

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2017.05.024

钴基磁性纳米线(阵列)的制备与表征^①

余 天, 徐延浩, 张兆伟, 罗 涛, 曹 正

四川大学 物理科学与技术学院, 成都 610065

摘要: 采用电化学沉积方法, 在多孔型阳极氧化铝模板中成功制备出 Co 基磁性纳米线, 包括 Co 纳米线、Cu 纳米线和 Co/Cu 一维纳米多层膜, 并对其微观形貌、成分结构和磁学性质进行了研究; 讨论了 Co^{2+} 和 Cu^{2+} 分别沉积和共同沉积对其晶体结构的影响, 提出 Co 与 Cu^{2+} 的交换反应导致形成 Co/Cu 原子混合层, 从而影响 Co/Cu 一维纳米多层膜的结晶情况和 Co/Cu 一维纳米多层膜的磁各向异性。

关键词: 纳米线; 纳米多层膜; 巨磁阻; 电化学沉积

中图分类号: O646

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2017)05-0156-06

自 1988 年 BAIBICH M N 等人发现铁/铬多层膜的巨磁电阻(GMR)效应以来, 磁性/非磁性纳米金属多层膜成为科学界的研究热点之一, 在读出磁头、存储器和高灵敏度传感器等方面表现出广阔的应用前景^[1-2]. 近年来, 人们对磁性/非磁性纳米金属多层膜的研究重点转移到一维纳米多层膜结构中, 如具有多层膜结构的纳米线. 前期的文献报道中, 已有对 Ni/Pt, Co/Cu, Fe/Cu 和 Ni/Cu 等一维纳米多层膜体系的研究, 并在相应的体系中发现了 GMR 效应^[3-6]. 磁性/非磁性多层膜结构的纳米线与薄膜材料相比, 具有较高的比表面积, 这一特性增大了材料的电阻, 从而提高了器件的灵敏度, 使其具有非常重要的实用价值^[7]. 同时, 这一结构因其较强的形状各向异性, 具有制备磁敏传感器、高密度磁记录介质及磁随机存储等器件的潜在应用价值^[8-9].

在前期的文献报道中, 化学气相沉积法(CVD)、溶胶-凝胶法(sol-gel)和电化学沉积法(electrodeposition)被广泛应用于制备一维纳米材料^[10-12]. 其中, 模板法结合电化学沉积在阳极氧化铝(AAO)模板中制备一维金属纳米线可以通过控制 AAO 模板的规格, 调节一维纳米金属材料的直径、长度和间距等特性, 从而获得具有新奇物理特性和潜在应用价值的纳米线阵列. 利用 Co^{2+} 和 Cu^{2+} 共沉积在 AAO 模板中制备 Co/Cu 一维纳米多层膜, 其 Co 层/Cu 层厚度、晶体结构和磁学性质与沉积条件有着密切的联系^[7]. 因此, 研究水溶液中电化学沉积条件对 Co/Cu 一维纳米多层膜的结构特性和磁学特征的影响, 对于探索电化学沉积法在 AAO 模板中制备 Co 基铁磁/非铁磁一维纳米多层膜, 优化 Co 基铁磁/非铁磁一维纳米多层膜的制备条件具有重要意义.

本研究采用电化学沉积方法, 在 AAO 模板中成功制备 Co 纳米线、Cu 纳米线和 Co/Cu 一维纳米多层膜, 并对其微观形貌、成分结构和磁学性质进行了研究. 通过对其晶体结构的表征, 研究 Co^{2+} 和 Cu^{2+} 在水溶液中单独沉积与共沉积对 Co 和 Cu 结晶情况的影响. 分别在垂直纳米线轴线方向和平行纳米线轴线方向

① 收稿日期: 2016-09-23

基金项目: 国家自然科学基金(11504249).

作者简介: 余 天(1984-), 男, 四川成都人, 博士, 讲师, 主要从事磁性材料和自旋电子学研究.

