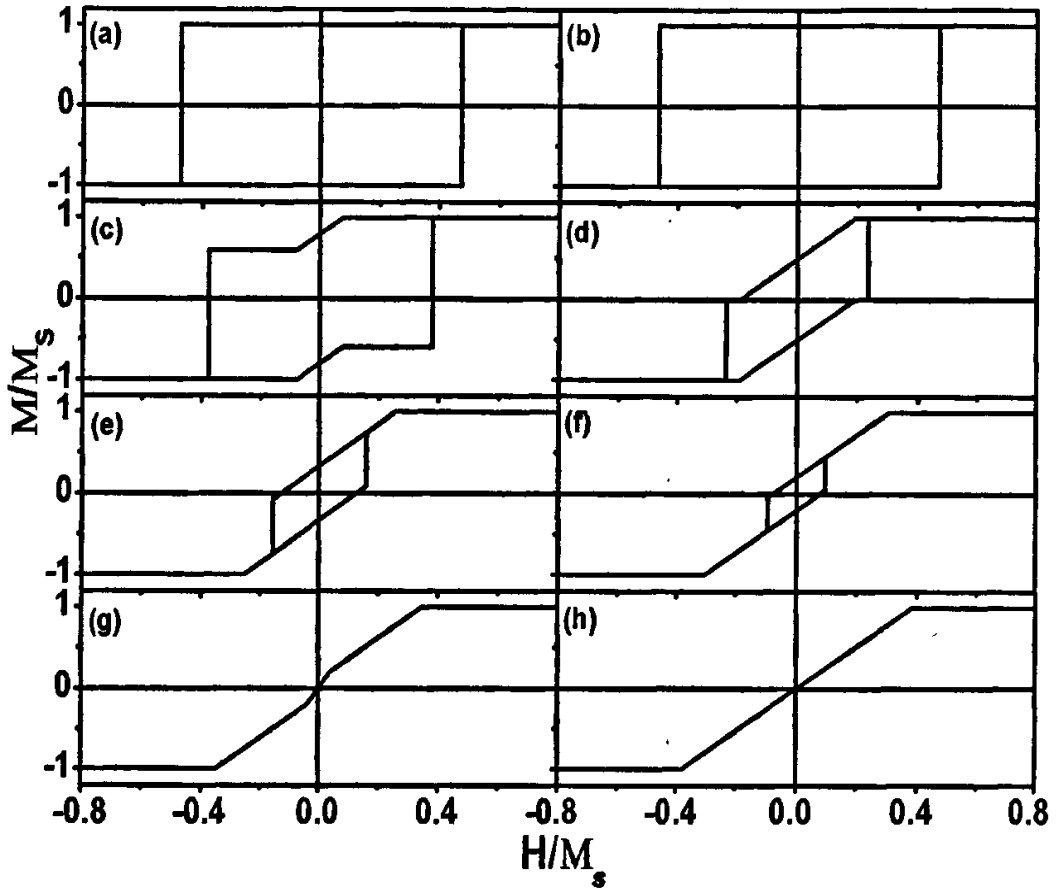


图 4.14 二维磁性颗粒阵列的磁滞回线, 各个回线对应的阵列的结构参数的范围分别为: (a) $d/a=0$,

$$(b) \left(\frac{d}{a}\right)^3 \ll \frac{4\pi - 3N_c}{44.109\pi k}, (c) \left(\frac{d}{a}\right)^3 < \frac{4\pi - 3N_c}{38.544\pi k}, (d) \left(\frac{d}{a}\right)^3 = \frac{4\pi - 3N_c}{38.544\pi k}, (e) \text{和} (f)$$

$$\left(\frac{d}{a}\right)^3 > \frac{4\pi - 3N_c}{38.544\pi k}, (g) \left(\frac{d}{a}\right)^3 \gg \frac{4\pi - 3N_c}{38.544\pi k}, (h) \frac{4\pi - 3N_c}{20.267\pi k} \ll \left(\frac{d}{a}\right)^3 < \left(\frac{1}{2}\right)^3.$$

§ 4.4.4 数值方法求解几种磁滞回线

在上面的讨论中我们看到, 对于颗粒的形状各向异性与颗粒间的偶极相互作用强度相当的情况, 由于无法直接分析写出系统的总自由能的表达式, 因此无法直接用微磁学的方法来得到磁滞回线与相关的磁性参数。这是由于系统中的这两种相互作用相互竞争造成的。对于给定的颗粒大小, 它受到的形状各向异性是固定不变的, 随着颗

粒间距的逐渐减小, 偶极相互作用由弱到强地发生变化。系统中偶极相互作用的最小值为零, 最大值为(4.46)式定义的那样, 其他情况下的大小都在此区间之内。因此我们考虑, 对于偶极相互作用强度中等的情况, 能否采用一种近似的方法把它表达出来, 即如下式所示的那样:

$$E_{total} = E_{dem} + E_{Zeeman} + pE_{dip}^{max} \quad (4.51)$$

式中的 E_{dip}^{max} 即为式(4.46), p 是一个在 $[0, 1]$ 范围内的参数。由于控制阵列磁化机制的是颗粒的形状各向异性与颗粒间的偶极相互作用强度的相对大小, 因此我们对 p 做出如下定义:

$$p = \frac{A}{A+B} \quad (4.52)$$

式中的 A 即为 E_{dip}^{max} , 而 B 为 E_{dem} 。由此我们可以看出, 通过参数 p 我们达到了对系统中的偶极相互作用的强度进行调制的目的。

但是需要指出的是, 虽然系统中偶极相互作用能的最大值我们可以给出, 也由此定义了参数 p , 但是 p 值并不是直接随着阵列的参数变化而发生变化的, 因此(4.51)式只能在系统的偶极相互作用能远大于颗粒的形状各向异性能时近似成立。

将(4.52)式代入(4.51)式, 我们得到的系统的总自由能为:

$$E_{total} = E_{dem} + E_{Zeeman} + \frac{(E_{dip}^{max})^2}{E_{dip}^{max} + E_{dem}}$$

$$= \sum_i m \left[\frac{4\pi - 3N_c}{4} M_s \sin^2 \theta + H \cos \theta + \frac{(11.027 - 7.6 \sin^2 \theta)^2}{11.027 - \left[7.6 - \frac{3\alpha^3(4\pi - 3N_c)}{8\pi l^3 k} \right] \sin^2 \theta} \frac{m}{2a^3} \right] \quad (4.53)$$

式中的求和是对所有颗粒磁矩进行的。我们依然采用微磁学的思路, 即通过总的系统自由能最小的原则来求解上面的方程。不过由于此时的表达式过于复杂, 我们只能采用数值求解的方法来进行。在计算时我们分别取了颗粒不同的形状, 即 k 值, 和阵列不同的颗粒密度, 即 d/a 值来研究阵列磁化行为的变化情况。

§ 4.4.4.1 $k=2.5$

我们首先计算了磁性颗粒具有较大的形状各向异性的情况，在此我们选择了颗粒的形状比为 $k=2.5$ 。然后通过改变阵列的颗粒密度，即 d/a 的大小，来调节系统的偶极相互作用的强度，我们得到了下面的磁滞回线。

