

一维 Co 单晶纳米线的 x 射线研究*

孟凡斌¹⁾ 胡海宁²⁾ 李养贤¹⁾ 陈贵锋¹⁾ 陈京兰²⁾ 吴光恒^{2)†}

¹⁾ 河北工业大学材料学院, 天津 300130

²⁾ 中国科学院物理研究所北京凝聚态物理国家实验室, 北京 100080

(2004 年 5 月 28 日收到, 2004 年 6 月 13 日收到修改稿)

对电化学沉积法在多孔氧化铝中制备的一维单晶 Co 纳米线阵列的结构和形态利用各种 x 射线衍射测量方法进行了细致的表征. 确定了阵列中的纳米线在线长方向均为一致的晶体学取向, 并以很高的平行度排列. 并且发现生长条件可能在一维纳米线中引起不同程度的螺旋晶格扭曲. 根据实验观察结果提出了一个具有手性的螺旋扭曲模型. 利用超导量子干涉磁强计测量了样品在 300K 下的磁特性, 分析发现螺旋扭曲可以在相当大的程度上改变纳米线阵列的各向异性. 说明利用磁弹性效应有可能有效地调节纳米线的磁各向异性.

关键词: 纳米线, 单晶, x 射线摇摆曲线, x 射线极图

PACC: 7550, 7590

1. 引 言

一维纳米材料因其在磁记录方面的潜在应用价值而受到人们的广泛关注^[1-3]. 由于在氧化铝模板上利用电化学沉积制备一维纳米线具有设备简单, 制作方便等优点而成为人们常用的一种方法^[1-12]. 模板沉积法可以合成各种纳米线, 包括金属纳米线、半导体纳米线等等. 对制成的纳米线的表征手段更是各具特色, 常见于文献报道的有 x 射线粉晶衍射 ($\theta-2\theta$ 扫描 XRD), 扫描电镜 (SEM), 透射电镜 (TEM) 等, 其中 XRD 为利用宏观手段推测其微观结构的一种手段. 本文除采用常用的 $\theta-2\theta$ 扫描 XRD 之外, 又利用 x 射线摇摆曲线及 x 射线极图等手段对利用电化学沉积的 Co 纳米线的结构和形态进行了细致的研究, 并将它们的形态特征与磁测量结果进行了对比. 发现 Co 纳米线可以生长为单根以单晶长轴为 $[100]$ 的纳米线, 并且以很高的平行度择优排列. 择优排列的 Co 纳米线由于生长条件的变化, 在生长过程中可能发生具有手性的曲扭, 并对阵列的宏观磁性有很大的影响.

2. 实验方法

本文所研究的一维 Co 纳米线是利用直流电化学沉积方法在氧化铝模板中制备的. 电化学沉积过程大致如下: 室温下, 在含有 Co^{2+} 的电解液中, 利用直流稳压电源进行电化学沉积, 沉积电位选在 2V, 对于后面标注为 Co-2 的样品, 所用沉积电位要高出 20% 左右.

对得到的一维 Co 纳米线我们利用 Philips X'pert 衍射仪对其 x 射线粉晶衍射 (XRD) 摇摆曲线及极图进行了表征. 并利用超导量子干涉磁强计对样品的磁性进行了测量.

3. 结果和讨论

图 1 分别给出了标记为 Co-1 和 Co-2 的纳米线阵列的 XRD 测量结果. 两种 Co 纳米线阵列样品均只在位于 41.6° 处测到相当于 $\text{Co}(\text{hcp})$ 结构 $[100]$ 的一个峰. 峰强度很大, 峰形很锐. 在图 1 中阵列样品底面附着的大约 300nm 厚的 Cu 电极并没有去除, 而 XRD 中并未显示 Cu 的相关峰, 因此图 1 表现的实际上是 x 射线能够穿透的深度范围内的结构现象. 但将上述铜电极溶去, 从初始生长底面做 XRD, 发

* 国家自然科学基金(批准号 50371101)资助的课题.

