

磁场对模板法制备的 Co 纳米线结构和磁性的影响^{*}

刘文邦 孟卫民 娄元付 刘 曦 张璐然 郑新奇 魏福林[†]

(兰州大学磁学与磁性材料教育部重点实验室, 兰州大学磁性材料研究所, 兰州 730000)

(2009 年 2 月 20 日收到, 2009 年 3 月 13 日收到修改稿)

在用二次氧化法制备的高度有序的氧化铝模板上通过交流电化学方法制备了 Co 纳米线阵列. 研究了外加磁场及电解液 pH 值对纳米线生长的影响. 在 pH 值为 6.0 和 6.5 的电解液中分别在不加磁场和沿纳米线轴向施加 0.3 T 磁场情况下制备了 hcp 结构的 Co 纳米线阵列. 实验数据表明, 沉积时外加磁场和调节 pH 值能有效影响纳米线中 hcp 结构的 Co 晶粒的易磁化轴沿纳米线长轴方向生长. 由于晶粒的磁晶各向异性和纳米线沿长度方向的宏观形状各向异性叠加, 制备的 Co 纳米线阵列具有高垂直各向异性, 高矫顽力和较高矩形比.

关键词: Co 纳米线阵列, 织构, 磁性

PACC: 7550S, 8280F, 7530G

1. 引 言

近年来, 一维磁性纳米线阵列由于具有独特的结构和磁性, 如起因于形状各向异性的垂直各向异性, 高矫顽力, 高矩形比等特性有望成为高密度垂直磁记录介质而备受青睐^[1-3]. 已有大量的文献报道了在高聚物有序模板和氧化铝模板中利用电化学或气相沉积的方法制备垂直膜表面 Fe, Co, Ni 及其合金的磁性纳米线阵列^[4-7]. 其中主要研究了通过改变模板孔径尺寸, 改变沉积参数(如沉积温度, 沉积液的 pH 值, 沉积电流等)和改变沉积液组成来提高磁性能. 实验证明, Co 纳米线阵列的结构与溶液的 pH 值有关. pH 值 < 5.0 时, 纳米线中的 Co 晶粒为 fcc 结构. 由于晶体结构的高度对称性, fcc 结构的 Co 纳米线的各向异性来自形状各向异性; 而当 pH > 5.0 时, 纳米线中的 Co 晶粒为密排六方 hcp 结构. hcp 结构的 Co 表现出较强的磁晶各向异性, 易磁化轴沿 c 轴. 由于密排六方 hcp 结构的 Co 的磁晶各向异性能($K_{\text{ma}} \approx 5 \times 10^6 \text{ J/m}$)与 Co 纳米线的形状各性能($\pi M_s^2 \approx 6 \times 10^6 \text{ J/m}$)在同一个数量级, 所以两者对 Co 纳米线阵列的矫顽力的贡献几乎是相当的. 如果能使 hcp 结构的 Co 晶粒的易磁化方向沿着纳米线长轴方向, 磁晶各向异性和形状各向异性相互叠加,

那么沿纳米线长轴方向矫顽力和矩形比将会大幅度提高.

本实验通过在不同 pH 值的沉积液中外加沿纳米线长轴方向磁场方法影响 Co 纳米线的生长, 研究了不同条件下制备的 Co 纳米线的织构与磁性的变化.

2. 实 验

首先利用二次阳极氧化工艺制备孔径为 40 nm 左右的高度有序的氧化铝模板^[8,9]. 0 度下, 用单电解槽把铝电极放入 0.3 mol/L 的草酸溶液中先后一次氧化 5 h 二次氧化 1 h 制备孔径为 40 nm 左右的氧化铝模板如图 1(a)所示. 然后用交流电化学的方法在做好的氧化铝模板上沉积 Co 纳米线如图 1(b)所示. 配制 0.2 mol/L 的 CoSO_4 , 0.6 mol/L 的硼酸的沉积液, 通过 NaOH 调节 pH 值. 在 pH 为 6, 6.5 的溶液中分别在不加磁场和外加 0.3 T 的沿纳米线方向磁场两种情况下沉积, 具体沉积的条件电压为 13 V, 正弦波 200 Hz, 5 min.