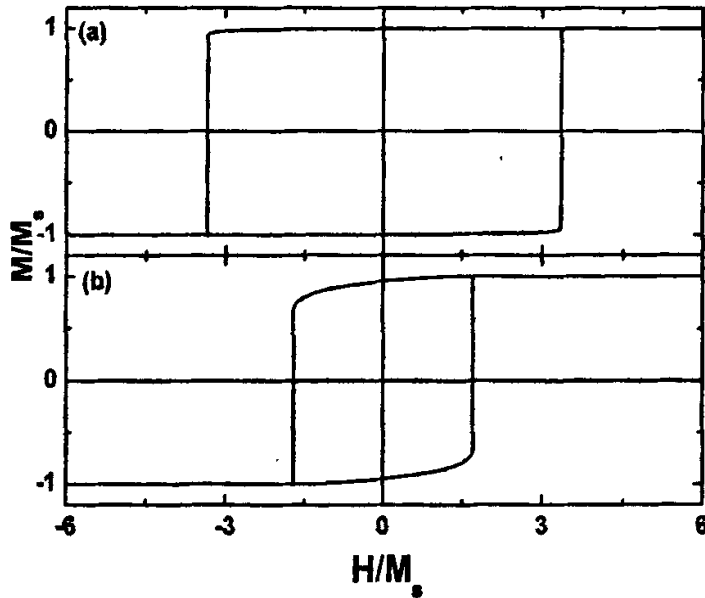


图 4.15 形状比为 2.5 的磁性颗粒组成的阵列的磁滞回线随阵列的颗粒密度的变化: (a) $d/a=0.1$, (b) $d/a=0.25$.

从图中我们可以看到，两条磁滞回线都接近于矩形，与我们前面得到的曲线图 4.14 (a)和(b)很类似，这说明此时系统中仍然是颗粒的形状各向异性较强，也与我们取的较大的 k 值是一致的。同时，我们得到的曲线形状比较圆滑，这是利用解析方法没有实现的。随着 d/a 值得增加，即系统中颗粒之间的偶极相互作用的增强，磁滞回线的矫顽力降低、剩磁比下降、磁滞减小，这些特点与我们前面的结论是完全一致的。也验证了我们前面所采用的研究思路的合理性。

§ 4.4.4.2 $k=1.1$

下面我们减小颗粒的形状比，即减弱系统中的颗粒的形状各向异性，取 k 值为 1.1，然后同样地改变阵列的颗粒密度，来进行研究。我们得到的磁滞回线如下图所示。

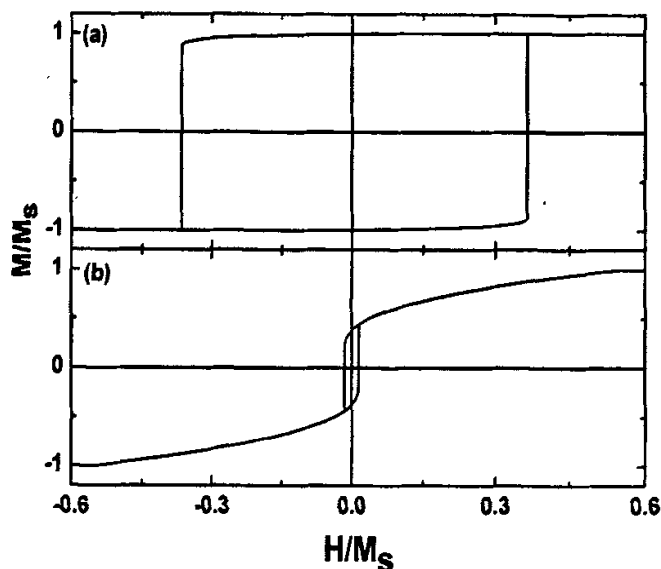


图 4.16 形状比为 1.1 的磁性颗粒组成的阵列的磁滞回线随阵列的颗粒密度的变化: (a) $d/a=0.1$, (b) $d/a=0.25$.

从图中我们可以看出, 两条磁滞回线也都具有矩形的特征, 但是由于颗粒形状比的减小, 磁滞回线的矫顽力发生了急剧的减小, 从图 4.15 中的 $2M_s$ 左右一下减小到了 $0.5M_s$ 以下, 这是由于颗粒形状各向异性的降低所导致的。随着 d/a 值的增加, 即系统中颗粒之间的偶极相互作用的增强, 磁滞回线的矫顽力、剩磁比继续下降, 图(b)与我们前面得到的图 4.14 (e)和(f)也很类似。

§ 4.4.4.3 $k=1.01$

我们进一步地减小颗粒的形状比, 以提高颗粒间磁偶极相互作用的相对强度, 取 k 值为 1.01, 得到了如下的磁滞回线, 如图 4.17 所示。

从图中我们可以发现, 在图(a)中磁滞回线的磁滞已经非常小了, 矫顽力在 $0.01M_s$ 左右, 而磁滞在图(b)和(c)中已经完全消失, 这是由于偶极相互作用在颗粒阵列的磁化过程中占主导地位所产生的。而且我们发现, 当阵列的颗粒密度增大时得到的磁滞回线(b)和(c)与我们在前面由解析方法得到的曲线图 4.14(g)和(h)是一致的, 而且图 4.17(b)曲线的中央部分是光滑的曲线, 而并非是我们得到的图 4.14(g)的折线, 因为我们假设

对应与图 4.14(g)的阵列在磁化过程中是由两部分反对称铁磁链模型构成的。而光滑的曲线形状也更接近于物理的真实。而图(c)则与图 4.14(h)是完全相同的。

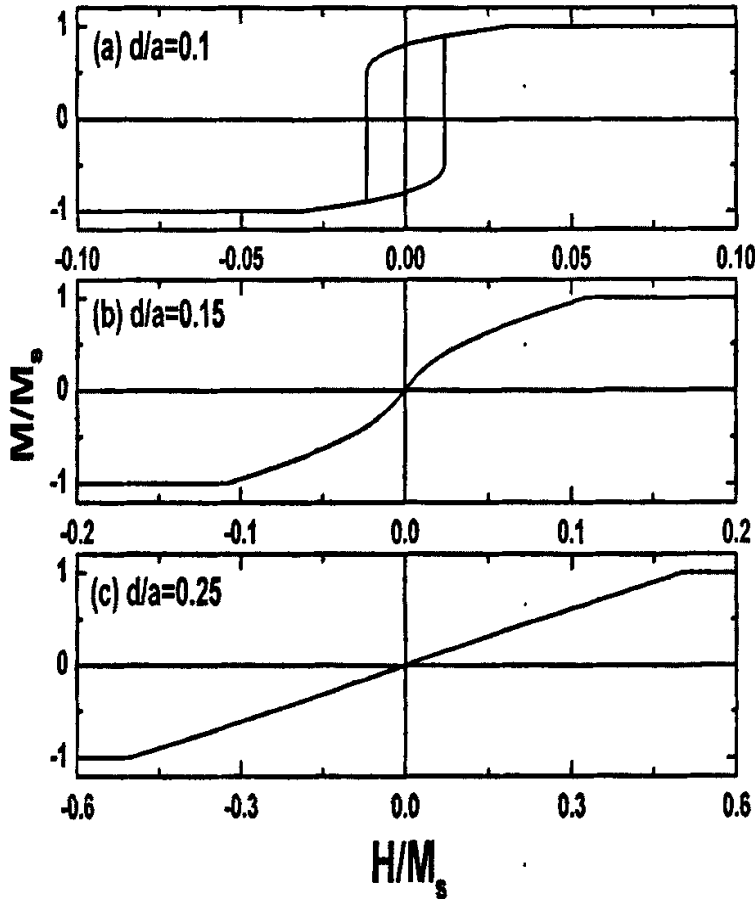


图 4.17 形状比为 1.01 的磁性颗粒组成的阵列的磁滞回线随阵列的颗粒密度的变化: (a) $d/a=0.1$, (b) $d/a=0.15$, (c) $d/a=0.25$.

