

交流电化学沉积 FeCo 合金纳米线阵列及其磁性能研究

Magnetic Properties of FeCo Alloy Nanowire Arrays
Synthesized by AC Electrodeposition in AAO Template

王学华¹, 陈 归^{1,2}, 蔡 鹏¹, 付 萍¹, 李承勇³, 杨 亮¹, 曹 宏¹

(1 武汉工程大学 材料科学与工程学院, 武汉 430073;

2 华中科技大学 武汉光电国家实验室, 武汉 430074;

3 南京大学 化学化工学院, 南京 210093)

WANG Xue-hua¹, CHEN Gui^{1,2}, CAI Peng¹, FU Ping¹,

LI Cheng-yong³, YANG Liang¹, CAO Hong¹

(1 School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China; 2 Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, Wuhan 430074, China; 3 School of Chemistry & Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

摘要: 采用二步阳极氧化法制备孔结构高度有序的多孔氧化铝(AAO)模板。在不同 $\text{Fe}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ 摩尔比的电解液中, 利用交流电化学沉积, 在模板孔内成功制备了 FeCo 合金纳米线阵列。分别采用透射电子显微镜(TEM), 场发射扫描电子显微镜(FE-SEM), X 射线衍射仪(XRD)和震动样品磁强计(VSM)对样品的形貌, 结构及磁学性能进行了表征。结果表明, 制备的 FeCo 合金纳米线排列有序, 粗细均匀; 其直径与模板孔径一致, 填充率较高, 且具有明显的 $[110]$ 择优取向。VSM 测试结果表明, 不同溶液浓度下制备的 FeCo 合金纳米线阵列均具有良好的垂直磁各向异性, 易磁化轴沿着纳米线轴线方向。随着电解液 $\text{Fe}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ 摩尔比的不同, 可在一定范围内对 FeCo 合金纳米线阵列的磁性进行调控, 并对其原因进行了讨论。

关键词: 多孔氧化铝模板; 电化学沉积; FeCo 合金纳米线阵列; 磁各向异性

中图分类号: O646.6; TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2012)03-0079-04

Abstract: Anodic aluminum oxide (AAO) membranes with highly ordered pores were prepared by secondary anodic oxidation. By using alternating current (AC) electrochemical deposition, FeCo alloy nanowire arrays were fabricated in anodic aluminum oxide (AAO) membranes in different electrolytes with variable molar ratios of $\text{Fe}^{2+}/\text{Co}^{2+}$. The morphology, microstructure and magnetic properties of FeCo alloy nanowires were characterized by TEM, FE-SEM, XRD and VSM, respectively. The results indicate the FeCo nanowire arrays are uniform and regular, which corresponds to the diameter of the nanochannel of the AAO membrane, and the degree of pore filling rate is very high throughout the template. XRD and TEM results show that the crystal structure of FeCo alloy nanowires has $[110]$ preferred orientation. VSM results show the FeCo nanowire arrays fabricated in different electrolytes has a strong perpendicular magnetic anisotropy, whose easy axis was parallel to the nanowires. The magnetic properties of FeCo nanowire arrays changed with their compositions, and the variation of coercivity and squareness of all samples was discussed in detail.

Key words: porous anodic aluminum oxide template; electrochemical deposition; FeCo alloy nanowire arrays; magnetic anisotropy

一维磁性纳米线具有低的居里温度、高磁化率和高矫顽力、低饱和磁矩和低磁耗等特点, 在超高密度垂

直存储、传感器等方面有非常广泛的应用前景, 引起了世界各国研究者的浓厚兴趣。由于氧化铝模板具有高

温稳定性、耐腐蚀性和较好的可控性等优点,通常利用电化学沉积的方法在多孔氧化铝模板的纳米孔径中沉积磁性纳米线^[1,2],因此可得到高存储密度的垂直磁记录介质。如果每一条磁性纳米线都能作为一个信息存储单元,那么这种磁性纳米线阵列的存储密度可以超过 1Tbit/cm²,远远高于目前广泛使用的计算机硬盘的存储密度(0.6Gbit/cm²)^[3]。近年来,多元磁性合金纳米线的研究引起了人们的关注^[4,5],Yang 等人^[6]利用直流电沉积,在 AAO 模板上沉积了 Fe₃Co₇ 合金纳米线。Cao 等人^[7]报道了在 11.5V,200Hz 的交流电下制备 FeCo 合金纳米线,并对其不同退火温度下的磁性能进行研究。Khan 等人^[8]利用 AAO 模板,在 14V,50Hz 的交流电下成功制备了 Co₉₀Fe₁₀ 纳米线阵列,并对其磁性能进行了分析。但是电解液条件对 FeCo 合金纳米线阵列磁性能的影响研究较少,本工作采用低电位交流电化学沉积法在不同 Fe/Co 原子比的电解液中成功制备了 FeCo 合金纳米线阵列,并研究了其结构、磁性能与电解液中 Fe²⁺/Co²⁺ 摩尔比之间的关系。

