

金属 Ni 纳米线阵列的制备及其磁性能*

朱 浩 杨绍光 锁志勇¹⁾ 徐 正¹⁾ 都有为

(南京大学物理系, 南京 210093)

1)(南京大学化学系, 南京 210093)

(1999 年 9 月 2 日收到; 1999 年 10 月 18 日收到修改稿)

以 Anopore 为模板, 用电化学沉积的方法制备了磁性金属镍的纳米线阵列. 纳米线的直径约为 200 nm, 长度约为 50 μm , 长度直径比 L/D 达到 250. 此系统中相邻纳米线间存在着很强的耦合, 所以易磁化方向垂直于纳米线的轴向.

PACC: 7530G; 7550C; 8245

1 引 言

早在 50 年代, 科学家们曾预言纳米材料的研究可以拓宽我们所能获得材料的性能. 90 年代以来, 纳米材料成为材料领域一个热门的方向, 引起世界各国的重视. 二维纳米材料(薄膜), 特别是两层磁性金属中间夹一层非磁性或反铁磁性金属的多层膜结构方面, 如 Fe/Cr, Fe/Cu, Fe/Mo, Co/Ru, Co/Cr, Co/Cu 等^[1-3], 人们发现随非磁性层(或反铁磁性层)金属厚度的连续变化, 铁磁层间的耦合呈铁磁耦合、反铁磁耦合振荡, 且振荡出现两种周期, 长周期约 1 nm, 短周期约 0.3 nm, 这种振荡与铁磁层的厚度无关, 巨磁电阻等性质也出现了同样的振荡, 这种现象可以用简单的 RKKY 模型解释. 零维纳米材料(纳米颗粒)方面, 人们发现纳米磁性颗粒的矫顽场比块材有很大提高, 当尺度继续减小就会出现超顺磁性^[4]. 在纳米颗粒复合方面, 调节金属颗粒的尺寸和体积比能获得性能在很大范围内可调的材料^[5]. 一维纳米材料, 由于其对磁存储具有重要意义, 所以更引起人们的注意. 磁性存储的密度主要是由存储每比特所需面积所决定的, 提高存储密度的有效方法之一就是采用纳米线垂直于膜面的纳米线阵列来存储, 由于纳米线是垂直于膜面的, 如果让每个纳米线都能存储一个比特, 那么其存储密度就可以有很大的提高. 已有人用电子束刻蚀的方法, 通过掩模和化学沉积的手段制备出每平方毫米达 1×10^8 纳米线的密度, 但是这一方法很昂贵^[8]. 另外的一个小组, 用电化学沉积的方法在聚合物模板中制备出了镍、钴等磁性金属的纳米线, 由于纳米线间间距较大, 所以相互作用可以忽略^[6]. 我们在 Al_2O_3 模板中制备出镍的纳米线阵列, 每根纳米线的直径约为 200 nm, 由于模板的孔心距约为 300 nm, 在相邻的纳米线之间就存在着较强的耦合, 所以它的性能与上述文献所报道的有很大不同.

* 国家攀登计划(纳米材料科学)(批准号: NMS-07)和江苏省自然科学基金资助的课题.

2 实 验

我们用从 Whatman 公司购买的 Anopore 作为模板. 这种 Anopore 是由 Al_2O_3 材料制得, 具有精确不变形的结构, 它的孔径分布均匀, 孔与孔相互平行且垂直贯通膜面, 具有非常广泛的溶剂和水溶液的相容性, 孔径为 200 nm, 孔心距约为 300 nm, 膜厚为 50 μm .

为了制备纳米线阵列, 先在模板一侧溅射沉积上一层约 1 μm 厚的铜膜作为电极, 然后用电化学沉积的方法在模板的纳米孔洞中沉积金属镍纳米线(装置如图 1 所示). 通过控制电流和沉积时间来控制沉积金属镍的量.

