

# Co<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub> 复相纳米线阵列的 制备及其磁性的研究\*

刘晓旭<sup>1)</sup> 陈贵锋<sup>2)</sup> 李养贤<sup>2)</sup> 徐世峰<sup>3)</sup> 吴光恒<sup>3)†</sup> 徐秋<sup>1)</sup>  
王鸿雁<sup>1)</sup> 刘宝海<sup>1)</sup> 师宏伟<sup>1)</sup> 王冀霞<sup>1)</sup> 赵郁海<sup>1)</sup>

1) 河北科技师范学院数理系, 秦皇岛 066004)

2) (河北工业大学材料学院, 天津 300130)

3) 中国科学院物理研究所北京凝聚态物理国家实验室, 北京 100190)

(2006 年 11 月 4 日收到, 2007 年 12 月 10 日收到修改稿)

利用电化学沉积方法在同一种富 Co<sup>2+</sup> 溶液 (Co<sup>2+</sup>/Cu<sup>2+</sup> = 10:1) 中, 利用不同的沉积电位成功地制备了一系列不同成分 (x = 0.38—0.87) 和复合相结构的 Co<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub> 纳米线阵列. 发现随着纳米线中 Cu 含量的变化, Co<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub> 纳米线的复相结构随之发生规律的变化, 最终导致纳米线的磁性也随之规律的变化. 随着纳米线中 Cu 含量的不断增加, 一部分 Cu 与 Co 形成面心立方结构 (fcc) 的 CoCu 固溶体, 减弱了磁晶各向异性与形状各向异性的竞争, 从而提高样品的方形度; 一部分 Cu 以 fcc 结构的 Cu 单质的形式存在于纳米线中, 并随着 Cu 颗粒大小的不同分别起到破坏磁晶各向异性和钉扎畴壁的作用, 从而增加纳米线的方形度和矫顽力. 对比不同成分的样品, 发现 Co<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub> 纳米线的方形度和矫顽力的最大值分别出现在 Co<sub>75</sub>Cu<sub>25</sub> 和 Co<sub>60</sub>Cu<sub>40</sub> 中, 并且由于其特殊的复相结构致使它们的值要好于相同直径的单相结构的结果.

关键词: 纳米线, 电化学沉积, 磁性

PACC: 7550, 7590

## 1. 引 言

一维磁性纳米材料因其在垂直磁记录方面的潜在应用价值而受到人们的广泛关注. 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、操作方便等优点而为人们经常采用<sup>[1-3]</sup>. 目前, 铁磁-非铁磁元素合金(复合)系统的纳米线引起了人们的广泛关注. 在铁磁性物质中加入适量的非铁磁性的物质常常对纳米线的结构造成相当大的影响, 因此有可能达到改善纳米线磁性的目的<sup>[4-15]</sup>. 在众多的铁磁-非铁磁合金材料的研究中, 有很多关于 CoCu 纳米线的报道. 我们发现大多数的报道集中在关于 CoCu 多层膜的磁电阻性质和单一面心立方 (fcc) 结构的亚稳态 CoCu 合金(即 CoCu 固溶体)的磁性研究上<sup>[4-11]</sup>. 对于单一 fcc 结构的亚稳态 CoCu 合金纳米线的研究, 磁性结果最好的是 Scarani 等人

利用沉积法制备出的孔径为 50 nm 的 Co<sub>85</sub>Cu<sub>15</sub> 纳米线阵列, 在沿纳米线的轴向上观察到大约 75% 的方形度 (Mr/Ms) 和 95.2 kA/m 的矫顽力 (H<sub>c</sub> (kA/m))<sup>[7]</sup>. 可以看出其结果相对其他铁磁-非铁磁元素的纳米线并不是很高<sup>[12]</sup>, 因此如何进一步提高 CoCu 纳米线的磁性一直以来是大家关注和研究的重点. 在以往关于 CoCu 纳米线的研究中还没有看到复相结构的电化学制备及其磁性的报道, 但是有人通过退火的方式使单相结构的 CoCu 固溶体发生相分离继而得到复相结构的纳米线. 由于相分离后夹在 Cu 之间的 Co 颗粒间的交换作用, 使得纳米线的磁性相对于单相结构有明显的改善<sup>[11]</sup>, 因此为了提高 CoCu 纳米线的磁性, 对 CoCu 复相纳米线的研究是值得期待的. 本文利用直流电化学沉积方法调节沉积电压在 AAO 模板上制备了孔径为 50 nm 的一系列不同成分和复相结构的 Co<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub> 纳米线, 并研究了其成

\* 国家自然科学基金(批准号 50472034, 50471056)资助的课题.

