

摘 要

巨磁电阻材料在基础研究和应用领域有着广阔的应用前景,已成为当前学术界研究的热点之一。这种通过铁磁性金属和非铁磁性金属交替沉积的多层纳米线阵列,每个铁磁层都可看作是一个单畴铁磁性纳米粒子,因此该结构不但高度有序,且还保持了铁磁性纳米粒子的高矫顽力特性。

本文通过二次铝阳极氧化法制得氧化铝(AAO)模板,通过改变阳极氧化电压可对AAO模板孔径进行调控。在AAO模板中成功制备出Cu、Ni单金属纳米线的基础上,采用双槽直流电沉积工艺在AAO模板内制得高度有序的Cu/Ni多层纳米线阵列,利用扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)对Cu/Ni多层纳米线进行了表征,通过振动样品磁强计(VSM)测试了多层纳米线的磁性能,并采用四探针法对Cu/Ni多层纳米线阵列的巨磁电阻性能进行了初步研究。

SEM测试结果表明,Cu/Ni多层纳米线表面平滑、均一,直径与AAO模板孔径基本一致。由选区电子衍射(SAED)照片可知,多层纳米线中Cu层和Ni层均为单晶结构。TEM下可观察到Cu/Ni多层纳米线的层状结构清晰,而且通过控制沉积电量可以对各子层厚度进行调节,得到不同调制波长和不同子层厚度的多层纳米线。磁滞回线测试结果表明,Cu/Ni多层纳米线阵列具有明显的垂直磁各向异性,外加磁场垂直于AAO模板表面时,磁滞回线的矩形比 $S_r(M_r/M_s)$ (0.2951、0.5167、0.7435、0.6661)远大于磁场平行于模板表面时的矩形比(0.06824、0.04735、0.01965、0.09133)。

论文还考察了调制波长及纳米线直径对Cu/Ni多层纳米线磁性能的影响,实验结果表明,随着调制波长的增大和纳米线直径的减小,Cu/Ni多层纳米线矫顽力呈增大趋势。

在室温下测得外加磁场垂直于膜面、直径约为80nm、长度约为60 μ m的Cu(8nm)/Ni(40 nm)多层纳米线阵列的巨磁电阻约为25.6%。

关键词: 双槽法; 电沉积; 多层纳米线; Cu/Ni; 矫顽力; 巨磁电阻

Abstract

The discovery of giant magnetoresistance (GMR) in metallic multilayers has led to numerous developments in both fundamental and applied fields. Such structures are composed of thin alternating magnetic and nonmagnetic layers. Due to interactions between the electron spin and the magnetisation of consecutive magnetic layers, their electrical resistance is highly sensitive to an external magnetic field.

Anodic aluminum oxide (AAO) template has been prepared by a two-step anodization process in this paper, and the aperture of the AAO template could be changed according to demands by adjusting the technologic parameters of anodization and electrodeposition. The ordered multilayered Cu/Ni nanowires arrays have been prepared by electrodeposition into the pores of the anodic aluminum oxide (AAO) template in dual bath. Scanning electronic microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) was used to characterize the morphology of Cu/Ni multilayered nanowires arrays. Vibrating sample magnetometer (VSM) was used to test the magnetic characterization of the Cu/Ni multilayered nanowires arrays. The GMR ratios of the samples were measured by four-probe measurement.

SEM images reveal that the surface of the nanowire is smooth and uniform, which corresponds to the pore size of the used AAO template. Selected-area electron diffraction (SAED) result demonstrates that those multilayered nanowires exhibit single crystal structures. The feature of Ni segments alternated with Cu layers is clearly seen in the TEM images, and the layer thickness of the nanowires could be changed according to demands by adjusting the quantity of electrodeposition. The result of hysteresis loops shows that Cu/Ni nanowires arrays have a strong perpendicular magnetic field anisotropy. When the magnetic field is perpendicular to the AAO template, the squareness (0.2951, 0.5167, 0.7435, 0.6661) are much enhanced compared to that of parallel to the AAO template (0.06824, 0.04735, 0.01965, 0.09133).

Besides, the modulated thickness and the diameter of nanowires on the magnetic characterization of the Cu/Ni multilayered nanowires have been studied in this paper. The coercivity of Cu/Ni multilayered nanowires is enhanced with the increase of modulated thickness and the decrease of the diameter of the Cu/Ni multilayered nanowires.

The GMR value close to 25.6% were obtained at 300K for a 60 μ m long Cu(8nm)/Ni(40nm) multilayered nanowires with 80-nm diameter embedded in the membrane.

KEY WORDS: Dual bath; Electrodeposition; Multilayered nanowires; Cu/Ni; Coercivity; GMR

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作和取得的研究成果，除了文中特别加以标注和致谢之处外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得 天津大学 或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

学位论文作者签名：李伟祥 签字日期：2007年1月2日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解 天津大学 有关保留、使用学位论文的规定。特授权 天津大学 可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，并采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编以供查阅和借阅。同意学校向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘。

(保密的学位论文在解密后适用本授权说明)

学位论文作者签名：李伟祥

导师签名：张卫周

签字日期：2007年1月2日

签字日期：2007年1月2日

第一章 绪论

1.1 引言

纳米是一种几何尺寸的度量单位,1 纳米等于百万分之一毫米,与四五十个原子排列起来的长度相当。纳米结构通常是指尺寸在 100 纳米以下的微小结构。通常当微粒的尺寸达到 0.1 微米以下时会产生显著的物理化学性质变化,因此定义:由颗粒尺寸在 1~100 纳米的微粒构成的材料称为纳米材料。20 世纪 80 年代中期纳米金属材料最先研制成功,纳米半导体、纳米陶瓷、纳米磁性材料、纳米生物医学材料等相继问世,进而掀起了纳米研究的热潮。

自从扫描隧道显微镜发明以后,一门以 0.1 至 100 纳米这样的尺度为研究对象的前沿学科以崭新的面貌出现,这就是纳米科技。纳米科技揭示了一个可见的原子、分子世界,它的最终目标是直接以原子和分子来构造具有特定功能的产品,因此也有人将纳米技术称为一种用单个原子、分子制造物质的科学技术。