制备的纳米线磁性能的测试使用高灵敏度 VSM-15-5S 型振动样品磁强计, 纳米线的晶体结构分析和织构的判定使用了 Rigaku 公司 Dmax/2000 型 X 射线衍射仪, 模板和纳米线形貌表征用 SEM, 其中

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 30874060)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: weifl@lzu.edu.cn

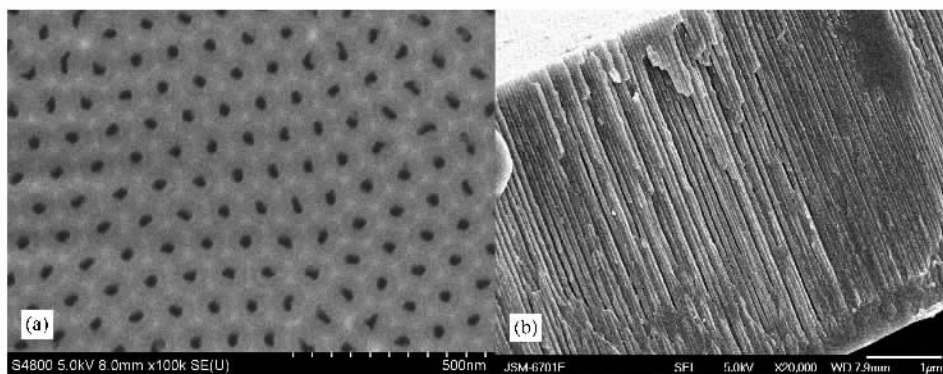


图 1 (a)为孔径约 40 nm 氧化铝模板的 SEM ;(b) Co 纳米线和氧化铝复合体侧面 SEM 图

测 X 射线衍射之前先要将样品在 HgCl_2 的饱和溶液中浸泡 1 h 左右等氧化铝模板从铝基体上溶解下来以后再用蒸馏水多次清洗干净,拿氧化铝模板和 Co 纳米线复合体测 XRD,用 SEM 测纳米线和氧化铝复合体也是用同样办法处理后测。

3. 结果和分析

图 2 分别给出了沉积时电解液 pH 分别为 6.0

和 6.5 时不加外场和沿模板孔洞长轴方向施加 0.3 T 磁场两种条件沉积得到 Co 纳米阵列的磁滞回线。可以看出,沉积时外加磁场使纳米线阵列的矫顽力明显增加。表 1 列出了上述四类样品的相关磁性参数。其中 $H_c(//)$ 和 $H_c(\perp)$ 分别表示测量磁场平行纳米线长轴和垂直纳米线长轴的矫顽力, $S_q(//)$ 和 $S_q(\perp)$ 为相对应的矩形比。

对于一维纳米线阵列,总的有效各向异性场 H_k 可以表示为^[10]