† E-mail: ghwu@aphy.iphys.ac.cn

分和复相结构的变化与磁性变化的规律,发现方形度和矫顽力分别在  $\text{Co}_{75}\text{Cu}_{25}$  和  $\text{Co}_{60}\text{Cu}_{40}$  中达最优值,分别为 91% 和 111.1 kA/m. 由于其特殊的复相结构使得方形度和矫顽力的最大值好于 Scarani 等人所报道的单相 CoCu 纳米线的结果.

## 2. 实验方法

本文所研究的一维 CoCu 纳米线是利用电化学沉积的方法在 AAO 模板中制备的. AAO 模板是在 0.3 mol/L 的草酸溶液中,在 40 V, 5°C 的条件下采用二次氧化法制备的<sup>[6,43]</sup>. AAO 的模板孔径约为 50 nm,深度约为 20  $\mu\text{m}$ ,在进行电化学沉积前,首先在模板的一侧溅上一层约 300 nm 厚的 Cu 膜作为电化学沉积的工作电极.

电沉积过程如下:首先配制富  $\text{Co}^{2+}$  的电化学沉积的溶液:0.08 mol/L  $\text{CoSO}_4$  + 0.008 mol/L  $\text{CuSO}_4$  ( $\text{Co}^{2+}:\text{Cu}^{2+} = 10:1$ ) + 0.5 mol/L  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,并在溶液中加入适量的 NaOH 以调节溶液的 pH 值至 pH3.3. 之后利用 DJS-292A 型电位仪,选取沉积电位为 -1.0 V—1.4 V (相对于饱和甘汞电极作参比电极而言)进行电化学沉积,得到了不同成分的  $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}$  ( $x = 0.38—0.87$ ) 纳米线系列. 利用扫描电镜的 X 射线能谱(EDS)来测定所得样品的化学组分,利用 X 射线线晶衍射(XRD),扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)分别表征纳米线的结构和形貌. 最后利用振动量子磁强计(VSM)来测量样品的磁性.

## 3. 结果和讨论

利用电化学沉积的方法得到了一系列不同成分的  $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}$  纳米线阵列. 其中 Co 的含量分别是  $x = 0.38, 0.49, 0.60, 0.75$  和 0.87. 表 1 给出了样品的成分比例随沉积电位的变化关系. 从中可以看出,在同一沉积溶液中随沉积电位的升高(从 -1.0 V—1.4 V)样品中 Co 的含量单调上升,分别从 Co 含量很低的  $\text{Co}_{38}\text{Cu}_{62}$  富 Cu 纳米线到 Co 含量很高的  $\text{Co}_{87}\text{Cu}_{13}$  富 Co 纳米线. 这主要是由于  $\text{Cu}^{2+}$  的电化学电势低于  $\text{Co}^{2+}$ . 当沉积电位较高时,比较接近  $\text{Co}^{2+}$  的析出电位,在此电位下  $\text{Co}^{2+}$  的沉积速率大于  $\text{Cu}^{2+}$  的沉积速率,形成富 Co 样品;随着沉积电位的逐渐降低,  $\text{Co}^{2+}$  的沉积速率下降,  $\text{Cu}^{2+}$  的沉积速率上升,当沉积电位接近  $\text{Cu}^{2+}$  的析出电位时,  $\text{Cu}^{2+}$  的沉积速

率大于  $\text{Co}^{2+}$  的,形成富 Cu 样品.

表 1  $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}$  纳米线的组分和沉积电位的关系

样品号	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
沉积电位/V	-1.0	-1.1	-1.2	-1.3	-1.4
Co 含量( $x$ )	0.38	0.49	0.60	0.75	0.87