从 90 年代初起,纳米科技得到迅速发展,像纳米电子学、纳米材料学、纳米机械学、纳米生物学等学科不断涌现,并已成为信息和生命科学技术进一步发展的基础,对人类未来将产生深远影响。

纳米材料具有四种特异效应^[1]:量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应、宏观量子隧道效应。

量子尺寸效应是指当粒子尺寸下降到某一值时,金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散,纳米半导体微粒存在不连续的最高被占分子轨道和最低未被占分子轨道能级,以及能隙变宽等现象。量子尺寸效应导致纳米微粒的光、电、磁、力、热、声以及超导电性与宏观块体材料的特性显著不同。

小尺寸效应是指纳米粒子的尺寸与传导电子的德布罗意波长、超导态的相干波长或透射深度等物理特征尺寸相当或更小时,晶体的周期性边界条件将被破坏,非晶态纳米微粒表面层附近的原子密度减小,导致光、电、磁、力、热、声等物性呈现新的变化。例如,光吸收显著增加并产生吸收峰的等离子共振频移,磁有序态向磁无序态转变,超导相向正常相转变,声子谱发生改变等。

表面效应是指纳米粒子的表面原子数与总原子数之比随着粒径的变小而急剧增大所引起的材料物性变化。随着粒径的减小,粒子比表面积急剧变大,表面原子数迅速增加,使其在催化、吸附等方面具有常规材料无法比拟的优越性。例如,金属纳米粒子在空气中会燃烧;暴露的无机纳米粒子会吸附气体,并与气体

进行反应。

一般微观粒子具有贯穿势垒的能力，称之为隧道效应。纳米粒子的磁化强度等宏观量也具有隧道效应，它们可以穿越宏观系统的势垒而产生变化，这种现象称为宏观量子隧道效应。

由于颗粒尺寸进入纳米量级后，其结构和原子间相互作用发生了变化：一方面尺寸的减小会导致材料的周期性边界条件的破坏和电子能级或能带结构对尺寸的依赖性；另一方面粒子表面原子比例的增大，导致表面能和活性增大，产生了量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应；从而表现出传统材料所不具有的物理和化学特性。

纳米材料具有广阔的应用前景，并且已经开始产生商业性影响，尤其是在美国、日本和西欧等国家。到目前为止，纳米材料在工业规模上的应用仅局限于几种用途，如晶片抛光、纺织品处理和遮光剂洗液等。今后，纳米材料有可能通过制成更加有效的药物、生产安全水以及更加高效的发电来改善人类生活条件。目前，纳米级材料中金属氧化物占需求的大部分。然而，在今后十几年或二十几年期间，新型纳米材料如树枝状物和单壁碳纳米管有望占市场的极大份额。电子学和卫生健康可能是最大的市场，同时建筑材料和其它用途也有希望获得显著增长。美国将仍然是纳米材料的最大市场，日本纳米材料市场比美国小，但明显大于其它国家。到目前为止按人均计算，在研发方面日本仍是最大的投资者。欧洲国家构成目前另外一个较大的纳米材料市场，其中德国、法国和英国所占比重最大。在亚洲，韩国和中国台湾等地区有大量的研发计划。虽然目前发达国家占有大部分的纳米材料市场份额，随着更多高端电子生产转向发展中国家地区并且生产者开始更加集中地使用纳米材料^[2]，发展中国家（尤其是中国）将日益成为重要的纳米市场。

在国内市场起步较早、规模较大的纳米产业有很多种，如：（1）特种纳米碳材料，例如纳米金刚石薄膜、纳米碳管等；（2）纳米粉体材料，例如纳米钛粉、纳米氧化钛、纳米氧化硅、纳米氧化锌、纳米氧化锆、纳米氧化铁、纳米钛酸盐、纳米氮化物等；（3）纳米复合材料，例如磁性微粉、阻燃增强纳米材料等；（4）纳米改性的纺织品及医疗保健品，例如纳米保健纺织品、超双亲纳米材料、纳米矿物保健材料、纳米抗菌剂等^[3]。

1.2 纳米材料的性能和应用

纳米材料的用途很广，主要用途有以下几个方面：

（1）微电子器件：当电子器件进入纳米尺寸时，量子效应十分明显，因此，

纳米材料应用在电子器件上会出现普通材料所不能达到的效果。到目前为止,美国成功研制超低功耗和高集成的纳米结构单电子三极管,这使人类进一步认识到纳米结构的研究对下一代量子器件的诞生起着至关重要的作用。随着纳米材料科学技术在信息领域的发展,20世纪最广泛的微电子将要转换为21世纪的纳电子,因此纳米材料在微电子器件方面的研究将是最热门的研究课题之一。

(2) 磁记录材料:21世纪是信息社会,要求记录材料高性能化和高密度化,而纳米微粒能为这种高密度记录提供有利条件。磁性纳米微粒由于尺寸小、具有单畴结构、矫顽力高等特性,用它制作磁记录材料可以提高信噪比,改善图像质量,目前已制成纳米级微粉录像带,其具有图像清晰、信噪比高、失真小等特点。另外它还可以制成磁性信用卡、磁性钥匙、磁性车票等。将磁性纳米微粒通过界面活性剂均匀分散于溶液中制成的磁流体,已经开始在宇航、磁制冷及医药领域中广泛应用。

(3) 传感器:纳米粒子的高比表面积、高活性使之在传感器方面成为最有前途的材料。外界环境(如温度、光、湿度等)的改变会迅速引起材料表面或界面离子价态和电子输运的变化,利用由此引起的电阻的显著变化可以制成传感器,具有响应速度快、灵敏度高等优点。

(4) 光学材料:纳米材料由于具有特殊的光学性能,可作为非线性光学材料、特异吸光材料、军事航空用吸波隐身材料等。例如用纳米微粒制成的光纤材料可以降低光导纤维的传输损耗;红外线反射膜材料可用于节能等。

(5) 催化剂材料:由于纳米粒子尺寸小、表面占有的体积百分数较大、表面原子配位不全导致表面的活化中心增多,这就使其具有作为催化剂的必要条件。纳米粒子作为催化剂可大大提高反应速度和反应效率,而且具有优异的催化选择性,并能降低反应温度。在当前石油化工行业,纳米催化剂的使用将会大大提高反应的效率和产品的质量,从而创造更大的经济效益和社会效益。

