

Co、Ni 及其合金纳米线阵列的制备及磁性研究

徐 怡* 徐金霞 蒋林华

(河海大学材料科学与工程学院, 南京 210098)

摘要: 采用交流电化学沉积法, 在多孔阳极氧化铝(AAO)模板孔洞中成功组装了铁磁性金属 Co、Ni、CoNi 合金纳米线阵列并采用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)等对样品进行表征。结果表明, Co、Ni 及 CoNi 合金阵列体系中纳米线均匀有序, 形状各向异性较大(长径比达 30 以上), 有显著的结晶择优取向。对 Co、Ni、CoNi 合金纳米线阵列体系进行磁性分析, 振动样品磁强计(VSM)测试结果显示, 纳米线有明显的磁各向异性, 适合用作垂直磁记录介质。纳米线阵列退火后沿纳米线方向矫顽力和矩形比减小, 样品的垂直磁各向异性减弱。通过样品退火前后宏观磁性能比较, 探讨了交流电沉积磁性纳米线阵列的磁化反转机制。

关键词: 多孔氧化铝模板; 纳米阵列; 磁化反转; 退火

中图分类号: O614.81

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)03-0459-06

Fabrication and Magnetic Properties of Co, Ni and CoNi Alloy Nanowire Arrays

XU Yi* XU Jin-Xia JIANG Lin-Hua

(School of Materials Science and Technology, Hohai University, Nanjing 210098)

Abstract: Ni, Co and their alloy nanowires were fabricated by alternating current electro-deposition using two-step anodic aluminum oxide(AAO) template. The samples were characterized by Scanning Electron Microscope (SEM), X-ray Diffraction (XRD) and Vibrating Sample Magnetometer(VSM). The results show that the nanowires exhibit high aspect ratio, displaying obvious preferred orientation and magnetic anisotropy. The coercivity and squareness parallel to nanowires decrease after annealing, and the vertical magnetic anisotropy drops off. By comparing the patterns of macro magnetic performance before and after annealing, the magnetization reversal of magnetic nanowires was studied.

Key words: porous alumina membrane; nanowire arrays; magnetization reversal; annealing

0 引 言

随着纳米材料科学的发展, 一维纳米线的制备与研究已经成为国际化学、物理和材料学界的研究热点之一。由于一维磁性纳米线阵列具有独特的结构特征, 有望展现出垂直各向异性, 同时可以消除晶界噪声的影响, 故而是一种极有发展前景的高密度垂直磁记录介质^[1]。近年来, 利用多孔阳极氧化铝(AAO)模板法已成功组装出 Co、Ni 及其合金纳米阵

列体系^[2-4], 但是关于交流电沉积制备的 CoNi 合金磁性纳米线阵列在不同组成下的磁性能以及退火处理对其磁性能影响的研究却仍然较少, 从而限制了磁性纳米阵列的应用。

本工作采用交流电沉积方法, 在多孔氧化铝模板中组装 Co、Ni 2 种单质及 Co₃₂Ni₆₈、Co₄₃Ni₅₇、Co₇₁Ni₂₉ 3 种合金纳米线阵列, 结合 SEM、XRD、振动样品磁强计(VSM)等研究纳米线的形貌、物相以及磁性能。选取其中较为典型的样品 Co₄₃Ni₅₇ 作退火处

收稿日期: 2008-09-22。收修改稿日期: 2008-12-02。

河海大学自然科学基金(No.2008432111)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xuyihhu@163.com

第一作者: 徐 怡, 女, 28 岁, 讲师, 博士研究生; 研究方向: 无机非金属材料制备与研究。

理,研究纳米线阵列磁性能的热稳定性。通过上述微观结构与性能表征,探讨磁性纳米线的生长机理以及磁化反转机制。

1 实验部分

1.1 多孔阳极氧化铝模板制备

纯度为 99.999% 的金属铝,经除油、浸蚀、中和及电化学抛光后,在 40 V 直流电压下,于 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的草酸溶液中进行阳极氧化,再用 6wt% 的磷酸(H_3PO_4)和 1.8wt% 的铬酸(H_2CrO_4)混合溶液浸泡以去除一次氧化膜,接着进行二次阳极氧化。阳极氧化完成后,对所制备的多孔氧化铝模板进行阶梯降压^[5],每次降压 2 V,直至电压降至 10 V,其目的在于减薄和均匀化阻挡层,增加模板导电性,从而使交流电沉积纳米阵列顺利进行。