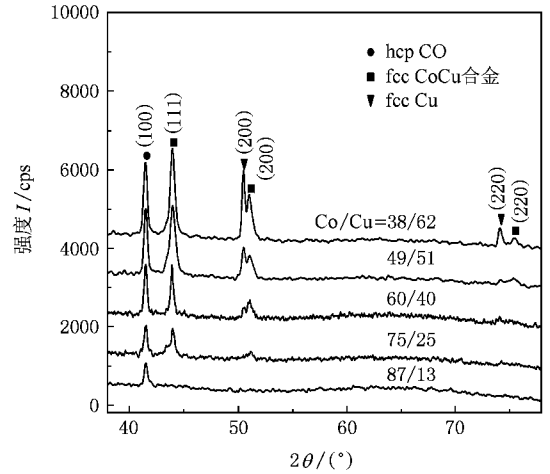


图 1 不同成分纳米线阵列的 XRD 结果

图 1 分别给出了生长在模板中的  $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}$  纳米线阵列的 XRD 结果. 从图中可以看出:所有的样品都可以清楚地观察到  $41.5^\circ$  这个峰,即 Co 的六角密排结构(hcp Co)的 [100] 衍射峰. 根据峰位可以计算出晶格常数为  $a = 2.510\text{\AA}$  ( $1\text{\AA} = 0.1\text{ nm}$ ). 由于 X 射线衍射所给的信息为垂直膜面方向的结构信息,因此纳米线阵列在沿线方向具有 [100] 取向结构. 这表明所沉积的纳米线中都存在 hcp Co 相,且沿 [100] 择优取向. 随着 Cu 成分的增加,一些代表其他相的特征峰陆续出现. 其中峰值为  $43.98^\circ$ ,  $51.08^\circ$  和  $75.50^\circ$  的这三个峰出现在除去 Co 含量较多的  $\text{Co}_{87}\text{Cu}_{13}$  以外的所有样品中,它们相对于其他衍射峰有明显的展宽现象. 通过峰位可以计算出晶格参数为  $a = 3.571\text{\AA}$ , 大于 fcc Co 的晶格参数 ( $a = 3.544\text{\AA}$ ), 但是比 fcc Cu 的晶格参数小 ( $a = 3.60\text{\AA}$ ), 处于两者之间. 根据以往文献的报道,这三个峰分别为 fcc 结构 CoCu 固溶体的 [111] [200] [220] 衍射峰<sup>[11]</sup>, 这表明所沉积的 CoCu 纳米线中含有 CoCu 固溶体相. 当 Cu 比例增大到 40% 时,开始出现峰值为  $50.55^\circ$  和  $74.19^\circ$  的两个衍射峰,分别是 fcc Cu 的 [200] 和 [220], 且峰强随着 Cu 比例的进一步增加也有明显的增强现象. 这表明随着 Cu 含量的增加,纳米线中的 fcc Cu 成分也是逐渐增加的.

在 Cu 比例最小的  $\text{Co}_{87}\text{Cu}_{13}$  样品中, XRD 显示 Co 在纳米线中只以 hcp 结构存在, 另外样品中还有 13% 的 Cu 则主要以 Cu 单质的形式分散在 Co 纳米线中. 值得注意的是, 13% 是相当高的原子比了, 而这个原子比含量的 Cu 单质却无法被 XRD 检测到, 由此我们可以推断, 这些 Cu 单质很可能是以很小的颗粒度存在的. 随着 Cu 含量的增多, 一部分 Co 依然以 hcp 结构存在于纳米线中, 而另一部分 Co 与 Cu 形成亚稳态的 fcc CoCu 固溶体, 并且随着 Cu 含量的增多, 越来越多的 Co 与 Cu 形成固溶体. 当 Cu 含量进一步增加, 除以上两种相结构的特征峰以外, 还出现了单质 fcc Cu 结构的特征峰. 这表明样品中沉积了一定量的 fcc Cu, 并且其含量随着样品中 Cu 含量的增加而增加. 以上所沉积的 CoCu 纳米线之所以形成不同结构和比例的复相结构主要取决于沉积溶液中一定浓度的  $\text{Cu}^{2+}$  和适当的沉积条件. 从 CoCu 的平衡相图可以看出, 在  $500^\circ\text{C}$  以下 Co 和 Cu 很难以固溶体的形式存在. 因此很难利用一般的平衡过

程得到 CoCu 的固溶体. 然而利用非平衡的电化学沉积方法在  $\text{Co}^{2+}$  中加入少量的  $\text{Cu}^{2+}$  并调节沉积条件可以得到亚稳态的 CoCu 固溶体结构<sup>[5-11]</sup>, 其中 Co 含量最多可达 92%<sup>[10]</sup>, 受 fcc Cu 的影响, CoCu 固溶体易形成 fcc 相结构<sup>[7]</sup>. 由于相同离子浓度下  $\text{Cu}^{2+}$  的沉积速率远远大于  $\text{Co}^{2+}$  的, 为了获得某一富 Co 成分的合金, 往往采用  $\text{Cu}^{2+}$  浓度相当低的溶液(铜钴离子比例大约在 1:100)<sup>[6-10]</sup>. 另外沉积电压也会对相结构造成很大的影响, 较低的沉积电压容易形成 fcc 相结构, 反之, 较高的沉积电压容易形成 hcp 相结构<sup>[7]</sup>. 因此当我们增大  $\text{Cu}^{2+}:\text{Co}^{2+}$  的比例到 1:10, 并且调解适当的沉积电压, 从而得到了一系列不同比例的 hcp Co, fcc CoCu 固溶体和 fcc Cu 的复合相结构的 CoCu 纳米线.