(6) 食品及化妆品:将天然花粉超细粉碎后,营养物质的释放更加充分,作为添加剂可制成高价值的保健品。在防晒护肤品中添加纳米级 ZnO 、 TiO_2 ,可使化妆品有很好的护肤美容作用,这种化妆品防紫外线效果要优于有机防晒剂。

(7) 医药:随着纳米技术在制药工业中的应用不断扩大,药品的生产过程越来越精细,并在朝着纳米尺度上直接利用原子、分子的排布制造具有特定功能的药品的方向发展。纳米粒子将使药物在人体内的传输更为方便,用纳米粒子包裹的智能药物进入人体后便可主动寻找并且攻击癌细胞或修补损伤组织。例如,使用纳米技术的新型诊断仪器只需检测少量血液,就能通过其中的蛋白质和DNA诊断出各种疾病。

(8) 电子计算机和电子工业:存储容量为目前芯片数千倍的纳米级存储器

芯片目前已投入生产。计算机在普遍采用纳米材料后,可以缩小成为纳米级的“掌上电脑”。

(9) 环境保护: 环境科学领域将出现功能独特的纳米膜, 这种膜能够探测到由化学和生物制剂造成的污染, 并能够对这些制剂进行过滤, 从而消除污染。

(10) 纺织工业: 在合成纤维树脂中添加纳米 SiO_2 、纳米 ZnO 、纳米 SiO_2 粉体材料, 经抽丝、织布, 可制成杀菌、防霉、除臭和抗紫外线辐射的服装和满足国防工业抗紫外线辐射的功能纤维。

(11) 机械工业: 采用纳米技术对机械关键零部件进行金属表面纳米粉涂层处理, 可以提高机械设备的耐磨性、硬度和使用寿命。

随着纳米技术的不断成熟, 纳米材料的应用领域将更加广泛, 并且纳米技术将更快地应用于实际生产, 为全人类造福。

1.3 纳米线的性质和应用

当物质尺度减少到几层原子时形成超细的纳米结、纳米线或者纳米团簇, 原有凝聚态物质的结构和性质将不再保持, 而呈现出许多奇异特性。具有足够长度的、原子结构往往不同于体材料的准一维金属纳米结构, 通常称之为原子尺度金属纳米线或超细金属纳米线(也称为金属原子线)。

由于尺寸和结构效应, 金属纳米线的电子结构和磁性是人们最关注的物理性质。在团簇物理中, 有些非磁性的块体材料, 其小团簇是磁性的, 而在特定的结构和尺寸下又会出现磁性的淬灭。对于一维金属纳米线, 特别是具有奇异结构的超细金属纳米线, 其电磁性质的变化呈现一定的规律性, 这些规律是人们普遍关注的。

金属纳米线具有电子输运性质。由于超细金属纳米线的直径与电子费米波长相当, 因此其电子输运特性呈现电导量子化。与金属性的碳纳米管相类似, 金属纳米线导电通道的数目决定于穿越费米能级的电子能带数目, 并且和纳米线的原子结构密切相关。因为金属纳米线具有电导量子化和高度敏感性, 在未来纳米技术应用中, 可以用作为单原子开关、纳米导线、化学传感器。因此, 研究金属纳米线的电子输运特性, 特别是电导与金属纳米线尺寸、原子结构的关联, 在今后的纳米电子学和其他相关领域的研究至关重要。

纳米线的应用十分广泛, 举例如下^[4]:

(1) 在功能复合材料方面的应用: 纳米丝(线)与其他材料复合而成的人工超结构具有良好的物理特性。如将纳米丝掺入有机高分子中, 该体系的电导率可提高两个数量级; 把碳化物或氧化镁等一维纳米棒引入超导基体中, 可大大提

高材料的载流能力。金属纳米管和纳米线阵列体系通常是采用纳米管状阵列孔洞模板,通过化学或电化学方法以及高温、高压下迫使熔化的金属进入孔洞的方法来获得这类阵列体系,此种阵列密度相当高。

(2) 在传感器方面的应用:纳米材料巨大的表面积、高的表面活性、对周围环境的敏感性等使其在催化和传感器方面前途光明。

(3) 在磁电阻效应方面的应用:磁性纳米材料通常具有磁电阻效应。控制纳米材料中磁性体的磁化状态,可以改变材料的电阻,从而为磁传感器、随机存取存储器、高密度读出磁头等应用领域开拓了一种新奇的人工功能材料。

(4) 在巨磁电阻效应方面的应用:巨磁电阻效应在高技术领域的应用的一个重要方面是微弱磁场探测器。例如,在聚碳酸酯多层薄膜孔洞中由Cu, Co交替填充形成几微米的纳米线,其巨磁电阻($\Delta R / R$, R 为电阻, ΔR 为电阻的增值)的百分比的绝对值比较大。这样的巨磁电阻阵列体系饱和磁场很低^[5]。

(5) 在电池方面的应用:用碳纳米管合成的 MnO_2 纳米纤维和 V_2O_5 纳米管^[6]作锂离子电池负极材料和正极材料的实验研究表明,它们有可能具有可逆性好及容量大等优点。

(6) 在弹性导电纳米纤维方面的应用:弹性导电纳米纤维经相变处理后(形成C—C相连结的骨架结构)用于硅橡胶共混^[7, 8],可以填充到50%以上仍具有很好的弹性,一般炭黑只能添加到10%左右就会发生硬化,共混的硅橡胶其弹性恢复能力比一般炭黑的硅橡胶高出近十倍。

此外,纳米线特有的光吸收、光发射、光学非线性及光电、压电、 $I-V$ 非线性等特性,使其在非线性光学器件、分子器件、光电器件、新型电子器件方面具有广阔的应用前景。

由此可见,纳米线具有十分重要的研究意义,对它的研究将为进一步探索纳米结构和准一维纳米材料的性能,建立一维纳米材料的新理论,推进它们在纳米结构器件中的应用奠定基础。利用多层纳米线可以方便地获得材料的自旋扩散长度(spin diffusion length, SDL)、自旋散射不对称因子等材料常数,因此深入研究多层纳米线有助于揭示巨磁电阻的产生机理,建立巨磁电阻理论模型。