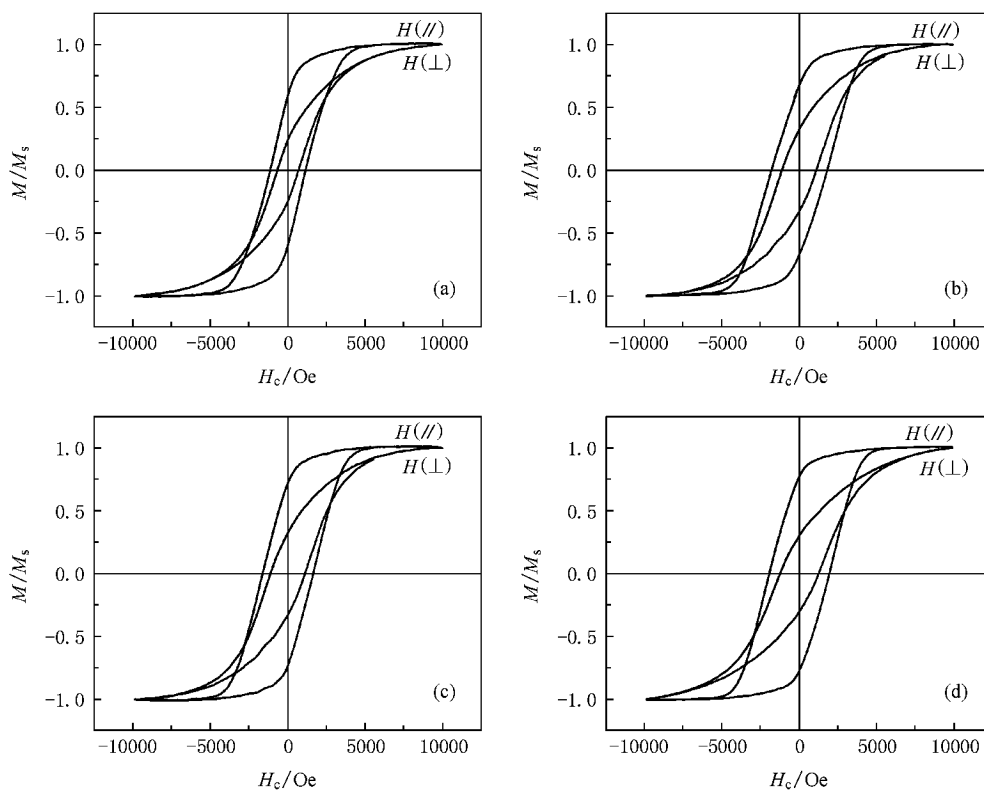


图 2 四种 Co 纳米线阵列的磁滞回线 (a) pH=6.0 不加磁场;(b) pH=6.0 外加沿纳米线长轴方向 0.3 T 磁场;(c) pH=6.5 不加磁场 (d) pH=6.5 外加沿纳米线长轴方向 0.3 T 磁场(1 Oe = 79.5775 A/m)

表 1 与图 2 对应的四种 Co 纳米线的矫顽力和矩形比

样品编号	样品制备条件		磁性参数			
			$H_c(\parallel)$ /Oe	$S_q(\parallel)$	$H_c(\perp)$ /Oe	$S_q(\perp)$
(a)	pH=6.0	不加磁场	1100	0.59	910	0.34
(b)	pH=6.0	加 0.3 T 磁场	1830	0.72	1100	0.32
(c)	pH=6.5	不加磁场	1590	0.71	1105	0.31
(d)	pH=6.5	加 0.3 T 磁场	1960	0.78	1280	0.30

$$H_k = 2\pi M_s - 6.3\pi M_s r^2 L/D^3 + H_{ma}, \quad (1)$$

其中 M_s 饱和磁化强度, r 为纳米线的半径, L 为纳米线长度, D 为线之间的间距. 本实验 Co 纳米线的半径为 20 nm, 长度为 4 μm , 纳米线间距为 100 nm 如图 1 所示.

(1) 式中第一项为形状各向异性, H_{ma} 为磁晶各向异性能. 第二项为纳米线之间的静电耦合作用, 对于纳米线阵列, 第二项的作用弱, 可以忽略不计. 因此, 纳米线阵列的矫顽力由 1, 3 两项之和确定, 它远大于实验值. (1) 式成立的前提是材料为单畴粒子的集合体. 反磁化过程是单畴粒子磁矩的一致转动, 即 S-W 模型. 此外还有磁矩非一致转动的反磁化, 非一致转动的方式有三种模式: 扇形式 (fanning), 涡旋式 (curling) 和曲折式 (buckling). 它们决定的矫顽力与组成材料的直径有关, 并且总是小于一致转动的矫顽力.

材料的反磁化过程的确定, 常用的技术手段有^[11-13] 分析矫顽力与外加磁场角度的关系, 分析矫顽力与温度的关系, 测量磁化反转体积等. 在这里我们通过测量矫顽力与外加磁场角度关系来分析 Co 纳米线的反磁化过程.

图 3 给出了用 pH 为 6.0, 6.5 的电解液在不加磁场和外加沿纳米线长轴方向 0.3 T 磁场制备 Co 纳米线阵列的矫顽力 H_c 和测量角度 θ 之间的关系, 还给出了磁矩一致转动模型 (S-W 模型) 和畴壁位移模型 (Wall Motion 模型) 作为参考. 其中 θ 是测量磁场与纳米线长轴方向的夹角. 可以看出, $H_c(\theta)/H_c(0)$ 比值变化位于 S-W 模型和畴壁移动模型之间, 说明它的反磁化过程既不表现为畴壁位移, 也不是由晶粒磁矩整体一致转动决定的, 而表现出了非一致的反磁化过程^[14] 特征.