1 实验

1.1 AAO 模板的制备

以高纯铝箔(纯度 99.999%,北京有色金属研究院)为阳极,试样规格为 35mm×40mm×0.2mm。在阳极氧化前将铝箔在丙酮、蒸馏水中分别超声清洗 3min,于 500℃真空退火 4h 后冷却至室温,以消除铝箔内应力及缺陷。将清洗干净的试样在 HClO₄:C₂H₅OH=1:9 的混合溶液中进行电化学抛光,然后将用蒸馏水清洗干净的铝片放在 0.4M 的草酸溶液中 15℃,50V_{DC} 电压下进行两次阳极氧化。氧化结束后,采用阶梯降压法减薄障碍层,从而得到平均孔径约为 50nm,孔密度约为 10¹¹个/cm² 的 AAO 模板。详细的工艺过程见文献[9]。

1.2 电化学沉积 FeCo 纳米线阵列

按照不同 Fe²⁺/Co²⁺ 摩尔比配制电解液,电解液组分如表 1 所示。将上述多孔氧化铝模板作为工作电极,Pt 片作为辅助电极,在自制电解槽中采用两电极体系进行交流电化学沉积,交流电压为 10V,频率 50Hz,沉积时间 90min,控制电解液温度为 30℃。

在电解液中加入硼酸(H₃BO₃)的作用是维持电解液 pH 值(2.5~4),并作为缓冲剂,防止沉积反应过于激烈,沉积速度过快会使孔洞口堵塞,使沉积失败。加入抗坏血酸 C₆H₈O₆ 的目的是为了防止溶液中二价铁离子(Fe²⁺)被氧化成三价铁离子(Fe³⁺)。

表 1 实验采用的不同摩尔比铁钴混合溶液的配方表

Table 1 Experimental formula of different molar ratio between Fe²⁺ and Co²⁺

No	FeSO ₄ · 7H ₂ O / (mol · L ⁻¹)	CoSO ₄ · 7H ₂ O / (mol · L ⁻¹)	Molar ratio of Fe ²⁺ /Co ²⁺	H ₃ BO ₃ / (mol · L ⁻¹)	Ascorbic acid / (mol · L ⁻¹)
1	0.2	0.8	1/4	0.5	0.028
2	0.2	0.6	1/3	0.5	0.028
3	0.2	0.4	1/2	0.5	0.028
4	0.2	0.2	1/1	0.5	0.028
5	0.4	0.2	2/1	0.5	0.028

1.3 测试及表征

采用 JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜对 Fe-Co 纳米线阵列进行表征;采用 Tecnai G2 20 型透射电子显微镜对 FeCo 纳米线进行高分辨分析;采用 XD-5A 型 X 射线衍射仪分析产物的晶体结构(Cu 靶,30kV,20mA,扫描速率 2(°)/min);采用南京大学仪器厂生产的 LH-3 型振动样品磁强计(VSM)对样品进行磁学性能测量。

2 结果与讨论

将沉积后的 AAO 模板用 1mol/L 的 NaOH 溶液进行腐蚀,用 SEM 和 TEM 观察 FeCo 合金纳米线的形貌。图 1(a)为选取 4 号溶液下制备的模板表面 Fe-Co 合金纳米线的状态,与其他条件下制备的纳米线形貌一致。可以看出,模板孔中充满纳米线结构,直径大约为 50nm,与孔径尺寸相当,由于腐蚀之后失去模板支撑在端部发生团聚。图 1(a)中的插图为沉积后未腐蚀模板的正面图,结果显示,模板孔径的填充率较高。图 1(b)为沉积后样品的截面图,从图中看出,纳米线被组装在模板的孔径中,且与孔径大小一致。图 1(c)为超声分散后 FeCo 合金纳米线的 TEM 照片,可以看到纳米线粗细均匀,直径约为 50nm,与图 1(a)和(b)中看到的形貌状态一致。从纳米线的高分辨像(图 1(c)中插图)中可以得知,面间距为 0.201nm 的面为 FeCo(110)晶面。图 1(d)为图 1(c)中单根纳米线的选区电子衍射图谱,结果显示纳米线具有单晶结构的衍射花样。

