

# Co-Ni 合金纳米线有序阵列的制备与磁性研究\*

覃东欢<sup>1)</sup> 彭 勇<sup>2)</sup> 王成伟<sup>1)</sup> 力虎林<sup>1)†</sup>

<sup>1)</sup> (兰州大学化学系, 兰州 730000)

<sup>2)</sup> (兰州大学国家教育部应用磁学开放实验室, 兰州 730000)

(2000 年 6 月 25 日收到, 2000 年 7 月 15 日收到修改稿)

用交流电沉积方法, 选一定比例的  $\text{CoSO}_4$  和  $\text{NiSO}_4$  混合溶液为电解质, 在多孔阳极氧化铝(AAO)模板的柱形微孔内成功地制备出 Co-Ni 合金纳米线有序阵列. 分别用透射电镜(TEM), X 射线衍射仪(XRD)和振动样品磁强计(VSM)对样品的形貌结构和磁学性质进行了表征测试. TEM 和 X 射线衍射的结果显示, 阵列中合金纳米线均匀有序, 长径比可控(1—100), 纳米线中的晶粒在生长过程中有(111)(011)择优取向. VSM 测试结果表明, 这种纳米线阵列结构具有较高的垂直磁各向异性. 当外场垂直磁化时, 磁滞回线有较高的矩形比(0.6—0.9)和矫顽力  $(0.64—0.8) \times 10^5 \text{ A/m}$ . 矩形比和矫顽力都比一般的二维 Co-Ni 合金薄膜材料大得多, 样品热处理后, 矩形比普遍得到提高, 均在 0.8 以上.

关键词: Co-Ni 合金纳米线, 矩形比, 垂直膜面各向异性, 纳米线阵列

PACC: 7560, 7530C, 8115L

## 1 引 言

Co-Ni 合金作为一种软磁材料, 根据不同的组分, 既可以作为磁致伸缩材料又可以作为磁记录材料使用, 有着广泛的应用前景. 改变 Co-Ni 组分比或添加其他微量元素(如 B, P, Cr 等), 就可以大大改善其磁学性能. 在铜或其他基体上沉积用于磁记录的 Co-Ni 合金膜已有很多研究<sup>[1, 2]</sup>, 但由于这种二维薄膜材料磁各向异性不高, 且其矫顽力一般在  $(0.16—0.4) \times 10^5 \text{ A/m}$  之间, 磁滞回线的矩形比也比较小<sup>[3]</sup>, 难以满足高密度垂直磁记录的要求.

一维磁性纳米线材料具有高度的磁各向异性, 易磁化方向一般与纳米线轴线平行, 在外磁场垂直于膜面磁化时, 磁滞回线具有较高的矩形比, 表现出比二维纳米薄膜材料更优越的磁学特性. 近年来, 探索用模板法制备高度有序的一维纳米线阵列磁性材料的研究引起了人们的广泛关注<sup>[4, 5]</sup>. 人们先后用电沉积方法在多孔氧化铝(AAO)模板或高分子聚合物模板的纳米级柱形微孔内已成功地制备出 Fe, Co, Ni 单质磁性纳米线阵列以及 Co/Cu, Co/Ag 复

合巨磁电阻材料<sup>[6—11]</sup>.

为了实现更有效地控制纳米线阵列的磁学性能, 我们在原有的工作基础上<sup>[12, 13]</sup>, 用混合电解质交流电沉积法, 在 AAO 模板中成功地制备了高度有序的 Co-Ni 合金纳米线阵列结构, 并研究了它们的磁学性质与 Co-Ni 组分的关系, 得到了高矫顽力、高矩形比的  $\text{Co}_{44}\text{Ni}_{56}$  合金纳米线阵列膜. 该方法工艺简单, 重复性好, 而且能通过改变溶液中  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  的浓度比和控制沉积电压, 来实现对 Co-Ni 合金纳米线阵列矫顽力和矩形比的调节. 这对于钴基合金纳米线阵列膜的制备和理论研究都很有意义.

## 2 实验部分

### 2.1 多孔阳极氧化铝(AAO)模板的制备

将高纯(99.999%)铝箔裁成尺寸为  $10 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 0.3 \text{ mm}$  的基片. 把制好的铝基片经退火、清洗、电抛光等预处理工序后, 再在  $1.2 \text{ mol/L}$  的硫酸或在  $0.3 \text{ mol/L}$  的草酸电解质中进行阳极氧化, 电极工作电压为 15V. 氧化后的基片用去离子水冲洗,

\* 国家自然科学基金(批准号 69890220)资助的课题.

† 通讯联系人.