† E-mail: usem201@aphy.iphy.ac.cn; 电话 010-82649247.

现结果与图 1 是一样的. 这意味着纳米线自始至终都是同一方式生长的. 同时进一步说明, 利用本工作采用的沉积条件, 可以获得整根均为单晶的纳米线, 取向一致并具有相当好的平行度. 从图中可以看出, Co 单晶纳米线的长轴方向为 (hcp) Co 的 [100].

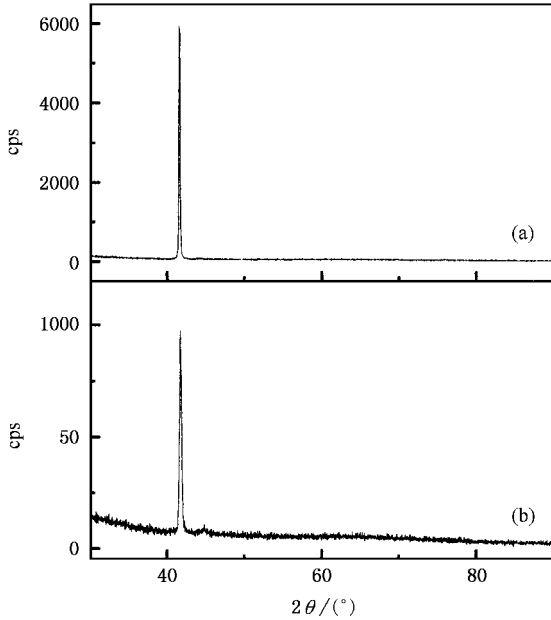


图 1 Co 纳米线阵列的 XRD 结果 (a) Co-1, (b) Co-2

XRD 的 $\theta-2\theta$ 扫描揭示出了单晶 Co 纳米线阵列上述的一些性质, 但由于普通 x 射线粉末衍射测量方式的限制, 无法看到样品进一步的结构细节. 为此, 我们在两个样品的峰值所在位置分别测量了它们的 x 射线衍射的摇摆曲线.

图 2 给出了两个样品在各自特征峰附近的摇摆曲线. 可以看到, Co-1 样品的摇摆曲线是半高宽约为 2.4° 的单峰, 峰顶位置位于 20.8° , 与材料的结构特征和图 1 的结果是一致的, 进一步表明了单晶纳米线的整体平行度是非常高的. 但是样品 Co-2 的摇摆曲线却与 Co-1 很不一致, 显示出双峰的形状. 双峰分别以 20.8° 为中心, 各自偏离约 $\pm 5^\circ$, 衍射极大分别位于 15.2° 和 25.3° 的位置上, 而在 20.8° 处是一个衍射强度仅为峰高的 $2/3$ 的低谷. 整个摇摆曲线明显宽化, 强度也比单峰低很多. Co-2 样品出现这种摇摆曲线的原因将在本文后面部分讨论. 从这里我们可以看出, 一般 XRD 的 $\theta-2\theta$ 的扫描测量可以判定纳米线是否为单晶, 沿长轴取向等特征, 而更为细致的结构特点则要求更加多样和精细的衍射测量.

