

Co 纳米孔洞模板的制备和磁性^{*}

于冬亮^{1,2)} 杨绍光¹⁾ 都有为¹⁾

¹⁾ 南京大学物理系, 固体微结构国家重点实验室, 南京 210093)

²⁾ 江苏教育学院物理系, 南京 210013)

(2001 年 8 月 9 日收到, 2001 年 10 月 24 日收到修改稿)

利用纯度为 99.5% 的 Al 片进行阳极氧化, 制成多孔氧化铝, 通过两步纳米复合, 制备了金属 Co 纳米孔洞模板. 分别用透射电子显微镜(TEM)、X 射线衍射仪(XRD)和振动样品磁强计(VSM)对样品进行了测试分析. TEM 观察的结果显示, 模板孔洞分布均匀、局域有序, 平均孔径为 30nm 左右, 孔心距约为 59nm; XRD 测试的结果表明, 模板是 Co 的多晶, 并且具有明显的(002)取向; VSM 测得模板的矫顽力为 6.164×10^4 A/m, 比 Co 的块材有很大提高.

关键词: 纳米孔洞模板, 电化学, 矫顽力

PACC: 6146, 8245, 7550E

1. 引言

纳米材料的制备是当今物理学、化学和材料科学的研究热点. 粗略地讲纳米材料包括纳米颗粒、纳米线和纳米孔洞材料. 孔径为 2—50nm 的孔洞材料称为介孔材料. 孔径均匀、排列一致的介孔材料, 可以用做模板进行材料组装, 被称为介孔模板. 现有的介孔材料一般为高分子模板^[1]、云母模板^[2]和氧化铝模板^[3—5]. 由于氧化铝模板的制备相对比较容易, 并且还可以根据需要调节孔心间距和孔洞的大小, 引起了很多科学家的浓厚兴趣. 人们在氧化铝模板中填入高分子、金属和半金属等材料, 制备纳米线或进行纳米复合^[6,7], 所得纳米线和纳米复合材料表现出了不同寻常的电学^[8]、磁学^[9,10]、光学和磁电阻^[11]性质. 使纳米复合材料的研制成为当今纳米材料研究中的热点. 由于氧化铝模板比较脆, 机械性能不好, 在碱性溶液中的化学稳定性差, 使它的应用受到了很大限制. 本文利用二次阳极氧化法制备氧化铝模板, 将甲基丙烯酸甲酯(MMA)注入到氧化铝模板的柱形微孔内进行热聚合, 得到聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)纳米线阵列复合膜, 去掉氧化铝模板, 利用化学自催化方法将 Co 沉积到 PMMA 纳米线阵列膜上, 再将 PMMA 溶解掉, 成功地制备了具有纳米孔

洞阵列的金属 Co 模板. 利用 TEM 对模板的形貌进行了观察, 结果显示模板微孔的孔径基本相同、排列均匀、局域有序; 利用 XRD 和 VSM 对模板的结构和磁性进行了测试和分析, 结果表明模板呈 Co 的多晶, 矫顽力较块材有很大提高.

2. 实 验

通过二次阳极氧化法制备氧化铝模板. 将纯度为 99.5% 的 Al 片用乙醇和丙酮清洗干净, 在空气中 500℃退火 5h 备用. 配制 0.3mol/L 的 H₂SO₄ 电解液. 首先将铝片用电解液进行阳极氧化, 阳极氧化时利用冰水混合物使环境温度保持在 0℃, 氧化电压为 23V, 时间为 1h. 然后用含 60g/L 的 H₃PO₄ 和 18g/L 的 H₂CrO₄ 清洗液, 在 60℃下清洗样品 30min; 再进行第二次阳极氧化, 实验条件与第一次相同, 时间为 4h. 这样便制成了具有纳米级孔洞的氧化铝(AAO)模板. 将 AAO 模板放入 30℃ 0.3mol/L 的 H₃PO₄ 腐蚀液中, 模板上的微孔的孔径被逐步扩大. 扩孔时间为 16min. 配制敏化液(20g/L 的 SnCl₂ 和 40g/L 的 HCl)和活化液(0.1g/L 的 PdCl₂ 和 2.5g/L 的 HCl). 将已扩孔的 AAO 模板放入 20℃的敏化液中进行敏化处理, 时间为 3min; 再用 20℃的活化液进行活化处理, 时间为 2min.