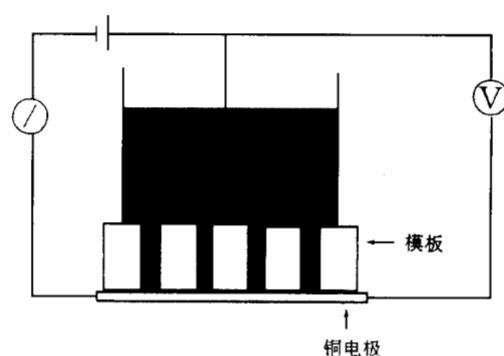


图 1 电化学沉积装置示意图

3 实验结果及讨论

模板中沉积的金属镍纳米线阵列的形貌用 SEM 来研究. 腐蚀掉部分顶部模板, 使纳米线露出, 从顶部拍的 SEM 照片(图 2), 发现由模板中生长的纳米线尺寸约为 200 nm, 且各纳米线生长速度基本一致. 这也从另一角度说明 Anopore 模板是符合我们要求的. 除去模板底部的铜膜电极, 再腐蚀掉部分底部的模板使纳米线露出, 从底部拍的 SEM 照片(图 3), 发现纳米线直径的尺寸与顶部 SEM 照片中的几乎一样, 可见我们制备的纳米线是近似柱形的. 另外, 底部的纳米线也无明显的参差不齐现象. 图 4 为生长在模板中的镍纳米线的截面 SEM 照片. 图 5 为完全腐蚀除去模板后镍纳米线的 TEM 照片. 从图 5 可以清楚地看到我们制备的单根镍纳米线的形貌, 其形状的确是近似柱形, 且尺寸较均匀, 与 SEM 结果一致.

由于镍纳米线直径为 200 nm, 长度约为 50 μm , 所以其长度直径比 L/D 较大, 约为 250, 因而会有较明显的形状各向异性, 单根或不考虑相互作用的镍纳米线的易磁化方向应该沿纳米线的轴向, 这也是许多文献所报道的. 可是对我们制备的样品进行 VSM 测试, 发现垂直于纳米线方向要比平行于纳米线方向更易磁化(见图 6(a)). 我们认为这是由于其他小组所用的大部分是高分子模板, 这种模板制备的纳米线间间距较大(约为 1 μm), 故可忽略相邻磁性纳米线间的耦合^[6,7]. 而我们所采用的 Anopore 模板制备的镍纳

米线,相邻纳米线间间距较小(约为 100 nm),所以相邻的磁性纳米线之间存在的静磁耦合较强,不能再被忽略,这样易磁化方向实际上是磁晶各向异性、形状各向异性和相邻纳

