

学校编码: 10384
学 号: 20720120153315

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

新型磁性纳米粒子组装薄膜的结构、磁性和电输
运特性研究

Structure, Magnetic and Electronic Transport Properties of
New-Type Magnetic Nanocluster Assembled Thin Films

王 俊 宝

指导教师姓名: 彭栋梁 教授

专业 名称: 材料物理与化学

论文提交日期: 2015 年 5 月

论文答辩日期: 2015 年 5 月

学位授予日期: 2015 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2015 年 5 月

**Structure, Magnetic and Electronic Transport Properties of
New-Type Magnetic Nanocluster Assembled Thin Films**



A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial
Fulfillment of the Requirement for the Doctor Degree of
Philosophy

By

Wang Jun-Bao

Directed by Prof. **Peng Dong-Liang**

**Department of Materials Science and Engineering, College
of Materials, Xiamen University**

May, 2015

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目录

摘要.....	I
Abstract.....	i
第一章 绪论	1
1.1 纳米粒子	1
1.1.1 纳米粒子概述.....	1
1.1.2 纳米粒子的基本效应.....	1
1.1.3 纳米粒子的典型制备方法.....	3
1.1.4 气相中纳米粒子的生成及粒径控制.....	4
1.2 磁性纳米功能复合材料	5
1.2.1 磁性纳米微粒的磁学特性.....	5
1.2.2 磁性纳米复合材料的磁学特性.....	8
1.2.3 磁性纳米功能复合材料的种类及其特征.....	10
1.2.4 磁性纳米复合颗粒膜的制备.....	10
1.3 反常霍尔效应 (AHE)	12
1.3.1 Karplus 和 Luttinger 本征机制.....	13
1.3.2 Skew scattering 和 Side jump 机制.....	13
1.3.3 贝里相位在 AHE 中的体现.....	15
1.3.4 Universal Scaling 理论.....	15
1.4 本文的选题依据和研究内容	16
1.4.1 $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}@_{\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4}$ 纳米复合薄膜的研究背景.....	16
1.4.2 Fe、Co 纳米粒子组装薄膜的研究背景.....	19
1.4.2 本文的主要研究内容.....	22
参考文献	23
第二章 样品的制备与分析测试方法	33
2.1 薄膜的制备方法	33

2.1.1 纳米粒子束流复合薄膜沉积系统.....	33
2.1.2 工艺参数及实验材料.....	34
2.2 薄膜的结构和成分分析.....	36
2.2.1 薄膜厚度分析.....	36
2.2.2 X 射线衍射分析.....	39
2.2.3 扫描电镜形貌分析.....	40
2.2.4 透射电镜形貌分析.....	40
2.2.5 薄膜成分分析.....	41
2.3 薄膜的性能表征.....	42
2.3.1 电阻率的测量.....	42
2.3.2 磁性的测量.....	43
2.3.3 电输运性质的测量.....	44
参考文献.....	46
第三章 Fe₆₅Co₃₅@Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 纳米复合薄膜的制备、结构及磁学特性.....	47
3.1 引言.....	47
3.2 实验过程.....	48
3.3 实验结果和讨论.....	49
3.3.1 Fe ₆₅ Co ₃₅ 合金纳米粒子的结构分析.....	49
3.3.2 纳米复合薄膜的成分、电学和磁学特性分析.....	50
3.3.3 不同退火温度下的薄膜的结构分析.....	51
3.3.4 不同退火温度下的薄膜的形貌分析.....	53
3.3.5 不同退火温度下的薄膜的成分分析.....	54
3.3.6 不同退火温度下的薄膜的磁性分析.....	55
3.4 本章小结.....	58
参考文献.....	59
第四章 Fe₆₅Co₃₅ 合金纳米粒子对 Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 薄膜结构及磁学特性的调控.....	62