^{*} 国家重点基础研究发展规划(批准号: G1999064508)及江苏省自然科学基金(批准号: BK2001404)资助的课题.

经过敏化和活化处理的 AAO 模板放入 80℃ 的烘箱中烘烤 1h, 去掉孔洞中吸附的水, 然后放入密封系统中, 抽真空到 1×10^{-3} Pa. 在 AAO 模板上注入配有 5g/L 过氧化苯甲酰(BPO)的甲基丙烯酸甲酯(MMA)单体溶液, 使其充满微孔, 并在模板表面剩下一层液体, 进行热聚合. 热聚合时先在 75℃ 预聚合 20min, 然后在 45℃ 聚合 24h, 最后在 100℃ 老化处理 1h, 制得聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)纳米线阵列和 AAO 复合膜.

将复合膜放入 100g/L 的 NaOH 溶液中进行腐蚀处理. AAO 模板被全部腐蚀掉以后, 剩下的就是 PMMA 纳米线阵列膜. 再将 PMMA 纳米线阵列膜浸入 70℃ 的化学镀钴液($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.07—0.09) mol/L; $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.18—0.20) mol/L; $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.18—0.20) mol/L; H_3BO_3 (0.45—0.50) mol/L; 用氨水调节 pH 值(8.0—9.5))中, 通过化学自催化作用, 镀液中析出的 Co 沉积到 PMMA 纳米线阵列膜上, 得到 Co 和 PMMA 纳米线阵列复合膜. 最后将复合膜浸泡在丙酮中, 使膜上的 PMMA 全部溶解掉, 就得到了具有纳米孔洞的金属 Co 模板.

我们利用透射电子显微镜观察了 Co 纳米孔洞模板的表面形貌, 用 x 射线衍射仪(XRDD/max - rA)和 X 射线能谱仪(SEM Hitachi X-650, EDS EDAX PV9100)分析了样品的结构和成份, 用振动样品磁场计(VSM Lakeshore 7300 series)测试了样品的磁性.

3. 结果与讨论

图 1 为 Co 纳米孔洞阵列模板的 TEM 照片, 从图 1 上可以看到模板的微孔分布均匀, 局域有序, 直径基本相同, 平均孔径约为 30nm, 孔心距约为 59nm. Co 纳米孔洞模板上的微孔的排列和大小是由 AAO 模板所决定的. AAO 模板上的微孔的分布是由制备过程所决定的. Al 片在阳极氧化过程中自组织形成微孔阵列^[12], 微孔一经形成, 孔心距就保持不变. 孔心距的大小与阳极氧化时的电压有关, 电压越大孔心间距越大. 微孔的长度与阳极氧化时间有关, 时间越长微孔越长, 但有一个极限长度, 当微孔的长度达到这一个长度后, 无论怎样增加阳极氧化时间都不能使微孔再增长. 阳极氧化形成的微孔的直径是可以调节的, 利用腐蚀液与氧化铝的反应使微孔的直径逐渐扩大, 控制腐蚀时间和温度可以控制所

扩孔径的大小. 经过扩孔后 AAO 模板的微孔长度超过了 $50\mu\text{m}^{[10]}$.