我们也注意到了始终没有得到类似于图 4.14(c)-(d)那样的磁滞回线, 由此也验证了我们在本节开头的观点, 即我们所应用的数值模拟的方法对于系统的偶极相互作用能远大于颗粒的形状各向异性能时是成立的, 而当颗粒的形状各向异性能大于颗粒间的偶极相互作用能时, 我们只能做一个粗略的估计。而关于这一点该如何通过进一步修正我们的模型来解决, 有关的工作正在进行。

参考文献:

- [1] 王映海, 电动力学, 兰州大学出版社, 1995。
- [2] A. J. Bennett and J. M. Xu, Appl. Phys. Lett., 82 (2003), 2503.
- [3] Y. Takagaki and K. H. Ploog, Phys. Rev. B, 71 (2005), 184439.
- [4] 钟文定, 铁磁学 (中册), 科学出版社, 1987。
- [5] K. Yu. Guslienko, Sug-Bong Choe, Sung-Chul Shin, Appl. Phys. Lett., 76 (2000), 3609.
- [6] Q. F. Zhan, J. H. Gao, Y. Q. Liang, N. L. Di, Z. H. Cheng, Phys. Rev. B, 72 (2005), 024428.
- [7] L. Clime, P. Ciureanu, A. Yelon, J. Magn. Magn. Mater., 297 (2006), 60.
- [8] D. R. Fredkin, T. R. Koehler, J. F. Smyth, S. Schultz, J. Appl. Phys., 69 (1991), 5276.
- [9] C. A. Ross, et al, Phys. Rev. B, 65 (2002), 144417.
- [10] F. Porriati and M. Huth, Appl. Phys. Lett., 85 (2004), 3157.
- [11] C. Haginoya, et al, J. Appl. Phys., 85 (1999), 8327.
- [12] M. Grimsditch, Y. Jaccard, Ivan K. Schuller, Phys. Rev. B, 58 (1998), 11539.
- [13] M. Sun, G. Zangari, M. Shamsuzzoha, R. M. Metzger, Appl. Phys. Lett., 78 (2001), 2964.
- [14] F. Luis, F. Petroff, J. M. Torres, L. M. García, J. Bartolomé, J. Carrey, and A. Vaurès, Phys. Rev. Lett. 88 (2002), 217205.
- [15] M. Amin Kayali, Wayne M. Saslow, Phys. Rev. B, 70 (2004), 174404.
- [16] C. Xu, Y. Q. Ma, and P. M. Hui, J. Appl. Phys., 98 (2005), 084303.
- [17] D. S. Xue and Z. J. Yan, J. Appl. Phys., 100 (2006), 103906.
- [18] T. G. Sorop, C. Untiedt, F. Luis, L. J. de Jongh, M. Kröll, and M. Rasa, J. Appl. Phys., 93 (2003), 7044.
- [19] A. J. Bennett, J. M. Xu, Appl. Phys. Lett., 82 (2003), 3304.

第五章 三维磁性非晶纳米点自组织阵列 的制备、表征与磁性研究

在上一章对磁性纳米颗粒阵列的微磁学研究中,我们提到了很多假设条件,其中之一就是磁性纳米颗粒不存在磁晶各向异性,其磁各向异性只由颗粒的形状各向异性来提供。这样做是为了便于我们的分析和计算,同时也是出于量子磁盘在应用方面的考虑。但是在实际情况中,制备得到的金属或合金磁性纳米颗粒往往都是晶态的,即都具有磁晶各向异性。而且这种磁晶各向异性的易轴一般也都没有处在垂直于阵列平面的方向上,因此会对颗粒的垂直磁各向异性产生影响。为了增强阵列结构中磁性颗粒的垂直磁各向异性,同时也为我们研究阵列结构的磁性纳米颗粒之间的偶极相互作用提供便利的模型,我们提出了制备非晶态磁性纳米颗粒的思路。在这一章中,将介绍我们的研究方法和目前的一些研究结果。

§ 5.1 Fe-B 非晶纳米颗粒

非晶金属合金材料由于具有许多独特的性质,已经被人们深入研究和广泛应用了许多年了。非晶材料的许多特性都源于其结构,即材料内部原子排列上的长程无序和短程有序特点以及其均匀的单相本质^[1]。例如,铁磁性的非晶金属合金材料是一种重要的软磁材料,具有非常低的矫顽力、很小的磁滞现象、高的磁导率以及其他一些在技术上非常有价值的磁特性^[2,3],而这些磁特性正是由于在磁性材料内部缺少了由原子排列的长程有序而产生的磁晶各向异性,以及在晶态材料中存在的各种结构缺陷,因为这些缺陷会对磁畴壁的移动产生钉扎效果,从而会起到增加磁性材料的矫顽力、降低磁导率等对软磁材料不良的效果。

Fe-B 非晶材料,是一种最基本的非晶态铁磁性材料,早在上世纪中前期非晶材料被广泛关注和开发后不久就受到了许多科研人员的青睐。大量的研究工作也陆续地开展起来,Fe-B 非晶磁性材料的许多性质先后得到了深入地研究和理解,如结构特征、结构弛豫现象、晶化过程、成分及其对结构和性质的影响、磁学性质、催化性质等等^[4-7]。

最早的 Fe-B 非晶材料是通过甩带急冷的方法制成的,样品为条带状。这种方法

制备的样品的缺点是样品中 B 含量的变化范围窄(B 的原子数含量的范围一般为 12 % 至 25 %左右), 且产品受到形状的限制使得应用范围有限。随着 Fe-B 非晶颗粒的制备成功, 这种磁性非晶材料受到的关注程度再次上升。尤其是超细(*ultrafine*)颗粒的形态, 因为超细颗粒具有很大的比表面积、较大的 B 含量的变化范围、以及易于处理成各种产品形状^[8, 9], 因此得到了大量的应用。一般来说, Fe-B 非晶超细颗粒是通过水溶液中的化学还原方法来制备的^[10]。