1.4 纳米线的制备方法

纳米线的制备方法,可以简单地分为模板法和非模板法。

1.4.1 模板法

模板合成技术是20世纪90年代发展起来的前沿技术,它是物理、化学等多

种方法的集成,在纳米阵列材料制备上占有极其重要的地位,人们可以根据需要设计、组装纳米结构阵列,从而得到常规体系不具备的新的物性。用模板合成纳米阵列给人们以更多的自由度来控制体系性质,为设计功能化纳米器件的元件奠定了基础。模板合成法制备纳米阵列具有以下特点:(1)适用性广,利用模板法可以制备各种材料;(2)可以获得其它手段,例如平板印刷技术难以得到的直径较小的纳米阵列,而且还可以通过改变模板孔径的大小来调节纳米阵列的直径;(3)所制备材料的单分散性好,由于模板孔径大小一致,因此所制备的材料同样具有孔径相同、单分散的纳米结构;(4)模板孔洞中形成的纳米线容易从模板中分离;(5)易于制备高度有序的纳米结构阵列体系;(6)可以根据模板内被组装物质的成分以及纳米管、纳米丝的长径比的改变对纳米结构性能进行调制。

根据模板自身的特点和限域能力的不同,模板法又可分为软模板法和硬模板法两种。

硬模板法是制备纳米线的一种重要方法。它是利用某些多孔材料为模板(如多孔阳极氧化铝膜、聚碳酸酯膜、多孔硅、介孔沸石等),通过电化学沉积、化学气相沉积等方法在模板中沉积金属、半导体、碳等物质,而得到有序的纳米结构材料的方法。用模板合成纳米阵列给人们以更多的自由度来控制体系性质,为设计功能化纳米器件奠定了基础。

硬模板主要有两种:高分子模板和多孔阳极氧化铝(AAO)模板。高分子模板中应用最广泛的是聚碳酸酯模板,利用核裂变碎片或用回旋加速器产生的重核粒子轰击聚碳酸酯膜,膜上产生很多被损伤的痕迹,再用化学腐蚀的方法使这些痕迹变成贯通的孔洞。多孔阳极氧化铝(AAO)与径迹刻蚀制得的聚碳酸酯模板不同,AAO模板孔径可控,且大小一致,柱状孔垂直于膜面,孔与孔之间独立,不出现孔与孔交错现象,孔洞呈有序的柱状排列。阳极氧化铝多孔膜(AAO)含有孔径基本一致的圆柱形微孔,所需要的纳米线在其中合成,易于收集,采用此方法已合成了聚合物、金属、半导体、碳和其他物质。该法可通过改变阳极氧化电解液种类、浓度、温度、氧化电压等条件来调节孔径和孔密度的大小。AAO模板具有价格低廉、制备方便、孔径可调、耐高温、适用范围广等优点,具有很高的实用价值。

软模板则主要包括两亲分子形成的各种有序聚合物,如液晶、胶团、微乳状液、囊泡、LB膜、自组装膜等,以及高分子的自组织结构 and 生物大分子等。

软模板在制备纳米材料时的主要特点有:(1)由于软模板大多是两亲分子形成的有序聚集体,它们的最大特点是在模拟生物矿化方面有绝对优势;(2)软模板的形态具有多样性;(3)软模板一般都很容易构筑,不需要复杂的设备。但是软模板结构的稳定性较差,因此通常效率不够高。

与软模板相比,硬模板具有较高的稳定性和良好的空间限域作用,能严格地控制纳米材料的大小和形貌。但硬模板结构比较单一,因此用硬模板制备的纳米材料的形貌通常变化较少。

利用模板法可以合成具有管状结构和纤维状结构的纳米线阵列。模板在合成中仅起一种模具作用,材料的形成仍然要利用其他的方法来制备,如气相法、化学沉积法、化学聚合法、电化学聚合法和电化学沉积法等。

1.4.1.1 气相法

气相法制备纳米阵列结构的基本原理是:通过化学气相沉积法、高温热蒸发法、脉冲激光蒸发法、高温热解法等,在纳米结构的模板中组装纳米阵列体系。由于该方法中反应物首先要处于气体状态,然后通过气体之间的反应或气体的凝聚得到纳米阵列,所以较难控制纳米阵列的化学纯度或组分含量。气相中各物质的气流速度、温度、空间位置等都会影响纳米阵列的形成。而且对温度敏感的体系不宜采用这种方法,因为有些物质在高温条件下会发生化学变化。

1.4.1.2 化学沉积法^[9]

化学沉积又称为化学镀或自催化沉积。相对于电沉积,化学沉积不需要外接电源,是通过溶液中氧化剂和还原剂之间得失电子实现的,溶液中金属离子还原所需电子靠溶液中的还原剂提供。

借助敏化剂和还原剂也可把金属组装到模板孔内来制备纳米金属管和金属线的阵列。主要过程是将多孔的聚碳酸酯模板浸入含有敏化剂(多采用 Sn^{2+} 离子)的溶液中,孔壁上的胺(H_2N)、羰基和OH基团与敏化剂复合,经敏化的模板被放入含有 Ag^+ 的溶液中,使孔壁表面被不连续的纳米Ag粒子覆盖,再放入含有还原剂的化学镀液中,在纳米孔内形成金属管,管壁厚度可通过化学镀时间控制。该方法只能调节纳米管内径尺寸,而不能调节纳米管的长度。

1.4.1.3 化学聚合^[10, 11]

只要将模板插入聚合单体和引发剂的混合溶液中,在一定温度或紫外光照射下,进入膜孔中的溶液经聚合反应形成所需要的聚合物纳米材料。

1.4.1.4 溶胶—凝胶法

Martin^[12]等人用含有纳米粒子的溶胶浸泡多孔氧化铝模板,制备出多种无机半导体材料的纳米管和纳米线阵列。具体过程是:首先将氧化铝模板浸在溶胶中,使溶胶沉积在模板孔洞的内壁上,经热处理后,所需的半导体管或线在孔内形成,浸泡时间短时形成管,时间延长形成半导体纳米线。

