• 研究论文 •

[NiFe/Cu/Co/Cu]_n 纳米多层线的电化学制备及表征

张卫国 谢仁鑫 王宏智* 姚素薇

(天津大学化工学院杉山表面技术研究室 天津 300072)

摘要 采用电沉积法, 在阳极氧化铝(AAO)模板中制备了[NiFe/Cu/Co/Cu]_n 多层纳米线. 利用扫描电子显微镜(SEM)及透射电子显微镜(TEM)对纳米多层线的表面形貌及结构进行了表征, 纳米线阵列高度有序、直径均一、层状结构清晰, NiFe 层厚度约 40 nm, Cu 层厚度约 60 nm, Co 层厚度约 15 nm, 各子层厚度可控. 利用 X 射线能谱分析仪(EDS)对纳米多层线 NiFe 层的成分进行了测试, Ni, Fe 的原子比为 4 : 1. 利用 X 射线衍射仪(XRD)对[NiFe/Cu/Co/Cu]_n 纳米多层膜和多层线结构进行了测试, 多层膜为面心立方(fcc)结构, 多层线 NiFe 层为面心立方(fcc)结构, Cu 层为六方密排 hcp(100), Co 层为面心立方(fcc)结构. 与组成、结构完全相同的多层膜相比, [NiFe/Cu/Co/Cu]_n 多层纳米线具有更优越的巨磁电阻性能.

关键词 [NiFe/Cu/Co/Cu]_n; 纳米多层线; 电化学; 表征

Electrochemical Preparation and Characterization of [NiFe/Cu/Co/Cu]_n Multilayered Nanowires

Zhang, Weiguo Xie, Renxin Wang, Hongzhi* Yao, Suwei

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract [NiFe/Cu/Co/Cu]_n multilayered nanowires was electrodeposited into the pores of an anodic aluminum oxide (AAO) template by the union of single bath and dual bath method. Scanning electronic microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) were used to characterize the morphology and multilayered structure of multilayered nanowires. The results show that the layer thicknesses are very uniform and the multilayered structure is clear and regular. The thickness of NiFe, Cu and Co segment is about 40, 60 and 15 nm respectively. The multilayered nanowires array is highly ordered. Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) was used to characterize the components of multilayered nanowires. The results show that the atomic ratio of Ni to Fe is 4 : 1. X-ray diffraction was used to characterize the structure of multilayered films and multilayered nanowires. The results show that multilayered films is face-centered-cubic (fcc), NiFe layer of multilayered nanowires is face-centered-cubic (fcc), Cu layer is hexagonal closed-packed hcp(100), Co layer is face-centered-cubic (fcc). With the same composition and structure, [NiFe/Cu/Co/Cu]_n multilayered nanowires has a more superior performance of giant magnetoresistance than multilayered films.

Keywords [NiFe/Cu/Co/Cu]_n; multilayered nanowires; electrochemical; characterization

磁电子学的兴起与发展是世纪之交高新技术领域中的一项重大成果, 并很快在磁记录技术中获得了重要

应用, 而在其中扮演主要角色的就是基于自旋阀多层膜材料制作的巨磁电阻读出磁头^[1~3]. 利用自旋阀的巨磁

* E-mail: wanghz@tju.edu.cn

Received June 19, 2011; revised August 23, 2011; accepted September 6, 2011.

Project was supported by the Key Program of Natural Science Foundation of Tianjin (No. G08JCZDJC17400).

天津市自然科学基金重点(No. G08JCZDJC17400)资助项目.

电阻(GMR)效应可制作巨磁电阻读出磁头、高密度磁随机存储器、高灵敏度磁传感器等,在自动测量、信息记录等工业领域有着广阔的应用前景.

对于电流平行于膜面的自旋阀结构(多层膜),其 GMR 值已接近理论极限值,而电流垂直于膜面的自旋阀结构(多层线)可获得更大的 GMR 效应,是下一代最有希望、最具发展潜力的巨磁电阻材料^[4-6].

本工作在成功制备 $[\text{NiFe/Cu/Co/Cu}]_n$ 自旋阀多层膜^[7]的基础上,通过将单槽与双槽电沉积法有机结合,在 AAO 模板内制备了 $[\text{NiFe/Cu/Co/Cu}]_n$ 多层纳米线,并对其形貌和结构进行了表征.