图 4 给出了去除铝基体后氧化铝模板和 Co 纳米线复合体测得的 XRD 图谱. 其中 pH 为 6.0, 不加磁场制备的 Co 纳米 XRD 图出现三个衍射峰 (图 4 (a)) 较强的 (10 $\bar{1}0$) 强衍射峰和 (10 $\bar{1}1$) (11 $\bar{2}0$) 两个

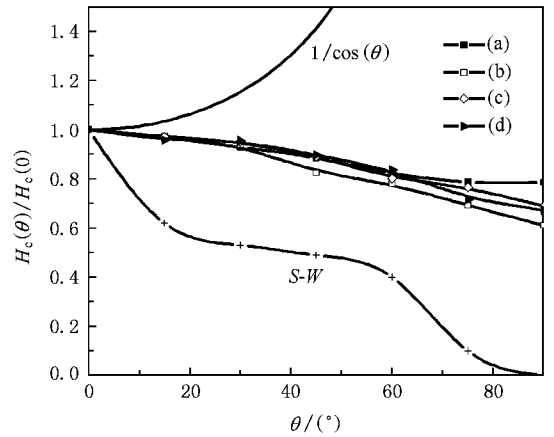


图 3 (a)(b)(c)(d) 四种 Co 纳米线阵列的矫顽力 H_c 和测量角度 θ 之间的关系

相对较弱的衍射峰, 当外加磁场沉积后图 4 (b) (11 $\bar{2}0$) 衍射峰消失 (10 $\bar{1}1$) 峰增强并与 (10 $\bar{1}0$) 峰相当. 调节 pH 为 6.5 同样两种沉积条件下, XRD 图分别为图 4 (c) 只有 (10 $\bar{1}1$) 衍射峰和图 4 (d) (10 $\bar{1}1$) 衍射峰增强并同时出现 (0002) 峰. 可以看出, 加磁场先后纳米线中晶粒的织构由 (10 $\bar{1}0$) 向 (10 $\bar{1}1$) 织构转化, 并且最后出现 (0002) 织构. (10 $\bar{1}0$) 织构对应 hcp 结

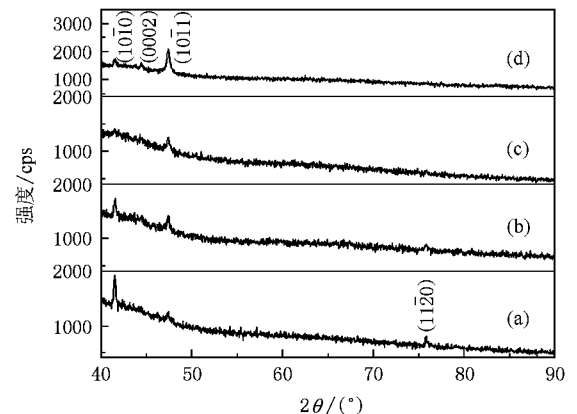


图 4 四种条件下沉积 Co 纳米线的 XRD 图 (a) pH=6.0, 不加磁场; (b) pH=6.0, 沿纳米线方向外加 0.3 T 磁场; (c) pH=6.5, 不加磁场; (d) pH=6.5, 沿纳米线方向外加 0.3 T 磁场

构晶粒易磁化轴和纳米线长度方向垂直 ($10\bar{1}1$) 结构对应的是晶粒易磁化轴向纳米线长度方向转动了 28.1° 的角度, 而 (0002) 结构对应晶粒的易磁化轴和纳米线的长度方向完全一致。

图 5 是 hcp 结构 Co 晶胞的晶面示意图, 当纳米线为 ($10\bar{1}0$) 结构时, 易磁化轴垂直于纳米线长轴方向, 磁晶各向异性对纳米线长轴方向的矫顽力没有贡献, 纳米线长轴方向的矫顽力来自形状各向异性。加磁场后 ($10\bar{1}0$) 和 (0002) 结构增强, 可以认为是晶