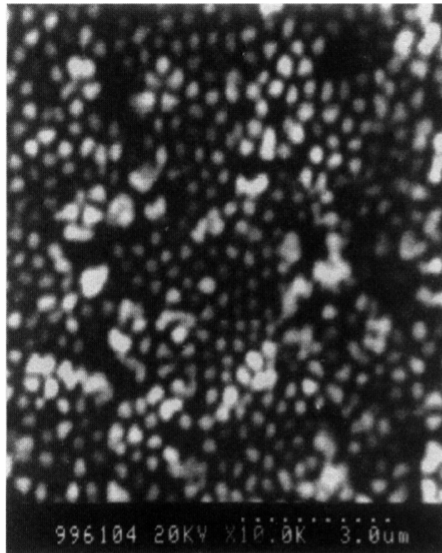


图 2 顶视 SEM 图

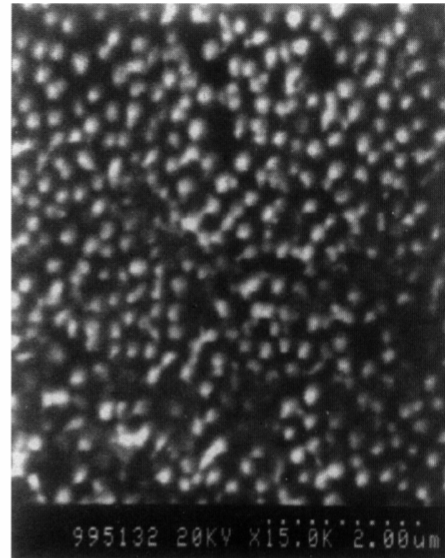


图 3 底视 SEM 图

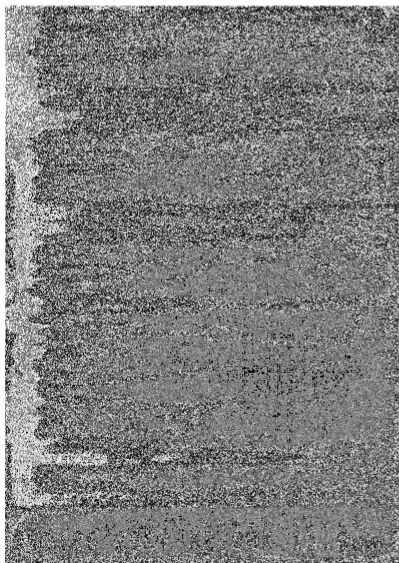


图 4 截面 SEM 图

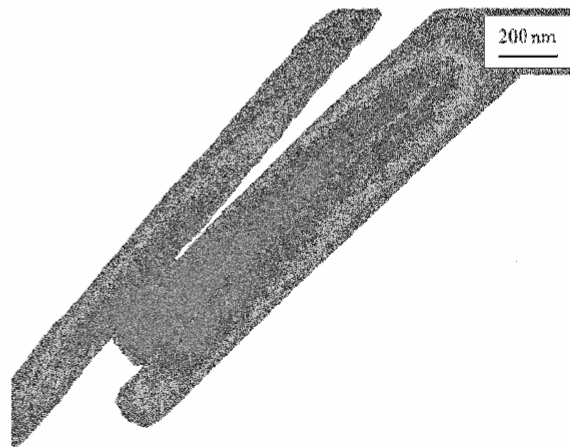


图 5 TEM 图

米线间静磁耦合这三方面因素竞争并共同作用的结果.在我们制备的样品中,由于耦合较强,所以使得易磁化方向沿垂直于纳米线的方向.我们又用直径约为 35 nm,孔心距约为 55 nm 的模板,以同样的方法制备了镍的纳米线阵列,并对其进行了 VSM 测量,测量结果如图 6(b)所示.从图 6(b)可以明显地看出垂直于纳米线方向更易磁化.

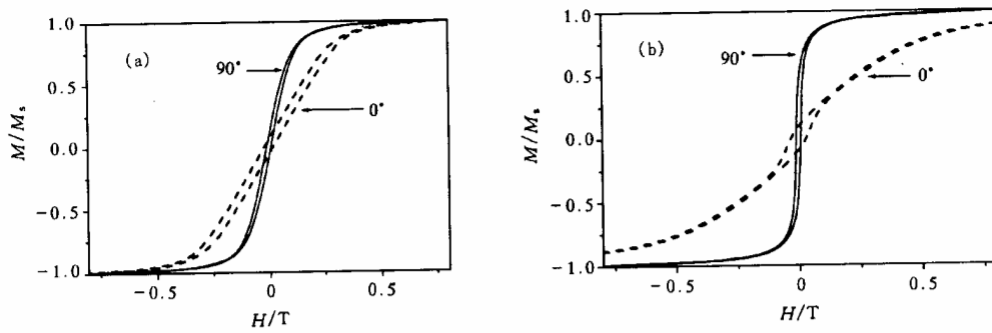


图6 样品的VSM测试 (a)为用孔径200 nm,孔心距300 nm模板制备的样品,(b)为用孔径35 nm,孔心距55 nm模板制备的样品.所标角度为外磁场与纳米线轴向的夹角

4 结 论

用电化学沉积的方法,在Anopore的纳米孔洞中制备了尺寸均匀、排列紧密的镍纳米线阵列.由于纳米线间的相互作用使易磁化方向趋向于沿垂直于纳米线的平面内.这种易磁化方向处于二维平面内的铁磁纳米线阵列有可能作为高存储密度的纵向磁化模式.

- [1] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, *Phys. Rev. Lett.*, **61**(1988), 2472.
- [2] D. J. Kuhinski, H. Holloway, *J. Magn. Magn. Mater.*, **165**(1997), 104.
- [3] S. S. P. Parkin, N. More, K. P. Roche, *Phys. Rev. Lett.*, **64**(1990), 2304.
- [4] H. Takeshita, Y. Suzuki, H. Akinaga *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.*, **165**(1997), 38.
- [5] C. L. Chien, *J. Appl. Phys.*, **69**(1991), 5267.
- [6] K. Qunadjela, R. Ferro, L. Looil *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **81**(1997), 5455.
- [7] T. M. Whitney, J. S. Jiang, P. C. Searson, C. L. Chien, *Science*, **261**(1993), 1316.
- [8] R. O. Barr, S. Y. Yamamoto, S. Schultz, *J. Appl. Phys.*, **81**(1997), 4730.

FABRICATION AND MAGNETIC PROPERTIES OF ARRAYS OF NICKEL NANOWIRES*

ZHU HAO YANG SHAO-GUANG SUO ZHI-YONG^{a)}

XU ZHENG^{a)} DU YOU-WEI

(*Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093*)

a)(*Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093*)

(Received 2 September 1999; revised manuscript received 18 October 1999)

ABSTRACT

Arrays of nickel nanowires are fabricated by electrochemical deposition into template-Anopore. The wires have high aspect ratio $L/D = 250$, with diameter 200 nm and length 50 μm . The easy axis is perpendicular to the nanowire because of the static magnetic interaction between the neighbouring nanowires.

PACC: 7530G; 7550C; 8245

* Project supported by the National "Climbing" Program for Nano-Material Science of China (Grant No. NMS-07) and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China.