§ 5.2 实验方法

在第三章中我们已经提到, 利用 AAO 模板的模板制备方法已经被广泛地用来成功制备各种纳米材料, 它具有简单、经济、易于控制和调节、产量高等特点, 许多不同结构的材料如金属、合金、氧化物等都能通过电化学沉积技术或溶胶凝胶方法来成功制备^[11-13]。近年来, 利用 AAO 模板制备非晶态材料的报道也逐渐增多, 许多非晶态合金材料例如 Fe-P^[14]、Co-P^[15]、和 Fe-Co-P^[16]等的纳米线阵列已被成功地制备。其中 Fe-P 和 Fe-Co-P 非晶纳米线的制备工作就是我们实验室成员在制备磁性纳米线材料的工作基础上开展起来的。但是到目前为止, 关于利用模板法来制备 Fe-B 非晶材料的工作却几乎没有见到报道。下面我们就简单地介绍一下我们利用 AAO 模板结合改进的电沉积技术来制备 Fe-B 磁性非晶纳米颗粒自组织阵列的过程。

首先, 我们采用传统的两次氧化方法, 在 5 °C、40 V 的直流氧化电压下, 利用草酸氧化得到了 AAO 模板, 详细的实验过程如第二章中所述, 也可以在其它地方找到^[11]。然后我们把这些 AAO 模板浸泡在适当浓度的磷酸当中, 目的是腐蚀掉位于模板底层的障蔽层。通过控制浸泡时间和环境温度, 就可以得到完全通孔的 AAO 模板, 实验样品的 SEM 照片如图 5.1 所示。为了使模板具有良好的通滤能力, 得到的通孔的 AAO 模板必须保存在去离子水中。从图 5.1(a)中我们可以看到, 我们得到的 AAO 模板的障蔽层已经完全消失, 孔洞在膜的两端都是开口的, 孔洞的长度及 AAO 膜的厚度为大约 6 微米。图 5.1(b)所示的是通孔模板的局部放大图, 我们可以看到所有孔洞很规则地平行排列, 在沿着孔洞的长度方向上, 孔洞的直径是均匀的。图 5.1(b)中的插图, 是模板的俯视图, 从中我们也可以发现, 我们制备的模板具有孔洞直径大小均一、呈六角密堆积结构排列的特点。需要注意的是, 在酸性溶液中浸泡模板, 在腐蚀障蔽层的同时, 孔洞的内壁也会被腐蚀, 即产生所谓的扩孔效应。从图中我们得到通

孔的 AAO 模板的孔洞直径为 75 nm 左右, 比直接氧化得到的模板的孔洞直径 (65 nm) 要略大一些。

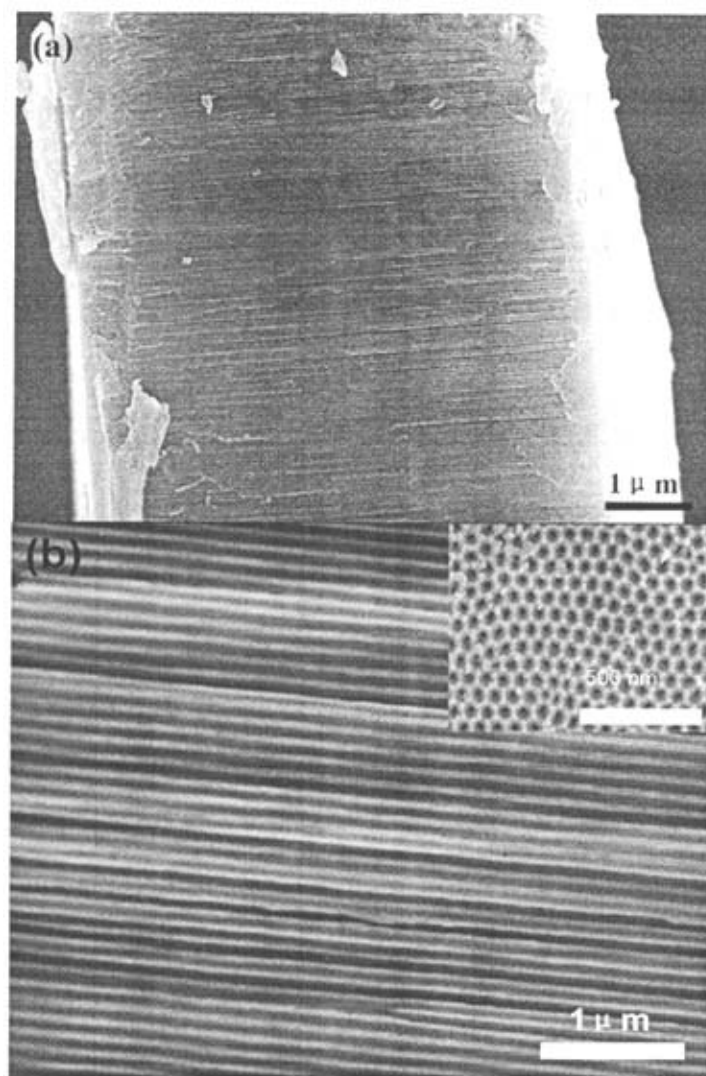
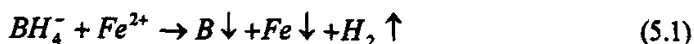


图 5.1 通孔的 AAO 模板的扫描电子显微镜照片: (a)为模板的侧向全貌, (b)为局部放大的形貌, 内插图为模板的俯视图。

为了能够得到位于 AAO 模板中的 Fe-B 非晶纳米颗粒阵列的自组织结构, 我们制作了一个“H”形的实验设备来进行颗粒体系的制备工作, 设备的结构示意图如图 5.2 所示。在实验过程中, 通孔的 AAO 模板被密封于“H”形设备的中央, 两边的电解槽中分别倒入一定浓度的硫酸亚铁和硼氢化钾溶液。为了能够通过控制化学反应的速度来达到调节纳米颗粒形貌的目的, 我们在盛有硫酸亚铁溶液的电解槽内放置了一个石

墨电极作为阳极，在盛有硼氢化钾溶液的电解槽内放置了作为阴极的石墨电极。在两种溶液被倒入之前，一个较小的直流偏置电压被加在两个电极之间。在倒入溶液之后很短的时间内，就可以发现原来透明的 AAO 模板变成了黑色，这说明在模板的孔洞中发生了化学沉淀。沉淀物质应该是 Fe-B 合金颗粒，发生的化学反应为：



实际上的反应过程分为两步：第一，硼氢根离子由于具有很强的还原性，在遇到活泼的二价铁离子后将其还原为铁原子，而自身被氧化为硼原子和氢气；第二，铁原子和硼原子相遇并结合，共沉淀为 Fe-B 合金。需要注意的是，硼氢化钾是不稳定的一种物质，它的存在强烈依赖于环境温度和溶液的 pH 值，例如在酸性条件下，硼氢根离子会因为发生如下反应而变质：

