

电化学沉积 Fe 单晶纳米线生长中的取向控制^{*}

胡海宁 陈京兰 吴光恒[†]

(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 8 月 18 日收到 2004 年 9 月 2 日收到修改稿)

利用电化学沉积方法,发现了一种能够动态地控制铁纳米线生长方向的沉积方法,利用该方法沉积了包括 [110]取向 [200]取向及非晶态三种结构和取向的一维 Fe 纳米线阵列.对于三种纳米线阵列,测量了它们的磁性,分析发现具有 [200]择优取向纳米线阵列的方形度,各向异性特性和矫顽力都比 [110]取向阵列有很大的改善.

关键词:磁性纳米线,电化学沉积,取向控制

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].由于氧化铝模板电化学沉积方法制备一维磁性纳米线,具有设备简单,操作方便等优点而近年来为人们经常采用.从以往的工作看,利用电化学模板沉积法合成 Fe 纳米线相当容易获得单一取向的纳米线阵列,但是除了部分结果为非晶态结构外,一致取向的纳米线阵列大都为 [110]取向,这似乎意味着在相关条件下沉积的 Fe 纳米线在此方向具有择优生长特性^[1-8].磁记录应用要求纳米线在线长轴方向具有平行各向异性.但是,铁的 [110]晶向与 [111]方向同为难磁化方向,因此,过去工作中都采用相对小的线直径(5—35nm)利用增加其形状各向异性来压制 [110]取向的铁纳米线的晶体各向异性.本文报道一种奇特的动态生长取向控制方法,并利用该方法在大直径(60nm)的氧化铝模板上生长出了 [200]取向的 Fe 纳米线阵列.使 Fe 纳米线的长轴成为易磁化方向,实现了晶体各向异性与形状各向异性的一致.通过变化沉积条件还生长了具有不同取向和结构的纳米线阵列,包括具有 [200][110]取向的单晶纳米线阵列和非晶态 Fe 纳米线阵列,并对它们的磁特性进行了测量和比较.本工作作为研究不同结构和晶态的 Fe 纳

米线阵列的特性提供了各种数据.同时,也使得大面积可控取向生长 Fe 纳米线阵列成为了一种可能.

2. 实验和讨论

本文的一维 Fe 纳米线是利用电化学沉积的方法在氧化铝模板上制备的.氧化铝模板是采用二次氧化法制备的^[9,10],其过程大致如下:将厚度为 0.3mm 的高纯 Al 片(99.999%)剪成一定的形状,在 Ar 气氛围下 500℃退火 2h 以去除应力和再结晶,在丙酮中超声清洗,在 HClO₄:C₂H₅OH = 1:4 的混合溶液中进行电化学抛光,随后将用蒸馏水清洗干净的铝片在 0.3mol/L 的草酸中 12℃ 40V 的电压下进行第一次氧化约 10h.氧化后表面的氧化层用磷酸和铬酸的混合溶液除去.随后在同样的条件下进行第二次氧化约 11h,除去底部未被氧化的铝层,在 5% 的磷酸中开孔,得到孔径为 60nm,厚度约为 60μm 两端打通的氧化铝模板(长径比达到 1000).最后在氧化铝模板的一面镀上一层约 300nm 厚的 Cu 作为电极.

电化学沉积设备采用的是 DJS-292A 型恒电位仪.样品电化学沉积的过程大致如下:室温下,在含有 0.2mol/L 的 Fe²⁺ 的电解液中,采用三电极系统进行电化学沉积,沉积电位均选在 1.1V(饱和甘汞电极作为参比电极).对于不同取向和结构的纳米线控

^{*} 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.

制条件,将在下面分别详细给出.