1.4.1.5 电沉积法^[13]

电沉积法通常适合在阳极氧化铝和高分子模板孔内组装金属和导电高分子的纳米线阵列。具体步骤可归纳为：先在模板的一面用真空溅射或真空蒸镀的方法涂上一层金属 Cu、Ag 或 Au 薄膜作为电镀的阴极，选择被组装金属的盐溶液作为电沉积溶液，在合适的电沉积条件下进行组装，利用该种方法的优点是可以通过控制沉积量可调节纳米线的长径比。一般制备金属纳米线阵列的电化学沉积方法可分为直流法和交流法。

(1) 交流电沉积法

铝阳极氧化膜 (AAO) 由多孔层、阻挡层和基体铝组成。众所周知，AAO 膜的阻挡层的导电性能较差，这不利于金属在 AAO 膜孔内沉积。但当交流电流流过 AAO 膜的阻挡层时，电流波形发生畸变且流过的负向电流大于正向电流。因此，在 AAO 膜孔内沉积金属时，可以采用交流电沉积。

纵观采用模板-交流电沉积技术制备磁性金属纳米线阵列的文献可以看出，模板—交流电沉积技术存在着一些缺点：适合沉积的物质局限于金属纳米线上；纳米线不易长满整个纳米孔道，当纳米线生长到一定长度后，阻挡层的整流效应消失，金属很难继续沉积，因此交流沉积所得到的纳米线长度一般较小，长径比不大；交流电沉积是一个非平衡过程，形成的纳米线中晶粒尺寸不均匀，而且有大量的缺陷；交流电沉积法重复性比较低，很难通过实验条件精确控制子层厚度。这些缺点使其很难在实际中得到应用。

(2) 直流电沉积法

直流电沉积类似通常所涉及到的电镀，对于合成纳米线而言，不同的是需要一个具有贯穿孔洞的模板，该模板既可采用多孔铝阳极氧化膜，也可应用聚碳酸酯膜，但两者在使用之前，都需要进行导电处理，即在模板的一面通过真空溅射或化学气相沉积等技术沉积一层导电性能良好的金属（如 Ag、Cu、Au）作为导电的电极，然后将模板放入溶液中进行沉积。

纵观采用模板—直流电沉积技术制备纳米线阵列的研究工作可以看出，它们都具有共同的特点：研究的领域仅仅局限于磁性材料的磁性能测试与表征上，所得到的纳米线阵列的填孔率不高，就直流电沉积技术制备纳米线阵列的电沉积机理研究甚少，还有待于进一步充实、完善。另外，研究中采用的模板无论铝阳极氧化膜 (AAO) 还是多孔聚碳酸酯膜都需要有贯穿的孔洞，在电沉积之前，都作导电处理，因此易于实现纳米孔内的进一步设计，组装多种物质、多种结构阵列。

同其它方法相比，电化学沉积法具有以下优势：（1）成本低、设备简单、易于操作、生产效率高、容易实现工业化；（2）金属电沉积发生在低温条件下，

当组装多层纳米线时,避免了层间热扩散;(3)金属沉积快;(4)纳米线的长度可在较宽的范围内调控。

通过以上模板内组装纳米阵列的介绍,可以看出,模板合成是一种非常简单的合成纳米阵列体系的技术,合成的材料可以为金属、高分子、碳、半导体及氧化物等。这些纳米阵列体系不仅可用来进行基础研究,而且有着广阔的应用前景。

1.4.2 非模板法

1.4.2.1 气相化学合成法

化学气相沉积法(chemical vapour deposition, CVD, 又称催化裂解法)是目前研究较为深入的一种碳纳米管(CNTs)制备方法,其基本原理是含有碳源的气体(或蒸气)流经催化剂表面时分解,在催化剂一侧生成CNTs。在CNTs的催化合成过程中,选择合适的催化剂十分关键。载体的选择、催化剂的制备温度和反应气体种类及流量对CNTs生长有较大影响,常用的催化剂有过渡族金属元素铁、钴、镍及其化合物等。Yacaman^[14]的研究小组最早采用铁和石墨颗粒作为催化剂,在常压并且温度为700℃的条件下分解体积分数为9%的乙炔/氮气混和气,获得了纳米碳管。另外,分解其他气体如乙烯和苯蒸气,也能成功地获得纳米碳管。Tenne^[15]研究小组在840℃条件下加热过渡金属氧化物,在体积分数为5%的H₂和体积分数为95%的N₂与H₂S的混合气体中制备了二硫化物纳米管。

1.4.2.2 热分解前驱体法

热分解前驱体法是指在一定的表面活性剂中制得前驱体,然后在适当的温度下焙烧前驱体使其分解获得一维纳米材料。采用容易通过热分解去除的多齿配合物,以柠檬酸为分散剂,通过配合物与不同金属离子的配合作用可得到高度分散的复合前驱体,最后再通过热分解的方法去除有机配体从而得到纳米复合氧化物的纳米棒,直径为几十纳米,长度在几微米左右,皆为单晶。制备过程为(以CuO为例):将Cu(Ac)₂和H₂C₂O₄以一定摩尔的比混合,在适当的温度下放置一段时间,洗涤所得的沉淀,干燥后得到CuC₂O₄前驱体,在高温条件下将前驱体与NaCl一起焙烧得到CuO纳米棒。

1.4.2.3 激光溅射方法

Lee^[16]等人提出了一种激光溅射纳米线生长机理,称为氧化物辅助生长机理。根据这种机理,能够大量合成高纯度(不含杂质)、超长(微米级)和大小均匀的半导体纳米线。根据氧化物辅助生长机理,可以大量、高质量地制备各种

半导体纳米线。激光溅射方法制备纳米线有很多特点^[17]：激光溅射产生的纳米级簇合物可用作催化剂，控制晶体纳米线的大小以及生长取向。由于激光溅射可用于制备任何材料的纳米级簇合物，故可适用于制备许多材料的纳米线。可以用平衡相图预测催化剂和生长条件，因此可以合理地推断和预测新的纳米线材料的合成。该方法可以大量制备纳米线。Morales和 Lieber^[18]等人用激光溅射方法制备了多种单晶纳米线。