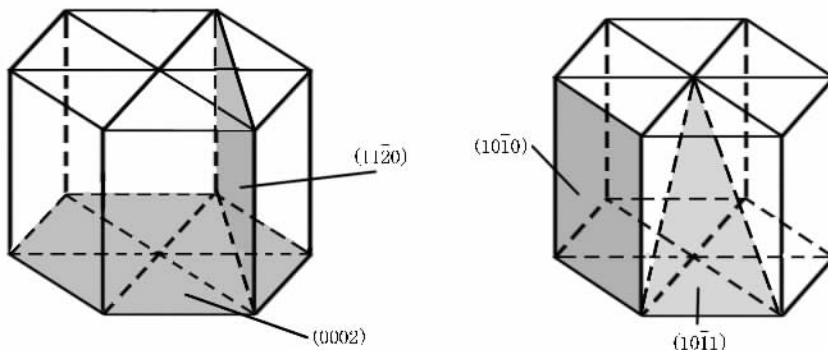


图 5 Co 晶胞及 ($10\bar{1}0$) (0002) ($10\bar{1}1$) ($11\bar{2}0$) 衍射峰对应的晶面

表 2 根据 Scherrer 公式估算得 Co 晶粒大小, 其中 (a) (b) (d) 指 Co 纳米线, 衍射峰为相对应晶面的衍射峰

样品/衍射峰	($10\bar{1}0$)	(0002)	($10\bar{1}1$)	($11\bar{2}0$)
(a) D_{hkl}/nm	56		71	83
(b) D_{hkl}/nm	37		43	
(c) D_{hkl}/nm		57	30	

Scherrer 公式^[15]估算得到的晶粒大小 D_{hkl} 为晶粒在垂直于 (hkl) 晶面方向上晶胞堆垛层数乘以相对应的晶面间距。通过表 2 列出不同衍射峰对应的晶粒大小 D_{hkl} 就可以估算纳米线中单个 Co 晶粒的大体形状。(a) 样品中通过 ($10\bar{1}0$) 和 ($11\bar{2}0$) 两个晶面求得的 D_{hkl} 都大于 40 nm, 实际上, 由于氧化铝模板孔约为 40 nm, 所以可以确定 Co 纳米线中 Co 晶粒沿 c 轴方向的生长受到限制, 晶粒只能沿六角晶的侧面方向生长, 纳米线由大量扁平状晶粒组成。(b) 样品中 ($10\bar{1}0$) 晶面的 D_{hkl} 为 37 nm 与纳米孔径 40 nm 相当, ($10\bar{1}1$) 晶面的晶粒大小约 43 nm。由 ($10\bar{1}0$) 和 ($10\bar{1}1$) 的立体投影关系, 二者也是相符合的。所以 (b) 样品中 Co 晶粒在易轴方向和难轴方向生长长度差不多大小, 大致为等轴晶。(c) 样品中较强的 ($10\bar{1}1$) 衍射峰对应的晶粒大小为 30 nm, 而 (0002) 晶面对应的尺寸大于 ($10\bar{1}0$) 晶面对应的尺寸, 表明 Co 纳米线由大量长形六角柱状晶粒组成。

粒易磁化轴转向磁场方向的结果, 磁晶各向异性在长轴方向贡献增加, 从而使纳米线阵列在纳米线长度方向的矫顽力有大幅度增大, 由无磁场沉积时的 1000 Oe 增至 1800—1960 Oe。

为了进一步研究 Co 纳米线中的 Co 晶粒体系组成, 据图 4 的 XRD 衍射峰的数据并按 Scherrer 公式估算 3 个样品的衍射峰中较强的峰对应的晶粒大小 (沿晶面垂直方向)。表 2 给出了 (a) (b) (d) 三种 Co 纳米线不同衍射峰对应的晶粒尺寸。

可以这样认为, 在纳米线阵列的沉积过程中, 施加磁场可使体系的自由能发生改变, 外加磁场不仅使 hcp 结构的 Co 晶粒的易磁化轴转向磁场方向, 同时影响晶粒的生长状态。不加磁场时纳米线中的 Co 晶粒由于模板孔径的影响, 主要沿侧面方向长大, 晶粒呈扁平状, 形状各向异性使晶粒易磁化轴重垂直于纳米线长度方向, 磁晶各向异性对纳米线沿长度方向的矫顽力没有贡献。施加磁场后, Co 晶粒沿 c 轴的生长得到加强, 晶粒为等轴晶和长柱状晶, 晶粒取向向纳米线长度方向转动, 纳米线沿长度方向的宏观形状各向异性和晶粒的磁晶各向异性叠加, 从而使 Co 纳米线阵列沿纳米线长度方向的矫顽力大幅度提高。