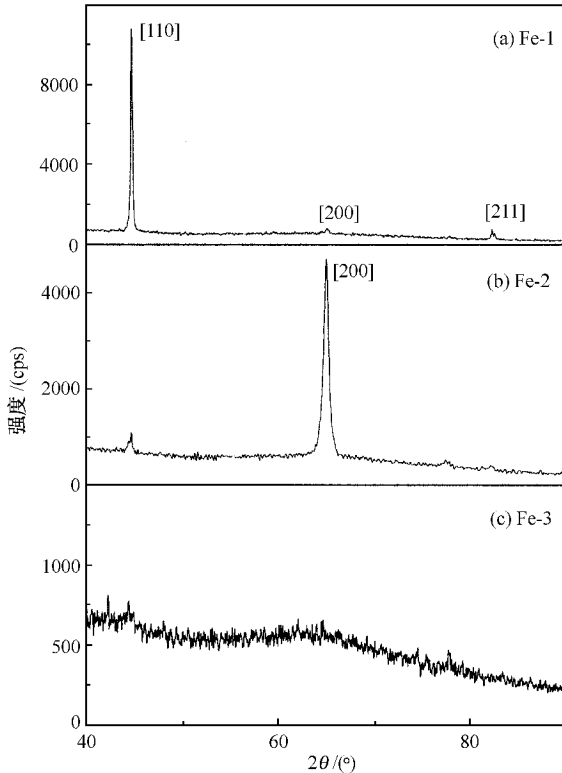


图1 三种纳米线阵列的XRD (a) Fe-1 (b) Fe-2 (c) Fe-3

图1示出利用Cu的 $K\alpha$ 射线测量了不同的沉积条件得到三种Fe纳米线的XRD.对于这三种样品分别用Fe-1, Fe-2和Fe-3表示. Fe-1纳米线沿[110]晶向择优取向, Fe-2沿[200]晶向择优取向,而Fe-3则是非晶态结构.对于这三种样品的生长条件分别为(1) Fe-1,在含有0.2mol/L的 FeCl_2 溶液中,加适量稀HCl调节其pH值约为2.6,之后利用恒电位仪在1.1V(饱和甘汞电极作为参比电极)的电位下进行电化学沉积.(2) Fe-2,也是在含有0.2mol/L的 FeCl_2 溶液中沉积的,使纳米线生长方向改变成[200]的方法是在纳米线生长的前两分钟动态调节溶液的pH值,从3.8改变到2.6,所采用的沉积电位仍为1.1V,之后一直沉积至长满为止.对这一结果进行了多次重复,我们发现,只有通过动态变化pH值才能得到这一结果,在初始pH值为2.6的溶液中,即使采用同样条件,获得的仍然是[110]取向的阵列.(3)对于Fe-3,其实验条件是在0.2mol/L $\text{FeCl}_2 + 30\text{g/L H}_3\text{BO}_3 + 1\text{g/L}$ 维C酸的混合溶液中, pH值为3.1,同样选用1.1V的电位进行电化学沉积.

对于得到的三种样品利用SQUID测量了它们在300K下的磁滞回线,如图2所示.其中(a) Fe-1,

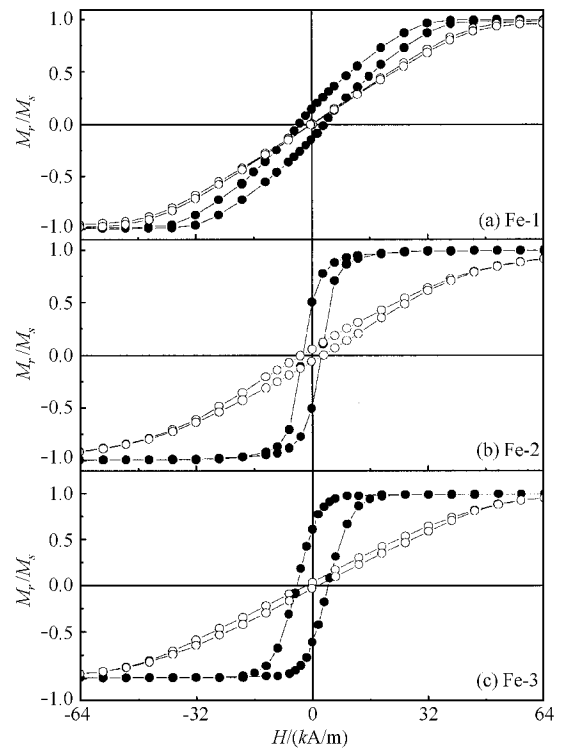


图2 室温(300K)下三种纳米线阵列的磁滞回线 (a) Fe-1, (b) Fe-2 (c) Fe-3 (—●—为平行于纳米线方向, —○—垂直于纳米线方向)

(b) Fe-2 (c) Fe-3.从磁测量结果可以明显看出:对于[110]择优取向的Fe-1,由于沿纳米线的方向为其较难磁化方向,故沿纳米线方向的饱和场较高,约为560kA/m,且在易磁化方向上的剩磁比(M_r/M_s)很小,约为14%.对于沿[200]择优取向的Fe-2纳米线,由于纳米线长轴沿易磁化方向,故其饱和场很低,约为240kA/m,且在易磁化方向上的剩磁比(M_r/M_s)要大很多,约为50%.有趣的是,对于没有取向的非晶态Fe-3样品,其饱和场也在240kA/m,而沿易磁化方向的剩磁比(M_r/M_s)最大,约为61%.