1.2 纳米阵列的组装

将阶梯降压后的多孔氧化铝模板作为阴极,碳棒为阳极,采用 HY9905 型交流调压器作为交流电源,在特定的电解溶液中进行交流电沉积。电沉积 Co 的电解液组成及工作条件为: $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), H_3BO_3 ($40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), pH 值为 4,溶液温度 30°C ,交流电压 20 V,交流电频率 200 Hz。电沉积 Ni 的电解液组成为: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($110 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), H_3BO_3 ($40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$),其它工作条件同 Co 的沉积。

CoNi 合金纳米线阵列是通过向氧化铝模板的纳米孔洞中同时沉积 Co 和 Ni 制得的。由于 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 的标准电位分别为 -0.23 V 和 -0.287 V ,理论上两者应共相沉积,但在 H^+ 浓度低的地方,由于 Ni^{2+} 更易与 OH^- 离子结合,从而降低 Ni^{2+} 的沉积速度。因此,要想得到含 Ni 高的合金阵列膜,溶液中 Ni^{2+} 浓度必须比 Co^{2+} 浓度高出许多^[6]。在其他条件不变的情况下,适当改变溶液中 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 的相对质量百分比浓度,可以得到不同组分的合金阵列膜。

1.3 纳米阵列的退火

按前面所述的实验过程制备 Co、Ni 单质以及 CoNi 合金等磁性金属纳米线,所得纳米线的直径约为 40 nm,长度可达微米级,选取合金纳米阵列体系中的典型组合,在不同温度 (200 、 300 、 400 、 500 、 600°C) 下进行真空退火(真空度为 $2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$),时间为 1 h。

1.4 氧化铝模板及纳米线阵列的表征

采用 JEOL 的扫描电镜(SEM; JEOL JSM-5610LV, 工作电压 15 kV)观察氧化膜表面的微观形貌,观察

前表面喷镀 5 nm 厚的金膜。以 X 射线衍射仪(XRD: D8advance, 工作电压 40 kV, 工作电流 30 mA, Cu $K\alpha$ 射线源, $\lambda=0.15418 \text{ nm}$)对二次氧化后所得的多孔型阳极氧化铝膜进行物相分析。

将模板的正面用指甲油和石蜡封住,浸泡在饱和的 HgCl_2 溶液中,通过汞齐化作用使铝基体与多孔氧化铝膜剥离,用 5% 的 H_3PO_4 溶解模板背面至纳米线露出模板,再由扫描电子显微镜观察纳米线的尺寸和形态,并通过 SEM 自带的电子能谱(EDS)检测其成分。试样的晶体结构由 X 射线衍射测定。

纳米线阵列与氧化铝模板组装体系退火前后的宏观磁性测试均在振动样品磁强计(VSM: Lakeshore 7304, 测试温度室温,外加磁场 10 kOe)上进行。测量时,外场方向分别平行于纳米线长轴方向(即垂直于 AAO 膜面)和垂直于纳米线长轴方向(即平行于 AAO 膜面)。