4. 结 论

本实验用交流电沉积的方法通过调节电解液 pH 值和外加 0.3 T 磁场在氧化铝模板上制备了 hcp 结构的 Co 纳米线阵列, 与不加外磁场沉积的纳米线阵列相比, 纳米线中的 Co 晶粒由六角扁平状转化为等轴状和长柱状。Co 晶粒的易磁化轴由垂直纳米线的长度方向转向纳米线的长度方向, 使纳米线宏观的形状各向异性和 hcp 结构晶粒的磁晶各向异性相

互叠加, 纳米线阵列沿长度方向的矫顽力因此大幅度的增加, 研究表明, 外加磁场会影响 Co 纳米

线的定向生长, 有望通过这种方法在外加磁场作用下制备性能较高的 Co 纳米线阵列.

- [1] Gao J H , Zhan Q F , He W , Sun D L , Cheng Z H 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 232506
- [2] Zhan Q F , Chen Z Y , Xue D S , Li F S 2002 *Phys. Rev. B* **66** 134436
- [3] Huang Y H , Okumura H , Hadjipanayis G C , Weller D 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 6869
- [4] Zeng H , Skomski R , Menon L , Liu Y , Bandyopadhyay S , Sellmyer D J 2002 *Phys. Rev. B* **65** 134426
- [5] Hu H N , Chen J L , Wu G H 2005 *Acta. Phys. Sin.* **54** 389 (in Chinese) [胡海宁、陈京兰、吴光恒 2005 物理学报 **54** 389]
- [6] Wang J B *et al* 2004 *Nanotechnology* **15** 485
- [7] Shi H G , Fu J L , Xue D S 2005 *Acta. Phys. Sin.* **54** 3862 (in Chinese) [史慧刚、付军丽、薛德胜 2005 物理学报 **54** 3862]
- [8] Masuda M , Fukuda K 1995 *Science* **268** 1466
- [9] Masuda H , Yamada H , Satoh M , Asoh H , Nakao M , Tamamura T 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 2770
- [10] Han G C , Zong B Y , Luo P , Wu Y H 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 9202
- [11] Herbst J F 1991 *Rev. Mod. Phys.* **63** 819
- [12] Burzo E 1998 *Rep. Prog. Phys.* **61** 1099
- [13] Choe S B , Shin S C 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 532
- [14] Suzuki T , Honda N , Ouchi K 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 4301
- [15] Cong Q Z 1997 *Two-dimensional X-ray diffraction of Polycrystals* (Beijing : Science Press) p90 (in Chinese) [丛秋滋 1997 多晶二维 X 射线衍射 (北京 : 科学出版社) 第 90 页]

Effects of applied magnetic field on microstructure and magnetic properties of template-based Co nanowire arrays^{*}

Liu Wen-Bang Meng Wei-Min Lou Yuan-Fu Liu Xi Zhang Lu-Ran Zheng Xin-Qi Wei Fu-Lin[†]

(Key Laboratory of Education Ministry on Magnetism and Magnetic Materials , Research Institute of Magnetic Materials , Lanzhou University , Lanzhou 730000 , China)

(Received 20 February 2009 ; revised manuscript received 13 March 2009)

Abstract

Arrays of Co nanowires were fabricated by ac electrochemical deposition of metal into high order anodic alumina templates prepared through two-step oxidation method. The effects of applied magnetic field and the pH value of the electrolyte on growth of nanowires were investigated. Arrays of Co nanowires of hcp structure were deposited in the electrolyte whose pH values are 6.0 and 6.5 without magnetic field , then 0.3 T magnetic field was applied along the long axis of nanowires. The experimental results show that external magnetic field and adjustment of pH value of the electrolyte impel the easy magnetization axis of the hcp Co grain to grow along length direction of nanowires. The Co nanowire arrays show higher perpendicular anisotropy , larger coercivity and high M/M_s because the superposition of the crystal anisotropy of hcp Co grains and shape anisotropy of nanowire along length direction.

Keywords : arrays of Co nanowires , texture , magnetic properties

PACC : 7550S , 8280F , 7530G

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10874060).

† Corresponding author. E-mail : weifl@lzu.edu.cn