

# Study on Preparation of Magnetic Nanowire Arrays Using DC Electrodeposition

Wen Guan<sup>1</sup>, Jun-feng Gong<sup>1</sup>, Sen Yang<sup>1</sup>, Bo Gao<sup>1</sup>, Lu-mei Gao<sup>1</sup>, Xiao-ping Song<sup>1</sup>

<sup>1</sup>MOE Key Laboratory for Nonequilibrium Synthesis and Modulation of Condensed Matter, Xi'an, China Email: xpsong@mail.xjtu.edu.cn, yangsen@mail.xjtu.edu.cn

**Abstract:** Fe, Co, and Ni nanowire arrays were fabricated into the pores of anodic aluminum oxide (AAO) template using a direct current electrodeposition method, while the remaining aluminum during the preparation of AAO template was utilized as the electrode directly. The morphologic properties of the AAO template and the magnetic nanowires were characterized using scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM), and the magnetic properties of nanowire arrays were demonstrated using vibrating sample magnetometer (VSM). The results show that the magnetic nanowire arrays possess highly perpendicular magnetic anisotropy that could be improved by anneal treatment.

Keywords: magnetic nanowire arrays; anodic aluminum oxide (AAO); electrodeposition

# 直流电化学沉积法制备磁性纳米线阵列的研究

管文<sup>1</sup>, 龚俊锋<sup>1</sup>, 杨森<sup>1</sup>, 高博<sup>1</sup>, 高禄梅<sup>1</sup>, 宋晓平<sup>1</sup>

<sup>1</sup>西安交通大学物质非平衡合成与调控教育部重点实验室,西安,中国,710049 Email: xpsong@mail.xjtu.edu.cn, yangsen@mail.xjtu.edu.cn

摘 要:利用阳极氧化铝(anodic aluminum oxide, AAO)模板的剩余铝基底作为电极,不需模板剥离, 直接采用直流电化学沉积法制备了 Fe、Co、Ni的磁性纳米线阵列。分别采用扫描电子显微镜(SEM) 和透射电子显微镜(TEM)对 AAO 模板及磁性纳米线的微观形貌进行表征和分析,利用振动样品磁 强计(VSM)对磁性纳米线阵列的静态磁性能进行研究。实验结果表明,直流法制备的磁性纳米线阵 列具有优异的垂直磁各向异性,后续热处理可以进一步提高样品的磁性能。

关键词:磁性纳米线阵列;氧化铝模板;电化学沉积

## 1 引言

近年来,纳米材料的发展日新月异,其应用正逐步 渗透到人们日常生活中的各个方面<sup>[1-3]</sup>。低维纳米材料, 如纳米点、纳米线以及他们构成的阵列材料因具有独特 的物理化学性能,受到越来越多的关注。其中磁性纳米 线阵列具有非常高的理论磁存储密度,极具应用前景, 有着重要的理论、应用研究价值<sup>[4-5]</sup>。多孔阳极氧化铝 (AAO)薄膜,因其纳米尺度的孔洞分布均匀有序、大 小可调、制备方法简单、成本低廉以及耐高温等特点, 在合成各种低维纳米材料(如纳米点、纳米线、纳米管 及其阵列材料等)方面有着广泛的应用<sup>[6-12]</sup>。利用 AAO 模板制备金属纳米线阵列通常采用电化学沉积法,因为 在AAO模板纳米孔洞的底部与剩余铝基底之间存在一层 由致密氧化铝构成的阻挡层,且该阻挡层并不导电,具 有半导体效应,所以电化学沉积一般采用两种不同的工 艺路线:1、剥离阻挡层,获得通孔 AAO 模板,在通孔 模板的一侧镀上电极之后进行直流电化学沉积<sup>[3]</sup>;2、直 接以 AAO 模板的剩余铝基底作为电极,进行交流电化学 沉积<sup>[5-6]</sup>。上述直流沉积方法工艺复杂,操作难度大,通 孔模板的厚度一般都在 20µm以上,不适合制备小尺度 的纳米材料,但由于实验条件可以精确控制,因此制备 的纳米材料质量较好。交流沉积方法通常情况下不需要 进行通孔处理,工艺简单,容易操作,缺点是制备的纳 米材料质量稍差,需要进行后续处理。

本文在第二种交流电化学沉积工艺的基础上进行 改进,在AAO模板制备过程中采用分步阶梯降压法减薄 阻挡层厚度,阻挡层厚度减薄后适合直接采用直流电化 学法进行沉积。同时采用较高电压下的直流电化学沉积