测得 Co/Cu 一维纳米多层膜的磁滞回线,研究了 Co/Cu 一维纳米多层膜的易磁化方向,并分析了影响其易磁化方向的关键因素.本研究对于基于 Co 的铁磁/非铁磁一维纳米多层膜的电化学沉积法制备,以及铁磁/非铁磁金属离子共沉积条件的研究具有重要意义.

1 实验方法

使用 Versa STAT3 电化学工作站沉积 Co 纳米线、Cu 纳米线和 Co/Cu 一维纳米多层膜.实验在标准三电极体系中进行(图 1),在 AAO 模板的背面镀一层厚度为 200 nm 的 Au 电极作为工作电极, Pt 片作为对电极,饱和甘汞电极作为参比电极.所使用的 AAO 模板孔径为 80 nm.

采用 -1 V (vs. SCE) 沉积电位制备 Co 纳米线,沉积时间为 2 400 s,沉积溶液为 CoSO_4 (0.2 mol/L) 和 H_3BO_3 (0.3 mol/L);采用 -0.5 V (vs. SCE) 沉积电位制备 Cu 纳米线,沉积时间为 2 400 s,沉积溶液为 CuSO_4 (0.02 mol/L), H_3BO_3 (0.3 mol/L);采用动电位沉积法(图 2)制备 Co/Cu 一维纳米多层膜,图 2(b)为局部时间沉积电位示意图,沉积电位为 -1 V (vs. SCE) 时保持 8 s,沉积电位为 -0.5 V (vs. SCE) 时保持 40 s,该过程共进行 50 个循环,沉积溶液为 CoSO_4 (0.2 mol/L), CuSO_4 (0.02 mol/L) 和 H_3BO_3 (0.3 mol/L).

Co 纳米线、Cu 纳米线和 Co/Cu 一维纳米多层膜的微观形貌、结构成分和磁学性质分别由扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)、X 射线衍射仪(XRD)和振动样品磁强计(VSM)进行表征.在进行形貌测试前,利用浓度为 1 mol/L 的 NaOH 溶液,在 70°C 环境下处理 1 小时,然后用去离子水反复清洗,将样品表面的氧化铝部分清除.