并用氮气吹干,便得到平均孔径约 20 nm,孔密度约  $10^{11}\text{cm}^{-2}$  的 AAO 模板.上述处理均在室温下进行.详细工艺过程见文献 [14].

## 2.2 Co-Ni 合金纳米线阵列膜的制备

**溶液配制** 将分析纯  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (质量百分比浓度 1%—4%) 和  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (质量百分比浓度 1%—4%) 均匀混合后,加入 2% 的硼酸和 0.5% 的甘油,搅拌均匀,再用 0.5% 的 NaOH 调节溶液的 pH 值(4.5—5.2).将配好的混合溶液作为电解质,采用双电极体系,在室温下进行交流电沉积.工作电压为 14 V (有效值),频率 200 Hz,沉积时间 2 min.

样品分为两组,其中一组未进行热处理,而另一组在氩气氛围、低真空(133 Pa)、400℃ 下热处理 1 h.

样品制备好后,置于饱和氯化汞中,使 Co-Ni 合金膜脱离铝基体,然后置用 0.2 mol/L NaOH 充分溶解,除去  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .用透射电镜(TEM, JEOL 2000 × microscope, U. K.)观察纳米线的形貌,并进行选区电子衍射分析.用 X 射线衍射仪分析样品的物相,Co-Ni 合金纳米线的组分含量用原子吸收光谱仪分析.样品的磁性通过振动样品磁强计(VSM, TOEI Vibrating Sample Magnetometer, Japanese, VSM-5s-15)测量.

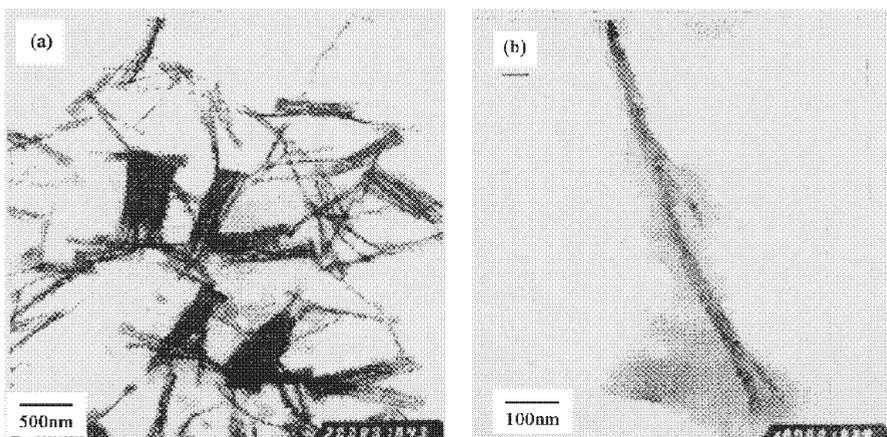


图 1 Co-Ni 合金纳米线阵列膜局部放大 TEM 照片  
(a) 完全溶去氧化铝后的纳米线阵列形貌 (b) 单根纳米线形貌

## 3 结果与讨论

图 1 为 Co-Ni 合金纳米线阵列膜的 TEM 图.从图 1(a) 可以看到,纳米线长短大体一致,粗细均匀,这表明各纳米线在模板微孔中的生长速率基本相同,其表现形状与模板的柱形微孔相同.图 1(b) 为单根纳米线 TEM 图,纳米线有些弯曲变形,主要是因为纳米线脱离模板后,失去了模板孔壁的支持力造成的.粗略测得纳米线长约  $1\ \mu\text{m}$ ,直径为 25 nm,长径比( $L/D$ )约为 40,形状各向异性较大.在沉积电压不变的情况下,调整沉积时间就可以得到不同长径比的纳米线阵列.很明显,纳米线由一连串微小的球状颗粒组成存在,我们认为与采用交流沉积有关.由于交流沉积只发生在负半周期,容易形成颗粒状的沉积物 [12].

选区电子衍射证实 Co-Ni 合金膜为多晶结构.