1 实验方法

1.1 $[\text{NiFe/Cu/Co/Cu}]_n$ 纳米多层线的制备

实验采用双槽法,即用两个电解槽,其中一个用于电沉积 Cu/Co/Cu,另一个用于电沉积 NiFe 合金,在这两者之间交替沉积制备 $[\text{NiFe/Cu/Co/Cu}]_n$ 多层纳米线.实验使用三电极体系,工作电极为 AAO 模板(制备工艺参见文献[8],孔径约 120 nm),辅助电极为钉钛网,参比电极为饱和甘汞电极,文中所有电位均相对于此电极.利用上海辰华 CHI600B 电化学工作站进行控电位沉积,Cu,Co,NiFe 的沉积电位分别为 -0.55 、 -0.95 和 -1.0 V,多层线的子层厚度由相应的沉积时间确定.

Cu/Co/Cu 镀液组成为: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 2.5 g/L, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 140.5 g/L, H_3BO_3 30 g/L. NiFe 合金沉积镀液组成为: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 75 g/L, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 75 g/L, H_3BO_3 30 g/L, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 10 g/L. 所用试剂均为分析纯.

工艺流程为:AAO 模板内电沉积 Cu/Co/Cu→超声清洗→电沉积 NiFe 合金→超声波清洗→电沉积 Cu/Co/Cu,如此反复.

1.2 $[\text{NiFe/Cu/Co/Cu}]_n$ 纳米多层线的表征

为了确定纳米线的形貌及其微观结构,将沉积有纳米线的 AAO 模板浸泡在 4 mol/L NaOH 溶液中,直至 AAO 模板全部溶解,得到自由的纳米线.将溶解模板后的纳米线用蒸馏水反复清洗,直至体系 pH 值接近于 7.然后放入无水乙醇中,在超声场下分散 5 min 后,将纳米线转移到载玻片上,干燥后喷金.

利用 TESCAN 公司的 VEGATS-5140SB 型扫描电子显微镜观察 $[\text{NiFe/Cu/Co/Cu}]_n$ 纳米多层线的表面形貌,结合 X 射线能谱分析仪(EDS)确定多层线成分.利用 FEI 公司的 Tecnai G2 F20 场发射透射电子显微镜对纳米线多层结构进行表征,以确定多层线的调制波长.

1.3 $[\text{NiFe/Cu/Co/Cu}]_n$ 纳米多层线的磁性能测试

采用 LDJ9600 型振动样品磁强计(VSM)测试纳米线的磁滞回线.采用美国 Quantum Design 公司研制的综合物性测量系统(PPMS)测量纳米线的磁电阻.

2 实验结果与讨论

2.1 $[\text{NiFe/Cu/Co/Cu}]_n$ 纳米多层线的形貌

2.1.1 $[\text{Cu/Co/Cu}]_n$ 多层纳米线的形貌

以 AAO 为模板,电沉积 $[\text{Cu/Co/Cu}]_n$ 多层纳米线,Cu 层沉积时间为 175 s,Co 层沉积时间为 28.6 s. AAO 模板溶解后,在扫描电镜下可观察到(图 1), $[\text{Cu/Co/Cu}]_n$ 多层纳米线层状结构清晰、连续,各子层厚度均匀,直径约为 120 nm,与 AAO 模板孔径一致.在明暗相间的多层结构中颜色较深的部分对应于 Cu 层,长度约 140 nm;颜色较浅部分为 Co 层,长度约 40 nm.

图 1 $[\text{Cu/Co/Cu}]_n$ 多层纳米线的 SEM 照片

Figure 1 SEM image of $[\text{Cu/Co/Cu}]_n$ multilayered nanowire

通过控制铝阳极氧化工艺条件可获得不同孔径和厚度的 AAO 模板,进而可以根据需要调控沉积纳米线的直径和长度;通过控制子层沉积时间,可调控多层线的子层厚度,从而获得不同性能的多层纳米线.

2.1.2 NiFe 合金纳米线的形貌表征

以 AAO 为模板,电沉积 NiFe 纳米线.由图 2 可以看出,AAO 模板中沉积的 NiFe 合金纳米线直径均一,表面光滑,直径约为 120 nm,与 AAO 模板孔径一致.