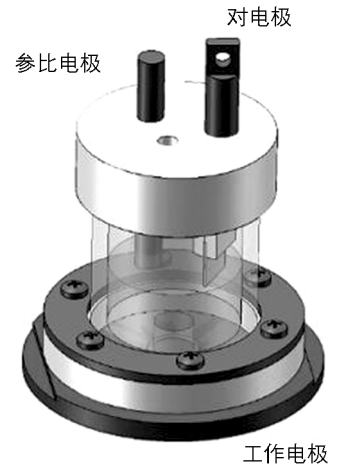


图 1 标准三电极体系

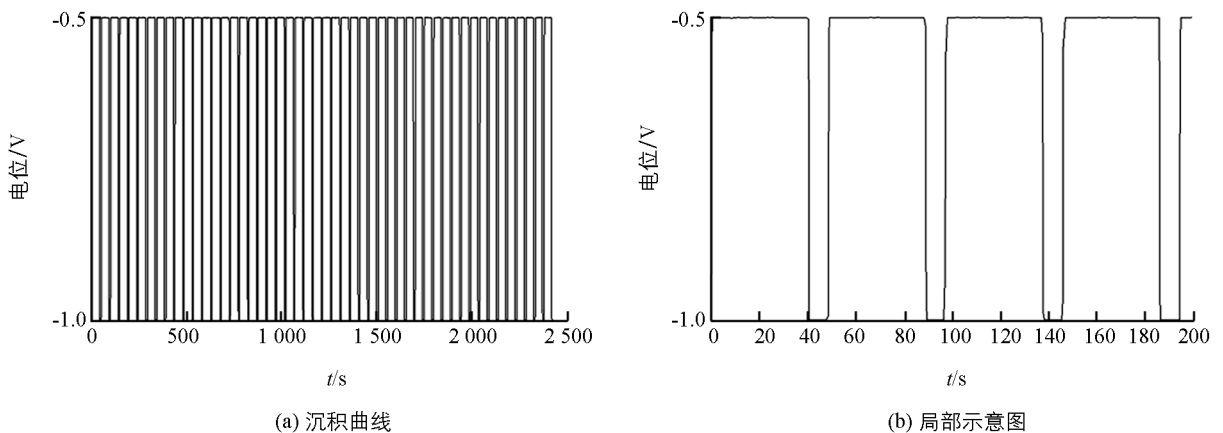


图 2 Co/Cu 一维纳米多层膜沉积曲线及局部示意图

2 结果与讨论

2.1 沉积电位的确定

为了确定 Co^{2+} 和 Cu^{2+} 合适的沉积电位区间,首先利用 Versa STAT3 电化学工作站分别测得相应沉积液的阴极极化曲线(图 3).从图 3 中可以看出, Co^{2+} 在 -1 V (vs. SCE) 左右出现大量沉积,使得其阴极极化曲线出现峰值,因此选择 -1 V (vs. SCE) 作为 Co^{2+} 的沉积电位; Cu^{2+} 在 -0.65 V (vs. SCE) 左右出现大量沉积,使得其阴极极化曲线出现峰值,后续实验证明,采用沉积电位为 -0.5 V (vs. SCE) 可以获得

形貌最佳的 Cu 纳米线, 因此选择 -0.5 V (vs. SCE) 作为 Cu^{2+} 的沉积电位. 同时, 还可以看到, 在沉积 Cu^{2+} 时, 阴极电流较小且沉积峰不明显, 可能的原因是 Cu^{2+} 浓度较低且 Cu^{2+} 在溶液中水解较为严重, 因此, 在沉积 Co/Cu 一维纳米多层膜时, 为了保证 Cu 层的厚度, 将沉积 Cu 层的时间加长, 实验证明沉积电位为 -1 V (vs. SCE) 时保持 8s, 沉积电位为 -0.5 V (vs. SCE) 时保持 40s 能获得形貌比较良好的 Co/Cu 一维纳米多层膜.

2.2 纳米线(阵列)的形貌与成分

利用扫描电子显微镜 (SEM) 对样品的微观形貌进行了表征. 图 4 给出了 Co 纳米线、Cu 纳米线和 Co/Cu 一维纳米多层膜的微观形貌图, 可以看出, 所制备的 Co 纳米线为长度约为 $2 \mu\text{m}$, Cu 纳米线长度约为 $0.5 \mu\text{m}$, Co/Cu 一维纳米多层膜的长度约为 $2.5 \mu\text{m}$. Cu 纳米线的长度较短, 且一致性较差, 可能的原因是 Cu^{2+} 在水溶液中容易水解, 较难沉积. Co 纳米线, Cu 纳米线, Co/Cu 一维纳米多层膜的直径比较均匀, 约为 80 nm , 这与 AAO 模板的孔径相一致, 进一步验证了模板法制备纳米材料具有形貌均匀可调的优点. 图 4 还给出了 Co 纳米线、Cu 纳米线和 Co/Cu 一维纳米多层膜的 EDS 谱图, 表明所制备样品的成分与预期一致, 分别为 Co, Cu 和 Co/Cu. 其中, C, O 来自于制备扫描电镜样品时采用的有机导电胶带, 部分 Cu 来自制备 SEM 样品所使用的 Cu 基底, 部分 O 来自样品在空气中部分氧化, Al 来自模板中残留的 Al_2O_3 .