2 结果与讨论

实验所得的典型氧化铝有序膜表面的 SEM 图像如图 1 所示,可以看出氧化膜为紧密堆积的六方

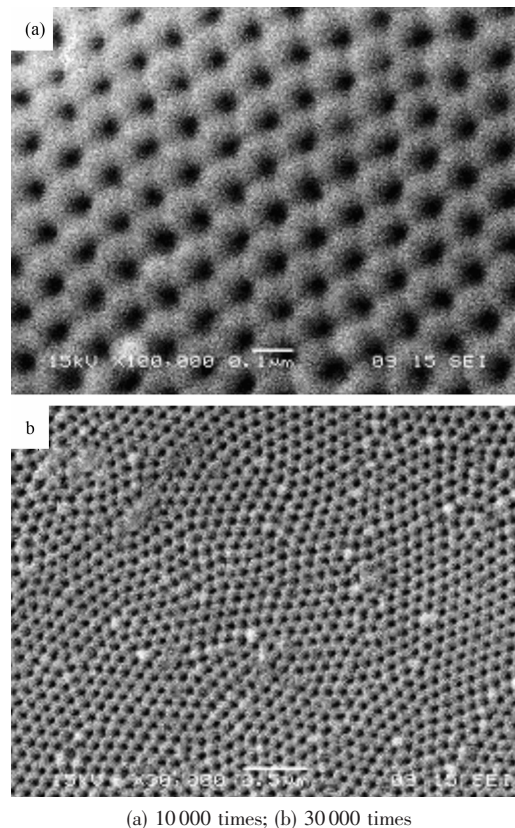
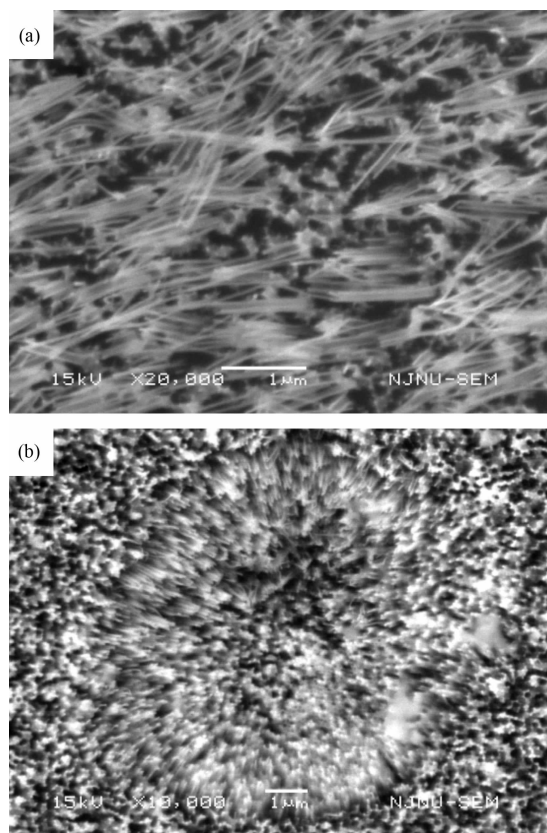


图 1 多孔阳极氧化铝 SEM 照片

Fig.1 SEM images of AAO template

密排周期性孔洞结构,每个膜胞中心有一个圆孔,这些孔大小均匀,孔径为 40 nm 左右,孔间距约 100 nm,孔密度 10^{10} cm^{-2} 。用二次氧化法制取的膜在几个微米的范围内孔排布高度有序。这种特殊的孔状结构可使进入膜孔中的金属微粒呈线状且定向排列。

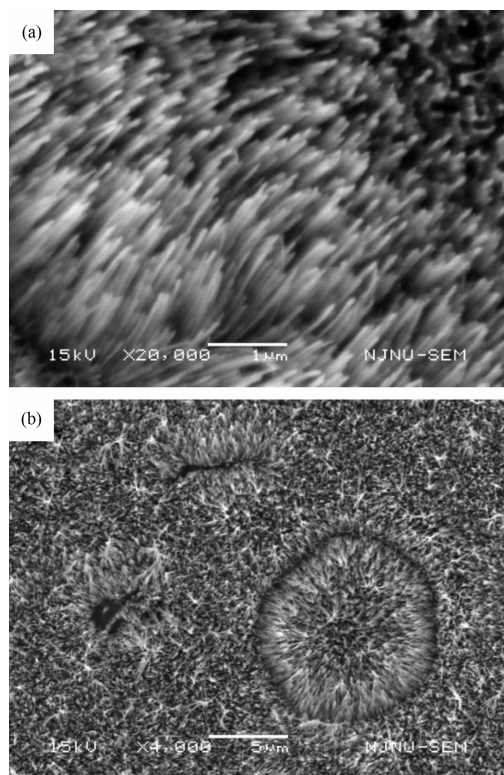
图 2~4 是在 5% 的 H_3PO_4 溶液中浸泡 10 min 后露出的 Co、Ni、CoNi 合金纳米线阵列不同放大倍数下的扫描电镜照片,从图中可以清晰的看到均匀而连续的纳米线阵列。这些纳米线具有相同的直径,长度达到微米级,在模板的孔洞中有着较高的填充率。由于失去模板的支撑,纳米线弯曲倒伏在一起,这很可能是因为纳米线与宏观物质相比具有很高的比表面积,比表面能较大,从热力学角度看比较不稳定。当作为模板的铝阳极氧化膜被去除后,释放出的纳米线在强烈的相互作用下,很容易便聚集在一起,降低体系的总表面积,从而降低表面能,达到较稳定的状态^[7,8]。若进一步增加样品在 H_3PO_4 溶液中的溶解时间,露出的 CoNi 合金纳米线会更长,所以需要控制磷酸的溶解时间,以免发生大面积的塌陷。



