

外加磁场对 Co 纳米线生长过程的影响*

葛世慧 黎超 马骁 李伟 李成贤

(兰州大学教育部应用磁学开放实验室, 兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

(2000 年 2 月 3 日收到, 2000 年 7 月 3 日收到修改稿)

用电化学沉积的方法成功地制备出 Co 纳米线阵列. 通过在纳米线沉积过程中加磁场来影响其生长. 用透射电子显微镜、X 射线衍射和振动样品磁强计对样品的结构和磁性进行了测试分析. 结果表明外磁场导致 Co 晶粒定向生长得到的纳米线阵列具有垂直磁各向异性, 矫顽力和矩形比大大提高.

关键词: 纳米线, 电沉积, 垂直磁各向异性

PACC: 7560, 8245, 6480

1 引 言

随着计算机、多媒体及信息高速公路的发展对存储密度要求的不断提高, 垂直磁记录技术的研究已引起人们的高度重视. 高密度垂直磁记录技术要求存储介质的易磁化轴垂直于膜面取向, 同时还要求介质具有高饱和磁化强度及在垂直于膜面方向上高的剩磁(矩形比)和适当大的矫顽力. 近年来, 人们已尝试了用电化学沉积的方法在各种模板上制备纳米线阵列^[1-4], 该结构具有较高的垂直磁各向异性, 作为高密度垂直磁记录介质有很大的应用潜力. 但迄今为止, 这方面的研究主要集中在通过改变模板中纳米孔径大小、改变磁性材料组成或电化学沉积参数等来提高垂直磁各向异性^[4-6]. 本文利用电化学方法, 将 Co 沉积到具有纳米孔洞的聚碳酸酯膜中, 研究了在纳米线形成过程中外加磁场对其生长的影响, 成功地制备出具有单轴磁各向异性的 Co 纳米线阵列. 利用 X 射线衍射(XRD)和振动样品磁强计(VSM)对样品的结构和磁性进行了测试和分析. 结果表明外磁场导致 Co 晶粒定向生长, 矫顽力和垂直磁各向异性均明显增大.

2 实 验

室温下, 用单电解槽、三电极体系在硫酸钴溶液($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.9 mol/L)中电沉积 Co 纳米线. 样

品衬底采用 Whatman 公司生产的聚碳酸酯膜^[7]. 这种膜由重离子快速通过后进行化学腐蚀, 在其内形成直径为纳米量级并与膜面垂直的圆柱状孔洞. 本实验采用的膜厚约 10 μm , 纳米孔洞的直径为 400 nm, 孔密度为 $10^6/\text{mm}^2$. 电沉积前, 用直流磁控溅射在聚碳酸酯膜的一面镀上约 100 nm 厚的 Cu 基底作为电沉积时的工作电极. 采用恒电压工作方式, 工作电压为 -1.0 V(相对于 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ 参比电极), 电解液 pH 值为 3.6. 外加磁场与膜面垂直, 大小为 1.2×10^4 A/m. 在沉积过程中, 由于孔洞刚填满时电流会突然增加, 我们在这时停止电沉积. 纳米线的长度就大约为膜的厚度.

用透射电子显微镜(TEM, 日立公司, H600 型)、扫描电子显微镜(SEM, JEOL JSM-5600LV)和 X 射线衍射(XRD)观察了膜的表面形貌和纳米线的结构; 用振动样品磁强计(VSM, TOEI Vibrating Sample Magnetometer Japanese, VSM-5S-15)测试了样品的磁性.

3 结果与讨论

图 1 为本实验所采用的 400 nm 聚碳酸酯膜表面形貌的 SEM 照片. 可以看出孔洞呈圆形, 分布较均匀. 用三氯甲烷将生长有 Co 线的聚碳酸酯膜溶掉, 将纳米线解离到附有碳膜的铜网上进行透射电镜观察, 得到 Co 纳米线的 TEM 图(图 2). 可以看出纳米线直径约 380—420 nm, 沿长度方向分布较均匀.

* 国家自然科学基金(批准号: 59671017)资助的课题.