4.1 引言	62
4.2 实验过程.....	62
4.3 实验结果和讨论	63
4.3.1 纳米复合薄膜的成分、结构和形貌分析	63
4.3.2 纳米复合薄膜的磁学特性分析.....	66
4.3.3 退火处理后纳米复合薄膜的成分、结构和形貌分析	68
4.3.4 退火处理后纳米复合薄膜的磁学特性分析	70
4.4 本章小结.....	72
参考文献	73
第五章 不同厚度的 Fe 纳米粒子组装薄膜的电磁输运性质.....	75
5.1 引言	75
5.2 实验过程.....	75
5.3 实验结果和讨论	76
5.3.1 Fe 纳米粒子的结构分析	76
5.3.2 Fe 纳米粒子组装薄膜的形貌分析	77
5.3.3 Fe 纳米粒子组装薄膜的磁性分析	78
5.3.4 Fe 纳米粒子组装薄膜的电输运性质分析	80
5.3.5 Fe 纳米粒子组装薄膜的的标度关系分析	83
5.4 本章小结.....	86
参考文献	87
第六章 不同粒子尺寸的 Fe 纳米粒子组装薄膜的电磁输运性质.....	91
6.1 引言	91
6.2 实验过程.....	91
6.3 实验结果和讨论	91
6.3.1 Fe 纳米粒子尺寸大小的调控	91
6.3.2 Fe 纳米粒子组装薄膜的形貌分析	93
6.3.3 Fe 纳米粒子组装薄膜的磁性分析	94
6.3.4 Fe 纳米粒子组装薄膜的电输运性质分析	96
6.3.5 Fe 纳米粒子组装薄膜的标度关系分析	99

6.4 本章小结.....	103
参考文献	105
第七章 不同氧化程度的 Co 纳米粒子组装薄膜的电磁输运性质 ..	108
7.1 引言	108
7.2 实验过程.....	108
7.3 实验结果和讨论.....	109
7.3.1 Co 纳米粒子及其组装薄膜的结构、形貌.....	109
7.3.2 Co 纳米粒子组装薄膜的磁性分析	111
7.3.3 Co 纳米粒子组装薄膜的电输运性质分析.....	113
7.3.4 Co 纳米粒子组装薄膜的标度关系分析	116
7.4 本章小结.....	118
参考文献	119
研究总结	122
主要结论	122
主要研究意义.....	123
博士期间研究成果	124
致谢.....	127

Table of contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	i
Chapter I Introduction	1
1.1 Nanoparticles	1
1.1.1 Overview of Nanoparticles	1
1.1.2 The Basic Effect of Nanoparticles	1
1.1.3 The Typical Preparation Methods of Nanoparticles	3
1.1.4 The Generation and Size-Control of Nanoparticles in Gas Phase	4
1.2 Magnetic-Nano-Functional-Composite Materials	5
1.2.1 Magnetic Properties of Magnetic Nanoparticle	5
1.2.2 Magnetic Properties of Magnetic Nanocomposite	8
1.2.3 Types and Characteristic of Magnetic-Nano-Functional-Composite Materials	10
1.2.4 The Preparation of Magnetic Nanocomposite Granular Films	10
1.3 Anomalous Hall Effect (AHE)	12
1.3.1 Kaplus and Luttinger Intrinsic Mechanism	13
1.3.2 Skew Scattering and Side Jump Mechanism	13
1.3.3 The Embodiment of Berry in AHE	15
1.3.4 Universal Scaling Theory	15
1.4 Objectives and Contents of This Dissertation	16
1.4.1 The Research Background of $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}@_{\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4}$ Nanocomposite Thin Films	16
1.4.2 The Research Background of Fe, Co Nanocluster Assembled Films ..	19
1.4.3 The Main Research Contents of This Dissertation	22
References	23

Chapter II Preparation and Characterization 33

2.1 Preparation Methods of Films..... 33

2.1.1 Nanoparticle Beam Composite Film Deposition System..... 33

2.1.2 Process Parameters and Experimental Materials 34

2.2 Structure and Composition Analysis of Films..... 36

2.2.1 Film Thickness Analysis..... 36

2.2.2 X-Ray Diffraction Analysis 39

2.2.3 Scanning Electron Microscopy Morphology Analysis..... 40

2.2.4 Transmission Electroscopy Microscope Analysis 40

2.2.5 Film Component Analysis 41

2.3 Performance Characterization of Films..... 42

2.3.1 Measurement of Resistivity 42

2.3.2 Measurement of Magnetic Properties..... 43

2.3.3 Measurement of Electronic Transport Properties..... 44

References 46

Chapter III Preparation, Structure and Magnetic Properties of

Fe₆₅Co₃₅@Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ Nanocomposite Thin Films 47