(a) 20 000 times; (b) 10 000 times

图 2 Co 纳米线阵列 SEM 图片

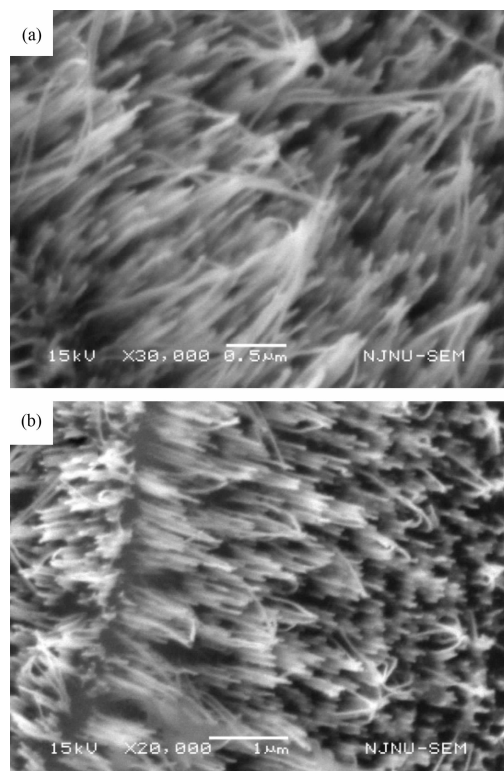
Fig.2 SEM images of Co nanowire arrays



(a) 20 000 times; (b) 4 000 times

图 3 Ni 纳米线阵列 SEM 图片

Fig.3 SEM images of Ni nanowire arrays



(a) 30 000 times; (b) 20 000 times

图 4 CoNi 合金纳米线阵列 SEM 图片

Fig.4 SEM images of CoNi nanowire arrays

组装 Co、Ni 等金属单质及合金时, 电解液的金属阳离子首先在模板孔洞内得到电子, 发生还原反应而沉积为原子; 随着沉积时间的增加, 原子堆积, 在模板的导向作用下沿着孔壁向外结晶生长, 最终形成细长的纳米线, 有较强的取向性。由实验观察可知, 在模板组装纳米阵列时, 起初电流较大, 然后逐渐减小, 表明纳米线不断生长。因此, 通过控制沉积时间, 可以控制所沉积纳米线的长度。金属沉积量增多时, 长度增加, 长径比增大。当电流基本稳定时, 表明交流电沉积周期中的氧化与还原反应达到动态平衡, 沉积趋于饱和, 此时再增加沉积时间也不会增加所沉积纳米线的长度。

将所制备的 Co 纳米线阵列组装体系置于 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 SnCl_2 溶液(加少量的盐酸)中以去除铝基, 得到由氧化铝膜和 Co 纳米线组成的半透明薄膜。对其进行物相结构分析, 见图 5 所示。图中出现了 hcp Co 的(002)衍射峰(PDF: 89-4308), 表明在此种沉积条件下所获得的 Co 纳米线有很好的结晶取向, 晶体的 c 轴沿纳米线轴定向排列, 纳米线上每个 Co 晶体的 c 轴均与线轴一致^[9]。而在 2θ 约 78.0° 附近还出现了一个强度较小的峰, 为 Al 的(311)衍射峰(PDF: 89-2837), 这很可能是去铝基时残留的铝所致。

