

纳米 γ -Ni-Fe 合金的磁电阻 *

刘 银^{1,2} 秦晓英¹ 张明旭²

(1. 中国科学院固体物理研究所内耗与固体缺陷开放实验室 2. 淮南工业学院)

摘 要 用机械球磨 Fe_2O_3 -NiO 氧化物和氢气还原原位合金化法, 制备出纳米 γ -Ni- x Fe ($x = 20\% \sim 39\%$, 质量分数) 合金, 并通过 XRD、TEM、SEM、BET 等方法研究了材料的微观结构与制备条件的关系。结果表明: 当氢气还原原位合金化的温度为 $600 \sim 700$ °C 时, 合金化完全, Ni-Fe 合金的晶粒尺寸为 $15 \sim 55$ nm, 平均颗粒尺寸小于 100 nm; 在 30 K 至室温范围内, 块体纳米 Ni-Fe 合金的各向异性磁电阻率 (MR) 随温度的降低线性地增加。室温 $\text{MR} = 0.98\%$, 在 50K, MR 值达 8.7%, 高磁电阻的原因可能是纳米 Ni-Fe 合金强烈的磁相关界面散射。

关键词 金属材料, Ni-Fe 合金的磁电阻, 机械化学法, 纳米材料

分类号 TB383, O482

文章编号 1005-3093(2003)01-0019-06

Magneto-resistance of nanocrystalline γ -Ni-Fe alloy

LIU Yin^{1,2} QIN Xiaoying^{1**} ZHANG Mingxu²

(1. Key Laboratory of Internal Friction and Defects in Solids, Institute of Solid State Physics, The Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031

2. Department of Materials Science and Technology, Huainan Institute of Technology)

* Supported financially by Academia Sinica through "hundred person" program.

Manuscript received Jan 29, 2002; in revised form Jun 4, 2002.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(0551)5592750,

E-mail:xyqin@mail.issp.ac.cn

ABSTRACT Nanometer-sized γ -Ni- x Fe ($x = 20\% \sim 39\%$, mass fraction) alloy were successfully prepared by hydrogen reduction and *in-situ* alloying of ball milled Fe_2O_3 -NiO powders. The relationship between the microstructure and synthesis conditions was investigated using XRD, TEM, SEM and BET. The results showed that the grain size was about $15 \sim 55$ nm at *in-situ* alloying temperatures from 600 to 700 °C, and there were few agglomerates with average sizes below 100 nm; The temperature dependence of magneto-resistance (MR) for nano-Ni-Fe alloy was studied in the temperature range from room temperature to 30 K. The MR increased linearly when temperature decreased. The value of MR is 0.98% at room temperature and reaches 8.7% at 50 K. The results may be explained in terms of intense interface scattering of nano-Ni-Fe alloy in relation to magnetism.

KEY WORDS metallic materials, magneto-resistance of Ni-Fe alloy, mechano-chemical method, nanocrystalline material

γ -Ni- x Fe 合金是一种重要的软磁材料^[1], 当晶粒尺寸小于临界铁磁交换长度时, 其磁各向异性常数大大降低^[2~4]. 同时, 晶粒纳米化能显著提高材料的力学性能^[5,6] 和电阻率^[7~9]. 目前, 制备 γ -Ni-Fe 纳米晶材料的电解沉积法^[10]、化学法^[11]、喷雾热解法^[12]、薄膜沉积法^[13]

* 中国科学院“百人计划”特别经费资助。2002年1月29日收到初稿; 2002年6月4日收到修改稿。

本文联系人: 秦晓英, 研究员, 合肥市 230031, 中国科学院固体物理研究所

以及机械合金化法^[14,15]都存在各自的缺点. 用电解沉积法制备的材料微结构有明显的择优取向, 且晶粒度随镍与铁的成分变化^[10]. 用化学法难以获得纯 γ 相^[11]. 机械合金化法合成的材料污染严重, 微结构有大的硬团聚^[14,15]. 本文采用机械化学法制备具有负形成焓的 γ -Ni-Fe 体系^[16,17], 该方法设备简单、产量大、污染和团聚较轻.