从前面的测量已经可以判定纳米线是单根单晶

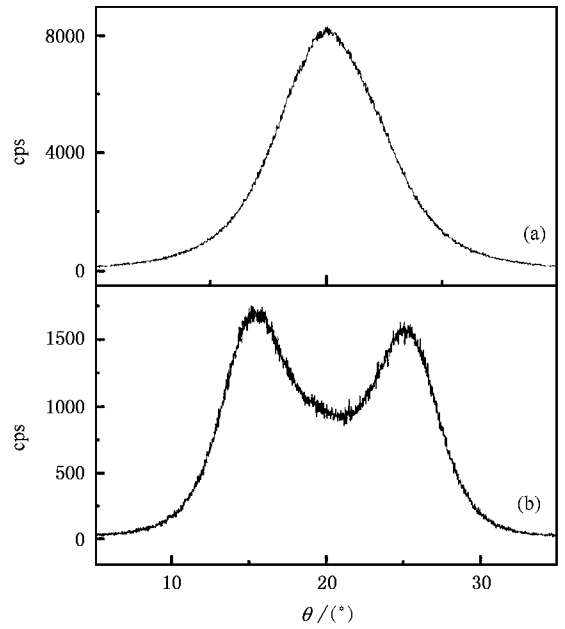


图 2 两种 Co 纳米线样品在各自特征峰附近的摇摆曲线 (a) Co-1, (b) Co-2

的, 且可以确定其长轴方向, 但是尚不了解这些单晶纳米线的取向关系, 如躺在阵列面内的 Co 线的 c 轴是如何排列的? 为此我们进一步作了几个低指数面的 x 射线衍射极图, 如图 3.

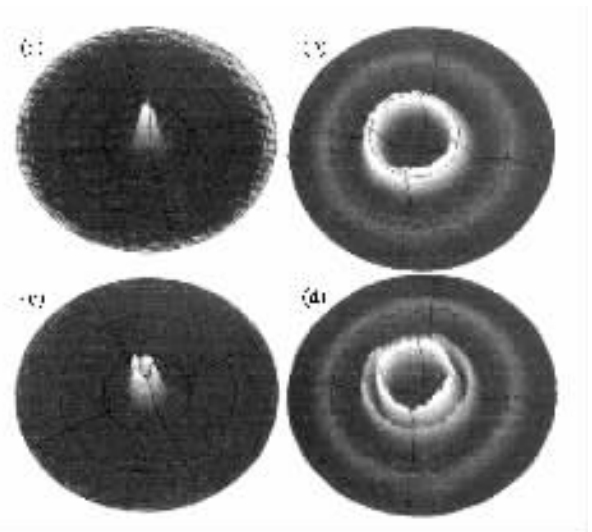


图 3 两种 Co 纳米线样品在不同晶面族的极图 (a, b) Co-1 纳米线阵列分别在 (100) 和 (101) 晶面族的极图 (c, d) Co-2 纳米线阵列分别在 (100) 和 (101) 晶面族的极图

图 3 给出了 Co-1 和 Co-2 两个样品的 (100) 和 (101) 两个晶面族的极图. 所得到的极图是按照 Schulz 反射法测得的, 其中试样绕自身平面转角 (β) 为 $0^\circ-360^\circ$, 倾角 (α) 为 $0^\circ-90^\circ$, 步长为 0.5° . 可以

看到, Co-1 的 (100) 是一个相对较锐的尖锥, 位于极图中心位置, 而 (101) 面的衍射则在极图上显示为围绕圆心, 衍射最大为位于 $\alpha = 30^\circ$ 处的一个火山口形的环状峰, 且峰高在 $\beta = 0^\circ - 360^\circ$ 内是基本一致的. 由于极图测量的特点, 不在圆心上的峰强均较弱, 且半高宽较大, 但从图中可以看出其峰顶都位于正确的角度处. 这个结果说明, Co 单晶纳米线相互之间除 $[100]$ 方向一致外, 其他晶体取向是围绕着 $[100]$ 方向任意取向的. 与 XRD 测量一致, 在极图测量中, 测量不到 $(\text{hcp})\text{Co}$ 的 c 轴, 也就是 $[001]$ 的衍射. 同时, 从 (101) 面的衍射呈火山口状可以推测, 各个纳米线的 $[001]$ 轴也是围绕着 $[100]$ 方向, 并躺在纳米阵列的面内任意分布的. $(\text{hcp})\text{Co}$ 结构的 $[001]$ 轴是磁晶各向异性中的易磁化方向. 纳米线阵列的 $[001]$ 轴的排列方式, 决定了阵列的各向异性是由纳米线的形状各向异性和晶体各向异性的竞争结果决定的.