为了进一步确定所制备纳米线的形貌和微观结构, 采用透射电子显微镜对纳米线形貌和结构进行了观察和分析. 图 2 分别给出了  $\text{Co}_{75}\text{Cu}_{25}$  纳米线在不同放大倍率下的 TEM 照片及其选区电子衍射照片.

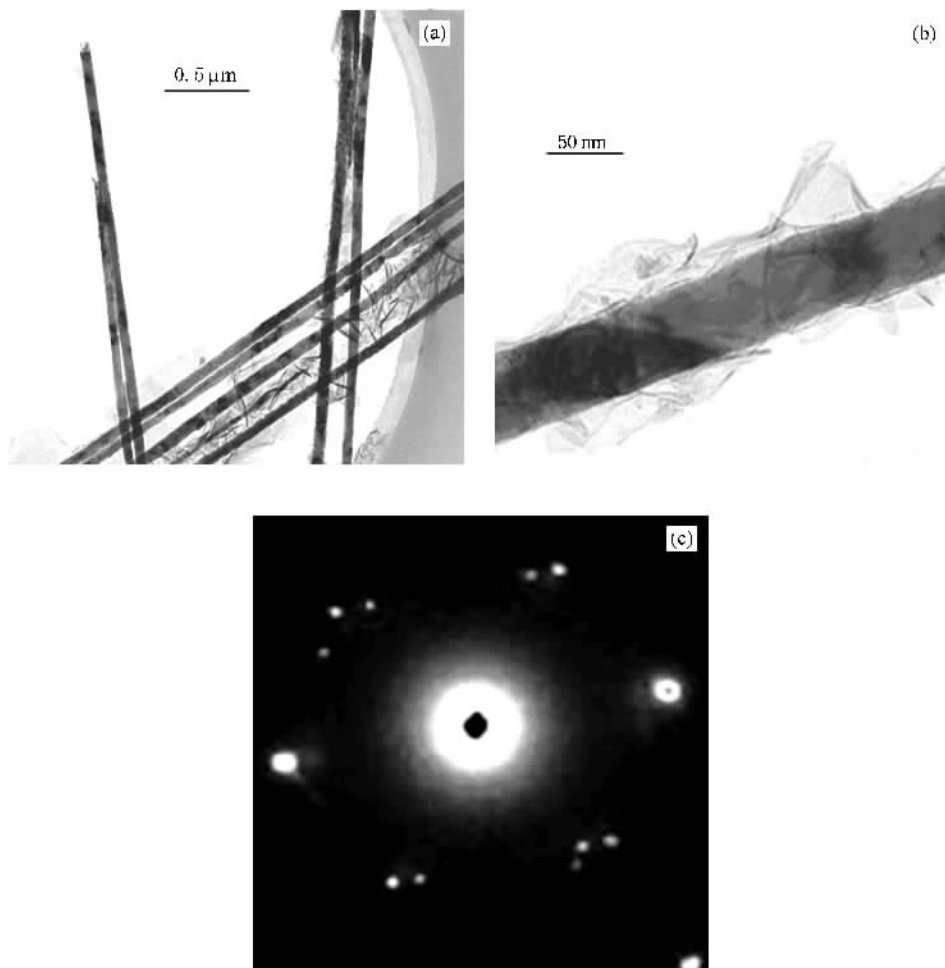


图 2  $\text{Co}_{75}\text{Cu}_{25}$  纳米线的 TEM 照片及其选区电子衍射

从图 2 (a) (b) 可以看到纳米线粗细均匀, 直径基本一致, 约为 50 nm, 与 AAO 模板的孔径一致, 说明利用 AAO 模板法制备的纳米线具有很好的可控性和一致性. 图 2 (c) 是图 2 (b) 中纳米线的透射电子衍射图谱, 样品的衍射图由多套排列规则的衍射斑点组成, 这说明纳米线是多晶结构. 虽然是多晶结构但所得到的衍射图不是衍射环而是衍射斑点, 这表明该多晶样品晶粒的取向性很好, 在很多区域内有呈一定取向的单晶区域存在. 但是由于选区光阑所选定的区域内不只一个晶粒, 衍射斑点可能是几个晶粒的衍射图样, 所以图中出现多套衍射斑点, 因此很难

准确标定所有的衍射斑点.