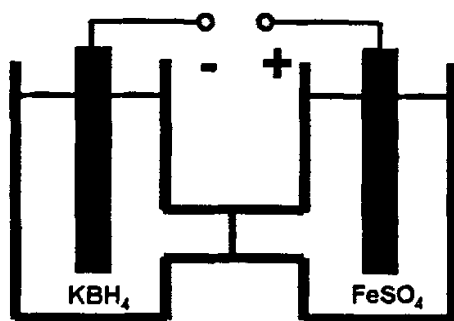
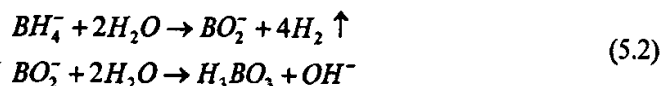


图 5.2 用来制备 Fe-B 非晶纳米颗粒阵列的自组织结构的装置示意图。

在实验结束后，取出来的 AAO 模板需要用稀释的酸溶液来擦拭，以除去可能附着在其表面上的沉淀。最后在用蒸馏水清洗几遍后，AAO 模板需要浸泡在无乙醇溶液中保存，以防接触到空气而发生氧化。实验流程图在第二章中也有介绍，如图 2.3 所示。

§ 5.3 性质研究

§ 5.3.1 形貌

我们首先研究了通过调节实验中的反应时间来控制纳米颗粒的形貌，图 5.3 中所示的是分别在 30 秒、2 分钟和 6 分钟时间下制备的纳米颗粒的 SEM 照片。

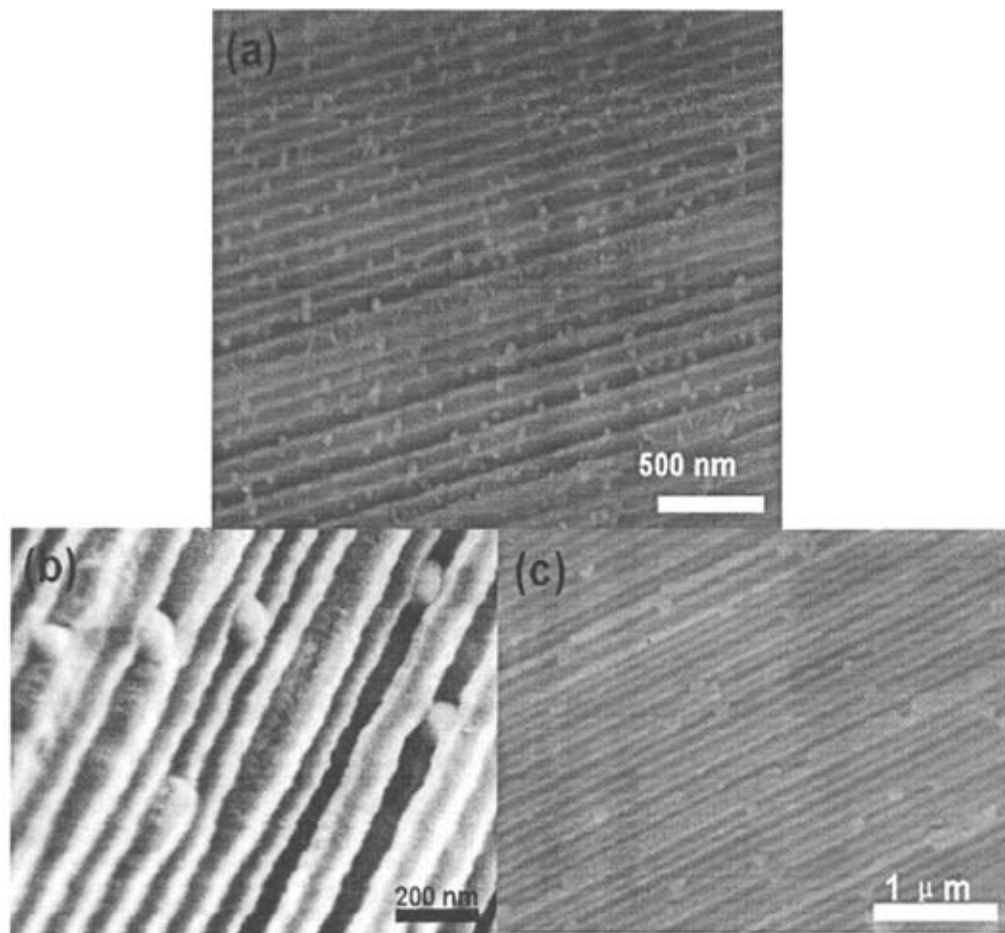


图 5.3 在不同时间内制备的 Fe-B 纳米颗粒体系，制备时间分别为：(a)30 s, (b)120 s, (c)360 s.

由上图我们可以看到，我们得到的纳米颗粒都生长在 AAO 模板的孔洞之中，即我们利用 AAO 模板制备出了纳米颗粒的一种自组织体系，这种自组织体系可以看作是纳米颗粒的一种三维阵列结构。

在图 5.3(a)中，出现了大量的纳米颗粒，它们基本呈球形，具有的平均直径为 35 nm。我们看到它们是随机的附着在孔壁上的。这是因为在铁硼合金沉淀的初期，固态的颗粒是在孔壁上随机成核然后开始长大的，由于生长环境的不均匀，造成了颗粒尺

寸具有一个相对较宽的分布。随着沉淀时间的增长,颗粒逐渐长大并最终具有了与孔洞直径相等的尺寸,如图 5.3(b)所示。此时 AAO 模板中的颗粒的平均尺寸与模板孔洞直径相等,即我们得到了大小分布非常窄的颗粒系统,而这都要归因于模板孔壁对于颗粒生长的限制作用。随着颗粒的进一步长大,在图(c)中,我们发现了两种形状的颗粒,一是长的旋转椭球形,它们的横向直径与孔洞直径相等,长轴在孔洞的轴向;另一种就是短棒,最长的接近于 2 微米,其直径也等于孔洞直径。在我们的样品中始终没有长的纳米线出现,我们认为这是由于大的纳米颗粒的出现阻止了其他颗粒的继续长大,虽然溶液中的离子可以通过颗粒表面与孔壁之间的缝隙而继续发生沉淀,但是这种反应速度无法支持颗粒的迅速长大。

我们看到,我们所采用的 AAO 模板在颗粒阵列的生长过程中主要起到了以下三个作用:第一,为纳米颗粒的生长提供了一个场所,使我们可以通过自组织的方式得到磁性纳米颗粒的三维阵列结构;第二,模板的孔洞有效地控制了颗粒的生长速度,使得颗粒不会长得过大;第三,由于孔壁的限制作用,使得我们可以通过控制实验条件来得到尺寸分布非常小的纳米颗粒系统。

我们目前的工作是希望能够通过调节实验参数来得到形貌完全可控的颗粒阵列。

§ 5.3.2 成份

通过附加在扫描电子显微镜上的 X 射线能量分散谱(EDS),在对样品进行形貌观察的同时,我们对颗粒的化学成份进行了定性测量。测量结果表明,除了 AAO 模板带来的 Al 和 O 两种元素及少量的 H 元素外,我们的样品主要有 Fe 和 B 两种元素组成。