图 2 为不同溶液下制备的样品 XRD 图谱。从图 2 中可以看出,当溶液中 Fe²⁺/Co²⁺ 摩尔比为 1:4 时,制备的 FeCo 纳米线阵列的 XRD 图谱中出现两相结构,即体心立方(BCC)结构和面心立方(FCC)结构。对照 JCPDS 卡片,2θ 为 44.2,45.2,75.9°对应的是 FCC-Co(111),BCC-FeCo(110),FCC-Co(220)晶面的

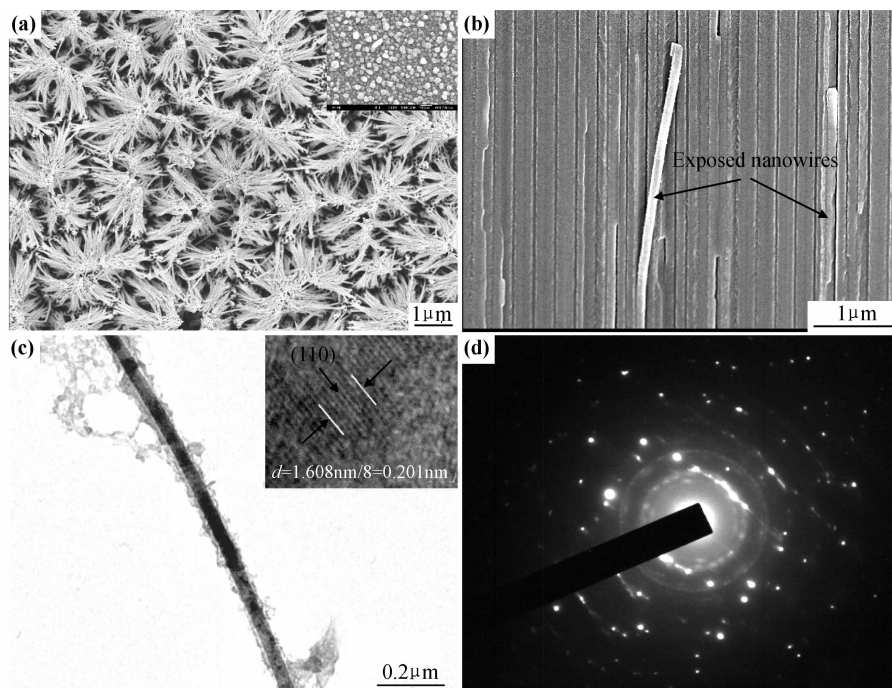


图1 FeCo纳米线及其阵列的SEM和TEM照片 (a)1mol/L NaOH腐蚀后(插图为未腐蚀表面);
(b)沉积后模板的侧面SEM照片;(c)FeCo纳米线的TEM照片及其高分辨像;(d)单根纳米线的选区电子衍射图
Fig.1 SEM and TEM images of FeCo nanowires and arrays (solution 4) (a)after etching in 1mol/L NaOH(insert is top surface without etching);(b)cross-sectional SEM images of FeCo nanowires in the pores of AAO template;
(c)TEM images of FeCo nanowires(insert is high resolution TEM);(d)SAED of a single nanowire

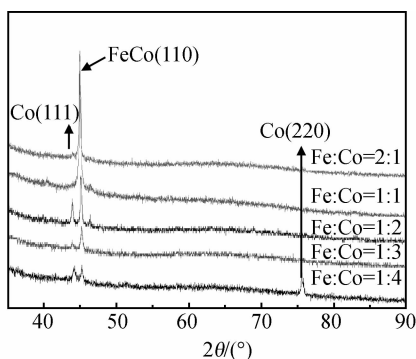


图2 不同 $\text{Fe}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ 摩尔比下 FeCo 纳米线阵列的 XRD 图谱
Fig.2 XRD spectra of the FeCo nanowire arrays synthesized in electrolyte with different $\text{Fe}^{2+}/\text{Co}^{2+}$