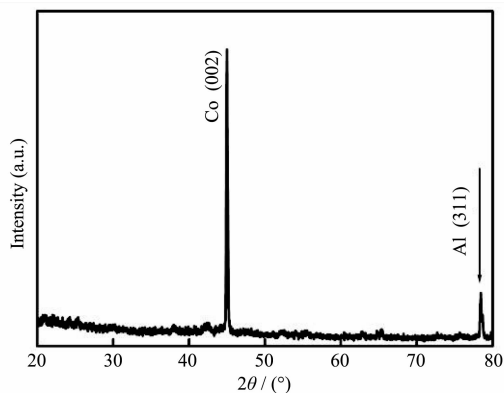


图 5 Co 纳米线阵列的 XRD 图

Fig.5 XRD pattern of Co nanowire arrays

图 6 是去除了铝基的多孔氧化铝膜与 Ni 纳米线阵列体系的 XRD 图。图中出现了 fcc Ni 的(111)衍射峰(PDF: 65-2865), 表明 Ni 纳米线在生长过程中亦有一定的结晶择优取向。而 2θ 为 38.4° 附近的 Al(111)衍射峰(PDF: 89-2837), 也是去铝基时残留的铝所致。

对制备所得的 CoNi 合金纳米阵列体系进行 XRD 测试, 如图 7 所示, 其中 Al(200)(220)(311)

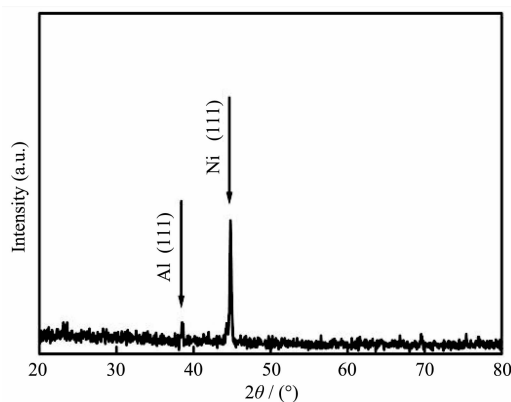


图 6 Ni 纳米线阵列的 XRD 图

Fig.6 XRD pattern of Ni nanowire arrays

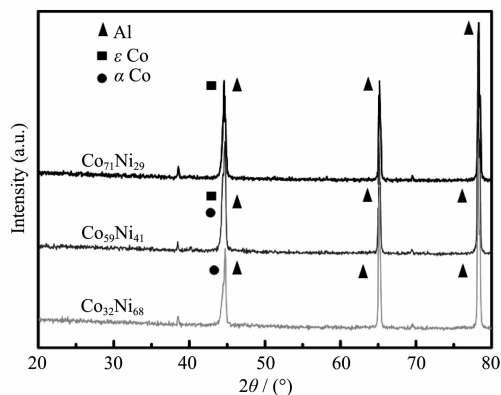


图 7 CoNi 合金纳米线阵列 XRD 图

Fig.7 XRD patterns of CoNi alloy nanowire arrays

(PDF: 89-2837)为氧化铝模板的铝基体衍射峰。由于 Al 的衍射峰与 Co 的衍射峰发生重叠, 因此 2θ 为 44° 附近的衍射峰显得特别强, 而衍射峰的强度随着合金中 Co 含量的增多而增强, 表明纳米线有明显的择优取向。可以看出, 无论合金中 Co、Ni 含量如何变化, CoNi 合金均形成固溶体, 高 Co 含量区为 hcp 结构的 ϵCo 固溶体, 低 Co 含量区为 fcc 结构的 αCo 固溶体, 而中 Co 含量区则为 $\epsilon\text{Co}+\alpha\text{Co}$ 两相结构。

图 8 为 Co 纳米线阵列的室温磁滞回线, θ 为外加磁场方向与纳米线轴向之间的夹角, $\theta=0^\circ$ 表示外加磁场方向与纳米线轴向平行, $\theta=90^\circ$ 表示外加磁场方向与纳米线轴向垂直。由图可见, Co 纳米阵列组装体系有明显的磁各向异性, 沿着纳米线轴的方向为易磁化方向, 垂直纳米线方向是难磁化方向。当外加磁场沿着纳米线长轴方向时, 其矫顽力为 1641 Oe , 矩形比 R ($R=M_r/M_s$, M_r 为剩余磁化强度, M_s 为饱和磁化强度) 为 0.76; 垂直于纳米线方向的矫顽力为 496 Oe , 矩形比很小, 只有 0.11。2 个方向的矫顽力与块材的几个奥斯特相比均有很大的增加。