1 实验方法

实验原料 Fe_2O_3 和 NiO 的纯度都高于 99%. 将按预定的质量比配好的原料干粉和无水酒精放入不锈钢罐中, 在行星式高能球磨机上分别以 250、280 r/min 的转速球磨 24 h. 研磨介质为直径 10 和 20 mm 的不锈钢球, 球与原料的质量比为 6:1. 将球磨后的粉料在 80 $^\circ\text{C}$ 干燥 24 h, 然后分别在 500、600、700、850 $^\circ\text{C}$ 在氢气中还原, 原位合金化 30 min. 将得到的 γ -Ni-20Fe 纳米粉压结成尺寸为 24 mm \times 8 mm \times 2 mm 的条状坯样, 并在 650 $^\circ\text{C}$ 预烧 1.5 h, 然后在氩气气氛中在 750 $^\circ\text{C}$ 热等静压 (HIP) 下烧结 1 h, 压力为 190 MPa, 烧结后坯样的平均晶粒尺寸为 35 nm, 密度为理论密度的 98.5%. 将烧结后的坯样线切割成细条状样品, 机械抛光成尺寸为 1.5 mm \times 2.0 mm \times 6.2 mm 的样品, 用于测量磁电阻. 用四探针法在外强度为 120 kA/m 的磁场中在 30~300 K 测量纳米 γ -Ni-Fe 合金的电阻率. 将外磁场与电流方向平行时的电阻率记为 $\rho_{//}$, 将外磁场与电流方向垂直时的电阻率记为 ρ_{\perp} . 在 Philips PW1700 X 射线衍射仪上测定还原粉料的相组成, 采用 $\text{CuK}\alpha$ 靶, 用 Jeol2010 高分辨电子显微镜、Amrajy-1000B 扫描电镜观察其显微组织, 化学组成用扫描电镜附带的 EDS 能谱仪分析, 比表面积用 Omnisorp-100CX 比表面空隙仪测定.

2 结果与讨论

2.1 晶体结构和晶粒尺寸

图 1 表明, 用氢气还原原位合金化法制备的样品均为面心立方结构 (fcc) 的 γ 相. 由图 1a 可见, 还原温度为 500 $^\circ\text{C}$ 时, Ni-Fe 合金化不完全, 有残余的 α -Fe. Fe_2O_3 与 NiO 的还原反应温度在 300~500 $^\circ\text{C}$ ^[18], 且经过 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$ 的过程, 因此 Ni-Fe 合金化不仅受成核速度控制, 还与生长的温度相关. 当还原温度高于 500 $^\circ\text{C}$ 时, 衍射峰逐渐变锐, 表明合金化趋于完

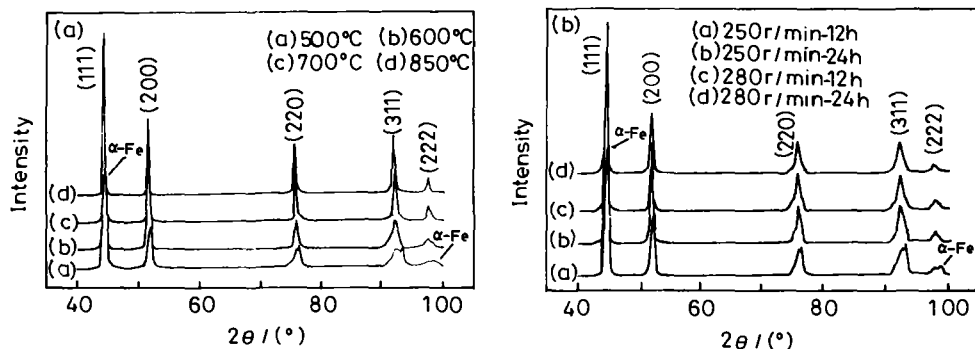


图 1 氢气还原 30 min 后 Ni-Fe 合金的 X 射线衍射谱

Fig.1 XRD patterns of nano-Ni-Fe alloy H_2 reduced at different conditions for 30 min (a) at ball-milling velocity 250r/min and different temperatures for 24 h; (b) at 600 $^\circ\text{C}$ and different ball-milling velocity for 12 h and 24 h

全. 由 Scherrer 公式可计算出 (标样为 Al_2O_3), (111) 面上 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 氢气还原的晶粒尺寸为 $18\sim 25\text{ nm}$. 当温度低于 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时晶粒长大缓慢, 晶粒尺寸小于 60 nm ; 当温度高于 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 晶粒迅速长大, 当温度为 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 时, (111) 面晶粒可达 215 nm .