衍射峰。随着电镀液中 Co^{2+} 浓度的降低, FeCo(110) 晶面的衍射峰开始增强。当溶液中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ 摩尔比为 1:3 时, Co(220) 晶面的衍射峰开始消失, 当溶液中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Co}^{2+} \geq 1$ 时, Co(111) 晶面的衍射峰开始消失, 且合成的纳米线有明显 FeCo(110) 择优取向。这表明随着电镀液中 Co^{2+} 浓度的降低, 合成的合金纳米线阵列由多相结构向单相结构转变, 当电镀液中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Co}^{2+} \geq 1$ 时, 合成的纳米线为只存在 FeCo 相, 这与图 1(c) 的 TEM 结果相一致。根据力虎林等人^[10]的观点, 这可能与电化学沉积过程中 Fe^{2+} , Co^{2+}

沉积电位不同导致 Fe 和 Co 的竞争生长以及形成纳米线为并非理想结晶状态有关。

图 3 是选取有代表性的 4 号样的磁滞回线, 图中“//”表示外加磁场方向与 AAO 模板互相平行(与纳米线轴向垂直); “⊥”表示外加磁场方向与膜面互相垂直(与纳米线轴向平行)。可以看出, 当外加磁场平行于膜面时, 纳米线的矫顽力为 14017.5 A/m, 矩形比为 0.036, 比饱和磁化强度 M_s 为 $2.7247 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, 当外加磁场垂直于膜面时, 样品的矫顽力为 113621.04 A/m, 矩形比 0.86, 比饱和磁化强度 M_s 为 $5.922 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ 。FeCo 合金纳米线阵列具有明显的磁各向异性, 易磁化轴沿纳米线的轴向, 与 AAO 模板垂直。

图 4 是根据样品磁滞回线获得的在外磁场垂直膜面方向上, 不同 $\text{Fe}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ 摩尔比条件下 FeCo 合金纳米线阵列的比饱和磁化强度变化图。可以看到, 摩尔比在 1:4 与 1:2 范围内时, 比饱和磁化强度呈下降趋势, 当 $\text{Fe}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ 摩尔比大于 1/2 时, 比饱和磁化强度变化趋于平缓。

图 5 是 FeCo 合金纳米线阵列的矫顽力和矩形比随溶液中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ 摩尔比变化的曲线。从图 5(a) 中可以看到, 随着 $\text{Fe}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ 摩尔比的增加, 矫顽力从 146957.52 A/m 呈线性下降到 133043.44 A/m。可能

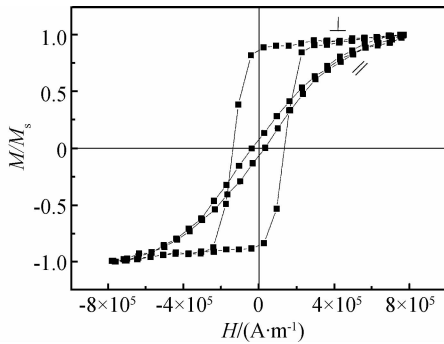


图 3 4 号溶液制备的 FeCo 合金纳米线阵列的磁滞回线
(\perp 磁场方向垂直于膜面, $//$ 磁场方向平行于膜面)

Fig. 3 Magnetic hysteresis loops for as-deposited samples made in No. 4 solution (\perp magnetic field perpendicular to the membrane, $//$ magnetic field parallel to the membrane)

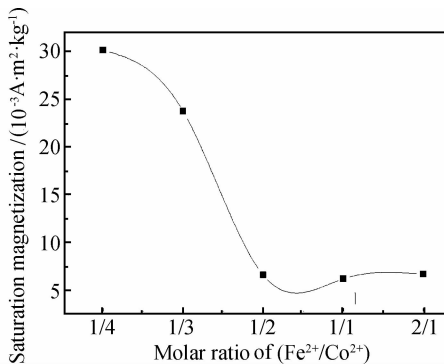


图 4 $\text{Fe}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ 摩尔比与饱和磁化强度
之间的关系(磁场方向垂直于膜面)

Fig. 4 The dependence relations between the saturation magnetization (M_s) and the molar ratio between Fe^{2+} and Co^{2+} in different solution concentration (magnetic field perpendicular to the membrane)

是由于 Fe, Co 在电沉积过程中结晶形核速度较快, 形成的 FeCo 合金纳米线有较多的晶体缺陷, 也会使其矫顽力降低。此外, 依据 $\text{Fe}3d4s$ 轨道上价电子的分布可知, $4s$ 轨道上的电子对磁性没有贡献, 但是影响了 $3d$ 轨道的电子分布, 造成轨道中正向和反向自旋的电子数目不等, 并形成空穴。对于 FeCo 合金而言, 当 Co 相对含量较高时, 正向自旋能带中空穴数量较少, 反向自旋能带中空穴数量较多, 因此具有较高的总磁矩和矫顽力, 如图 5(a) 中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ 摩尔比为 $1/4$ 的情况; 当 Co 相对含量较低时, 则反之, 这与文献[7]的研究结果一致。