与 Co-1 不同, Co-2 样品 (100) 面的极图是一个围绕圆心, 衍射极大在距中心约 5° 处形成一个火山口形状, 不像 Co-1 样品那样峰顶位于圆心位置. 从极图测量与摇摆曲线测量原理的异同, 可以知道, 图 3(c) 中的环形火山, 对应的是图 2 中 Co-2 样品双峰中的一个.

图 3(d) 中 Co-2 的 (101) 衍射是双环火山口, 两个衍射极大的位置分别在 $\alpha = 30^\circ \pm 5^\circ$ 处, 偏离正常衍射位置的角度与图 2 的双峰是一致的, 由此可以知道, 同样是由单晶纳米线组成的 Co-2 阵列, 其 $[100]$ 方向是大致而不是严格地垂直于阵列面, 而面内的 $[001]$ 取向也是任意的. 极图的测量说明了 Co-2 样品具有不同于 Co-1 的结构特点, 与图 2 的摇摆曲线测量是可以相互印证的.

根据 x 射线衍射的原理, 在摇摆曲线测量中如果一个峰在其特征峰附近对称地劈裂成两个衍射极大, 意味着原有晶格被分成两套畸变的晶格, 并且这两套晶格分别以一个不大的但确定的角度对称而相反地偏离正常取向. 在本文的纳米线阵列中, 只有纳米线绕 $[100]$ 轴螺旋扭转, 形成的晶格曲扭才有可能产生这样的结果. 为此, 结合前面所表征的单根单晶且全体择优取向的纳米阵列和各种 x 射线的衍射结果, 我们提出一个可以形成上述具有双峰结构的纳米线的可能的模型: 左手螺旋或右手螺旋的曲扭模型, 如图 4 所示.

根据在 Co-2 的摇摆曲线中, 位于 $\alpha = 20.8^\circ \pm 5^\circ$ 处出现了双峰, 我们认为可能是纳米线在生长过程

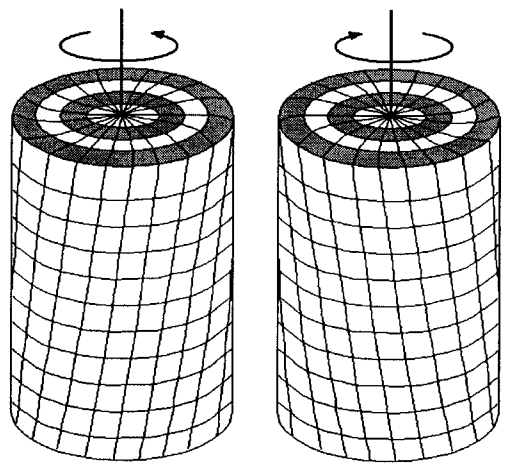


图 4 纳米线中晶格曲扭模型(假定在每个柱状壳层(阴影区)晶格的曲扭是相同的, 并随壳层半径的增加而增大. 根据摇摆曲线和极图的结果可以知道, 在纳米线中左手螺旋和右手螺旋的曲扭都是存在的)

中较高的沉积电位或其他原因造成了生长的不完整性, 线体被轴螺旋地绕其纵轴旋转一定角度的晶格曲扭. 根据这一模型, 这种曲扭并不使纳米线横截面上中心部分的晶格发生畸变, 但离中心越远则畸变越大. 也就是说, 畸变最大发生在每根纳米线横截面的最外一圈. 这样曲扭后的纳米线以前述的择优取向方式排列成阵列后, 从阵列表面看, 畸变大的晶格的总面积远大于畸变小的晶格的总面积. 所以, 摇摆曲线的衍射被劈裂成两个, 且对称地偏离正常的 α 角. 考虑到 (101) 晶面族的极图中在 $\alpha = 30^\circ \pm 5^\circ$ 处的两个“火山口”的出现, 我们认为这种曲扭应具有手性, 即左手螺旋和右手螺旋. 这是目前唯一能够解释摇摆曲线的双峰和极图中双环火山口的模型.