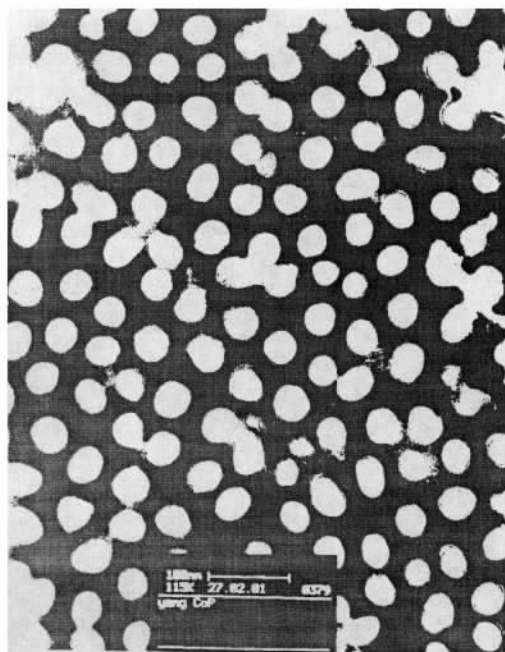


图 1 Co 纳米孔洞模板的 TEM 照片

对 AAO 模板进行敏化和活化处理的效果, 直接关系到化学镀的质量. 在其他条件相同的情况下, 如果敏化处理的时间少于 2min, 化学镀 Co 很难得到一块完整的 Co 膜, 一般只能得到一些分散的小块 Co 膜, 甚至难以引发化学镀, 这是因为敏化时间短, AAO 模板表面还没有形成一层均匀的 Pd 原子; 当敏化时间多于 4min, 虽能镀制整块 Co 膜, 却得不到理想的 Co 纳米孔洞模板, 这是因为经敏化和活化处理后在 AAO 模板上的 Pd 原子太多, 使化学镀的速度太快影响了镀制质量. 由于孔洞模板制备不同于一般的薄膜化学镀, 只有镀层细致、紧密才能得到完整的模板. 所以镀液的配方以及施镀工艺对模板制备效果至关重要. 认真调节镀液中各种成分的比例, 可以镀制高质量的 Co 纳米孔洞模板. 在镀制过程中, Co 的沉积速度与温度和 pH 值关系密切, 仔细调节温度和 pH 值可以达到控制 Co 的沉积速度. Co 的沉积厚度是由沉积时间来控制的, 在其沉积厚度超过 PMMA 纳米线的长度以前停止沉积, 才可以得到较好的金属孔洞模板. 过长的沉积时间只能在模板上形成一层金属 Co 膜. 由于 PMMA 纳米线是绝缘体, 而 Co 是导体, 用欧姆表可以很容易地检验沉积的 Co 有没有溢出.

我们利用 X 射线能谱仪(EDS)测定了 Co 纳米

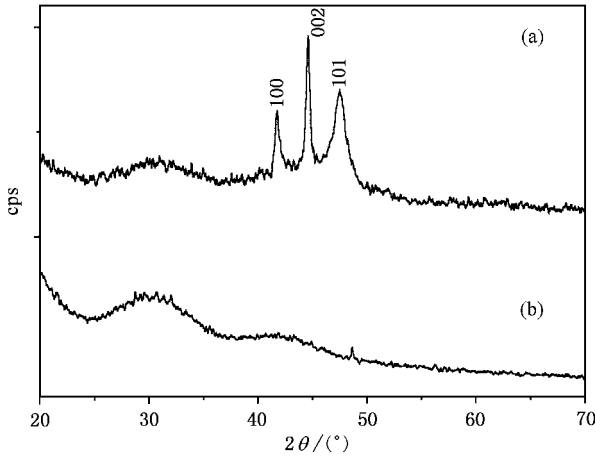


图 2 (a)为 PMMA 纳米线与 Co 纳米孔洞复合膜的 XRD 图 (b) 为 PMMA 纳米线阵列膜的 XRD 图

孔洞模板的成分,其中含 Co 97.91at% ,含 P 2.09at% ,说明模板实际上是 Co-P 合金 ,只是 P 的含量较低.图 2(a)为含有 PMMA 纳米线的 Co 纳米孔洞复合膜的 XRD 图,可以看出,三个衍射峰分别对应 hcp Co(100)(002)(101)面的衍射,最强峰来自于 hcp Co 的(002)面.标准的 Co 多晶 XRD 数据显示,对应(101)(002)和(100)面的三个衍射峰的强度比为 100:60:20,最强峰来自于 hcp Co 的(101)面.说明样品是 Co 的多晶,并且具有明显的(002)取向.图 2(b)为 PMMA 纳米线阵列膜的 XRD 图,将图 2(b)与图 2(a)对比,可以看出图 2(a)中的非晶包是 PMMA 的 X 射线衍射谱.

图 3 为样品的磁性测量结果.测量是在室温下进行的,外磁场与模板平面垂直.测得样品的矫顽力为 6.164×10^4 A/m,与 Co 的块材几百 A/m 相比有了显著的增强^[13].矫顽力增强的原因可能来自三个方面:一方面是沉积的 Co 是纳米晶.由于 Co 的晶粒细化,使 X 射线衍射峰宽化,根据谢乐公式计算得到晶粒的大小为 30nm 左右,接近 Co 的单畴尺寸,所以