1.4.2.4 微乳液法

微乳液是一种高度分散的间隔化液体，水或油相在表面活性剂（助表面活性剂）的作用下以极小的液滴形式分散在油或水中，形成透明的、热力学稳定的有序的组合体。其结构特点是质点大小或聚集分子层的厚度为纳米量级，分布均匀，为纳米材料的制备提供了有效的模板或微反应器。郭广生等人^[19]通过选择适当的实验条件，用微乳液法合成了长度达十几个微米且直径为30~200nm的 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ 纳米线，发现反应物浓度和pH值、反应温度及反应时间对纳米线的生长均有一定的影响。

与模板法相比，非模板法通用性差，而且不易制备组分、结构复杂的纳米阵列。因此，本文选择模板法组装纳米阵列结构。

1.5 多层纳米线的应用

自从1988年Fert教授^[20]的科研组在 $(\text{Fe}/\text{Cr})_n$ 多层膜中发现巨磁电阻效应（GMR）以来，以铁磁性金属（Fe、Co、Ni）及其合金和非磁性金属（包括3d、4d和5d族非磁性金属）交替生长的磁性纳米多层结构逐渐成为材料学和物理学领域的热门研究课题，这种纳米多层结构材料包括二维多层膜和一维多层纳米线。由于电子自旋和相邻磁性层之间的磁化作用，这种纳米多层结构的电阻对外加磁场是高度敏感的，因此有望在信息存储、微弱磁场传感器、磁记录读出磁头、磁电阻随机存储器、无接触磁控元件以及自旋晶体管等领域具有重要应用。

（1）传感器方面的应用

多层纳米线表面积巨大，表面活性高，它对温度、光、湿气等环境因素相当敏感。外界环境的变化迅速引起表面或界面离子价态电子输送的变化，利用其电阻的显著变化可作成传感器，其特点是响应速度快、灵敏度高、选择性优良^[21,22]。

（2）巨磁电阻效应的应用

多层纳米线有较高的巨磁阻效应，即电阻对外界磁场相当敏感。从而为磁传感器、随机存储器、高密度读出磁头等应用开拓了一类新颖的人工功能材料。巨磁电阻效应在高技术领域的应用的另一个重要方面是微弱磁场探测器。例如，在

具有纳米孔洞的聚碳酸酯的衬底上通过交替蒸发Cu和Co并用电子束进行轰击,在同聚碳酸酯多层薄膜孔洞中由Cu、Co交替填充形成几微米的纳米线,其巨磁电阻($\Delta R / R$, R 为电阻, ΔR 为电阻的增值)达到15%,这样的巨磁电阻阵列体系饱和磁场很低,可以用来探测 10^{-11} 特斯拉的磁通密度。此外,巨磁电阻效应意味着电子自旋极化器的诞生,类似于偏振片使自然光变成偏振光,自旋混乱取向的电子通过巨磁电阻材料后将保留与磁化状态有关的某一特定自旋取向的电子,这为人们叩开了磁电子学这一门新学科领域,其意义是深远的。

(3) 光、电器件和分子器件

纳米材料特有的光吸收、光发射、光学非线性及光电、压电、I—V非线性等特性,使其在非线性光学器件、分子器件、光电器件、新型电子器件及半导体技术等方面有广泛的应用前景。

1.6 多层纳米线的制备与表征

1.6.1 多层纳米线的制备方法

一般制备多层纳米线阵列的电化学沉积方法可分为直流法和交流法,从镀液组成可分为单槽法和双槽法。本论文采用双槽直流电沉积方法制备多层纳米线。

直流电沉积类似通常所涉及的电镀,对于合成纳米线而言,不同的是需要一个具有贯穿孔洞的模板,该模板既可采用多孔铝阳极氧化膜,也可用聚碳酸酯膜,但两者在使用之前都需要进行导电处理,即在模板的一面通过真空溅射或化学气相沉积等技术沉积一层导电性能良好的金属(如Ag、Cu、Au)作为导电的电极,然后将模板放入溶液中进行沉积。

单槽法是通过控电位、电流来沉积不同的金属。为了达到一定的纯度,非磁性金属离子的浓度一般小于磁性金属离子浓度的1%,由于两种金属的还原电位有差别,当所施加的电位较正时,仅仅一种金属被还原;当电位变化到较负时,电解质溶液中的两种金属离子都能被还原,但由于电解质溶液中两种金属离子浓度的差别较大,非磁性金属的浓度很小,受扩散控制,沉积量也相当小,沉积层中磁性金属的原子比例占绝对优势,因此能够形成不同组分层交替分布的多层结构。一般通过控制沉积电位、沉积时间和两种金属离子浓度,可得到纯度较高的不同调制波长的多层纳米线。

单槽法用微机控制的恒电位仪控制电位进而控制电流电量来达到所需要的子层厚度和循环数目,电流效率较高。国内外有很多报导,大多使用价格昂贵的聚碳酸酯模板合成。却很少有报导在容易制备、价格便宜的多孔阳极氧化铝模板上制备多层纳米线,这是由于氧化铝的阻挡层不易除去,或除去阻挡层时损害多

孔膜使铝表面露出，造成直流镀多层纳米线相当困难。

双槽法是将阴极周期性的在含金属A^{m+}的电镀槽和含金属Bⁿ⁺的电镀槽中交替电镀，可获得A金属层和B金属层交替的多层纳米线。C.A.Ross详细介绍了双槽法制备多层膜的原理和制备过程，但总体上关于多层纳米线的制备国内外报导还很少。

由于阳极氧化铝的阻挡层具有整流作用（反向导电比正向导电能力大），使用交流电时，使得金属沉积速度大于溶解速度。但是当镀件从一个镀槽移到另一个镀槽的过程中，清洗阴极会消耗大量时间，使工作效率降低，此外在空气中还要停留一段时间，也会产生污染，因此，制备过程中应注意清洗干净。