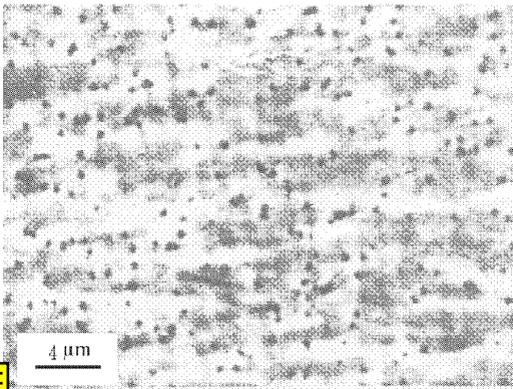


图 1 聚碳酸酯膜表面形貌的 SEM 图

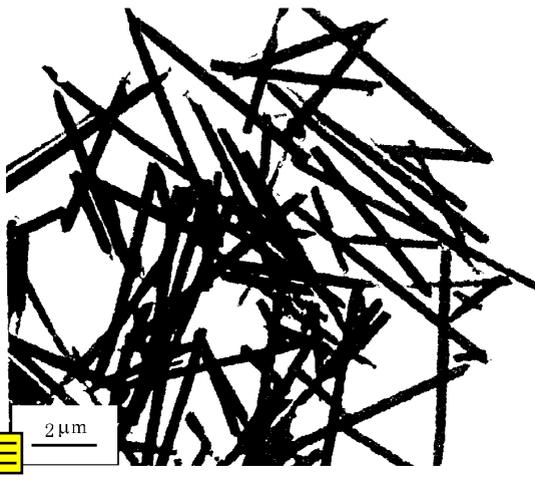


图 2 Co 纳米线的 TEM 图

用已腐蚀掉 Cu 基底的生长有 Co 线的聚碳酸酯膜进行 X 射线衍射测量. 图 3 (a) (b) 为不加外磁场和加 1.2×10^4 A/m 磁场下生长的 Co 纳米线的

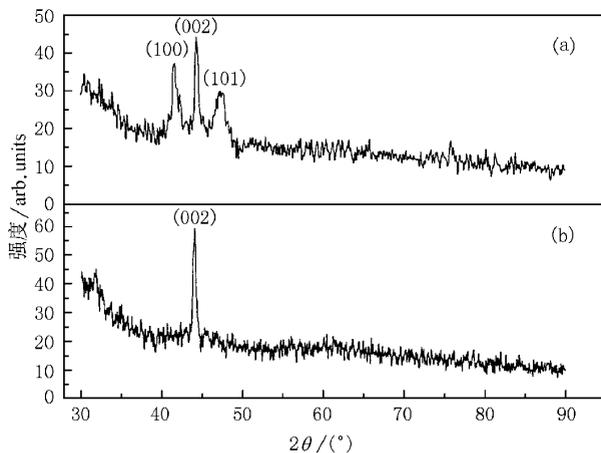


图 3 (a) 不加外磁场 (b) 加磁场下生长的 Co 纳米线的 XRD 图

XRD 图. 可以看出, 不加外场时, 主要呈现三个衍射峰, 分别对应 hcp Co (100) (002) (101) 面的衍射. 这三个峰强度比为 86:100:67, 表明一些 Co 晶粒的 c 轴在膜面内 (对应 (100) 面); 一些晶粒的 c 轴与膜面垂直 (对应 (002) 面); 还有一些晶粒的 c 轴与膜面成 28.1° 角 (对应 (101) 面)^[6]. 而在相同条件下有外场时生长的纳米线的 XRD 图只有一个很强的峰, 它来自于 hcp Co 的 (002) 面, 表明 Co 晶粒的 c 轴沿纳米线的轴向, 线阵列形成了很强的 (002) 结构.

图 4 (a) 为生长时不加磁场所得到的 Co 纳米线的磁滞回线. 可以看出, 在外磁场与膜面垂直 (H_\perp) 和平行 (H_\parallel) 时, 测得的磁滞回线几乎重合, 几乎没有磁各向异性, 且矫顽力 H_c 和矩形比 M_r/M_s 都很小. 理论研究表明^[8], 对无限长圆柱体, 磁化强度垂直于柱体轴线时由形状各向异性产生的退磁能密度为 $\mu_0 M_s^2/4$ (对 Co 来说, 即为 6×10^5 J/m³)^[1], 而磁化强度与柱体轴线平行时为零, 这将驱使磁化强度沿圆柱体轴向排列. 而如将单根 Co 纳米线近似地

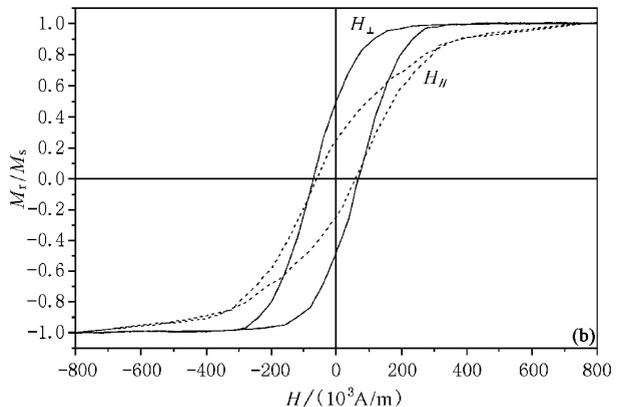
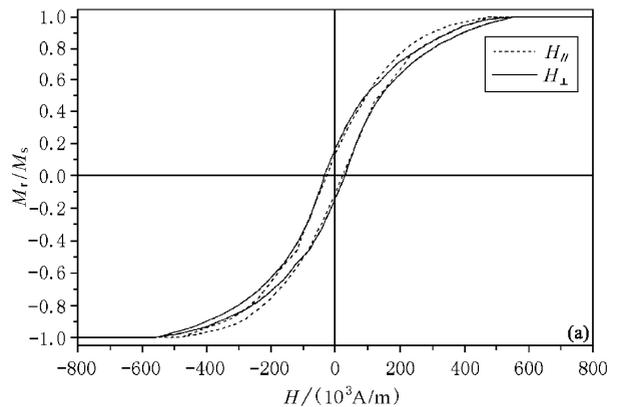