综上所述, 在  $\text{Co}^{2+}$  中加入适量的  $\text{Cu}^{2+}$  通过改变沉积电压可以得到一系列不同组分和结构的  $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}$  复相纳米线. 一定浓度的  $\text{Cu}^{2+}$  的加入促使样品中形成 fcc CoCu 固溶体和 fcc Cu 相, 与样品中固有的 hcp Co 相共同存在于  $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}$  纳米线中, 并且随着 Cu 成分的增多, 这三个相的比例也随之有规律变化. 从下面磁性的分析我们可以看到, 样品中的 fcc CoCu 固溶体和 fcc Cu 相以及它们之间比例的变化强烈地影响了 CoCu 纳米线的磁性特征.

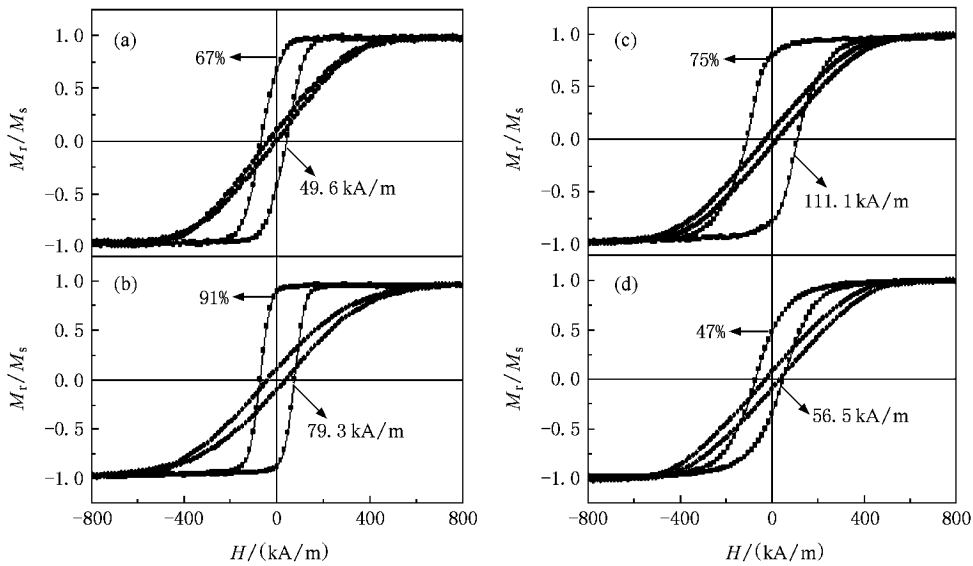


图 3 不同成分的  $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}$  纳米线阵列分别沿平行 (—■—) 和垂直 (—●—) 纳米线长轴方向的磁滞回线 (a)  $\text{Co}_{0.87}\text{Cu}_{0.13}$  (b)  $\text{Co}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}$ ; (c)  $\text{Co}_{0.60}\text{Cu}_{0.40}$  (d)  $\text{Co}_{0.38}\text{Cu}_{0.62}$

图 3 分别给出了不同组分的复相 CoCu 纳米线  $\text{Co}_{0.87}\text{Cu}_{0.13}$ ,  $\text{Co}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}$ ,  $\text{Co}_{0.60}\text{Cu}_{0.40}$  和  $\text{Co}_{0.38}\text{Cu}_{0.62}$  分别在外磁场平行和垂直于纳米线长轴方向的磁滞回线. 从图中可以看出, 所有的样品都表现出明显的各向异性, 沿纳米线方向表现为易磁化方向, 而垂直于纳米线方向则表现为难磁化方向. 这表明纳米线的磁畴倾向于沿纳米线的轴向排列. 当平行于纳米线磁化时,  $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}$  纳米线的方形度和矫顽力随着 Cu 成分的变化而有规律的变化. 方形度先随 Cu 成分的增加而增加, 并在 Cu 含量为 25% 时达到最大值 91%, 然后随 Cu 含量的进一步增加而降低. 矫顽力的变化趋势与方形度的变化类似, 也是先随  $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}$  中的 Cu 含量的增加而增加. 但是与方形度的变化有所不同的是, 它在 Cu 含量较高的 40% 时达最大值 (111.1 kA/m), 然后同样随着 Cu 成分进一步的增加而降