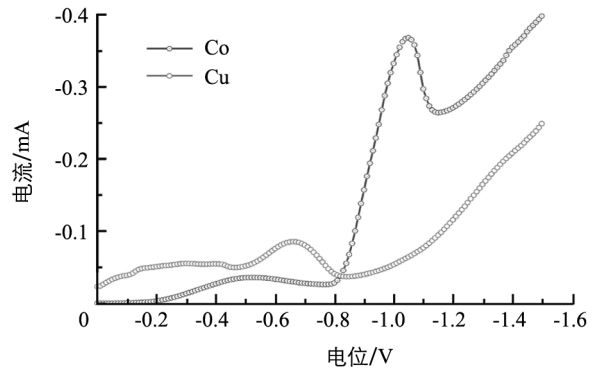
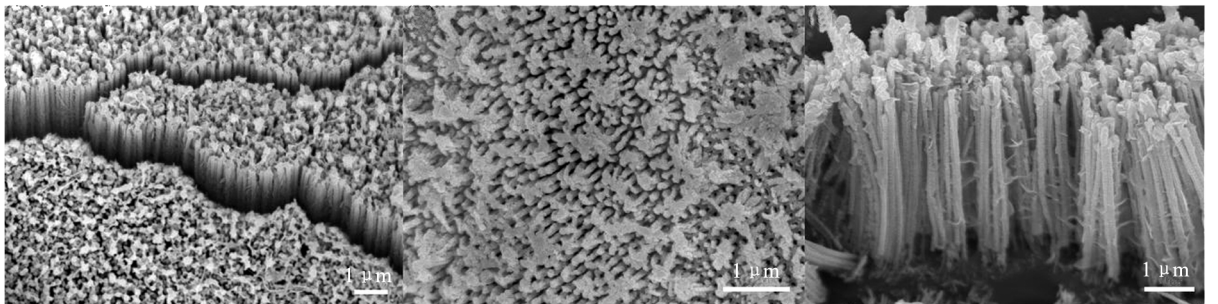


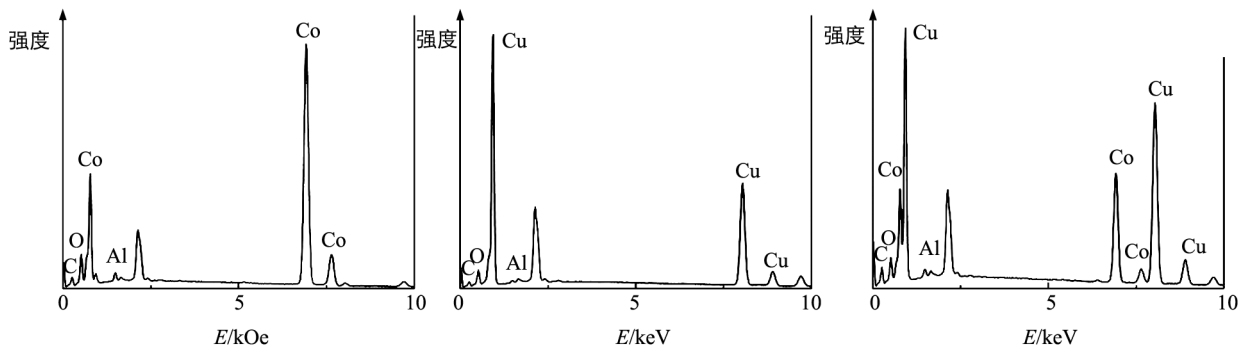
图 3 阴极极化曲线



(a) Co 纳米线

(b) Cu 纳米线

(c) Co/Cu 纳米多层膜



(d) Co 纳米线

(e) Cu 纳米线

(f) Co/Cu 纳米多层膜

(a)–(c) 分别为 Co 纳米线、Cu 纳米线和 Co/Cu 纳米多层膜的 SEM 图；

(d)–(f) 为 Co 纳米线、Cu 纳米线和 Co/Cu 纳米多层膜的 EDS 谱图。

图 4 Cu 纳米线、Co 纳米线和 Co/Cu 纳米多层膜的 SEM 图和 EDS 谱图

2.3 纳米线(阵列)的晶体结构

利用 X 射线衍射仪(XRD),对样品的晶体结构进行了分析,图 5 为 Co 纳米线、Cu 纳米线和 Co/Cu 一维纳米多层膜的 XRD 谱图,其中, Au 的衍射峰来自 AAO 模板背面的 Au 电极(PDF03-0551).对于 Co 纳米线,在衍射角为 41° , 44° , 47° , 75° 附近分别发现晶面为 (100), (111), (101) 和 (110) 的 Co 衍射峰(PDF01-1278),表明电化学沉积所制备 Co 纳米线为多晶结构.对于 Cu 纳米线,分别在衍射角为 43° , 50° , 74° 附近发现晶面为 (111), (200), (220) 的 Cu 衍射峰(PDF03-1005).对于 Co/Cu 纳米线,只在衍射角为 44° 附近存在晶面为 (111) 的 Co 衍射峰(PDF01-1278),并没有得到 Cu 的衍射峰.