1.6.2 多层纳米线的形貌分析

1.6.2.1 扫描电子显微镜

扫描电子显微镜（SEM）是用聚焦电子束在试样表面逐点扫描成像。试样为块状或粉末颗粒，成像信号可以是二次电子、背散射电子或吸收电子，其中二次电子是最主要的成像信号。由电子枪发射能量为5~35keV的电子，以其交叉斑作为电子源，经二级聚光镜及物镜的缩小形成具有一定能量、一定束流强度和束斑直径的微细电子束，在扫描线圈驱动下，于试样表面按一定时间、空间顺序作栅网式扫描。聚焦电子束与试样相互作用，产生二次电子发射以及其它物理信号，二次电子发射量随试样表面形貌而变化。二次电子信号被探测器收集转换成电讯号，经视频放大后输入到显像管栅极，调制与入射电子束同步扫描的显像管亮度，得到反映试样表面形貌的二次电子像。

1.6.2.2 透射电子显微镜

透射电子显微镜（TEM）是一种现代综合性大型分析仪器，在现代科学技术的研究及开发工作中被广泛地使用。所谓电子显微镜是以电子束为照明光源的显微镜。由于电子束在外部磁场或电场的作用下可以发生弯曲，形成类似于可见光通过玻璃时的折射现象，所以利用这一物理效应制造出电子束的“透镜”，从而开发出电子显微镜。而作为透射电子显微镜（TEM），其特点在于是利用透过样品的电子束来成像，这一点有别于扫描电子显微镜（Scanning Electron Microscope, SEM）。由于电子波的波长远小于可见光的波长（100kV的电子波波长为0.0037nm，而紫光的波长为400nm），根据光学理论，电子显微镜的分辨本领大大优于光学显微镜。事实上，现代电子显微镜的分辨本领已经可达0.1nm。

1.6.3 多层纳米线的成分分析

X射线能谱分析仪(EDS)作为扫描电子显微镜的一个基本附件,其工作原理是利用聚焦的电子束作用于被观察试样的微小区域上,激发试样所含元素的特征X射线,再将这些信息捕获、处理和分析,而获得试样元素的定性、半定量分析结果。由于电子显微镜具有很高的空间分辨率,能谱分析可以在微米和亚微米尺度下进行。同时,通过线扫描和面分布可以获得直观的微区元素分布数据。EDS在众多需要了解物质微米和纳米级尺寸上的化学成分信息的领域有着广泛而重要的用途,其主要的客户涵盖工业、学术研究和政府机构等各个方面。

1.6.4 多层纳米线的磁性能测试

震动样品磁强计(VSM)适用于低饱和场、低 H_c 磁性薄膜材料的磁性能研究,不存在电磁铁类的铁芯剩磁效应而可以准确定出 $H=0$ 的点。主要可以测量室温下的 $M-H$ 曲线,室温下的 $M(Q)-H$ 曲线,以及不同温度下的 $M-H$ 曲线,这样就可以给出不同温度下的饱和磁化强度 M_s 、矫顽力 H_c 、剩磁 M_r 、矩形比 SR 、开关场分布 dM/dH 和居里温度 T_c 等。

VSM测试的原理为:样品置于单一磁场中会被感应出磁矩。而将样品置于振动样品磁强计的拾取线圈中作正弦振动时,由于通过样品的磁通量的变化,在检测线圈中便会感应出电压信号。该信号与磁矩成比例,所以振动样品磁强计可以用来测量材料的磁特性。磁场可以由电磁铁或超导磁体产生,所以磁矩和磁化强度可以作为磁场的参数来进行测量。作为温度的参数,在低于常温时,可用超导磁体的VSM系统或带有低温杜瓦的电磁铁的VSM系统。高于常温时,可用带有加热炉的VSM系统。因为选用铁磁材料时,主要决定于它们的磁化强度和磁滞回线,所以VSM系统的常用功能是测量铁磁材料的磁特性。

1.7 模板法组装纳米线阵列的研究现状

1.7.1 模板-电沉积法组装磁性金属纳米线阵列的研究现状

到目前为止,国内外的研究人员采用模板-交流电沉积技术已经成功制备出了Fe、Ni、Co、Cu、坡莫合金等纳米线阵列^[23-26]。1996年, Metzger^[25]以阳极氧化铝膜为模板,在 $FeSO_4$ 溶液中使用16V、60Hz的交流电压制备了直径为16nm、长度约300nm的Fe纳米棒阵列,研究发现,所组装的Fe纳米棒阵列在易磁化方向上的矫顽力最高值达到2700Oe,并利用剩磁曲线研究了纳米棒之间的静磁相互

作用,证实了Fe纳米棒的反磁化机理。在2000年,德国的Khan^[27]以AAO膜为模板,通过交流电沉积的技术制备了Fe₂₆Ni₇₄合金纳米线阵列,所组装的纳米线直径为18nm、长度分别为0.5μm和1.5μm,磁滞回线测试表明:0.5μm长的Fe₂₆Ni₇₄合金纳米线阵列的易磁化轴垂直于模板平面,即平行于纳米线轴,其矫顽力和矩形比分别为738Oe、0.75;而1.5μm长的Fe₂₆Ni₇₄合金纳米线阵列的矫顽力和矩形比分别为967Oe、0.85,垂直磁记录特征更加明显。Kazadi等^[28]以多孔聚碳酸酯膜为模板,制备了直径约为200nm、长度是6μm的Co纳米线阵列,研究发现,镀液中柠檬酸的浓度、溅射到多孔膜上的导电金属层的类别等对纳米线阵列的磁滞回线的形状有重要影响。

1.7.2 模板-电沉积法制备多层纳米线研究现状

自从人们在1994年成功使用模板电沉积法制备多层纳米线以来,多层纳米线的研究取得很多令人欣喜的成果。Attenborough^[29]的研究小组已经成功制备出Ni₈₀Fe₂₀/Cu多层纳米线,其GMR值高达80%(对应的饱和磁场大约为4000Oe)。Maurice^[30]的研究小组对Co/Cu和Ni₈₀Fe₂₀/Cu的晶型结构和晶型缺陷进行了系统分析,并对其巨磁阻效应的产生原因进行了仔细的研究。Valizadeh^[31]的研究小组对Ag/Co多层纳米线进行TEM分析,发现当Ag层纯度为100%,Co层纯度为97%,纳米线的长度为50nm时,Ag/Co多层纳米线具有明显的垂直磁记录特性。