从图 2  $\text{Co}_{44}\text{Ni}_{56}$  的 X 射线衍射图来看,左边约  $20^\circ$ — $35^\circ$  之间出现了一个大波包,这是典型的无定型  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的峰.同时,在谱图上只出现了 Co 和 Ni 的 fcc 结构的峰,并没有发现常规块体材料 Co hcp 结构的峰.我们认为可能是由于阳极氧化铝纳米管的特殊形状,使得电化学还原出来的 Co 原子在结晶过程中受到了来自直径方向上的限制,同时由于 Co 和 Ni 两种金属不混溶,受到 Ni 金属结晶的诱导等其他因素的影响,因此 Co 形成了 fcc 结构,而没有结晶形成类似常规块体材料的 hcp 结果.这与普通的二维 Co-Ni 合金薄膜有很大的区别.从图中同时可以明显看到  $\text{Co}(111)$  和  $\text{Ni}(011)$  峰重叠,而且强度比  $\text{Ni}(103)$  和  $\text{Co}(311)$  都大得多,而 Ni 和 Co 的次强峰均未出现,从峰的强度计算推测可知,合金纳米线在生长过程中有  $\text{Co}(111)$  和  $\text{Ni}(011)$  择优取向.证实了我们的上述 Co 结晶原理的猜测.

利用 AAO 模板沉积 Co-Ni 合金纳米线,  $\text{Ni}^{2+}$

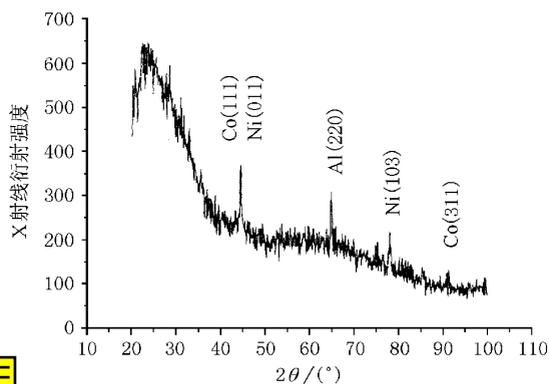


图2  $\text{Co}_{44}\text{Ni}_{56}$ 合金阵列膜 X 射线衍射图(图中最左边的波包为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的峰)

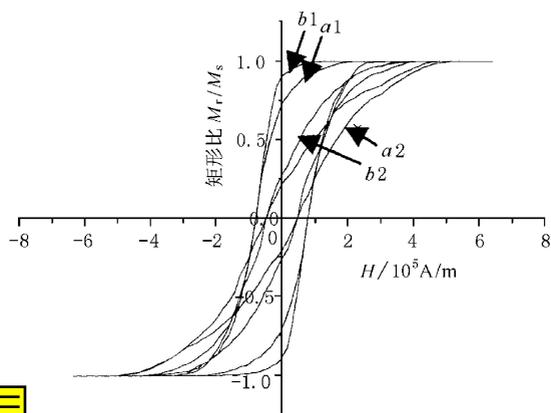


图3  $\text{Co}_{44}\text{Ni}_{56}$ 合金阵列膜热处理前后磁滞回线 1 为外场垂直薄膜表面磁化 2 为外场平行薄膜表面磁化, a 为热处理前, b 为热处理后

和  $\text{Co}^{2+}$  的标准电位分别为  $-0.23\text{V}$  和  $-0.287\text{V}$ , 理论上两者应共相沉积,但在  $\text{H}^+$  浓度低的地方,由于  $\text{Ni}^{2+}$  更易与  $\text{OH}^-$  离子结合,从而降低  $\text{Ni}^{2+}$  的沉积速度.而且由于采用交流沉积, $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Co}^{2+}$  在 AAO 模板里得到电子的行为非常复杂.沉积电压、溶液温度、溶液 pH 值以及  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Co}^{2+}$  浓度都影响  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Co}^{2+}$  的沉积速度.经过多次实验摸索,我们发现,要想得到含 Ni 高的合金阵列膜,溶液中  $\text{Ni}^{2+}$  浓度必须比  $\text{Co}^{2+}$  浓度高出许多,比如本文制备的  $\text{Co}_{44}\text{Ni}_{56}$  合金膜, $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  的质量百分比浓度之比为 1:7.在其他条件不变的情况下,适当改变溶液中  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Co}^{2+}$  的相对质量百分比浓度,就可以得到不同组分的合金阵列膜.