通常的观点认为纳米线的易磁化是由磁晶各向异性和形状各向异性共同作用的结果.我们知道块体Fe的磁晶各向异性能密度为 $5 \times 10^{-2} \text{J/cm}^3$ ^[11],而具有很大长径比的纳米线可以看作一维无限长的柱体,因此形状各向异性能(πM_s^2)为 $9.5 \times 10^{-1} \text{J/cm}^3$ ($M_s = 1740 \text{kA/m}$)^[11],即其形状各向异性比其磁晶各向异性要大一个量级.这就是为什么具有难磁化取向的Fe-1样品,其磁晶各向异性在对易磁化方向所起的作用仍小于形状各向异性的原因.而对于具有易磁化取向的Fe-2,由于形状各向异性和磁晶各向异性的易磁化均沿纳米线方向,故显示出很强的

沿纳米线方向的易磁化. 这是第一次对晶体各向异性和形状各向异性一致的铁纳米线的磁性的报道. 对于没有任何取向的非晶态的 Fe 纳米线只有形状各向异性在起作用, 这样, 其磁化行为完全由形状各向异性决定. 从图 2 可以看出 [200]取向的纳米线的矫顽力和方形度都比非晶结构的差, 前者是容易理解的, 因为 Fe-2 纳米线是单晶的, 对磁畴的钉扎能力不如非晶的好. 而方形度稍差的原因, 估计是阵列中尚存少量 [110]取向的纳米线所致. 这一点, 从图 1 的 XRD 测量也可以看出. 我们也测量了 300 K 温度的三种样品的磁化曲线. Fe-2 的方形度和各向异性均无改变, 矫顽力从 88kA/m 变成 80kA/m 稍有降低.

我们目前尚未见生长出 [200]择优取向的铁纳米线的报道. 除了部分非晶结构的工作外, 几乎全部工作的纳米线生长方向都在 [110]方向^[7, 8, 12]. 本工作发现的控制纳米线生长取向的方法, 有效地改变了纳米线的择优生长方向. 但为什么只有这样动态地酸化溶液才能够控制生长取向的机理, 目前尚不知晓. 由于上述铁的磁特性, 以往工作都采用减小纳

米线直径的方法, 突出形状各向异性并压制晶体各向异性. 像本工作这样直径达到 60nm 的纳米线, 仍然能有平行各向异性, 方形度达到相当高水平的报道是没有的. 进一步的工作将优化生长条件, 以获得全部 [200]择优取向的纳米线阵列, 在更小的孔径中尝试生长取向的控制方法, 并弄清控制取向的机制. 争取在提高纳米线密度的同时, 实现晶体各向异性和形状各向异性一致的铁纳米线阵列, 并期望利用小的纳米线直径, 提高阵列的矫顽力.

3. 结 论

本工作发现了一种能够动态地控制铁纳米线生长方向的电化学沉积方法, 即在生长的开始阶段, 酸化生长溶液. 采用这种方法, 我们获得了 60nm 直径的三种不同取向和结构的纳米阵列样品. 分析了它们的磁化行为特性. [200]择优取向纳米线阵列的方形度, 各向异性特性和矫顽力都比 [110]取向阵列得到了很大的改善. 这种晶体各向异性和形状各向异性一致的铁纳米线的磁性行为, 是第一次报道的.

- [1] Almawlawi D , Coombs N and Moskovits M 1991 *J. Appl. Phys.* **70** 4421
- [2] Thum-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
- [3] Paulus P M , Luis F , Kröll M , Schmid G and de Jong L J 2001 *J. Magn. Magn. Mater.* **224** 180
- [4] Langlais V , Arrii S , Pontonnier L and Tourillon G 2001 *Scripta Mater.* **44** 1315
- [5] Zeng H , Skomski R , Menon L , Liu Y , Bandyopadhyay S and Sellmyer D J 2002 *Phys. Rev. B* **65** 134426
- [6] Sellmyer D J , Zheng M and Skomski R 2001 *J. Phys. Condens.*

Matter **13** R433

- [7] Yang S G , Zhu H , Yu D L , Jin Z Q , Tang S L and Du Y W 2000 *J. Magn. Magn. Mater.* **222** 97
- [8] Zhang X Y , Wen G H , Chan Y F , Zheng R K , Zhang X X and Wang N 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 3341
- [9] Masuda H and Fukuda K 1995 *Science* **268** 1466
- [10] 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
- [11] Zhong W D 1998 *Ferromagnetism* (Vol. 2 (Science press) chapter 7 (in Chinese) 钟文定 1998 铁磁学 (中册) 科学出版 第七章]
- [12] Li F S , Ren L Y , Niu Z P , Wang H X and Wang T 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14** 6875

Control of the preferred orientation in electrodeposited single-crystal Fe nanowires^{*}

Hu Hai-Ning Chen Jing-Lan Wu Guang-Heng

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

(Received 18 August 2004 ; revised manuscript received 2 September 2004)

Abstract

Three different-structured Fe nanowires , including preferred orientations of [110] [200] and morphology nanowires ,were electrodeposited by a method of changing the pH value of the aqueous bath . And the [200]-preferred Fe nanowire was reported for the first time so far as we know . Magnetic properties of the three kinds of nanowires were measured by superconducting quantum interference device(SQUID) magnetometer . Compared with the [110] preferred nanowire array ,the [200] preferred one has a high aspect ratio with improved anisotropy and coercivity . It is first time that the magnetization of Fe nanowire arrays with the crystal anisotropy and shape anisotropy in the same direction has been reported .

Keywords : magnetic nanowire , electrodeposition , control preferred orientation

PACC : 7550 , 7590

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