**基金项目:** "973" 计划前期研究专项资助项目(2010CB635101); 国家自然科学基金资助项目(51071116, 51071117, 50871081, 51002117); 西安市科技计划项目(CXY1015)



的方法,利用 AA0 模板剩余铝基底作为电极,制备了具 有垂直磁各向异性的 Fe、Co、Ni 纳米线阵列,并对其 结构和磁学性能进行了研究。

## 2 实验过程

### 2.1 AA0 模板的制备

AA0 模板的制备采用 Masuda 提出的两步阳极氧化 法<sup>[8,9]</sup>,具体包括预处理、一次阳极氧化、除膜、二次阳 极氧化和扩孔等工艺步骤。实验采用高纯铝箔(99.999%) 作为阳极,电解液为 0.3 mol/L 的草酸溶液,阳极氧 化电压为 40 V,二次阳极氧化时间为 10 h。阳极氧化 结束后采用分步阶梯降压法减薄阻挡层厚度,如果阻挡 层厚度过厚,会导致直流沉积过程无法进行。最后在 35 ℃水浴条件下用质量分数为 3%的磷酸溶液对模板进行 扩孔处理,获得所需孔径,扩孔过程对减薄阻挡层的厚 度也有着非常重要的作用。

## 2.2 直流电化学沉积制备磁性纳米线阵列

Fe、Co、Ni 磁性纳米线阵列的制备过程基本相同, 只是实验参数略有变化。以制备 Co 纳米线阵列为例, 用硫酸盐配制沉积溶液,组成为:水合硫酸钴 (CoSO₄•7H₄O)25g、硼酸(H₄BO₄)5g,加入去离子水混 合均匀至250mL。溶液放入40℃~60℃水浴中,直流沉 积电压 6V~12V,沉积时间10s~3min,沉积后样品表 面呈现典型的金属光泽。沉积过程中使用H₄SO₄和 NaOH 稀溶液调整 pH 值保持在3~5。沉积时,阳极采用金属 铂电极,阴极为AAO 模板中剩余的铝基底。Fe、Co、Ni 纳米线阵列的制备实验条件如表1所示。制备 Fe 纳米 线时,为了防止 Fe<sup>2+</sup>氧化为 Fe<sup>3+</sup>,需加入了抗坏血酸 C<sub>6</sub>H₄O<sub>6</sub>。

对 AAO 模板与纳米线的微观形貌分别采用 JEOL JSM-7000F 型热场发射扫描电子显微镜(SEM)以及 JEOL JEM-2100 透射电子显微镜(TEM)进行表征。磁性能测试采用 Lake Shore-7307 型振动样品磁强计(VSM)。

## 3 结果与讨论

Table 1 Parameters of DC electrodeposition 表1 直流电化学沉积制备磁性纳米线的实验参数

| 沉积<br>金属 | 电解液组成   | 电压<br>(V) | 温 度<br>(℃) |
|----------|---|-----------|------------|
| Fe       | 25g (FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O)+5g H <sub>3</sub> BO <sub>4</sub> +5g C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> | 15        | 40~60      |
| Co       | $25g~(CoSO_4{\cdot}7H_2O){+}5g~H_3BO_4$   | 10        | 50         |
| Ni       | 25g (NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O)+5g H <sub>3</sub> BO <sub>4</sub>  | 8         | 50         |

#### 3.1 形貌分析

SEM 分析表明 AAO 模板的纳米孔洞呈六角密排分布 (图 1),模板孔径约为 50nm,孔间距约为 100nm。图 2 是已经剥离铝基底的 AAO 模板底部的侧面形貌,SEM 分析表明纳米孔洞有非常高的长径比,可以达到 800:1。 孔洞与孔洞之间互相平行,不出现交叉,并垂直于模板 表面。在孔洞的底端(即图 2 的上端)存在一层阻挡层, 厚度在 100nm 以下。阻挡层由致密氧化铝组成,阻隔在 孔洞与铝基底之间,阻碍溶液中金属离子得到电子发生 还原反应。根据沉积电压与阻挡层厚度之间的正比关 系,我们采取了分步阶梯降压法,有效减薄了阻挡层的 厚度。

图 3 是从模板中释放出来的 Ni 纳米线。从 TEM 照 片可以看出, Ni 纳米线直径比孔洞略小,长径比很高,



Figure 1 Top view SEM image of AAO template 图1 氧化铝模板顶部的SEM形貌图



Fig 2 Cross view SEM image near the bottom of AAO templates 图2 AAO模板底部的側面SEM形貌



Fig 3 TEM image of Ni nanowires 图3 Ni 纳米线的TEM照片

但低于纳米孔洞的长径比。这是因为阻挡层的存在使得 纳米线在生长过程中,达到一定长度后还原反应就不能 继续进行,纳米线的长度小于模板孔洞的长度,生长不 能完全填充满孔洞。