图4 是样品在热处理前后磁滞回线矩形比与 Ni 含量的关系曲线,从图中可以看到,在 Ni 含量为 0 和 1 时,矩形比最大,都接近 1.热处理前(图 4

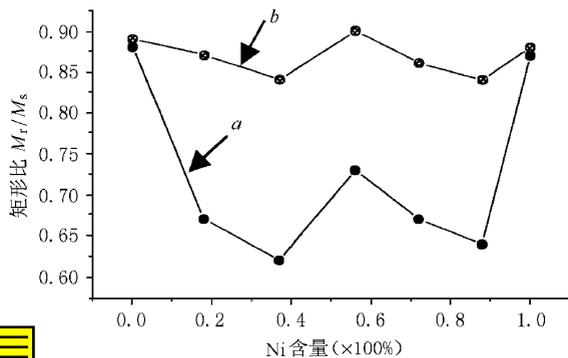


图4  $\text{Co-Ni}$ 合金纳米线阵列膜的磁滞回线的矩形比与 Ni 含量关系图(外场垂直膜面磁化时) a 为热处理前 b 为热处理后

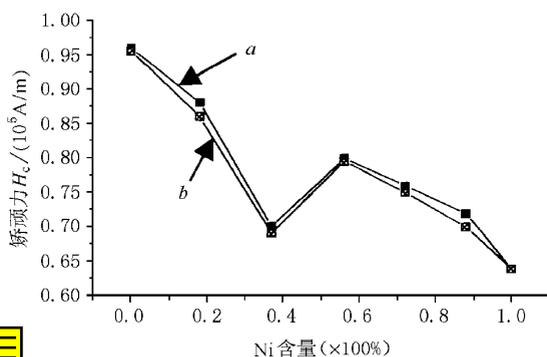


图5  $\text{Co-Ni}$ 合金纳米线阵列膜的磁滞回线的矫顽力与 Ni 含量关系图(外场垂直膜面磁化时) a 为热处理前 b 为热处理后

(a)) 随 Ni 含量增加,矩形比先下降后上升,在 Ni 占 50% 附近取得较大值,矫顽力和矩形比分别为  $0.8 \times 10^5 \text{ A/m}$  和 0.72(见图 3(a)).热处理后(图 4(b)),磁滞回线矩形比曲线的变化非常大,所有样品的矩形比都在 0.8 以上,其中  $\text{Co}_{44}\text{Ni}_{56}$  的矩形比达到 0.9(见图 3(b1)),显示出极高的垂直各向异性.随 Ni 含量增加,矫顽力先是减少然后增加,但过了 0.5 后,矫顽力由  $0.8 \times 10^5 \text{ A/m}$  一直下降到  $0.64 \times 10^5 \text{ A/m}$ (见图 4(a)).热处理后,矫顽力几乎都有所下降,可能是由于热处理消除了材料的内应力和缺陷.

由于我们制备的  $\text{Co-Ni}$  合金纳米线阵列长径比在 40—100 之间,形状各向异性较大. Ounadjela 等人<sup>[6]</sup>对单质 Co 和 Ni 纳米线的研究发现,对于小尺寸的纳米线(孔径小于 35 nm),形状各向异性起决定因素,当外场垂直薄膜表面磁化时,将得到近似矩形的磁滞回线,易磁化方向主要是磁晶各向异性和形状各向异性之间相互竞争的结果.但对于上述二元合金纳米线的实验结果,我们初步认为,磁各向异

性还与由于原子对的方向性排列而引起的感生磁各向异性有关. 在这里, 原子对共有三种, 即 Co-Ni 对、Co-Co 对、Ni-Ni 对. 对于 Co 或 Ni 纳米线, 只存在一种原子对, 而且大多数原子对的排列方向与纳米线轴线平行. 感生的磁各向异性与纳米线轴线平行, 因而其矩形比接近理想值 ( $M_r/M_s = 1$ ). 随着 Ni 含量的增加, Co-Ni, Co-Co, Ni-Ni 原子对沿纳米线轴线方向的排布逐渐减弱, 而且沿各方向的排列变得更加随机, 从而降低感生磁各向异性, 因而其矩形比下降. Ni 含量继续增加, 三种原子对沿这一方向的排列又逐渐增强, 从而矩形比开始上升, 在 Ni 含量占 50% 左右时矩形比达最大值. 之后, 三种原子对方向性排列的变化使得矩形比下降再上升. 热处理使得原子对感生磁各向异性沿纳米线轴线方向, 因而热处理后材料的矩形比都比较理想. 对于产生矫顽力变化的物理本质, 由于它与磁各向异性、晶粒大小、缺陷、材料的内应力等多种因素有关, 其机理目前尚不清楚. 相关的研究正在进一步进行.

我们将制备的 Co-Ni 合金纳米线与二维 Co-Ni

合金薄膜进行比较, 发现电沉积 Co-Ni 合金薄膜的矫顽力在  $(0.16-0.4) \times 10^5$  A/m 之间<sup>[3]</sup>, 外场垂直磁化时, 磁滞回线的矩形比一般在 0.5 左右. 而我们制备的 Co-Ni 合金纳米线阵列的矫顽力在  $(0.64-0.8) \times 10^5$  A/m 之间, 矩形比在 0.6—0.9 之间. 矫顽力和矩形比都比同样组分的二维 Co-Ni 合金薄膜大得多. 其中  $\text{Co}_{44}\text{Ni}_{56}$  热处理后的矫顽力和矩形比都比较大, 由于我们使用的 AAO 模板的孔密度高达  $1 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ , 因而这种合金纳米线阵列膜有可能成为一种很有前途的超高密度的垂直磁记录材料.