通过一个简单的计算可以知道, 对于一个圆柱, 如果在它的柱截面上以一个等差数列为半径做圆环, 则每个圆环的面积随半径 r 的变化是与 r 成线性关系的. 而衍射的强度是与衍射面积成正比的, 于是就得到了类似图 3(c) 中在 20.8° 处的低谷. 根据这样的一个缺陷模型同样可以很好地解释上述极图中出现的 (100) 晶面族的火山口状的衍射峰和 (101) 晶面族的双环型衍射峰.

本工作还测量了这些样品的磁性, 如图 5 所示. 图中给出了两个样品在 300K 下的磁滞回线. 对于 Co-1 样品, 我们看到在室温下几乎是各向同性的. 这是由于沉积的单晶 Co 纳米线是沿 $(\text{hcp})\text{Co}$ 的 $[100]$ 晶向生长的, 而这一方向为 Co 的难磁化方向, $(\text{hcp})\text{Co}$ 的易磁化方向为 c 轴方向, 恰好是垂直于

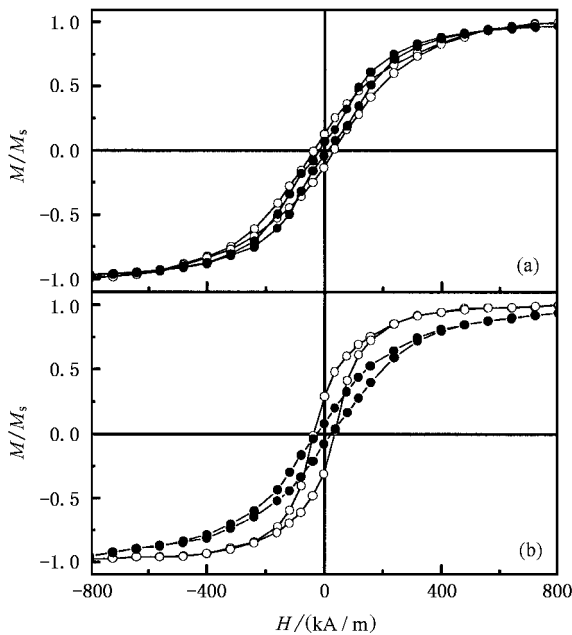


图5 两种 Co 纳米线阵列的磁性(其中—●—为垂直于纳米线的长轴方向的磁滞回线, —○—为平行于纳米线的长轴方向的回线)(a) Co-1 (b) Co-2

纳米线的长轴方向,且由于 Co 在 c 轴方向上与在其他方向上的各向异性很大,故而造成 Co-1 纳米线的上述特征.目前对 Co 纳米线各向异性的流行观点认为,其最终磁化行为是由形状各向异性和晶体各向异性的相互竞争决定的^[5,6].Co-2 样品的结果如图 5 (b)所示,该样品在室温下表现出较强的形状各向异性.虽然都是单晶纳米线,但由于 Co-2 样品中存在着晶格曲扭,而单晶 Co 本身又具有磁弹性各向

异性^[13],由此可以认为是晶格曲扭造成了其磁各向异性的改变.上述的螺旋曲扭产生的磁弹性效应削弱了 c 轴方向的易磁化特性,从而使形状各向异性上升为主导因素.这与前人观察到的结果是一致的:目前报道的表现为平行易磁化的 Co 纳米线,都是多晶或多相的^[4,7-9].对于类似垂直记录这样要求单线特性一致的应用,多晶或多相 Co 纳米线虽然解决了平行各向异性的问题,但容易造成线与线磁性的个体差异.而本工作则说明,一定的沉积条件可以使纳米线在生长过程中产生曲扭生长.其应力和磁弹性效应可以用来调节纳米线的各向异性特性.既解决了 Co 纳米线(尤其是单晶纳米线)不容易形成平行各向异性的问题,又保证了纳米线之间的一致性.