图 1b 表明, 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 氢气还原 30 min 后, 原料中还有部分未固溶的 α -Fe. 在同样条件下, 高速球磨比低速球磨引入的新界面和缺陷的密度高, 氧化物晶粒细小. 这些占有高体积分数的晶界和界面, 为 α -Fe 提供了合金化扩散的通道, 因此晶体成核生长的速度快. 在高转速下合金化程度高且晶粒尺寸大 (表 1). 从表 1 还可见, 在 $500\text{ }^\circ\text{C}$, 转速为 280 r/min 的晶粒比转速为 250 r/min 的晶粒小, 这与高温下 ($T \geq 600\text{ }^\circ\text{C}$) 还原的晶粒尺寸的规律相反. 出现这种反常的原因是: 在较低温 ($T=500\text{ }^\circ\text{C}$) 及较短时间 (30 min) 条件下, 氧化物原始晶粒尺寸决定着球磨后生成的合金相的晶粒大小; 而在高转速下球磨 Fe_2O_3 和 NiO 的晶粒比在低转速下的小.

表 1 Ni-Fe 合金粉的晶粒尺寸

Table 1 Grain sizes of Ni-Fe alloy powders at different milling rotation-rates and different reducing temperatures (reduced for 30min in hydrogen)

Reducing temperature/ $^\circ\text{C}$		500	600	700	850
$d_{(111)}/\text{nm}$	250 r/min	11	18	55	120
	280 r/min	9	20	57	215
$d_{(200)}/\text{nm}$	250 r/min	10	15	46	67
	280 r/min	8	17	47	134

2.2 Ni-Fe 合金颗粒的形貌

Ni-Fe 合金粉大部分颗粒的尺寸为 40 nm 左右, 与 XRD 计算的结果一致, 也存在一些尺寸为 60 nm 左右的松散团聚体. 在低转速下 (250 r/min) 还原 - 合金化的 Ni-Fe 合金粉其分散性较高转速 (280 r/min) 的分散性差一些 (图 2a, b). 这归因于前者细小的晶粒, 其强烈的表面效

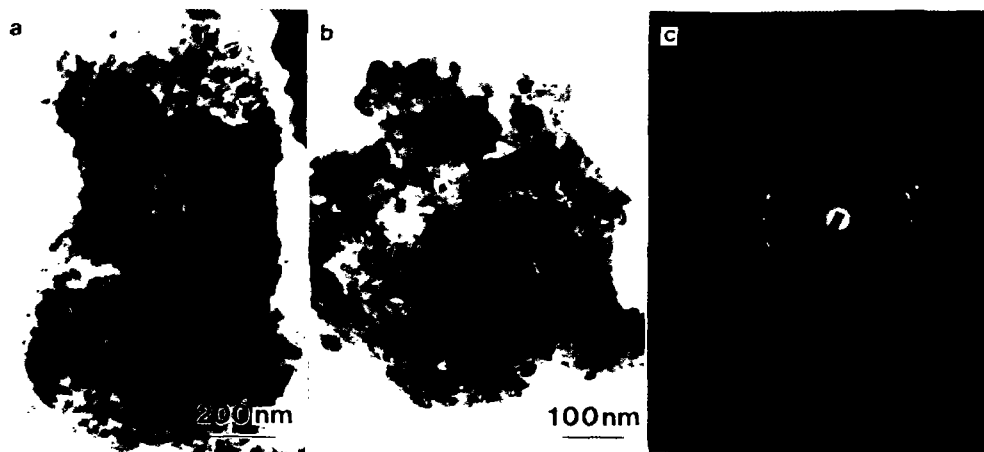


图 2 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 氢气还原 30 min 纳米 Ni-Fe 合金的 TEM 照片

Fig.2 TEM micrographs of nano-Ni-Fe powder sample obtained under different milling conditions (after H_2 reduction at $600\text{ }^\circ\text{C}$ for 30 min) (a) at 250 r/min for 24 h ; (b) at 280 r/min for 24 h ; (c) Selected area electron diffraction for the powder in (b)

应容易团聚成若干弱连接界面的较大团聚体. 转速为 280 r/min 时, Ni-Fe 合金粉末为面心立方 (fcc) 的 γ 相 (图 2c).

SEM 观测表明, Ni-Fe 合金颗粒是一种松散的团聚体, 颗粒尺寸一般为 10~35 μm (图 3), 一些大颗粒 (尺寸 100~120 μm) 具有丰富的精细结构: 气孔和细小颗粒, 细小颗粒的直径大约为 5 μm .