对样品成份的定量分析是通过电感等离子体耦合原子吸收谱进行的。测量的结果表明,我们制备的 Fe-B 合金颗粒的化学式为: $\text{Fe}_{76}\text{B}_{24}$, 其中硼元素的成份比例与相关报道中的非晶态 Fe-B 合金材料中硼的比例是一致的^[4]。

§ 5.3.3 结构

我们利用 X 射线衍射仪对纳米颗粒自组织系统的结构进行了研究,得到的衍射图谱如图 5.4 所示。从图中我们可以看到,整个曲线只有非常展宽的非晶结构的衍射峰

包，没有任何尖锐的晶体衍射峰出现。这些衍射包应该来自于非晶结构的 AAO 模板以及我们制备的合金颗粒。因此，我们认为我们得到的 Fe-B 颗粒是非晶态的。

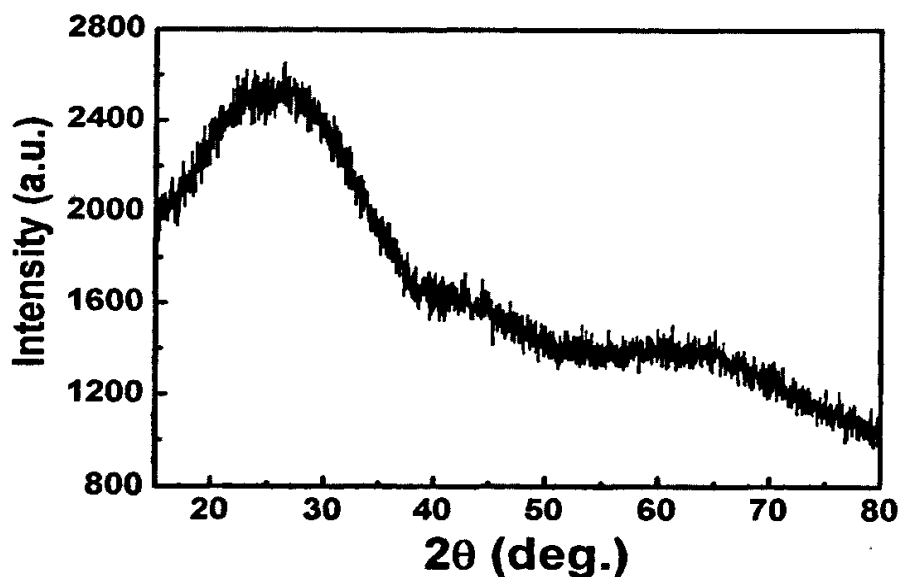


图 5.4 Fe-B 纳米颗粒自组织系统的 X 射线衍射图。

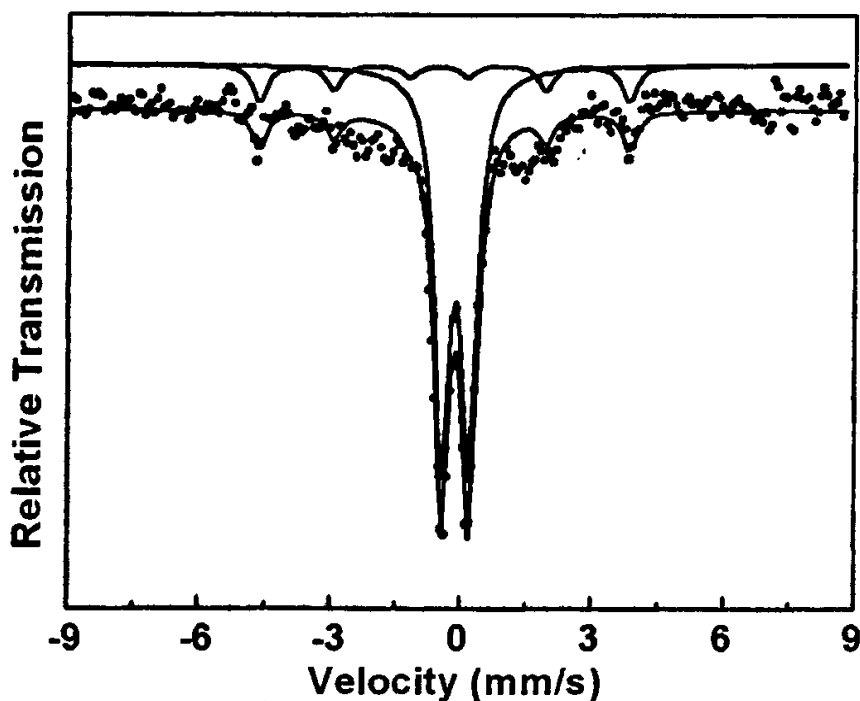


图 5.5 Fe-B 纳米颗粒自组织系统在室温下的穆斯堡尔谱图。

我们还对沉积时间为 30 s 的纳米颗粒系统进行了室温下的穆斯堡尔效应的测试, 得到的谱线如图 5.5 所示。我们利用一套六线峰和一套双峰对得到的谱线进行了很好的拟合, 拟合结果也在图中给出。我们知道晶体结构的谱线与非晶结构物质的谱线是不同的, 前者一般具有非常尖锐的吸收峰形, 而后的吸收峰一般较宽。我们发现我们拟合得到的六线峰的六个吸收峰都具有较大的展宽现象, 这进一步证实了我们得到的颗粒是非晶结构的这一事实。六线峰的拟合参数如下: 超精细场约为 32.7 T, 同质异能移约为 -0.261 mm/s , 四极劈裂值很小。而拟合的双峰具有的同质异能移和四极劈裂的大小分别大约为 0.17 mm/s 和 0.78 mm/s 。从谱线上我们可以看到, 双峰具有很大的强度, 根据峰线的包络面积与其吸收强度成正比的关系, 我们得到了双峰在整个谱线中所占的成分为 84 %, 远远超过了六线峰的成分比例。我们认为双峰是来自于阵列系统中颗粒的超顺磁效应。从图 5.3(a)中也可以看到, 我们所制备的磁性非晶颗粒大多都具有很小的直径, 而正是这种小的磁性颗粒在室温下处于超顺磁状态。少数较大的颗粒则是非晶六线峰的来源。

§ 5.3.4 宏观磁性

对纳米颗粒系统宏观磁性的研究是通过振动样品磁强计来完成的。在测量中分别在外磁场垂直 ($H_{\perp}$) 和平行于 ($H_{\parallel}$) AAO 模板平面的情况下得到了系统的磁化曲线和磁滞回线, 如图 5.6 所示, 所有测量都是在室温下完成的。从图中我们可以看到, 当外磁场在垂直于模板平面时, 纳米颗粒的自组织阵列具有较小的饱和磁化场和较大的矫顽力。这一现象说明了我们得到的三维阵列具有磁的各向异性, 其易磁化方向为模板平面的法线方向。我们认为这种磁各向异性的来源可能有两种: 第一, 处在同一个模板孔洞里的磁性颗粒之间存在有磁的相互作用, 正如第四章中所讲的那样, 这种相互作用使得这些颗粒的磁矩倾向于沿着孔洞的轴向排列; 第二, 一些较大的颗粒具有长的旋转椭球的形状, 它们的长轴也是沿着孔洞的轴向的, 即它们形状各向异性的易轴是垂直于模板平面的。两条磁滞回线的相关参数如下: 在外场垂直于阵列平面时, 矫顽力和剩磁比分别为 240 Oe 和 0.17, 而在外场平行于阵列平面时为 152 Oe 和 0.05。我们注意到这些矫顽力和剩磁比的值与报道中的 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 非晶块体材料的值有较大的差别, 我们认为正是这种纳米颗粒通过自组织的方式形成的空间三维阵列结构导致了样品与其他块体、薄膜以及颗粒体系的差异。

