

# 大规模制备 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 纳米线阵列及其磁学特性研究\*

符秀丽<sup>1)</sup> 王 懿<sup>2)</sup> 李培刚<sup>1)</sup> 陈雷明<sup>1)</sup> 张海英<sup>1B)</sup> 涂清云<sup>3)</sup> L. H. Li<sup>4)</sup> 唐为华<sup>1)†</sup>

<sup>1)</sup>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)

<sup>2)</sup>北京大学物理系,北京 100871)

<sup>3)</sup>北京师范大学物理系,北京 100875)

<sup>4)</sup>Department of Physics, University of Rhode Island, Kingston, RI 02881, USA)

(2004 年 5 月 19 日收到,2004 年 7 月 8 日收到修改稿)

利用电化学沉积方法在高度有序纳米孔氧化铝模板中大规模制备了  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  纳米线阵列. 该方法得到的  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  纳米线产率高(约  $10^{12}$ — $10^{13}/\text{cm}^2$ ),而且这些纳米线阵列具有(111)择优生长取向和很高的纵横比. 与体材料相比,这些  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  纳米线阵列具有更高的矫顽力和较大的剩磁比等性能,在微型磁性元件领域将具有广泛应用前景.

关键词:纳米线阵列,磁性

PACC:6146,7500,8100

## 1. 引 言

目前,绝大多数磁性器件都是基于薄膜材料制备的.在这种二维薄膜材料中,磁性粒子直径和磁化方向分布范围较宽,磁性粒子之间的间距不断变化且不可控制,因此各向异性不高,且矫顽力和磁滞回线的矩形比也较小<sup>[1]</sup>,难以满足一些磁性器件的应用要求.随着纳米结构生长技术的发展,这一状况正在发生改变.近年来,开发周期性磁性纳米线材料在磁性器件应用研究中引起人们极大兴趣<sup>[2-5]</sup>.由于磁性纳米线材料具有平行线轴的一维性质,故会显示出一些特殊性能,如:巨磁阻抗效应、巨磁电阻(GMR)效应.当外磁场沿着纳米线轴向磁化时,它们会表现出高矫顽力、大剩磁比<sup>[6-8]</sup>.这些磁性纳米线潜在的用途是作超高密度垂直磁记录介质、GMR 读出磁头、超高灵敏度微型磁传感器等.此外,它们也是研究磁相互作用和磁化过程的理想体系.

不同组分比的 Ni-Fe 合金材料表现出一系列的物理特性,是磁性材料中最通用的一种软磁材料,具有广泛的应用前景<sup>[9-11]</sup>.在实际应用中,除了要求制备的材料具有特殊物理性能,同时还需要大面积或大规模产出技术.本文利用电化学沉积方法在高度

有序的纳米孔氧化铝模板中大规模制备出了  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  纳米线阵列.相对于体材料而言,这种纳米线阵列具有更高的矫顽力(约为  $84349.5 \text{ A/m}$ )较大剩磁比(约为 0.93)等优良性能.利用本文方法得到的  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  纳米线产率高(大约  $10^{12}$ — $10^{13}/\text{cm}^2$ ),可满足实际应用的需求.

## 2. 实 验

本工作采用两步阳极氧化<sup>[12]</sup>工艺制备多孔阳极氧化铝模板.先将裁剪好的高纯(99.999%)铝片进行脱脂、退火以及电化学抛光等预处理.再将预处理后的铝片在  $0.3 \text{ mol/L H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液中进行两步阳极氧化,电极工作电压为  $40 \text{ V}$ ,溶液温度为  $5^\circ\text{C}$ .最后使用  $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{NaCl}$  和盐酸混合溶液(摩尔浓度比为 4:2:1)去除残留金属铝,利用 6wt%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液化学腐蚀去掉障碍层,并用去离子水多次清洗、烘干.

在烘干后的多孔阳极氧化铝模板一面溅射  $400 \text{ nm}$  厚的铜膜作为传统三电极沉积系统的工作电极,石墨电极为反电极,饱和甘汞电极为参比电极.由  $0.2 \text{ mol/L}$  的  $\text{NiSO}_4$ 、 $0.4 \text{ mol/L}$  的  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $0.01 \text{ mol/L}$  的

\* 中国科学院“百人计划”资助的课题.