从图 5(b) 中可看出, 当磁化方向垂直膜面时, 矩形比基本上保持在 0.8 左右, 显示出较好的垂直磁各向异性。随着 $\text{Fe}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ 摩尔比的增加, 矩形比先上升后下降。在摩尔比为 $1/2$ 的附近取得较小值 0.77。这可能与纳米线内原子对的方向性排列引起的感生磁

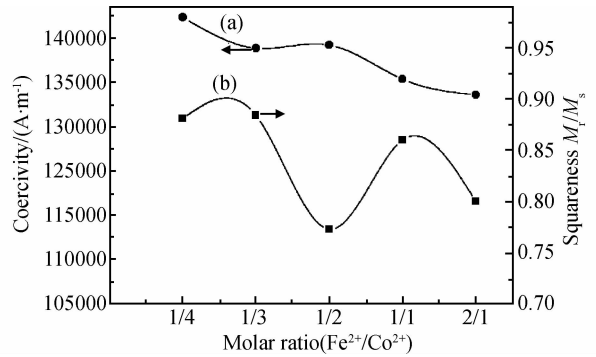


图 5 矫顽力、矩形比与 $\text{Fe}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ 摩尔比之间的关系
(磁场方向垂直膜面) (a) 矫顽力; (b) 矩形比

Fig. 5 The dependence relations between the coercivity (H_c), squareness (M_r/M_s) and the molar ratio of $\text{Fe}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ in different solution concentration (magnetic field perpendicular to the membrane) (a) coercivity; (b) squareness

各向异性有关。随着 $\text{Fe}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ 摩尔比的增加, 纳米线内的 Co-Fe, Co-Co, Fe-Fe 原子对沿纳米线轴线方向的排列逐渐增强, 从而增强了感生磁各向异性, 使得其矩形比增大。摩尔比继续增加, 原子对沿纳米线轴线的排列又逐渐减弱, 使得感生磁各向异性降低, 其矩形比减小。同时, 按照磁晶各向异性理论, hcp-Co 的易磁化轴与 c 轴平行, 但是与 Fe 形成合金后, 其易磁化轴变得与 c 轴垂直, 这一变化也会影响合金纳米线的磁晶各向异性和矫顽力。

3 结论

(1) 以多孔氧化铝为模板, 采用 10V, 50Hz 交流电成功制备 FeCo 合金纳米线阵列。FeCo 合金纳米线均匀分布在 AAO 模板孔隙中, 排列有序, 粗细均匀。纳米线的填充率高, 其直径与所用模板的孔径一致。

(2) FeCo 合金阵列具有良好的垂直磁各向异性, 沿着纳米线轴线的方向为易磁化方向。通过改变电镀液中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ 摩尔比能在一定范围内调节合金纳米线阵列的矫顽力和矩形比。这种合金纳米线阵列体系是一种很有应用价值的高密度垂直磁记录材料。

参考文献

- [1] YANG Shao-guang, ZHU Hao, YU Dong-ling, et al. Preparation and magnetic property of Fe nanowire array[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2000, 222(1-2): 97-100.
- [2] WU Chen-guey, LIN Hu-leng, SHAU Nai-ling. Magnetic nanowires via template electrodeposition [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2006, 10: 198-202.
- [3] 姚素薇, 迟广俊, 崔兰, 等. 模板组装 Fe 纳米线阵列及其微结构 [J]. 物理化学学报, 2002, 18(10): 930-933. (下转第 88 页)