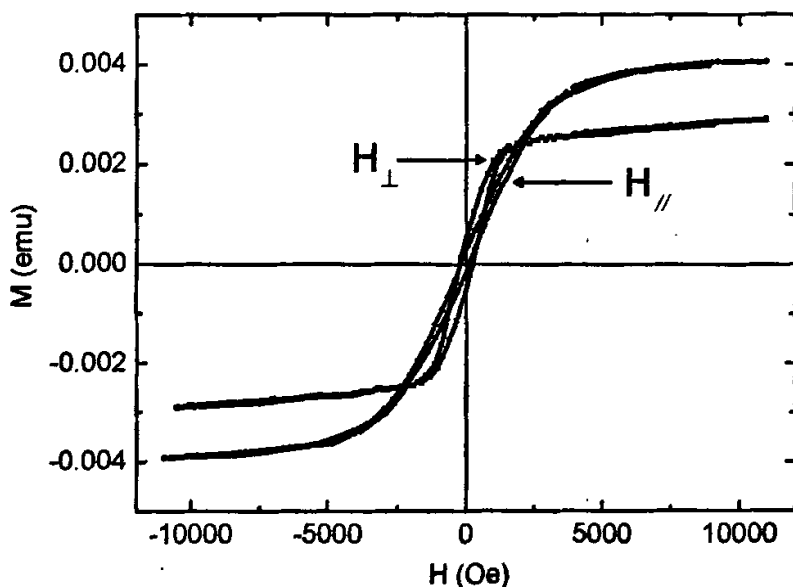


图 5.6 Fe-B 纳米颗粒自组织系统在室温下的磁滞回线，其中 $H_{\perp}$ 和 $H_{\parallel}$ 分别代表外磁场的方向垂直和平行于模板平面。

参考文献:

- [1] F. E. Luborsky (Editor), *Amorphous Metallic Alloys*, Butterworths, London, 1983.
- [2] S. Arnyanov, S. Vitkova and O. Blaoiev, *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997), 185.
- [3] R. C. Silva, et al, *Phys. Status Solidi a*, 187 (2001), 85.
- [4] F. H. Sánchez, M. B. Fernández van Raap and J. I. Budnick, *Phys. Rev. B*, 46 (1992), 13881.
- [5] F. H. Sánchez, Y. D. Zhang, J. I. Budnick and R. Hasegawa, *J. Appl. Phys.*, 66 (1989), 1671.
- [6] P. Vavassori, F. Ronconi and E. Puppini, *J. Appl. Phys.*, 80 (1996), 6920.
- [7] S. Linderöth and S. Mørup, *J. Appl. Phys.*, 67 (1990), 4472.
- [8] Y. Fan, Z. Hu, J. Shen, Q. Yan and Y. Chen, *J. Mater. Sci. Lett.*, 12 (1993), 596.
- [9] H. Wang et al, *Appl. Catal. A*, 129 (1995), L143.

- [10] Z. Hu, Y. Fan and Y. Chen, Appl. Phys. A, 68 (1999), 225.
- [11] Q. F. Liu, J. B. Wang, Z. J. Yan and D. S. Xue, Phys. Rev. B, 72 (2005), 144412.
- [12] L. Y. Zhang, et al, J. Phys.: Condens. Matter, 16 (2004), 4541.
- [13] H. Q. Cao, et al, Appl. Phys. Lett., 83 (2003), 761.
- [14] D. S. Xue and H. G. Shi, Nanotechnology, 15 (2004), 1752.
- [15] X. Y. Yuan, et al, Nanotechnology, 15 (2004), 59.
- [16] D. S. Xue, J. L. Fu and H. G. Shi, J. Magn. Magn. Mater., 308 (2007), 1.
- [17] O'Handley, et al, J. Appl. Phys., 47 (1976), 4660.

第六章 结论与展望

信息时代的飞速发展,使得人们对信息记录介质的性能提出越来越高的要求,作为未来可能的超高密度信息记录模式的垂直磁记录受到了广泛的研究,实现这种记录模式的量子磁盘被人们寄予厚望。本文从实现量子磁盘的可能材料——磁性纳米线、纳米颗粒阵列的实验研究,到量子磁盘中磁性单元之间的相互作用的模拟研究两方面的工作对阵列结构的磁性纳米材料的磁特性进行了系统和深入地研究,从而对量子磁盘的设计和应用提供了参考。

本文首先通过磁性纳米线和纳米颗粒阵列的制备与测试等实验工作,对阵列结构的磁性纳米材料中存在的磁性结构单元之间的相互作用进行了定性的研究,主要结论如下:

一、磁性纳米线和纳米颗粒系统的结论:

1、通过调节实验条件,我们可以制备出孔径大小、孔洞长度、孔密度完全可控的、规则排列的阳极多孔氧化铝模板,并在这种模板中利用电化学沉积技术制备出金属及合金的纳米线、纳米颗粒的二维阵列结构。

2、对于磁性纳米线阵列的磁性研究表明,阵列结构具有很强的磁各向异性,其易轴在垂直于阵列平面的方向上。这种磁各向异性的强度可以通过改变不同参数规格(孔径大小、孔洞长度、孔密度)的氧化铝模板以及纳米线的长度来进行改变,因此被认为主要来自于单根磁性纳米线的形状磁各向异性。但我们同时发现这种形状各向异性并不能完全解释纳米线阵列的磁化行为。

3、为了调查纳米线阵列的磁化机制,我们主要利用 Δm 曲线方法和不可逆剩磁磁化率曲线方法开展了 Fe 纳米线阵列剩磁特性的研究工作,结果显示在我们制备的纳米线阵列中,每根纳米线的磁化反转是采用成核与壁移模式来实现的。

4、对磁性纳米线阵列剩磁特性研究的结果进一步表明在一般的磁场强度下阵列结构中的磁相互作用主要来自于单根纳米线内部和不同纳米线之间的静磁相互作用,前者源于我们采用的交流电化学沉积技术制备出的纳米线是一种多晶的、磁性颗粒的堆积体;而后者则是由于阵列结构具有很高的磁性结构单元的面密度,这使得纳米线

之间的磁的相互作用不可避免,而这种线间的相互作用对纳米线的磁化机制的影响也是不能忽略的。

5、由于纳米线之间磁相互作用的复杂性,我们制备了磁性纳米颗粒阵列结构。实验结果表明,由于纳米颗粒的体积有限降低了样品的磁性信号,在测量结果中出现了较强的氧化铝模板的抗磁性信号。在扣除背底信号的影响后,我们发现纳米颗粒阵列的矫顽力随着环境温度出现单调下降的趋势,通过对这种关系的函数拟合并与经典的 Stoner-Wohlfarth 的矫顽力与温度的关系相比较,我们发现了很大的偏差。这说明在我们的样品中,磁性纳米颗粒之间的确存在有较强的磁相互作用。