## 3.2 磁性能表征

磁性纳米线阵列的磁各向异性主要来源于纳米线的形状各向异性,即高的长径比。在磁性纳米线阵列的制备中,通过控制工艺参数,得到高长径比的纳米线,提高磁性纳米线阵列的磁各向异性。图4为Fe、Co、Ni纳米线阵列的磁滞回线,平行方向(parallel)指平行于 AAO 模板表面即垂直于纳米线阵列的方向,垂直方向(perpendicular)指垂直于 AAO 模板表面即平行于纳米线阵列的方向。实验结果表明,Co纳米线阵列在平行 AAO 模板方向,剩磁率只有 12.4%(表 2),矫顽力为 600 0e,均比较小。而垂直 AAO 模板方向的剩磁率达到

了 69.3%, 矫顽力达到 1000 0e, 与前者相比有很大的 提高,显然样品具有优异的垂直磁各向异性,在垂直磁 记录材料方面有着潜在的应用前景。表 2 还列出了 Fe、 Ni 纳米线阵列的静态磁性能数据,结果表明 Fe 与 Ni 纳米线阵列也具有优异的垂直磁各向异性。

影响磁性纳米线阵列性能的主要制备参数有:沉积 电压,沉积时间,电解液温度,电解液 pH 值,时效处 理等。本文通过改变制备条件重点研究了实验参数与 Fe 纳米线阵列磁性能之间的关系。

#### 3.2.1 沉积电压对纳米线性能的影响

实验表明,适合 Fe 纳米线沉积的电位为 15V~20V。 电压过小,电流不导通,沉积无法进行;电压过高,则 电流过大,反应过于剧烈,短时间内产生大量气体,损 坏 AAO 模板。通常情况下,小电压时沉积电流小,纳米 线生长速度比较缓慢,有利于生成更为致密的纳米线结 构。对 Fe 纳米线的生长而言,15V 电压下还原反应恰好 能够发生,该条件下制备的纳米线阵列具有最高的剩磁 比(如图 5)。值得注意的是,实验中金属的沉积电位 比其发生还原反应所需要的电位高很多,这是由于阻挡 层的存在。有电流通过时,阻挡层相当于电路中的负

Table 2 Magnetic properties of magnetic nanowire arrays 表 2 磁性纳米线阵列的静态磁性能

| 纳米<br>线<br>阵列 | 平行方向<br>剩磁率(%) | 垂直方向<br>剩磁率(%) | 平行方向<br>矫顽力(0e) | 垂直方向<br>矫顽力(0e) |
|---------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| Fe            | 4.5            | 47.9           | 200             | 875             |
| Co            | 12.4           | 69.3           | 600             | 1050            |
|               | 7.1            | 50.2           | 170             | 000             |



Fig 4 M-H loops of Fe, Co and Ni nanowire arrays (parallel: applied magnetic field parallel to AAO template; perpendicular: applied magnetic field perpendicular to AAO template)

图4 Fe、Co、Ni纳米线的磁滞回线(parallel为平行AAO模板表面即垂直纳米线方向; perpendicular为垂直AAO模板表面即平行纳米线方

向)



Fig 5 M-H Loops of Fe nanowire arrays prepared in different electrodeposion voltage

#### 图5 不同沉积电压下制备的Fe纳米线阵列沿纳米线方向的磁滞回 线

载,必须要有足够高的外部电压,孔洞底部才能达到还 原金属所需的电压,电化学沉积才能进行。

#### 3.2.2 沉积时间对纳米线性能的影响

如图 6 所示, 沉积时间并不是越长越好, 剩磁会随 着沉积时间的增长先变大后变小。当沉积 20s 时, 得到 的纳米线阵列的磁性能最好, 如果继续沉积, 剩磁反而 下降。这可能是因为氧化还原反应同样发生在 AAO 薄膜 的外表面, 沉积在表面的 Fe 达到一定厚度(甚至堵塞 孔洞)后, 其易磁化方向与孔洞中的纳米线刚好成 90 度, 会影响样品的磁各向异性, 使得样品的剩磁比反而 下降。

#### 3.2.3.反应温度对纳米线性能的影响

电解液的温度提高有助于纳米线性能的提高,因为 温度的升高有助于电解液中金属离子通过热运动,及时 补充到纳米孔洞中,保证沉积持续进行。这一点得到了 实验数据的证实,但温度并不是越高越好,在 50℃左 右条件下,样品磁性能达到最佳值,超过 60℃后,沉 积过程中出现氢气大量析出的现象,严重影响沉积效 率,甚至会破坏模板,样品性能急剧下降。