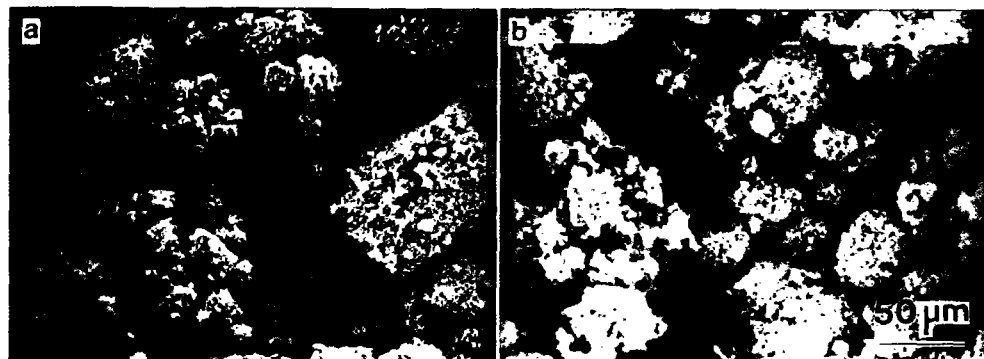


图 3 在 600 $^{\circ}\text{C}$ 氢气还原 30min 纳米 Ni-Fe 合金的 SEM 像

Fig.3 SEM micrographs of nano-Ni-Fe powder sample obtained under different milling conditions (after H_2 reduction at 600 $^{\circ}\text{C}$ for 30 min) (a) at 250 r/min for 24 h; (b) at 280 r/min for 24 h

2.3 Ni-Fe 合金粉的团聚状态

由图 4 可见, 随着还原温度的上升, γ -Ni-Fe 合金样品 (250r/min 球磨 24 h) 的比表面降低, 平均颗粒尺寸增大, 反映出纳米 γ -Ni-Fe 合金在高温下的生长过程及团聚态的变化. 在 600~700 $^{\circ}\text{C}$ 还原温度范围内, 合金化可完全发生, γ -Ni-Fe 合金的颗粒 (<60 nm) 处于纳米尺度范围内, 由此可确定机械化学法原位合成纳米 γ -Ni-Fe 合金的最佳条件.

2.4 纳米 γ -Ni-Fe 合金的磁电阻性能

图 5 表明, 纳米 Ni-Fe 合金的磁电阻随着温度的降低线性地增加, 与坡莫合金薄膜磁电阻的规律基本相同^[19~21], 只是前者比后者上升得快. 纳米 Ni-Fe 合金的磁电阻与温度的关系主要源于电子在输运过程中与自旋相关的界面散射和声子散射, 而各向异性的散射主要源于自旋-轨道耦合和低对称性的势散射中心^[22,23]. 纳米 Ni-Fe 合金晶粒的尺寸 (~35 nm) 比其正常的磁畴壁的厚度 (~350 nm)^[24] 小, 各晶粒具有单畴结构. 在纳米晶粒的界面上原子排列具有较大的无序度, 使各晶粒间的铁磁交换耦合减弱, 导致各晶粒中的自发磁化强度呈混乱取向, 造成各单畴之间强烈的界面磁相关散射. 纳米 Ni-Fe 合金的电阻率 (图 5 插图) 与一般合金的电阻率没有数量级的差别, 但比 Ni-Fe 合金薄膜的电阻率大^[20], 样品的晶粒尺寸较小和界面体积分数较大, 引起较强的几何缺陷及磁散射.

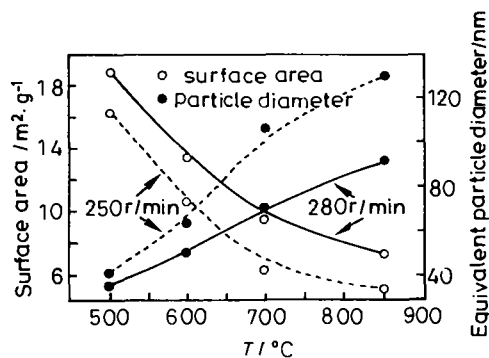


图 4 纳米 Ni-Fe 合金比表面积和平均颗粒尺寸与氢气还原温度的关系

Fig.4 Relationship between surface area and equivalent particle size for nano-Ni-Fe alloy milled at 280r/min for 24 h and the temperature in hydrogen reduction

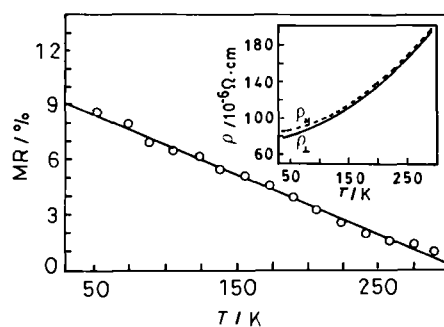


图 5 在 1.5 kGs 的磁场下, 纳米 Ni-Fe 合金的磁电阻与温度的关系. 插图为该样品在平行磁场下电阻率 $\rho_{//}$ 和在垂直磁场下的电阻率 ρ_{\perp} 随温度的变化