为了进一步研究在由磁性纳米材料构成的二维阵列结构中,磁性结构单元之间的磁相互作用,我们采用了微磁学技术对这种相互作用进行了定量的分析,主要结论如下:

1、我们得到了在一个二维磁性纳米颗粒阵列中,当阵列系统分别处在垂直和平行于阵列平面的饱和磁化状态时,系统中颗粒之间偶极相互作用的表达式。并由此分析了颗粒阵列系统的最低能量状态,从而得到了二维磁性纳米颗粒阵列系统的稳定状态的相图。相图表明,颗粒阵列系统的最低能量状态主要依赖于颗粒的形状各向异性和颗粒间的相互作用。

2、通过研究在一个二维磁性纳米颗粒阵列中一个磁性颗粒的磁化行为,我们发现偶极相互作用场对该颗粒的磁化产生了很大的影响:它相当于一个交换偏置场。

3、通过微磁学的解析分析的方法、以及我们提出的纳米颗粒阵列的反转模式,我们研究了一个二维磁性纳米颗粒阵列的磁滞回线随着阵列中磁性颗粒的形状以及阵列中颗粒的面密度的变化而发生的演化。我们得到了阵列系统在不同的情况下所具有的所有磁滞回线的形状,以及一些磁性参数的解析表达式。

4、我们通过数值模拟的方法,对以上一些情况下的磁滞回线进行了进一步的模拟分析,从中我们得到了与实验曲线更加吻合的结果,同时我们也分析了这种方法的局限性。

为了能够减小磁性颗粒的磁晶各向异性,从而突出其形状各向异性,我们制备了 Fe-B 非晶磁性纳米颗粒阵列。得到的主要结论如下:

1、我们首次在通孔的阳极多孔氧化铝模板中成功地制备出了 Fe-B 非晶磁性纳米

颗粒的自组织系统，制备过程是非晶颗粒的一种自组织的过程。

2、由于模板孔洞的限制，我们制备出的纳米颗粒具有尺寸小（35 nm 以下可控）、分布均匀等特点。这提示我们多孔模板在超细纳米颗粒制备中的一种可能的应用前景。

3、系统中的非晶磁性颗粒大多处于超顺磁状态，整个三维颗粒阵列体现出弱的磁各向异性。我们认为这种各项异性来源于多孔模板的限制。

展望

由于磁记录的高速发展，量子磁盘等磁性纳米材料的阵列结构必将受到越来越广泛的关注和研究。磁性纳米线阵列作为被研究最早的磁性纳米材料的阵列结构在很多方面都已经被成功研究并且得到的结论也被广泛人们接受。但是该系统在应用方面的研究成果一直罕有报道，这个工作对于研究人员智力的挑战也可见一斑。而它的应用前景可以说是非常光明的，相信不久的将来，基于纳米线阵列的各种产品会走进各个应用领域。磁性纳米颗粒阵列更适合成为量子磁盘的物理基础，只要能处理好颗粒的磁各向异性以及颗粒间的磁相互作用。利用模板法结合直流电沉积技术来制备单晶的磁性金属纳米线阵列，并通过对传统纳米线阵列磁性的比较，对于更好地理解磁性纳米线阵列的磁特性是十分有帮助的。

附录:

博士在读期间已发表和完成的论文

- 1、 Desheng Xue and Zhongjie Yan, "Hysteresis of hexagonal arrays of magnetic nanodots", Journal of Applied Physics, Vol. 100 (2006), 103906.
- 2、 Z. J. Yan and D. S. Xue, "Synthesis of ultrafine amorphous Fe-B alloy nanoparticles using anodic aluminum oxide templates", Journal of Materials Science, In Press (2007).
- 3、 Q. F. Liu, J. B. Wang, Z. J. Yan and D. S. Xue, "The effect of diameter on micro-magnetic properties of $\text{Fe}_{0.68}\text{Ni}_{0.32}$ nanowire arrays", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 278 (2004), 323.
- 4、 Qingfang Liu, Jianbo Wang, Zhongjie Yan and Desheng Xue, "Characterization and magnetic properties of $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ nanowire arrays", Physical Review B, Vol. 72 (2005), 144412.
- 5、 J.L. Fu, Z.J. Yan, Y. Xu, X.L. Fan and D.S. Xue, "Effects of annealing temperature on structure and magnetic properties of amorphous $\text{Fe}_{61}\text{Co}_{27}\text{P}_{12}$ nanowire arrays", Journal of Physics and Chemistry of Solids, In Press (2007).
- 6、 闫中杰, 马明, 龚育, 薛德胜, "磁性金属纳米颗粒阵列的制备与性质研究", 第四届全国磁性薄膜与纳米磁学会议, 天津, 2004.

致 谢

值此论文付梓之际,我首先要衷心地感谢母校兰州大学与我的导师薛德胜教授。九年前,懵懂年少的我来到了兰州大学,在学校“勤奋 求实 进取”学风的感染和熏陶下,四年的本科学习使我具备了扎实的基础。五年前,我有幸投于薛老师门下,并在他的悉心指导和培养下成为了一名合格的科研工作者。在五年多的研究生学习过程中,导师广博的知识、坚实的理论基础、活跃的学术思想、敏锐的洞察力无时不在影响和激励着我,帮助我克服科研上的一道道难关、教会我科学的研究方法和思路,并促使我取得每一点进步和成功。同时,导师平易近人、宽厚善良的高尚品格也在潜移默化地教诲着我,让我学会怎么做人,并使我在科研工作陷入低谷时仍能保持勇气和信心,一步步走到今天。导师严谨的治学态度、忘我的敬业精神和兢兢业业的工作作风,将是我永远学习的榜样。

借此机会我还要感谢李发伸教授、葛世慧教授、杨正教授、魏福林教授、高美珍副教授、肖春涛副教授、王建波副教授、史惠刚老师、毕四军老师、唐丽云老师等实验室与物理学院的老师在各方面所给予的无私帮助和有益讨论,并特别感谢刘青芳副教授带领我迈出了科研工作的第一步。

感谢科研小组中与我并肩工作的么金丽、桂安标、许雪飞、付军丽、徐彦、高大强等同学,感谢他们在我的科研工作中给予的无私帮助,与他们在一起工作是愉快而有益的。在此祝他们工作顺利、学业有成!同时向实验室中其他未能一一提及的各位老师和同学,以及给予过我关心和帮助的各位朋友致以最真挚的感谢。

在兰州大学求学的九年多时间里,我的父母亲人在精神和物质上赐予了我莫大的支持和帮助,伴随着我克服生活中的困难、取得学业上的进步,深厚的恩情无法言说、无以为报,唯有今后努力工作来报答万一!

本论文中的相关工作得到了国家自然科学基金的资助。

闫中杰

二零零七年十一月于兰大