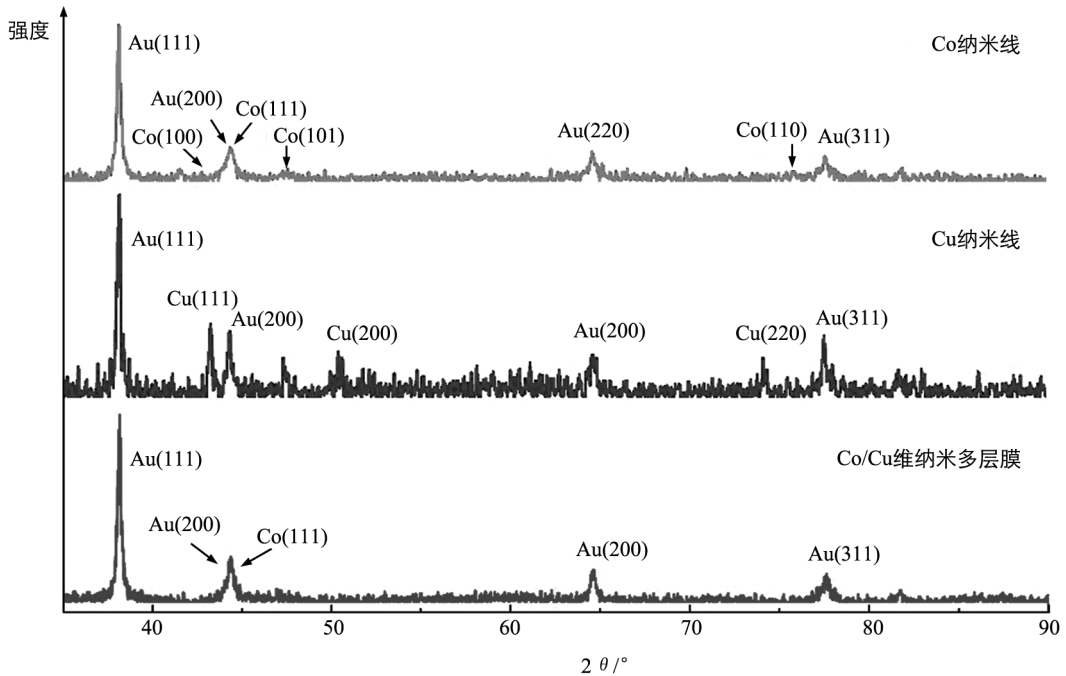


图 5 Co 纳米线、Cu 纳米线和 Co/Cu 一维纳米多层膜的 XRD 谱图

XRD 数据表明, Co^{2+} 和 Cu^{2+} 在水溶液中共沉积时,只能测得 Co 的晶面为 (111) 的衍射峰,说明共沉积的水溶液环境对 Co 和 Cu 的结晶产生了较大的影响,这主要是由于 Co 与 Cu^{2+} 的交换反应($\text{Co} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{Cu}$)^[7].之前已有文献报道在采用动电位沉积法制备 Co/Cu 纳米多层薄膜时,贵金属离子 (Cu^{2+}) 与磁性金属 (Co) 之间存在交换反应,使得 Co 层与 Cu 层之间产生 Co/Cu 混合层,导致 Co/Cu 界面粗糙度增大,从而影响 Co/Cu 纳米多层薄膜的 GMR 效应^[13].这一交换反应同样存在于 Co/Cu 一维纳米多层膜的沉积过程中.在 Co^{2+} 和 Cu^{2+} 单独沉积的情况下,由于没有其他金属离子的干扰,Co 纳米线和 Cu 纳米线均能够形成有序的晶体结构.而在 Co^{2+} 和 Cu^{2+} 共沉积的情况下,由于 Cu^{2+} 还原电势比 Co 的氧化电势更加偏向正电势方向,在 Co^{2+} 和 Cu^{2+} 共沉积时,生成 Co/Cu 原子的混合界面能够降低界面的自由能,从而有利于生成 Co/Cu 混合层.Co/Cu 混合层的形成导致 Co/Cu 一维纳米多层膜中 Co 和 Cu 结晶变差.