† 通讯联系人. Tel (010) 82648051, E-mail: whtang@aphy.iphy.ac.cn

FeCl<sub>2</sub> 和 0.2 g/L 的十二烷基磺酸钠组成电解液<sup>[13]</sup>, 用于制备 Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> 纳米线阵列, 溶液 pH 值为 3.0.

样品制备好后, 用 10wt% NaOH 溶液将氧化铝模板溶去, 然后用扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 观察样品形貌和结构. 用能量色散 x 射线 (EDX) 谱表征合金纳米线中 Ni 元素和 Fe 元素原子百分比. 用旋转阳极 x 射线衍射仪探测样品物相. 用振动样品磁强计 (DMS 型) 测量 Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> 纳米线阵列的室温磁性.

### 3. 结果及讨论

图 1(a) 和 (b) 分别为无沉积物的氧化铝模板的 SEM 形貌以及 Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> 纳米线阵列在氧化铝模板被溶解后的 SEM 形貌. 从图 1(a) 中可观察到氧化铝模板具有高度有序六角密排孔洞, 孔隙密度高, 纳米孔

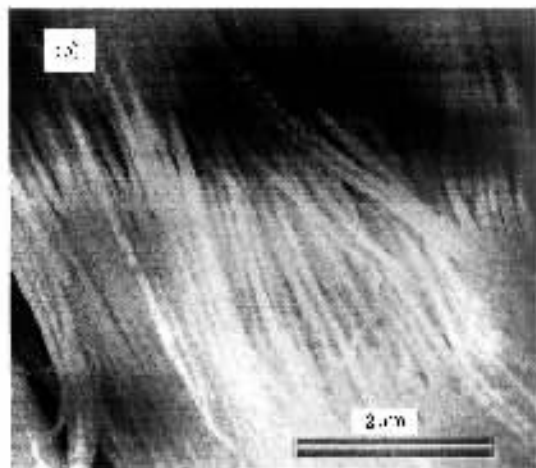
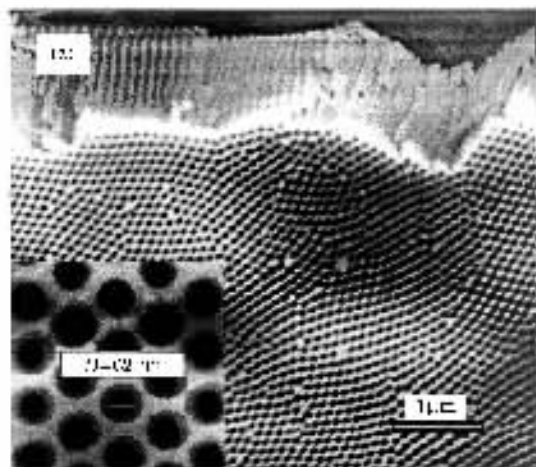


图 1 氧化铝模板的 SEM 照片 (a) 和完全溶去氧化铝模板后的 Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> 纳米线阵列的 SEM 照片 (b)

的直径大约为 62 nm. 在电化学沉积过程中, Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> 几乎完全填充在这些纳米孔洞中, Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> 纳米线形貌和直径与氧化铝模板孔洞形貌和直径完全一致, 纳米线之间相互平行排列 (图中少许纳米线排列不整齐, 这是纳米线失去依靠之故), 纳米线平均直径大约为 63 nm. EDX 分析结果表明, 这些 Ni-Fe 合金纳米线中 Ni 元素的原子百分含量为 80%, Fe 元素的原子百分含量为 20%.

从图 2 Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> 纳米线阵列的 x 射线衍射 (XRD) 图看, 只出现了 Ni 和 Fe 的 fcc 结构的峰, 并没有发现常规体材料的 bcc 结构的峰<sup>[14]</sup>. 同时, 从 XRD 谱还可看出, Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> 纳米线在生长过程中具有 (111) 择优取向. 单根 Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> 纳米线的 TEM 分析和选区电子衍射结果更进一步证实了 Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> 纳米线具有典型的 fcc 结构, 如图 3 所示. 从图 3 中低分辨 TEM 照片还可以看出, 单根 Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> 纳米线表面光滑, 且具有很高的纵横比 (大于 900).