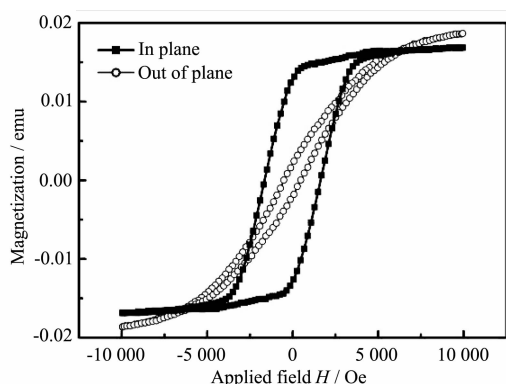


图8 Co 纳米线阵列的磁滞回线

Fig.8 Hysteresis loops for Co nanowire arrays

图9为Ni纳米线阵列的室温磁滞回线,可见Ni纳米阵列组装体系也有较为显著的磁各向异性,沿着纳米线轴的方向为易磁化方向,垂直纳米线方向是难磁化方向。当外磁场沿着纳米线长轴方向时,其矫顽力为649 Oe,矩形比为0.69;垂直于纳米线方向的矫顽力为288 Oe,矩形比为0.14。两个方向的矫顽力与块材的几个奥斯特相比亦有很大的增加。

通过调节电解溶液中 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 的质量百分比浓度,实验得到不同组分的CoNi合金纳米线阵列

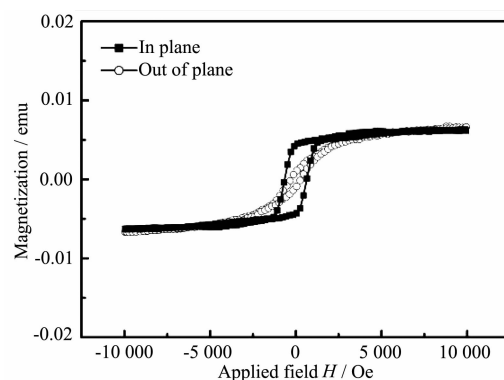


图9 Ni 纳米线阵列的磁滞回线

Fig.9 Hysteresis loops for Ni nanowire arrays

膜。选取其中较有代表性的样品 $\text{Co}_{32}\text{Ni}_{68}$ 、 $\text{Co}_{43}\text{Ni}_{57}$ 、 $\text{Co}_{71}\text{Ni}_{29}$ 进行宏观磁性能的测试,具体数值见表1。可以看出CoNi合金纳米阵列组装体系也有较为显著的磁各向异性,同样地沿着纳米线轴的方向为易磁化方向,垂直纳米线方向为难磁化方向。随着合金组分中Co含量的增加,沿纳米线方向的矫顽力增加,垂直纳米线方向的矫顽力减小。沿纳米线方向的矩形比则先上升后下降,在Co占50%附近取得较大值(0.82),此时矫顽力为1994 Oe。

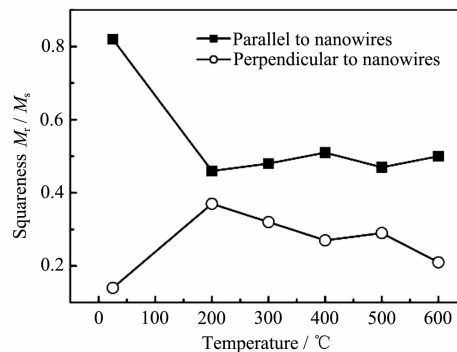
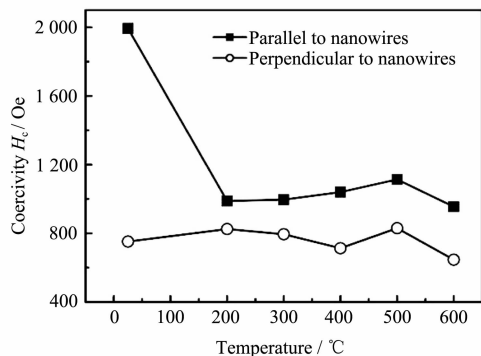
表1 CoNi 合金纳米阵列组装体系的VSM数据