2.4 Co/Cu 一维纳米多层膜磁学特性

为了研究 Co/Cu 一维纳米多层膜的磁学性质,利用振动样品磁强计(VSM)分别测得了磁场垂直纳米线方向和磁场平行纳米线方向的 Co/Cu 一维纳米多层膜磁滞回线(图 6).其中, // 为所施加磁场平行于纳米线轴线方向, \perp 为所施加磁场垂直于纳米线轴线方向.VSM 数据表明 Co/Cu 一维纳米多层膜的磁滞回线特征在平行与垂直纳米线的轴线方向趋于相同,表明 Co/Cu 一维纳米多层膜的各向异性较弱.一般而言材料的磁各向异性主要包括两部分:磁性材料内秉的由于交换相互作用而具有的磁晶各向异性和由退磁效应和形状控制的形状各向异性.具体而言,Co/Cu 一维纳米多层膜的磁性主

要由 Co 层决定. 由于 Co^{2+} 和 Cu^{2+} 共沉积时还原电位不同, Co/Cu 界面处存在一定的 Co/Cu 原子混合层, 该混合层在一定程度上减小了决定纳米线磁性的有效 Co 层厚度, 即减小了 Co 层的轴径比并且破坏了 Co 原子之间的交换相互作用. 这不仅会影响形状各向异性, 也会导致 Co/Cu 一维纳米多层膜中与交换相互作用相关的磁晶各向异性的降低. 有效轴径比的减小导致形状各向异性减小, 并且 Co 原子间的交换相互作用减弱导致磁晶各向异性降低, 最终导致在轴径比 (Co/Cu 一维纳米多层膜的长度 l /直径 d) 达到 30 的 Co/Cu 一维纳米多层膜中, 本研究并没有发现预期的明显的磁各向异性, 相反地, 磁滞回线在平行于纳米线轴线方向与垂直于纳米线轴线方向趋于相同, Co/Cu 一维纳米多层膜磁性特征更加类似于 Co 颗粒的磁性特征.

3 结 论

利用模板自组装法, 结合电化学沉积, 在 AAO 模板中分别制备出形貌均匀可调的 Co 纳米线、Cu 纳米线和 Co/Cu 一维纳米多层膜, EDS 谱图分析证明样品成分分别为 Co, Cu 和 Co/Cu. XRD 测试表明 Cu^{2+} 和 Co^{2+} 共沉积时, Co 层和 Cu 层的结晶变差, 这主要是由于 Co 与 Cu^{2+} 的交换反应导致形成 Co/Cu 混合层, 使原子排列的有序度降低. Co/Cu 一维纳米多层膜的磁滞回线表明所制备 Co/Cu 一维纳米多层膜磁各向异性较弱. 由于金属原子混合层的影响有效磁性层的厚度和铁磁/非铁磁界面粗糙程度, 所以, 为了获得更优的 GMR 效应, 需要优化沉积条件以获得最佳有效磁性层厚度并且控制铁磁/非铁磁界面的粗糙程度.