2.1.3 $[\text{NiFe/Cu/Co/Cu}]_n$ 多层纳米线的形貌

图 3 为溶解 AAO 模板后释放出的 $[\text{NiFe/Cu/Co/Cu}]_n$ 多层纳米线的 SEM 照片.从图 3a 可以看出, $[\text{NiFe/Cu/Co/Cu}]_n$ 多层纳米线表面光滑,直径约为 120 nm,与 AAO 模板孔径大小基本一致.控制 NaOH 溶解时间使

图2 NiFe 合金纳米线的 SEM 照片

Figure 2 SEM image of NiFe alloy nanowire

(a) AAO 模板完全溶解

(b) AAO 模板部分溶解

图3 $[\text{NiFe/Cu/Co/Cu}]_n$ 多层纳米线的 SEM 图Figure 3 SEM image of $[\text{NiFe/Cu/Co/Cu}]_n$ multilayered nanowires

AAO 模板部分溶解后得到的 $[\text{NiFe/Cu/Co/Cu}]_n$ 多层纳米线阵列如图 3b 所示, 纳米线直径均一, 均匀地填充在 AAO 模板中, 连续、有序。

为观察 $[\text{NiFe/Cu/Co/Cu}]_n$ 多层纳米线的精细结构,

对纳米线进行了 TEM 测试, 如图 4 所示。

图4 $[\text{NiFe/Cu/Co/Cu}]_n$ 多层纳米线的 TEM 图像Figure 4 TEM images of $[\text{NiFe/Cu/Co/Cu}]_n$ multilayered nanowires

从 TEM 照片中可以明显看出, 纳米线呈现明暗交替的层状结构, 根据 TEM 成像的质厚衬度原理可以判断, 颜色最亮的子层是 Cu 层, 呈现深黑色的子层是 NiFe 层, 颜色为深灰色的子层是 Co 层。

2.2 $[\text{NiFe/Cu/Co/Cu}]_n$ 多层纳米线的结构和成分分析

2.2.1 $[\text{NiFe/Cu/Co/Cu}]_n$ 多层纳米线的结构分析

对 $[\text{NiFe/Cu/Co/Cu}]_n$ 多层纳米层和多层线进行 XRD 谱图分析。如图 5 所示。图 5a 为多层膜的 XRD 谱图。由图可得, $[\text{NiFe/Cu/Co/Cu}]_n$ 多层膜为面心立方(fcc)结构。图中主衍射峰分别对应于面心立方结构的(111)和(200)晶面, 由于 Cu, Co 和 NiFe 合金均为面心立方结构, 并且的晶格常数相差很小, 因而晶面间距接近。而多层膜各子层厚度很薄, 彼此之间具备发生外延生长的条件。层间外延生长使得各子层晶格差别减弱, 晶面间距进一步接近, 各晶面衍射峰发生合并。图 5b 为多层纳米线 XRD 谱图。在 2θ 为 41.728° 位置处出现了 Co 的衍射峰, 对应晶面指数为六方密排 hcp(100); 在 2θ 为 43.309° 和 74.230° 位置处出现了 Cu 的衍射峰, 对应晶面指数为面心立方 fcc(111)和面心立方 fcc(220); 在 2θ 为 44.341° 和 51.049° 位置处出现了 Ni 的衍射峰, 与其标准峰相比位置有较小偏移, 图中未发现 Fe 的衍射峰, 故推断 NiFe 合金中的 Fe 原子已扩散到 Ni 的晶格内, 形成了 Ni-Fe

固溶体, 对应晶面指数为面心立方 fcc(111)和面心立方 fcc(200).

图5 [NiFe/Cu/Co/Cu]_n 多层膜(a)和多层纳米线(b)的 XRD 谱图

Figure 5 XRD for [NiFe/Cu/Co/Cu]_n multilayered film (a) and multilayered nanowire (b)

2.2.2 [NiFe/Cu/Co/Cu]_n 多层纳米线的成分分析

对[NiFe/Cu/Co/Cu]_n多层纳米线进行EDS谱图分析. 各组分的百分比列于表1中. 测试结果表明, 多层纳米线中含有Ni, Fe, Cu, Co, 而且镍铁原子比例接近4:1, 与坡莫合金(Ni₇₉Fe₂₁)组分相近.

表1 [NiFe/Cu/Co/Cu]_n 多层纳米线各组分含量比

Table 1 Component contents of [NiFe/Cu/Co/Cu]_n multilayered nanowires

元素	重量百分比	原子百分比
Fe	3.89	4.30
Co	16.68	17.46
Ni	14.08	14.79
Cu	65.35	63.44
总量	100.00	100.00

2.3 [NiFe/Cu/Co/Cu]_n 多层纳米线的巨磁电阻效应

利用振动样品磁强计(VSM)测试结构完全相同的

[NiFe/Cu/Co/Cu]_n 多层纳米线和多层膜的磁性能, 其中测试采用的多层纳米线为纳米线阵列. 结果见图6. 通过对比可知, 相同条件下, 多层纳米线的矫顽力比多层膜的矫顽力大.