Table 1 VSM data of CoNi alloy nanowire arrays system

Nanowires	Parallel to nanowires			Perpendicular to nanowires		
	H_c / Oe	M_s / emu	R	H_c / Oe	M_s / emu	R
$\text{Co}_{32}\text{Ni}_{68}$	1483	0.0056	0.72	849	0.0062	0.18
$\text{Co}_{43}\text{Ni}_{57}$	1994	0.0109	0.82	752	0.0111	0.14
$\text{Co}_{71}\text{Ni}_{29}$	2073	0.0089	0.79	578	0.0096	0.11

取表1测试结果中沿纳米线方向矩形比最大的样品 $\text{Co}_{43}\text{Ni}_{57}$,进行退火处理,退火温度分别为200、300、400、500、600℃。图10是 $\text{Co}_{43}\text{Ni}_{57}$ 在热处理前后矫顽力与矩形比的关系曲线。当外场沿着纳米线

方向(即垂直膜面)测量时,退火前的矫顽力较大,为1994 Oe;而对于所有的热处理温度,样品的矫顽力均有明显的下降,200℃时为988 Oe,之后略有升高,在600℃处又降低。当外场垂直纳米线方向(即

图10 $\text{Co}_{43}\text{Ni}_{57}$ 退火前后的矫顽力和矩形比的关系曲线Fig.10 Relationship curves for coercivity and squareness of $\text{Co}_{43}\text{Ni}_{57}$ before and after annealing

平行膜面)时,矫顽力的变化幅度不大,此时两个方向的矫顽力几乎处于一个数量级上,说明热处理使得纳米线阵列组装体系的磁各向异性显著降低。矩形比(M_r/M_s)的变化趋势则类似于矫顽力的变化。热处理之所以造成样品的矫顽力和矩形比下降,其主要原因是由于退火使得材料内部的晶化程度得到提高,缺陷减少,内应力部分消除,畴壁钉扎作用变弱,说明本实验条件下制备所得纳米线的磁化反转机制为畴壁移动,这与兰州大学的微磁学计算模拟结果是一致的^[10,11]。

3 结 论

以多孔氧化铝为模板,通过交流电沉积的方法在模板的柱形微孔内成功制备出直径为 40 nm 的 Co、Ni 及 CoNi 合金纳米线阵列。制备的纳米线有较高的长径比(>30),且有一定的择优生长取向,具有明显的垂直磁各向异性,沿纳米线方向矫顽力和矩形比较大,适用于垂直磁记录介质。对 $\text{Co}_{43}\text{Ni}_{57}$ 纳米线阵列样品进行热处理后作宏观磁性分析,结果表明,随着退火温度的升高,沿纳米方向的矫顽力和矩形比减小,样品的垂直磁各向异性减弱。通过对样品退火前后宏观磁性能的对比,证明长纳米线中存在畴壁移动的磁化反转机制。

参考文献:

- [1] Li H, Xu C L, Zhao G Y, et al. *Solid State Commun.*, **2004**, **132**:399~403
- [2] Wang X W, Fei G T, Wu B, et al. *Phys. Lett. A*, **2006**, **359**: 220~222
- [3] Rahman I Z, Boboc A, Rahman M A, et al. *J. Magn. Mag. Mater.*, **2005**, **290**:246~249
- [4] Zhang X Y, Xu L H, Dai J Y, et al. *Phys. Lett. B*, **2004**, **353**: 187~191
- [5] Furneaux R C, Rigby W R, Davidson A P, et al. *Nature*, **1989**, **337**:147~149
- [6] Qin D H, Wang C W, Sun Q Y, et al. *Appl. Phys. A*, **2002**, **74**:761~765
- [7] CHI Guang-Jun(迟广俊), YAO Su-Wei(姚素薇), FAN Jun (范 君), et al. *Mater. Sci. & Tec. (Cailiao Kexue Yu Gongyi)*, **2003**, **11**(3):233~239
- [8] Li H, Xu C L, Zhao G Y, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**: 3759~3763
- [9] Darques M, Piraux L. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, **86**:072508 ~072511
- [10] PENG Yong(彭 勇), ZHOU Rong-Jie(周荣洁), XIAO Jun-Jun(肖君军), et al. *Chinese Sci. Bull. (Kexue Tongbao)*, **2001**, **46**:20~23
- [11] HUANG Yi(黄 义), TAN Dong-Huan(覃东欢), LI Hu-Lin (力虎林), *Vac. & Cryog. (Zhenkong Yu Diwen)*, **2004**, **10**:26~30