Fig.5 Temperature dependence of magnetoresistance ($MR=(\rho_{//} - \rho_{\perp})/\rho_{av}$, $\rho_{av}=(\rho_{//}+2\rho_{\perp})/3$) of nano-Ni-Fe alloy in the magnetic field of 120 kA/m, the inset shows temperature dependence of the resistivity $\rho_{//}$ (external field is parallel to current) and ρ_{\perp} (external field is perpendicular to current)

3 结 论

用机械球磨 Fe_2O_3-NiO 氧化物和氢气还原原位合金化法, 可制备出纳米 $\gamma-Ni-xFe$ 合金. 在 600~700 °C 氢气还原原位合金化 30 min 实现完全合金化, $\gamma-Ni-xFe$ 合金为纯 γ 相, 晶粒度为 15~55nm. $\gamma-Ni-xFe$ 合金的磁电阻率 (MR) 随着温度的降低线性地增加.

感谢宋文海博士在磁电阻测试中的帮助和有益的讨论

参 考 文 献

- 1 E.P.Wohlfarth, Ferromagnetic Materials, (Amsterdam, North-Holland Publish Co., 1980) p.2, 123
- 2 G.Herzer, IEEE.Trans.Magn., **26**, 1397(1990)
- 3 E.M.Chudnovsky, W.M.Saslow, R.A.Serota, Phys.Rev.B., **33**, 251(1986)
- 4 G.Herzer, Scripta.Metall.Mater., **33**, 1741(1995)
- 5 LU Ke(卢 柯), LU Lei(卢 磊), Acta Metall Sinica(金属学报), **36**, 785(2000)
- 6 X.Y.Qin, X.J.Wu, L.D.Zhang, Nanostruct Mater, **5**, 101(1995)
- 7 I.Bakonyi, E.Toth-Kadar, Nanostruct Mater, **3**, 155(1993)
- 8 X.Y.Qin, L.D.Zhang, B.M.Wu, J.Appl.Phys., **80**, 4776(1996)
- 9 X.Y.Qin, W.Zhang, L.D.Zhang, Phys.Rev.B, **56**, 10596(1997)
- 10 E.F.El-Wahidy, A.I.Abou-Aly, N.G.Gomaa, S.F.Abaza, J.Mater.Sci., **34**, 2971(1999)
- 11 F.D.Ge, L.M.Chen, W.J.Ku, J.Zhu, Nanostruct Mater, **8**, 703(1997)

- 12 S.Eroglu, S.C.Zhang, G.L.Messing, *J.Mater.Res.*, **11**, 1231(1996)
- 13 K.Sumiyama, M.Kadono, Y.Nakamura, *Trans.Jpn.Inst.Met.*, **24**, 190(1983)
- 14 X.Y.Qin, J.S.Lee, J.G.Nam, B.S.Kim, *Nanostruct Mater*, **11**, 383(1999)
- 15 V.Hays, R.Marchand, G.Saïndrenan, E.Gaffet. *Nanostruct Mater*, **7**, 411(1996)
- 16 H.Yasuda, H.Mori, *Phys.Rev.Lett.*, **69**, 3747(1992)
- 17 H.Mori, H.Yasuda, T.Kamino, *Philo.Magaz.Lett.*, **69**, 279(1994)
- 18 J.S.Lee, T.H.Kim, J.H.Yu, S.W.Chung, *Nanostruct Mater*, **9**, 153(1997)
- 19 E.N.Mitchell, H.B.Haukaas, H.D.Bale, *J.Appl.Phys.*, **35**, 2604(1964)
- 20 C.Frederick, Jr.Williams, E.N.Mitchell, *Japan.J.Appl.Phys.*, **7**, 739(1968)
- 21 CAI Jianwang(蔡建旺), ZHAO Jiāngāo(赵见高), ZHAN Wēnshān(詹文山), SHEN Bǎogēn(沈保根), (*物理学进展*), **17**, 119(1997)
- 22 H.C.Van Elst, *Physica*, **25**, 708(1959)
- 23 T.R.Mcguire, R.I.Potter, *IEEE Trans.Magn.*, **11**, 1018(1975)
- 24 X.Y.Qin, L.Ba, L.J.Wang, Submitted to *Solid state communication*