低. 我们获得的复相 CoCu 纳米线的这两个磁性参数都高于以往报道的单相 (hcp 或 fcc) CoCu 纳米线的结果<sup>[7]</sup>. 综合考虑 XRD 和磁测量的结果可以看出, 造成高方形度和高矫顽力以及它们规律性变化的原因主要是由于 Cu 的引入而形成不同结构和比例的复相结构. 方形度和矫顽力的大小主要取决于晶粒自发磁化方向的分布以及反磁化过程的能量势垒的大小. 对 Cu 含量较少的  $\text{Co}_{0.87}\text{Cu}_{0.13}$ , XRD 显示为 hcp Co 结构并沿 (100) 择优取向. 由于 hcp Co 的 (100) 方向是难磁化方向, 从而引起磁晶各向异性与形状各向异性的竞争, 进而降低样品的方形度和矫顽力. 但是本工作获得的这个成分的复相纳米线仍然呈现 67% 的方形度和 49.6 kA/m 的矫顽力 (如图 3 (a) 所示), 高于以往所报道过的直径为 50 nm 的单一 hcp Co 纳米线的值<sup>[6]</sup>. 前面已经指出, 这个样品实质上

属于复相 XRD 结果说明 fcc Cu 是以很小尺寸的颗粒分布在 hcp Co 纳米线中的. 进一步地, 我们从所有含 Cu 纳米线的 XRD 峰都有所宽化这个事实可以知道, 这种分布破坏了原有 hcp Co 的晶体的完整性和产生了一定的晶格畸变, 削弱了 hcp Co 的磁晶各向异性, 减少了与形状各向异性的竞争, 增强了沿纳米线轴向的有效各向异性, 使晶粒的自发磁化沿纳米线轴向的排列更加一致, 从而增加样品的方形度和矫顽力. 这些因素使样品虽然只表现为单相结构, 但其方形度和矫顽力已经比具有同样长径比的纯 hcp Co 纳米线的值大有提高.

随着 Cu 的成分增加, 从 XRD 中可以看出样品中一部分 Co 与 Cu 形成亚稳态的 fcc CoCu 合金相 (即 CoCu 固溶体). 由于 fcc CoCu 固溶体的磁晶各向异性能量密度很低 ( $K_u \sim 6 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ ), 与形状各向异性能量密度 ( $\mu_0 M_s^2/4 \sim 6 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ ) 相比可以忽略不计, 因此这个相的出现减弱了磁晶各向异性与形状各向异性的竞争, 方形度和矫顽力得以增加 (如图 3(b)). 但是我们发现在同时具有 hcp 和 fcc 两相结构的  $\text{Co}_{75}\text{Cu}_{25}$  中, 方形度达 91%, 明显高于具有相同直径的单一 fcc  $\text{Co}_{85}\text{Cu}_{15}$  固溶体的方形度的值 (75%)<sup>[7]</sup>. 这表明除了 fcc 结构以外还有其他因素影响样品的方形度. 我们认为本样品中除了 XRD 上所呈现出的 hcp Co 和 fcc CoCu 固溶体以外, 还有少量的 fcc Cu 相在里面 (由于含量很少 XRD 检测不出). 与上述  $\text{Co}_{87}\text{Cu}_{13}$  类似, 少量 fcc Cu 相的存在破坏了 hcp Co 的磁晶各向异性, 使得方形度进一步明显增加. 综上所述, 这种 fcc CoCu 固溶体与少量 fcc Cu 的复合相结构使得本样品的方形度达到很高的值, 且高于一般单相纳米线的值. 而当进一步增加 Cu 的含量, 方形度却逐渐减小 (如图 3(c)(d)). 这主要是因为随着非磁性 Cu 成分的增加, 磁性 Co 成分逐渐减少, 导致体系的饱和磁化强度 ( $M_s$ ) 逐渐降低<sup>[17]</sup>. 样品的形状各向异性能量密度 ( $\mu_0 M_s^2/4$ ) 也就随之降低. 因此, 方形度的最大值出现在 Cu 含量相对较少的  $\text{Co}_{75}\text{Cu}_{25}$  中.

样品矫顽力的变化趋势与方形度类似, 但是不同的是矫顽力的最大值出现在 Cu 含量为 40% 的样品中 (如图 3(e)), 且其值 (111.1 kA/m) 好于单一 fcc 结构  $\text{Co}_{85}\text{Cu}_{15}$  纳米线的结果<sup>[7]</sup>. 样品矫顽力和方形度的最大值出现在不同成分的  $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}$  纳米线中并且其值要好于单相 CoCu 固溶体的结果表明除了有效各向异性以外还有其他因素影响矫顽力的大小.