3.1 Introduction 47

3.2 Experiment..... 48

3.3 Results and Discussion..... 49

3.3.1 Structure Analysis of Fe₆₅Co₃₅ Alloy Nanoclusters 49

3.3.2 Composition, Electrical and Magnetic Properties Analysis of Nanocomposite Thin Films 50

3.3.3 Structure Analysis of Films at Different Annealing Temperature..... 51

3.3.4 Morphology Analysis of Films at Different Annealing Temperature .. 53

3.3.5 Composition Analysis of Films at Different Annealing Temperature.. 54

3.3.6 Magnetism Analysis of Films at Different Annealing Temperature 55

3.4 Chapter Conclusion 58

References 59

Chapter IV Adjusting the Structure and magnetism of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ **thin film by introducing $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ alloy nanoparticles 62****4.1 Introduction 62****4.2 Experiment..... 62****4.3 Results and Discussion..... 63**4.3.1 Composition, Structure and Morphology Analysis of Nanocomposite
Thin Films 63

4.3.2 Magnetism Analysis of Nanocomposite Thin Films 66

4.3.3 Composition, Structure and Morphology Analysis of Nanocomposite
Thin Films after Annealing Treatment 684.3.4 Magnetism Analysis of Nanocomposite Thin Films after Annealing
Treatment..... 70**4.4 Chapter Conclusion 72****References 73****Chapter V Electromagnetic Transport Properties of Fe Nanocluster****Assembled Thin Films with Different Thickness..... 75****5.1 Introduction 75****5.2 Experiment..... 74****5.3 Results and Discussion..... 76**

5.3.1 Structure Analysis of Fe Nanoclusters 76

5.3.2 Morphology Analysis of Fe Nanocluster Assembled Thin Films..... 77

5.3.3 Magnetism Analysis of Fe Nanocluster Assembled Thin Films..... 78

5.3.4 Electrical Transport Properties Analysis of Fe Nanocluster Assembled
Thin Films 80

5.3.5 Scaling Relation Analysis of Fe Nanocluster Assembled Thin Films.. 83

5.4 Chapter Conclusion 86**References 87****Chapter VI Electromagnetic Transport Properties of Fe Nanocluster**

Assembled Thin Films with Different cluster Sizes.....	91
6.1 Introduction	91
6.2 Experiment.....	91
6.3 Results and Discussion.....	91
6.3.1 Size-Control of Fe Nanoclusters	91
6.3.2 Morphology Analysis of Fe Nanocluster Assembled Thin Films.....	93
6.3.3 Magnetism Analysis of Fe Nanocluster Assembled Thin Films.....	94
6.3.4 Electrical Transport Properties Analysis of Fe Nanocluster Assembled Thin Films	96
6.3.5 Scaling Relation Analysis of Fe Nanocluster Assembled Thin Films..	99
6.4 Chapter Conclusion	103
References	105
 Chapter VII Electromagnetic Transport Properties of Co Nanocluster Assembled Thin Films with Different Degree of Oxidation	 108
7.1 Introduction	108
7.2 Experiment.....	108
7.3 Results and Discussion.....	109
7.3.1 Structure and Morphology Analysis of Co Nanocluster and Co Nanocluster Assembled Thin Films	109
7.3.2 Magnetism Analysis of Co Nanocluster Assembled Thin Films	111
7.3.3 Electrical Transport Properties Analysis of Co Nanocluster Assembled Thin Films	113
7.3.4 Scaling Relation Analysis of Co Nanocluster Assembled Thin Films	116
7.4 Chapter Conclusion	118
References	119
 Research Conclusion.....	 122
Main Conclusion.....	122

Main Research Significance	123
Research Achievements During Ph. D. Study	124
Acknowledgements	127