参考文献:

- [1] BAIBICH M N, BROTO J M, FERT A, et al. Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001) Cr Magnetic Superlattices [J]. Physical Review Letters, 1988, 61(21): 2472-2475.
- [2] 刘存业, 李 建, 匡安龙. Co/AlO/FeNi 三层膜的磁结构特性 [J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2004, 29(4): 599-602.
- [3] AHMAD N, CHEN J Y, SHI D W, et al. Magnetic Anisotropy and Magnetization Reversal in Co/Cu Multilayers Nanowires [J]. Journal of Applied Physics, 2012, 111(7): 07C119-1-07C119-3.
- [4] LIANG H P, GUO Y G, HU J S, et al. Ni-Pt Multilayered Nanowire Arrays with Enhanced Coercivity and High Remanence Ratio [J]. Inorganic Chemistry, 2005, 44(9): 3013-3015.
- [5] MALEAK N, POTPATTANAPOL P, BAO N N, et al. Fabrication and Magnetic Properties of Electrodeposited Ni/Cu Nanowires Using the Double Bath Method [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2014, 354: 262-266.
- [6] BLON T, MATEFI-TEMPFLI M, MATEFI-TEMPFLI S, et al. Spin Momentum Transfer Effects Observed in Electrodeposited Co/Cu/Co Nanowires [J]. Journal of Applied Physics, 2007, 102(10): 103906-1-103906-5.
- [7] TANG X T, WANG G C, SHIMA M. Perpendicular Giant Magnetoresistance of Electrodeposited Co / Cu-Multilayered Nanowires in Porous Alumina Templates [J]. Journal of Applied Physics, 2006, 99(3): 033906-1-033906-7.
- [8] AHMAD N, CHEN J Y, ZHOU W P, et al. Magnetoelastic Anisotropy Induced Effects on Field and Temperature Dependent Magnetization Reversal of Ni Nanowires and Nanotubes [J]. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism,

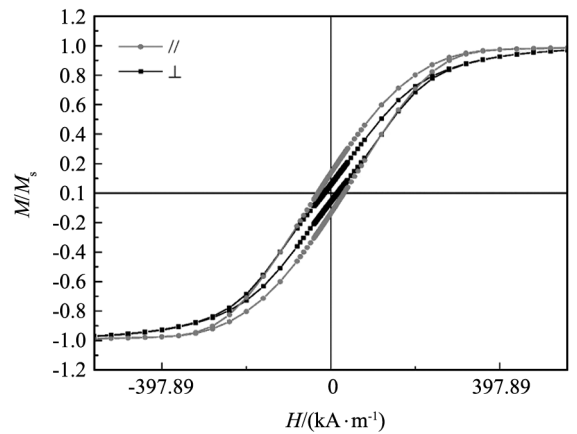


图 6 Co/Cu 一维纳米多层膜在磁场平行纳米线轴线方向和垂直纳米线轴线方向的磁滞回线

2011, 24: 785 - 792.

- [9] 刘 林. CoFeB 超薄膜中增强的饱和磁化强度 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2016, 38(9): 149-152.
- [10] CHENG G S, ZHANG L D, ZHU Y, et al. Large-Scale Synthesis of Single Crystalline Gallium Nitride Nanowires [J]. Applied Physics Letters, 1999, 75(16): 2455-2457.
- [11] XU H, QIN D H, YANG Z, et al. Fabrication and Characterization of Highly Ordered Zirconia Nanowire Arrays by Sol-Gel Template Method [J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 80(2): 524-528.
- [12] LI Y, MENG G W, ZHANG L D, et al. Ordered Semiconductor ZnO Nanowire Arrays and Their Photoluminescence Properties [J]. Applied Physics Letters, 2000, 76(15): 2011-2013.
- [13] PETER L, CZIRAKI A, POGANY L, et al. Microstructure and Giant Magnetoresistance of Electrodeposited Co-Cu/Cu Multilayers [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2001, 148(3): C168-C176.

Synthesis and Characterization of Co-Based Magnetic Nanowire Arrays

YU Tian, XU Yan-hao, ZHANG Zhao-wei,
LUO Tao, CAO Zheng

College of Physical Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610065, China

Abstract: Co nanowires, Cu nanowires and Co/Cu one-dimensional nano multilayer films were successfully synthesized with electrodeposition, using the anodic aluminum oxide template. The morphology, structure, chemical composition and magnetic properties of these Co-based magnetic nanowires were investigated. The parameters for fabricating these Co-based magnetic nanowires are discussed in this paper.

Key words: nanowire; nano multilayer film; giant magneto resistance(GMR); electrodeposition

责任编辑 潘春燕