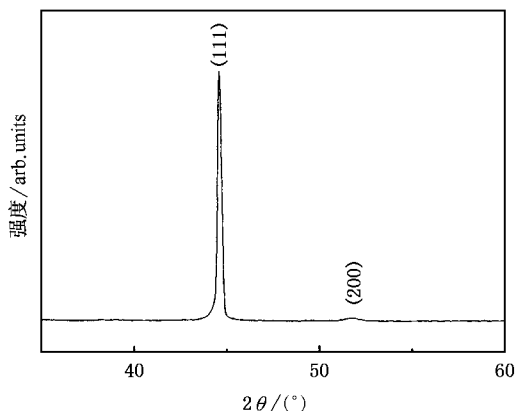


图 2 Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> 纳米线阵列的 XRD 谱

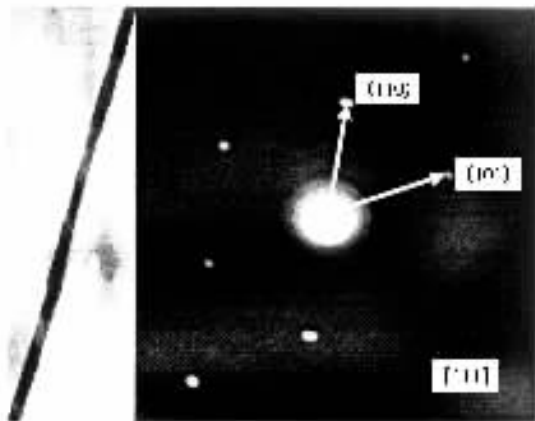


图 3 单根 Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> 纳米线的 TEM 和选区电子衍射照片

图 4 是附在氧化铝模板中的  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  纳米线阵列的室温磁滞回线. 图 4 中的  $\theta$  为外加磁场方向与纳米线轴向之间的夹角. 其中,  $\theta = 90^\circ$  表示外加磁场方向与纳米线轴向互相垂直,  $\theta = 0^\circ$  表示外加磁场方向与纳米线轴向互相平行. 图 4 中右下方插图是矫顽力  $H_c$  随着  $\theta$  值变化关系曲线. 从  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  纳米线阵列的室温磁滞回线可看出, 这些纳米线阵列具有较大的磁各向异性, 易磁化轴平行于纳米线的轴向, 与氧化铝膜平面垂直. 我们知道, 磁体磁各向异性主要由磁体形状各向异性决定<sup>[15]</sup>. 在本研究工作中, 利用电化学沉积方法在氧化铝模板中制备出的  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  纳米线阵列具有很高的纵横比, 磁晶各向异性小, 从而导致这些纳米线具有单轴的形状磁各向

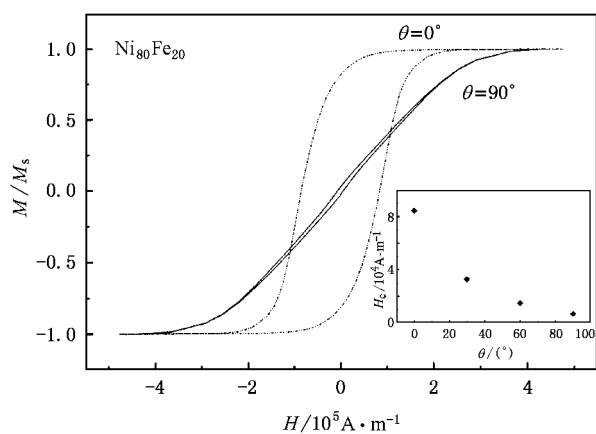


图 4  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  纳米线阵列的室温磁滞回线

异性. 从图 4 还可观察到, 当外磁场沿着纳米线轴向磁化时,  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  纳米线阵列的磁滞回线属于典型矩形磁滞回线, 剩磁比  $S$  ( $S = M_r/M_s$ ) 提高, 其值为 0.93. 此外,  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  纳米线阵列的  $H_c$  值 (84349.5 A/m) 远远大于相应体材料的  $H_c$  值 (小于 796.2 A/m). 当外磁场垂直于纳米线轴向磁化时, 纳米线阵列的  $H_c$  和  $S$  也有所增加 (理论预言  $S$  值应为零), 分别为 6688.7 A/m 和 0.14. 这主要是因为组成纳米线的某些粒子的易磁化轴不是沿着纳米线的轴向之故. 当外磁场垂直于纳米线轴向磁化时, 这些粒子的力矩分量与纳米线的轴向垂直, 从而导致  $H_c$  提高. 另外, 在  $\theta$  角较大时, 一些其他因素也可能使得  $H_c$  提高, 如磁晶各向异性<sup>[16]</sup>、缺陷、近邻纳米线之间的静磁相互作用<sup>[17]</sup>等.