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

纳米粒子以及由它们构成的纳米结构材料由于具有尺寸效应、量子限域效应和界面效应，通常显示出许多不同于常规块体材料的磁、光、电等特性，在现代工业、国防和高新技术发展中充当着重要的角色。纳米粒子复合薄膜材料由于其兼有复合材料和纳米材料两者的优点，引起了越来越多的关注，并成为重要的前沿研究领域。

本论文的研究工作包括两个方面：1) 利用纳米粒子束流复合薄膜沉积系统将由等离子体溅射惰性气体冷凝法制备的 $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ 合金纳米粒子原位封装到由常规磁控溅射制备的 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 薄膜中，制备了 $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}@\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 双磁性相纳米复合薄膜，并系统地研究了合金纳米粒子含量和退火处理对其微观结构和磁学性质的影响；2) 利用等离子体溅射惰性气体冷凝的方法制备了尺寸均一的 Fe、Co 纳米粒子组装薄膜，并系统研究了粒子尺寸的均一性、粒子尺寸大小、氧化程度等对其结构、磁性和电输运性质的影响。主要研究结果如下：

(1) 在 $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}@\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米复合薄膜中， $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ 合金纳米粒子被 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 薄膜所包覆，形成的复合薄膜呈颗粒状结构，而不是常规薄膜的柱状结构，复合薄膜的磁学和电学性质主要由其复合状态和合金纳米粒子含量所决定。随后的退火处理可以进一步改善复合薄膜的软磁性质，随着退火温度的升高，复合薄膜的饱和磁化强度逐渐增加，矫顽力呈现出一个较复杂的变化趋势。对于 $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ 合金纳米粒子含量为 24.5 wt.% 的复合薄膜，经 600 °C 退火处理后，其矫顽力降低至 26 Oe，饱和磁化强度增至 297 emu/cm^3 ，表现出优良的软磁性质。

(2) 随着测量温度的升高，Fe 纳米粒子组装薄膜的饱和反常霍尔电阻率 (ρ_{xy}^A) 先增加后降低并伴随着符号从正的到负的转变。当粒子尺寸从 4.3 nm 增加到 10.1 nm 时，饱和反常霍尔电阻率急剧降低；而当粒子尺寸由 10.1 nm 增加到 16.1 nm 时，饱和反常霍尔电阻率的降低较为缓慢。特别是在粒子尺寸为 4.3 nm 的纳米粒子组装薄膜中观测到一个巨大增强的反常霍尔效应，其反常霍尔系数比块状 Fe 的高了近 4 个数量级。在双对数坐标系中，随着纵向电阻率 (ρ_{xx}) 的增

加，饱和反常霍尔电阻率逐渐降低并满足一个新的标度规律：

$$\log(\rho_{xy}^A / \rho_{xx}) = a_0 + b_0 \log \rho_{xx}。$$

(3) 在不同氧化程度的 Co 纳米粒子组装薄膜中，薄膜的纵向电阻率随温度的变化均存在一个最小值，随着氧气流量的增加，最小值的位置从 150 K 升高至 300 K，但当氧气流量大于 0.10 sccm 时最小值的位置不再变化。当氧气流量为 0 和 0.05 sccm 时，Co 纳米粒子组装薄膜在 325-375 K 的温度区间内满足标度关系 $\rho_{xy}^A \propto \rho_{xx}^\gamma$ ($\gamma=1.2$ 、1.24)。当氧气流量为 0.10 sccm、0.15 sccm 和 0.20 sccm 时，在双对数坐标系中，在两个温度区间（5-300 K 和 325-375 K）上，饱和反常霍尔电阻率均随着纵向电阻率的增加而逐渐降低，也满足新的标度规律： $\log(\rho_{xy}^A / \rho_{xx}) = a_0 + b_0 \log \rho_{xx}$ 。此外，与氧气流量为 0 sccm 的情况相比，氧气流量为 0.20 sccm 时的反常霍尔系数高出 13 倍。

关键词： 纳米粒子；纳米粒子组装薄膜；磁性；反常霍尔效应

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.