还存在一些裂纹,这是由于氧化物被电解液冷却时产生的热应力所致。

3 结论

(1)电解液中只含有 NaAlO_2 时即可产生火花放电现象,但得到的氧化膜较薄;甘油的加入可明显抑制尖端放电现象; NaF 的加入可以显著增加氧化膜厚度。

(2)随着电流密度的增大,微弧氧化所需起火时间迅速缩短,而击穿电压并无明显变化,氧化膜厚度明显增加;陶瓷膜的厚度与氧化时间呈线性关系。

(3)镁合金微弧氧化陶瓷膜的表面有许多大小不一的微孔,呈网状结合在一起。

参考文献

- [1] GRAY J, LUAN B. Protective coatings on magnesium and its alloys-a critical review[J]. J Alloy Compd, 2002, 336(1-2): 88-113.
- [2] SCHUMANN S, FRIEDRICH H. Current and future use of magnesium in the automobile industry[J]. Mater Sci Forum, 2003, 419(4): 51-56.
- [3] FURUYA H, MATUNAGA S, KOJIZO N. Requirements and feasibility of magnesium alloys for aerospace applications[J]. Mater Sci Forum, 2003, 419(4): 261-263.
- [4] ELIEZER D, AGHION E, FROES F H. Magnesium science, technology and applications[J]. Adv Perform Mater, 1998, 201-205(5): 201-212.

- [5] MATHIEU S, RAPIN C, HAZAN J, et al. Corrosion behaviour of high pressure die-cast and semi-solid cast AZ91D alloys[J]. Corrosion Science, 2002, 44: 2737-2756.
- [6] OSCAR K, YAHALOM J. Constant voltage anodizing of Mg-Al alloys in KOH-Aluminate solutions[J]. J Electrochem Soc, 1998, 145 (1): 190-193.
- [7] MA Y, NIE X, NORTHWOOD D O, et al. Systematic study of the electrolytic plasma oxidation process on a Mg alloy for corrosion protection[J]. Thin Solid Films, 2006, 494: 296-301.
- [8] BLAWERT C, HEITMANN V, DIETZEL W, et al. Influence of process parameters on the corrosion properties of electrolytic conversion plasma coated magnesium alloys[J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 200: 68-72.
- [9] 郭洪飞, 安茂忠, 徐莘, 等. 镁合金微弧氧化工艺条件对陶瓷膜耐蚀性的影响[J]. 材料工程, 2006, (3): 29-32.
- [10] TIMOSHENKO A V, MAGUROVA Y V. Investigation of plasma electrolytic oxidation processes of magnesium alloy MA2-1 under pulse polarisation modes[J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 199: 135-140.
- [11] OSCAR K, DANNY W. Anodizing of pure magnesium in KOH-Aluminate solutions under sparking [J]. J Electrochem Soc, 1999, 146 (5): 1757-1761.

基金项目:国家自然科学基金(50774025);清华大学摩擦学国家重点实验室开放基金(SKLT04-09)

收稿日期:2011-04-06;**修订日期:**2011-11-15

作者简介:刘丽来(1979—),女,讲师,主要从事应用电化学方面的研究,联系地址:哈尔滨市松北区糖厂街1号黑龙江科技学院分析测试中心(150027),E-mail: liulilai1979@163.com

(上接第 82 页)

- [4] KHAN H R, PETRIKOWSKI K. Synthesis and properties of the arrays of magnetic nanowires of Co and CoFe[J]. Materials Science and Engineering C, 2002, 19: 345-348.
- [5] XU Jin-xia, XU Yi. Fabrication and magnetic property of binary Co-Ni nanowire array by alternating current electrodeposition[J]. Applied Surface Science, 2007, 253: 7203-7206.
- [6] YANG Wei, CUI Chun-xiang, SUN Ji-bing, et al. Fabrication and magnetic properties of Fe_3Co_7 alloy nanowire arrays [J]. Journal of Materials Science, 2010, 45: 1523-1527.
- [7] CAO Lin, QIU Xin-ping, DING Jin-bo, et al. The effects of composition and thermal treatment on the magnetic properties of $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ nanowire arrays based on AAO templates [J]. Journal of Materials Science, 2006, 41: 2211-2218.
- [8] KHAN H R, PETRIKOWSKI K. Magnetic and structural prop-

erties of the electrochemically deposited arrays of Co and CoFe nanowires[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2002, 249: 458-461.

- [9] 王学华, 李承勇, 马连娇, 等. 高度有序 AAO 孔的结构参数及其分布规律[J]. 材料工程, 2008, (10): 219-222, 227.
- [10] 覃东欢, 力虎林. $\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}$ 纳米有序阵列的制备和磁性[J]. 材料研究学报, 2007, 21(5): 501-505.

基金项目:武汉市青年科技晨光计划资助项目(20065004116-35)

收稿日期:2011-03-05;**修订日期:**2011-12-19

作者简介:王学华(1976—),男,副教授,主要从事纳米材料的研究,联系地址:湖北省武汉市雄楚大街 693 号武汉工程大学材料科学与工程学院(430073),E-mail: xuehua_wang027@yahoo.com.cn