此外,电解液的 pH 值对纳米线阵列的磁性能影响 很大,但不同金属之间差异很大,而且情况较为复杂, 这一点将在后续的工作中进一步研究。需要指出的是, 上述所有样品均经过 400℃退火 3 小时的处理。实验表 明 Fe、Co、Ni 纳米线阵列经过这样的热处理后,矫顽 力及矩形度都得到了一定的提高,提高幅度在 12<sup>~</sup>35% 之间。因为经过实效处理后,纳米线内部结构进一步致 密化,缺陷减少,磁性能得到提高,对于 Ni 纳米线阵 列性能的提高尤其明显。



Fig 6 M-H Loops of Fe nanowire arrays prepared in different electrodeposion time

#### 图6 不同沉积时间条件下制备的Fe纳米线阵列沿纳米线方向的磁 滞回线

### 4 结论

我们首先制备了孔径约为 50nm, 孔洞有序排列的 AA0 模板。模板经过阶梯降压处理以及水浴环境下扩孔 处理后,以剩余铝基底作为电极,采用直流沉积法分别 制备出 Fe、Co、Ni 纳米线阵列。这一方法不失为一种 简便实用的直流电沉积制备金属纳米线阵列的有效方 法。对所得磁性纳米线阵列的磁性能研究表明,在低的 电压条件下,适中的沉积时间(20s<sup>~</sup>60s),较高的电解 液温度,直流沉积法能制备出具有优异垂直磁各向异性 的 Fe、Co、Ni 纳米线阵列。

#### 5 致谢

感谢王胖胖博士、韩昶博士在实验工作中的支持与 帮助。

## References (参考文献)

[1] Bingjun Ding. Nanomaterials [M]. Beijing: China Machine Press, 2004.

丁秉钧. 纳米材料[M]. 北京:机械工业出版社, 2004.

- [2] Lamberti C. Characterization of semiconductor heterostructures and nanostructures [M]. Amsterdam: Elsevier, 2008.
- [3] Reithmaier J.P. Nanostructured Materials for Advanced Technological Application [M]. Dordrecht: Springer Netherlands, 2009.
- [4] Lavín. R, Denardin J. C. Angular dependence of magnetic properties in Ni nanowire arrays [J]. Journal of Applied Physics, 2009, 106:103903.
- [5] Pangpang Wang, Lumei Gao, et al. A multistep ac elecctrodeposition method to prepare Co nanowires with high coercivity [J]. Journal of Applied Physics, 2008, 104:064304.
- [6] Lumei Gao, Xiaoping Song, et al. Synthesis and Magnetic Properties of FeCo Alloy Nanowire Arrays in Porous Alumina Template [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2006, 40(10):



1139-1143.

高禄梅, 宋晓平, 等. 铁钴合金纳米线有序阵列的制备及磁性 表征[J]. 西安交通大学学报, 2006, 40(10): 1139-1143.

- [7] Sides C.R, Martin C. R. Nanostructured electrodes and the low-temperature performance of Li-ion batteries [J]. Advanced Materials, 2005, 17 (1):125 -128.
- [8] Masuda H, Hasegawa F, Ono S. Self-ordering of cell arrangement of anodic porous alumina formed in sulfuric acid solution[J]. Journal of Electroceramics society, 1997, 144(5): 127-130.
- [9] Masuda H, Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina [J]. Science, 1995, 268 (5216): 1466-1468.
- [10] Yao Zou, Xiaoning Li, et al. Preparation and characteristics of Cu/AAO composite [J]. Journal of Functional Materials, 2010,

41(2): 321-323.

邹骁, 李晓宁, 等. Cu/AAO 复合材料的制备及表征 [J]. 功能 材料, 2010, 41(2): 321-323.

- [11] Zengjun Shao, Zhi Peng, et al. Preparation of patterned anodic aluminum oxide template by constant current density process [J]. Journal of Functional Materials, 2009, 40(2): 305-307.
  邵增军, 彭智, 等. 恒流法制备图案化的阳极氧化铝模板 [J]. 功能材料, 2009, 40(2): 305-307.
- [12] Jianhua Xu, Yajie Yang, et al. Preparation and gas sensitivity of conducting polymeric nanowires [J]. Journal of Functional Materials, 2009, 40(1): 71-74.
  徐建华,杨亚杰,等.导电聚合物纳米线的制备及气敏性能研究 [J]. 功能材料, 2009, 40(1): 71-74