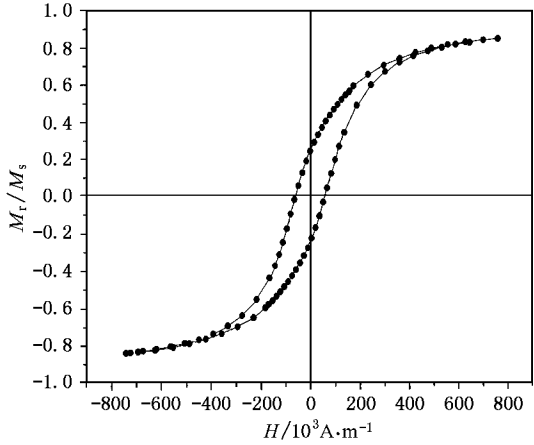


图 3 外磁场方向与样品表面垂直的磁滞回线

模板的矫顽力有明显的增强;另一方面,在 Co 的沉积过程中有些磷也一起沉积下来了,使沉积的 Co 的晶体缺陷大大增加,这对矫顽力的增强也有所贡献;另外,模板上大量的纳米孔洞也可能对矫顽力的增强产生贡献.我们改变磁场与模板平面的角度进行磁性测量,发现 Co 纳米孔洞模板是磁各向同性的.

4. 结 论

通过两步纳米复合技术,利用 AAO 模板作母板,制备了金属 Co 的纳米孔洞模板.模板微孔排列均匀、局域有序、直径基本相同,平均孔径约为 30nm,孔心距约为 59nm.矫顽力为 6.164×10^4 A/m,较块材有很大提高.由于金属模板有大量的纳米孔洞,具有明显不同于大块材料的物理、化学性质.向微孔内填入其他材料制备金属基纳米复合材料,具有特别的应用前景.Co 纳米孔洞模板的成功制备,为制备其他金属模板提供了一种方法.各种金属模板的研制有望成为继高分子模板、氧化物模板之后的又一类新型纳米孔洞模板.

[1] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J *et al* 1992 *Nature* **359** 710

[2] Whitney T M, Jiang J S, Searson P C *et al* 1993 *Science* **261** 1316

[3] Lanzerotti L J, Brown W L, Poate J M *et al* 1978 *Nature* **272** 433

[4] Furneaux R C, Rigby W R and Davidson A P 1989 *Nature* **337** 147

[5] Masuda H and Satoh M 1996 *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** L126

[6] Huber C A, Huber T E, Sadoqi M *et al* 1994 *Science* **263** 800

[7] Zhang L D and Meng G W 2001 *Chin. Phys.* **10** S 117

[8] Yi G and Schwarzacher W 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 1746

[9] Yang S G, Zhu H, Yu D L *et al* 2000 *J. Magn. Magn. Mater.* **222** 97

[10] Yang S G, Zhu H, Ni G, Yu D L *et al* 2000 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33** 2388

[11] Zhang Z, Sun X, Dresselhaus M S *et al* 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 1589

[12] Jessensky O, Muller F and Gosele U 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 1173

[13] Zhong W D 1987 *Ferromagnetism* (Beijing Scienca Press) p366 in 366 页]
Chinese][钟文定 1987 铁磁学(中册)(北京 科学出版社) 第

Fabrication and magnetic properties in cobalt
template with nanoholes ^{*}

Yu Dong-Liang^{1,2)} Yang Shao-Guang¹⁾ Du You-Wei¹⁾
¹⁾(*Department of Physics and State Key Laboratory of Solid State Microstructures , Nanjing University ,Nanjing 210093 , China*)
²⁾(*Department of Physics ,Jiangsu Institute of Education , Nanjing 210013 , China*)
(Received 9 August 2001 ; revised manuscript received 24 October 2001)

Abstract

Cobalt template with nanoholes is prepared by two-step replication method. Aluninum oxide membrane with nanoholes is fabricated and used as the mother model in the experiment. Transmission electron microscopy(TEM) shows that the distribution of the pores is narrow and the pores are locally ordered. It is indicated from x-ray diffraction patterns that the cobalt template is polycrystalline with(002) preferential orientation. Vibrating sample magnetometer measurement reveals that the coercive force of the template was much higher than that of bulk cobalt.

Keywords : template with nanoholes , electrochemistry , coercivity
PACC : 6146 , 8245 , 7550E

^{*} Project supported by the State Key Development Program of Basic Research of China(Grant No. G1999064508) and by the Natural Science Foundation of Jiangsu Province , China(Grant No. BK2001404).