图 4 (a) 不加外磁场 (b) 加磁场下生长的 Co 纳米线列的磁滞回线 H_\perp 、 H_\parallel 分别为外磁场方向垂直于膜面, 磁化方向平行于膜面

看成无限长圆柱体,形状各向异性将使磁化强度沿轴向排列,即垂直于膜面.如果磁晶各向异性远小于形状各向异性,当外加磁场沿轴向时,将得到矩形磁滞回线.但对 Co 来说,其磁晶各向异性能密度($K_1 = 5 \times 10^5 \text{ J/m}^3$)^[1]与形状各向异性能密度具有同一量级,二者都影响磁化强度的取向.由前面 XRD 结果可知,没加外场生长的 Co 纳米线其大部分晶粒的 c 轴(易磁化轴)平行于膜面(对应(100)面)或与膜面成 28.1° 角(对应(101)面),只有部分晶粒的 c 轴与膜面垂直(对应(002)面).这样磁晶各向异性驱使磁化强度沿 c 轴排列,即平行于膜面,形状各向异性驱使磁化强度垂直于膜面,二者竞争的结果,使磁化强度择优取向很小,且两条回线的 H_c 和 M_r/M_s 都不大.

但对外加磁场作用下生长的 Co 纳米线,XRD 结果表明 Co 晶粒的 c 轴沿磁场方向生长,即与线轴向平行.此时,磁晶各向异性与形状各向异性都倾

向于使磁化强度沿轴向排列,因此垂直磁各向异性增大,垂直磁化时 H_c 达到 $7.2 \times 10^4 \text{ A/m}$,矩形比为 0.5(图 4(b)).此时的矩形比和矫顽力仍然不是很大的原因归结于:纳米孔洞与膜面不是严格垂直,存在一定偏差^[9];纳米线仍然具有有限的长度,轴向的退磁因子不为 0,磁化时将降低矩形比;另外,相邻线之间的相互作用也将降低 H_c 的值^[10].

4 结 论

用电化学方法在具有纳米孔洞的聚碳酸酯膜中制备出 Co 纳米线结构.对在其沉积过程中不加磁场和有磁场两种情况下得到的 Co 纳米线的研究发现在外加磁场作用下制备的纳米线中晶粒沿磁场方向生长,其 c 轴沿外磁场方向,即沿线轴方向排列,从而大大提高了矫顽力和矩形比,显示出较强的垂直磁各向异性.

- [1] T. M. Whitney, J. S. Jiang *et al.*, *Science*, **261**(1993), 1316.
 [2] L. Piraux, S. Dubois *et al.*, *J. Mag. Mag. Mater.*, **165**(1997), 352.
 [3] L. Sun, P. C. Seaton, C. L. Chien, *Appl. Phys. Lett.*, **74**(1999), 2803.
 [4] M. Lederman, R. O. Barr, S. Schultz, *IEEE Trans. on Mag.*, **81**(1995), 3793.
 [5] H. Daiman, O. Kitakami, *J. Appl. Phys.*, **73**(1993), 5391.
 [6] S. T. Roschenko, I. G. Shipkova *et al.*, *J. Mag. Mag. Mater.*,

148(1995), 108.

- [7] S. A. Whatman, Avenue Einstein, B-1348 Louvain-La-Neuve, Belgium.
 [8] B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*(Addison-Wesley Publishing Company, U. S. A, 1972) p. 57 p. 240.
 [9] R. Ferre, K. Ounadjela *et al.*, *Phys. Rev.*, **B56**(1997), 14066.
 [10] J. M. Garcia, A. Asenjo *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **85**(1999), 5480.

THE INFLUENCE OF MAGNETIC FIELD ON THE CRYSTAL GROWTH OF ELECTRODEPOSITED Co NANOWIRES*

GE SHI-HUI LI CHAO MA XIAO LI WEI LI CHENG-XIAN

(*Applied Magnetics Key Laboratory of the Ministry of Education , School of Physical Science and Technology ,Lanzhou University ,Lanzhou ,730000 ,China)*

(Received 3 February 2000 ; revised manuscript received 3 July 2000)

ABSTRACT

Cobalt nanowires have been electrodeposited into the pores of polycarbonate membranes. Through the comparison of two kinds of samples fabricated without magnetic field and with 1.2×10^4 A/m magnetic field ,respectively ,the influence of magnetic field on the structure of electrodeposited Co nanowires has been investigated. Combined with transmission electron microscopy ,X-ray diffraction and vibrating sample magnetometer measurements ,we found that the samples deposited under magnetic field form texture ,therefore exhibit uniaxial magnetic anisotropy ,and the coersivity (H_c) and squareness (M_r/M_s) were greatly enhanced.

Keywords : nanowire , electrodeposition , perpendicular magnetic anisotropy

PACC : 7560 , 8245 , 6480

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59671017).