图6 [NiFe/Cu/Co/Cu]_n 多层纳米线和多层膜的磁滞回线
Figure 6 Magnetic hysteresis loop for [NiFe/Cu/Co/Cu]_n multilayered nanowire and multilayered film

利用综合物性测量系统(PPMS)对结构完全相同的[NiFe/Cu/Co/Cu]_n 多层纳米线和多层膜的磁电阻进行测试, 测试结果见图7a和图7b. 相同条件下, 多层纳米线的巨磁电阻值高达82.6%, 远大于多层膜的巨磁电阻值(5.7%).

测量多层膜的GMR的传统方法只局限于测量电流平行于膜面的巨磁电阻(CIP-GMR). 研究表明, 同一多层膜的CPP-GMR(即电流垂直于膜面的巨磁电阻)比CIP-GMR高3~13倍^[9]. 当电流垂直于膜面时, 由于磁阻值非常小, 通常为 $10^{-2} \sim 10^{-1} \Omega$, 这时任何传统的测量方法所引入的额外电阻都是不可忽略的, 它会对最后的磁阻值产生极大的“稀释”作用. 与多层膜相比, 多层纳米线具有大得多的电阻, 这就使得利用一般的技术测量CPP-GMR成为可能. 因此, 多层纳米线的GMR值要远大于多层膜的GMR值.

3 结论

采用双槽电沉积法, 在AAO模板中制备了[NiFe/Cu/Co/Cu]_n 多层纳米线. [NiFe/Cu/Co/Cu]_n 多层纳米线阵列高度有序, 直径均匀, 与AAO模板孔径基本一致. [NiFe/Cu/Co/Cu]_n 多层纳米线层状结构清晰, NiFe层厚度约40 nm, Cu层厚度约60 nm, Co层厚度约15 nm. Ni, Fe的原子比例为4:1. 与组成、结构完全相同的多层膜相比, [NiFe/Cu/Co/Cu]_n 多层纳米线具有更优越的巨磁电阻性能.

图 7 $[\text{NiFe/Cu/Co/Cu}]_n$ 多层纳米线(a)和多层膜(b)的磁电阻曲线

Figure 7 MR curves for $[\text{NiFe/Cu/Co/Cu}]_n$ multilayered nanowire (a) and multilayered film (b)

References

- 1 Chai, C.-L.; Teng, J.; Yu, G.-H. *J. Univ. Sci. Technol. Beijing* **2002**, 22, 49 (in Chinese).
(柴春林, 滕蛟, 于广华, 北京科技大学学报, **2002**, 22, 49.)
- 2 Zhang, A.-M.; Wu, X.-S.; Sun, L. *Nuclear Techniques* **2004**, 27, 485 (in Chinese).
(张爱梅, 吴小山, 孙亮, 核技术, **2004**, 27, 485.)
- 3 Li, T.; Shen, H.-L.; Shen, Q.-W. *J. Chin. Electron Microscopy Soc.* **1999**, 18, 29 (in Chinese).
(李铁, 沈鸿烈, 沈勤我, 电子显微学报, **1999**, 18, 29.)
- 4 Yuasa, H.; Yoshikawa, M.; Kamiguchi, Y. *J. Appl. Phys.* **2002**, 92, 2646.
- 5 Deac, A.; Lee, K.; Liu, Y. *J. Magn. Magn. Mater.* **2005**, 290, 42.
- 6 Han, G. C.; Li, K. B.; Zheng, Y. K. *Thin Solid Films* **2006**, 505, 41.
- 7 Zhang, W.-G.; Jiang, Y.; Yao, S.-W. *J. Chem. Ind. Eng. (China)* **2008**, 59, 503 (in Chinese).
(张卫国, 姜莹, 姚素薇, 化工学报, **2008**, 59, 503.)
- 8 Zhang, L.; Yao, S.-W.; Zhang, W.-G. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2005**, 21, 1254 (in Chinese).
(张璐, 姚素薇, 张卫国, 物理化学学报, **2005**, 21, 1254.)
- 9 Pratt, W. P.; Lee, S. F.; Slaughter, J. M. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66, 3060.

(A1106191 Zhao, C.)