综上所述, 我们利用交流电沉积的方法, 成功地制备了 Co-Ni 合金纳米线阵列膜. 通过改变合金的组分能在一定的范围内调节合金膜的矩形比和矫顽力, 比单一的 Co 和 Ni 金属纳米线具有更大的可控性. 当外磁场垂直膜面磁化时, 样品的矫顽力和磁滞回线矩形比都比相同组分的二维合金薄膜大得多, 热处理后, 样品的矫顽力虽然略有下降, 但矩形比得到很大的提高, 这种阵列膜有可能成为一种很有前途的高密度垂直磁记录材料.

- [1] G. M. Chow, S. H. Lawrence *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **74** (1999), 1889.
- [2] R. H. Victoria, *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1987), 188.
- [3] W. H. Safranek, *The Properties of Electrodeposited Metals and Alloys* (Elsevier, New York, 1974) p. 291.
- [4] United States Patent. Patent Number: 5741435. Date of Patent, Apr. 21, 1998.
- [5] United States Patent. Patent Number: 4808279. Date of Patent, Feb. 28, 1989.
- [6] K. Ounadjela, R. Ferre, L. Louail, *J. Appl. Phys.*, **86** (1997), 5455.
- [7] J. L. Duvail, S. Dubois, L. Piroux *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **84** (1998), 6359.
- [8] K. Liu, K. Nagodawithana, P. C. Searson, C. L. Chien, *Phys. Rev.*, **51** (1995), 7381.

- [9] C. W. Wang, Y. Peng, S. L. Pan, H. L. Zhang, H. L. Li, *Acta Physica Sinica* **48** (1999), 2146 [in Chinese] 王成伟、彭勇、潘善林、张浩力、力虎林, *物理学报* **48** (1999), 2146.
- [10] G. M. Chow, J. Ding, J. Zhang *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **75** (1999), 1889.
- [11] Toshiro Tanaka, Migaku *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **84** (1998), 6768.
- [12] Y. Peng, H. L. Zhang, S. L. Pan, H. L. Li, *J. Appl. Phys.*, **87** (2000), 7405.
- [13] Y. Peng, R. J. Zhou, H. L. Li, *Chinese Science Bulletin*, in pressed [in Chinese] 彭勇、周荣洁、力虎林, *科学通报*, 待发表.
- [14] S. L. Pan, H. L. Zhang, H. L. Li *et al.*, *Chemical Journal of Chinese Universities* **20** (1999), 1622 [in Chinese] 潘善林、张浩力等, *高等学校化学学报* **20** (1999), 1622.

## PREPARATION AND MAGNETIC RESEARCH OF Co-Ni ALLOY NANOWIRES ARRAY\*

QING DONG-HUAN<sup>1)</sup> PENG YONG<sup>2)</sup> WANG CHENG-WEI<sup>1)</sup> LI HU-LIN<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> *Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China*

<sup>2)</sup> *Applied Magnetics Key Laboratory of the Ministry of Education, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China*

(Received 25 June 2000; revised manuscript received 15 July 2000)

### ABSTRACT

Co-Ni alloy nanowire arrays were prepared by AC electrochemical deposition into nanoporous anodic alumina oxide (AAO) template with mixed  $\text{NiSO}_4$  and  $\text{CoSO}_4$  solution as electrolyte. The microscopy, crystalloid structure and magnetic properties of the Co-Ni alloy nanowires were investigated by transmission electron microscopy (TEM), electron diffraction and vibrating sample magnetometer (VSM) respectively. The TEM and XRD results show that the nanowires in an array are very uniform and very regular, with an aspect ratio varying from 1 to 100, which have (111) and (011) preferred orientations during growth. VSM result shows that such nanowire arrays has a strong perpendicular magnetic anisotropy, the squareness (0.6–0.9) and the coercivity ( $0.64 \times 10^5 \text{ A/m}$ – $0.8 \times 10^5 \text{ A/m}$ ) of which were very high when the magnetic field was perpendicular to the axis of the nanowire. The coercivity and the squareness were much higher than those of planar Co-Ni alloy thin films. After heat treatment, the squareness of the sample was up to 0.8.

**Keywords:** Co-Ni alloy nanowires, squareness, perpendicular magnetic anisotropy, nanowire arrays

**PACC:** 7560, 7530C, 8115L

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 69890220).