XRD 的结果显示当 Cu 的比例达 40% 时才开始出现 fcc Cu 的特征峰, 这说明 Cu 颗粒只有达到一定尺寸时才能被 XRD 检测出, 并且其大小是随着 Cu 成分的增加而不断长大的. 当存在于纳米线中的非磁性 Cu 颗粒增加到一定大小时, 容易在晶粒边界处形成脱溶物, 有效的钉扎畴壁, 从而增加了反磁化过程中的能量势垒, 继而增加样品的矫顽力. 因此, 具有这种 fcc CoCu 固溶体和一定量的 fcc Cu 的复合相结构的纳米线的矫顽力大幅度提高, 并且高于单相纳米线的结果. 然而当继续增加样品中 Cu 的成分到  $\text{Co}_{49}\text{Cu}_{51}$  和  $\text{Co}_{38}\text{Cu}_{62}$ , 矫顽力的值逐渐减少. 这主要是由于随着样品中 Cu 成分的增多, fcc Cu 颗粒的尺寸会进一步增大直到脱离晶粒的边界, 这样就减少了畴壁钉扎的数量, 导致样品矫顽力变小. 因此矫顽力的最大值出现在 fcc Cu 颗粒的尺寸适当的  $\text{Co}_{60}\text{Cu}_{40}$  中. 综上所述, 本文中 CoCu 复相纳米线的结构随 Cu 含量的增加而呈现规律的变化, 继而导致纳米线的磁性特征也随之规律的变化. 其方形度和矫顽力的最大值分别出现在  $\text{Co}_{75}\text{Cu}_{25}$  和  $\text{Co}_{60}\text{Cu}_{40}$  中. 另外, 本工作的 CoCu 纳米线由于其特殊的复相结构使得样品的有效各向异性, 方形度和矫顽力相对单相的 CoCu 纳米线有明显的改善.

## 4. 结 论

本文利用电化学沉积的方法在同一成分的富  $\text{Co}^{2+}$  溶液中制备了一系列不同成分的复相结构的  $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}$  纳米线阵列. XRD 结果显示, 随着 Cu 成分的增加, 所沉积的  $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}$  纳米线的复相结构呈现规律性的变化, 从 hcp Co 相与少量的 fcc Cu 相共存到 hcp Co, fcc CoCu 固溶体和 fcc Cu 三相共存于纳米线中, 并且相与相之间的比例也随 Cu 成分的增加而有规律的变化. Cu 的加入使得一部分 Co 与 Cu 形成 fcc 相的 CoCu 固溶体, 且 CoCu 固溶体的比例随着 Cu 成分的增加而增加, 由于这种结构减弱了纳米线中晶体的内禀各向异性与形状各向异性的竞争, 增加了样品的有效各向异性, 使样品的方形度和矫顽力有所增加. 除了形成固溶体以外, 还有一部分 fcc Cu 以单质的形式存在于纳米线中. 当 Cu 含量较少时, fcc Cu 单质以很微小颗粒的形式分布在 Co 纳米线中, 破坏了原有 Co 晶体的完整性和产生了一定的晶格畸变, 因此减少了磁晶各向异性与形状各向异性的竞争, 增加了样品的方形度和矫顽力. 随着

Cu 成分的增多, fcc Cu 颗粒开始长大并在晶粒边界处形成脱溶物,有效的钉扎畴壁,从而提高样品的矫顽力.当进一步增加 Cu 的含量, fcc Cu 的颗粒继续长大直到脱离晶粒边界,失去钉扎畴壁的作用,造成矫顽力降低.综上所述,本工作的  $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}$  纳米线由

于不同结构和比例的复相结构,使得矫顽力和方形度最好的样品分别是成分为  $\text{Co}_{60}\text{Cu}_{40}$  和  $\text{Co}_{75}\text{Cu}_{25}$  的纳米线,并且其值要高于相同直径的单相 CoCu 纳米线的结果,这对以后复相结构的铁磁-非铁磁材料的研究有很重要的参考价值.