4. 结 论

本文对电化学沉积法在多孔氧化铝中制备的一维单晶 Co 纳米线阵列的结构和形态利用 x 射线衍射技术的 $\theta-2\theta$ 扫描、摇摆曲线和极图方法进行了细致的表征.确定了阵列中的纳米线在线长方向均为一致的晶体学取向,并以很高的平行度排列.并且发现在一维纳米线中存在着不同程度的,具有手性的螺旋晶格曲扭,并根据实验观察结果给出了曲扭模型.利用超导量子干涉磁强计测量了样品在 300K 下的磁性,分析发现螺旋扭曲可以在相当大的程度上改变纳米线阵列的各向异性.说明利用磁弹性效应,采用不同的生长条件,可能是一个调节纳米线磁各向异性的有效方法.

[1] Whitney T M, Jiang J S, Searson P C and Chien C L 1993 *Science* (Washington, DC, U.S.) **261** 1316
 [2] Almalawi D, Coombs N and Moskovits M 1991 *J. Appl. Phys.* **70** 4421
 [3] Thurn-Albrecht T, Schotter J, Kastle G A, Emley N, Shibauchi T, Krusin-Elbaum L, Guarini K, Black C T, Tuominen M T and Russell T P 2000 *Science* **290** 2126
 [4] Paulus P M, Luis F, Krok Il M, Schmid G and de Jong L J 2001 *J. Magn. Magn. Mater* **224** 180
 [5] Ferre' R, Ounadjela K, George J M, Piraux L and Dubois S 1997 *Phys. Rev. B* **56** 14 066
 [6] Ounadjela K, Ferre' R, Louail L, George J M, Maurice J L, Piraux L and Dubois S 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 5455

[7] Zeng H, Skomski R, Menon L, Liu Y, Bandyopadhyay S and Sellmyer D J 2002, *Phys. Rev. B* **65** 134426
 [8] Ge S H, Ma X, Li C and Li W 2001 *J. Magn. Magn. Mater* **226-230** 1867
 [9] Piraux L, Dubois S, Duvai J L, Ounadjela K and Fert A 1997 *J. Magn. Magn. Mater* **175** 127
 [10] Henry Y, Ounadjela K, Piraux L, Dubois S, George J M and Duvail J L 2001 *Eur. Phys. J. B* **20** 35
 [11] Masuda H and Fukuda K 1995 *Science* **268** 1466
 [12] Wang Y W, Zhang L D, Meng G W, Peng X S, Jin Y X and Zhang J 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 2502
 [13] Zhong W D 1998 *Ferromagnetism* (Vol. 2) Science press) p21 (in Chinese)[钟文定 1998 铁磁学(中册)科学出版社)第 21 页]

X-ray diffraction investigation of single – crystal Co nanowires^{*}

Meng Fan-Bin¹⁾ Hu Hai-Ning²⁾ Li Yang-Xian¹⁾ Chen Gui-Feng¹⁾ Chen Jing-Lan²⁾ Wu Guang-Heng²⁾

¹⁾ School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

²⁾ Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

(Received 28 May 2004 ; revised manuscript received 13 June 2004)

Abstract

Structure and morphology of single-crystalline hcp Co nanowires fabricated by electrodeposition were investigated in detail by various x-ray diffraction methods. The results confirm that the Co nanowires can be deposited in single crystalline with the same crystal orientation of [100] along the longitudinal axes. The arrays were composed from those nanowires preferentially in [100] direction with very high parallelity, but the [001] axis of the nanowires randomly lies in the array plane. By slightly higher depositing voltage, some twisted deformation could happen in the nanowires with chiral behavior. A twisted model has been brought forward to explain the experimental results. Magnetization properties measured by superconducting quantum interference device magnetometer at 300K indicated that the twisted lattices in the wire significantly affected the anisotropy of the nanowires due to the magnetoelastic effect, and consequently, the magnetic easy axis can be tuned to the longitudinal direction effectively.

Keywords : nanowire, single-crystal, x-ray rocking-curve, x-ray pole-figure

PACC : 7550, 7590

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50371101).