## 4. 结 论

利用电化学沉积方法在高度有序纳米孔氧化铝模板中大规模制备了  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  纳米线阵列. 研究表明, 这些纳米线阵列具有很高的纵横比, 且在生长过程中具有 (111) 择优取向. 这些磁性纳米线阵列与体材料相比, 具有更高的  $H_c$  (约为 84349.5 A/m), 较大的  $M_r/M_s$  (约为 0.93) 等性能. 利用本文方法得到的  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  纳米线产率高 (大约  $10^{12}$ — $10^{13}$ /cm<sup>2</sup>), 能满足实际应用需求. 这些磁性纳米线阵列在微型磁性元件领域将具有广泛的应用前景.

[1] Safraanek W H 1974 *The Properties of Electrodeposited Metals and Alloy* (New York: Elsevier) p291  
 [2] Stephen Y C, Mark S W, Peter R K *et al* 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 6673  
 [3] Sun S, Murray C B, Weller D *et al* 2000 *Science* **287** 1989  
 [4] Yu D L, Yang S G, Du Y W 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1784 (in Chinese) [于冬亮、杨绍光、都有为 2002 物理学报 **51** 1784]  
 [5] Yang H T, Sheng C M, Du S X *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 3114 (in Chinese) [杨海涛、申承民、杜世萱等 2003 物理学报 **52** 3114]  
 [6] Whitney T M, Jiang J S, Searson P C *et al* 1993 *Science* **261** 1316  
 [7] Piroux L, George J M, Despres J F *et al* 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 2484  
 [8] Nielsch K, Wehrspohn R B, Barthel J *et al* 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1360

[9] Gobet J, Cardot F, Bergqvist J *et al* 1993 *J. Micromech. Microeng.* **3** 123  
 [10] Löchel B, Maciossek A, Quenzer H J *et al* 1996 *J. Electrochem. Soc.* **143** 237  
 [11] Romankiw L T 1997 *Electrochim. Acta* **42** 2985  
 [12] Masuda H, Fukuda K 1995 *Science* **268** 1466  
 [13] Steven D L, Shirley R, Daniel T S 1999 *J. Electrochem. Soc.* **146** 1431  
 [14] Li X G, Chiba A, Takahashi S 1997 *J. Magn. Magn. Mater.* **170** 339  
 [15] Tebble R S, Craik D J 1969 *Magnetic Materials* (London: Wiley-Interscience) p99  
 [16] Strijkers G J, Dalderop J H J, Broeksteeg M A A *et al* 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 5141  
 [17] Garcia J M, Asenjo A, Velazquez J *et al* 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 5480

# Large-scale fabrication and magnetic properties of $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ nanowire arrays<sup>\*</sup>

Fu Xiu-Li<sup>1)</sup> Wang Yi<sup>2)</sup> Li Pei-Gang<sup>1)</sup> Chen Lei-Ming<sup>1)</sup> Zhang Hai-Ying<sup>1)B)</sup>  
Tu Qing-Yun<sup>3)</sup> L. H. Li<sup>4)</sup> Tang Wei-Hua<sup>1)†</sup>

<sup>1)</sup> *Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*

<sup>2)</sup> *Department of Physics, Peking University, Beijing 100871, China*

<sup>3)</sup> *Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875, China*

<sup>4)</sup> *Department of Physics, University of Rhode Island, Kingston, RI 02881, USA*

( Received 19 May 2004 ; revised manuscript received 8 July 2004 )

## Abstract

Large numbers of highly ordered  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  nanowire arrays have been fabricated by using electrochemical deposition technique with anodic aluminium oxide templates. The density of  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  nanowire is as high as  $10^{12}$ — $10^{13}/\text{cm}^2$ . The  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  nanowires were grown in a preferred direction of (111) with a high aspect ratio. Compared with the bulk sample,  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  nanowire arrays have enhanced coercivity and larger remanence magnetization.

**Keywords** : nanowire array , magnetic properties

**PACC** : 6146 , 7500 , 8100

<sup>\*</sup> Project supported by the " Hundred Talents Program " of Chinese Academy of Sciences.

<sup>†</sup> Corresponding author. Tel : (010) 82648051 , E-mail : whtang@aphy.iphy.ac.cn