- [ 1 ] Thum-Albrecht T, Schotter J, Kastle G A, Emley N, Shillbauchi T, Krusin-Elbaum L, Guarini K, Black C T, Tuominen M T, Russel T P 2000 *Science* **290** 2126
- [ 2 ] Almalawi D, Coombs N, Moskovits M 1991 *J. Appl. Phys.* **70** 4421
- [ 3 ] Whitney T M, Jiang J S, Searson P C, Chien C L 1993 *Science* **261** 1316
- [ 4 ] Ji U C, Ji H M, Seung P K, Joon Y S, Young K K 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 08C909
- [ 5 ] Blythe H J, Fedosyuk V M, Kasytich O I, Schwarzacher W 2000 *J. Magn. Magn. Mater.* **208** 2518
- [ 6 ] Wang Y W, Zhang L D, Meng G W, Peng X S, Jin Y X, Zhang J 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 2502
- [ 7 ] Scarani V, Doudin B, Ansermet J P 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **205** 241
- [ 8 ] Ohgai T, Hoffer X, Gravier L, Ansermet J P 2004 *Journal of Applied Electrochemistry* **34** 1007
- [ 9 ] Doudin B, Wegrowe J E, Gilbert S E, Scarani V, Kelly D, Meier J P, Ansermet J P 1998 *IEEE Transactions on Magnetics* **34** 968
- [ 10 ] Liu K, Nagodawwithana K, Searson P C, Chien C L 1995 *Phys. Rev. B* **51** 7381
- [ 11 ] Wang T, Li F S, Wang Y, Song L J 2006 *Phys. Stat. Sol. ( a )* **203** 2426
- [ 12 ] Ji G B, Tang S L, Chen W, Gu B X, Du Y W 2004 *Solid State Commun* **132** 289
- [ 13 ] Hu H N, Chen H Y, Yu S Y, Chen L J, Chen J L, Wu G H 2006 *J. Magn. Magn. Mater* **299** 170
- [ 14 ] Hu H N, Chen J L, Wu G H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4370 ( in Chinese ) [ 胡海宁、陈京兰、吴光恒 2005 物理学报 **54** 4370 ]
- [ 15 ] Chen L J, Li Y X, Chen G F, Liu H Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5516 ( in Chinese ) [ 陈丽婕、李养贤、陈贵锋、刘何燕 2006 物理学报 **55** 5516 ]
- [ 16 ] Ge S H, Ma X, Li C, Li W 2001 *J. Magn. Magn. Mater.* **226** 1867
- [ 17 ] Childress J R, Chien C L 1991 *Phys. Rev. B* **43** 8089

# Fabrication and magnetic properties of $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}$ composite nanowire arrays<sup>\*</sup>

Liu Xiao-Xu<sup>1)</sup> Chen Gui-Feng<sup>2)</sup> Li Yang-Xian<sup>2)</sup> Xu Shi-Feng<sup>3)</sup> Wu Guang-Heng<sup>3)†</sup> Xu Qiu<sup>1)</sup>  
Wang Hong-Yan<sup>1)</sup> Liu Bao-Hai<sup>1)</sup> Shi Hong-Wei<sup>1)</sup> Wang Ji-Xia<sup>1)</sup> Zhao Yu-Hai<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> *Department of Mathematics and Physics, Hebei Normal University of Science & Technology, Qinhuangdao 066004, China*

<sup>2)</sup> *School of Material Sciences and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China*

<sup>3)</sup> *State Key Laboratory for Magnetism, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*

(Received 4 November 2006; revised manuscript received 10 December 2007)

## Abstract

A series of composite structured  $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}$  ( $x = 0.38\text{--}0.87$ ) nanowire arrays have been successfully deposited in the same  $\text{Co}^{2+}/\text{Cu}^{2+} = 10:1$  solution by applying various depositing potentials. We found that the structures of  $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}$  composite nanowires regularly changed with increase of Cu content, thus causing regular change of the magnetic properties of CoCu nanowires. With the percent content of Cu increasing, part of Cu and Co form metastable face-centred cubic (fcc) CoCu solid solution which decreases the competition between the crystallographic anisotropy and shape anisotropy and improves the squareness of CoCu nanowires; the remaining part of Cu exists in the nanowires as fcc Cu crystals which destroy the crystallographic anisotropy and increases the pinning of domain walls, thus improves the squareness and coercivity of CoCu nanowires. Comparing  $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}$  nanowires of different compositions, we found that the nanowires have their maximum of the squareness ( $M_r/M_s$ ) and coercivity ( $H_c$ ) values for  $\text{Co}_{75}\text{Cu}_{25}$  and  $\text{Co}_{60}\text{Cu}_{40}$ , respectively. Because of the special composite structures, the values exceed those of single phase CoCu nanowire with the same diameter.

**Keywords:** nanowire, electrodeposition, magnetic property

**PACC:** 7550, 7590

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50472034 and 50471056).

<sup>†</sup> E-mail: ghwu@aphy.iphy.ac.cn