目前,国外多层纳米线的研究工作进展较快,而国内研究相对较晚,尚待解决的问题还很多。如在整个纳米线长度范围内,子层厚度不均匀;多层纳米线应在低饱和磁场下具有良好的GMR效应,但目前制备的纳米线材料一般饱和磁场都很高,如Ni₈₀Fe₂₀/Cu的饱和磁场高达4000Oe,这严重制约了它的应用;对于测量纳米线阵列的GMR效应也有一定的技术困难;产生巨磁电阻还需要低温条件,这也不利于多层纳米线的应用。

人们已经用很多方法制备不同类型的多层纳米线,但是有些方法的成本还是很高的,这样就给工业化生产带来了成本障碍,所以,针对各种不同的纳米线开发出相应的制备工艺以降低生产成本应该是科学工作者在纳米线领域的努力方向之一。尽管制造纳米线已经是可能的事情,但把它们安置在一起却常常是非常困难的,如何对纳米线进行合理的排列和搭接以将其应用在具体的器件上,这方面的研究应该主导当前纳米线研究的趋势。

1.8 巨磁电阻材料的测量和应用

1988年法国巴黎大学Fert教授^[20]的科研组首先在 $(\text{Fe}/\text{Cr})_n$ 多层膜中发现巨磁阻效应(GMR)。随后,人们预见巨磁阻材料在高密度读出磁头,磁储存元件有广泛的应用前景,从此,便掀起了对巨磁阻材料的研究热潮。

一般来说,具有各向异性的磁性金属材料,如FeNi合金,在磁场的作用下,电阻会下降,人们把这种现象称为磁阻效应,通常用 $\Delta R/R$ (R 为电阻, $\Delta R/R=[R(H)-R(0)]/R(0)$, $R(H)$ 和 $R(0)$ 分别为在加磁场 H 和未加磁场的电阻)来表示,一般磁电阻变化率约在百分之几。而所谓的巨磁阻效应就是指在一定的磁场下,磁阻急剧减小,一般减小的幅度比通常磁性金属与合金材料高10余倍。巨磁阻效应是在纳米材料中发现的,那么具有怎样的结构的纳米材料具有这种效应呢?目前,人们发现的巨磁阻材料大都是铁磁性金属(Fe、Co、Ni)及其合金和非磁性金属(包括3d、4d和5d族非磁性金属)交替生长的磁性纳米多层结构,这种结构由于电子自旋和相邻磁层的磁化作用使电阻对外加磁场相当敏感^[32]。

无论是一维还是二维的巨磁阻材料,都是在一定的磁场强度以上和温度以下才会表现出较大的磁电阻效应。因此,人们研究的目标一直围绕着降低出现巨磁阻效应的外加磁场强度,提高巨磁阻变化率,提高出现巨磁阻效应的工作温度进行。

目前,国内外主要是对二维多层膜的巨磁电阻(GMR)性能进行了大量研究^[33-35],但是绝大多数都是在电流平行膜面(CIP-GMR)的情况下进行观测的;当电流垂直于二维多层膜的平面时,由于系统的电阻值非常小,这给巨磁阻(CPP-GMR)的测量带来了相当大的困难,需采用超导体电接触和超敏感的电压仪或超敏感量子干涉仪(SQUIDS)等复杂的手续和昂贵的设备^[36-38],因此,研究人员高度渴望能容易测量CPP-GMR的样品制备技术的出现。多层纳米线就是研究CPP-GMR的理想系统^[39]。

多层纳米线有较高的巨磁阻效应,即电阻对外界磁场相当敏感。从而为磁传感器、随机存贮器、高密度读出磁头等应用开拓了一类新颖的人工功能材料。巨磁电阻效应在高技术领域的应用的另一个重要方面是微弱磁场探测器。例如,在具有纳米孔洞的聚碳酸酯的衬底上通过交替蒸发Cu和Co并用电子束进行轰击,在同聚碳酸酯多层薄膜孔洞中由Cu、Co交替填充形成几微米的纳米线^[40],其巨磁电阻($\Delta R/R$, R 为电阻, ΔR 为电阻的增值)达到15%,这样的巨磁电阻阵列体系饱和磁场很低,可以用来探测10-11特斯拉的磁通密度。此外,巨磁电阻效应意味着电子自旋极化器的诞生,类似于偏振片使自然光变成偏振光,自旋混乱取向的电子通过巨磁电阻材料后将保留与磁化状态有关的某一特定自旋取向的电子,这为人们叩开了磁电子学这一门新学科领域,其意义是深远的。

1.9 本论文的主要工作

本文采用直流电沉积的方法在多孔阳极氧化铝模板中分别沉积 Ni、Cu 单金属纳米线，并在此基础上通过双槽法沉积 Ni/Cu 多层纳米线。利用扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM) 对纳米线进行表征，并借助 X 射线能谱分析仪 (EDS) 进行成分分析。实验中摸索沉积电量与多层线厚度的关系，实现调制波长可控，进而得到不同调制波长的多层线。通过改变模板孔径，沉积不同直径的 Ni/Cu 多层线。采用震动样品磁强计 (VSM) 测量 Ni/Cu 多层纳米线的磁滞回线，对比不同调制波长和不同孔径的多层线的磁性能，并通过四探针法测量了 Ni/Cu 多层纳米线阵列的巨磁电阻性能。通过以上工作，为多层 Ni/Cu 纳米线的制备及性能研究提供一些依据。

第二章 实验方法

2.1 模板的制备

2.1.1 仪器和试剂

表 2-1 模板制备试剂表

药品名称	产地	级别
铝片	有色金属与稀土应用研究所	99.999%
无水乙醇	天津大学科威公司	分析纯
丙酮	天津市化学试剂三厂	分析纯
草酸	天津市化学试剂三厂	分析纯
硫酸	天津市化学试剂三厂	分析纯
磷酸	天津市化学试剂五厂	分析纯
铬酸	天津市鑫源化学试剂厂	分析纯
丙三醇	天津大学科威公司	分析纯

表 2-2 模板制备仪器表

仪器名称	仪器型号	仪器产地
直流稳压稳流电源	TD1718 型	天津市电子仪器厂
毫安表	C59-mA	天津市电子仪器厂
恒温磁力搅拌器	85-2 型	昆山市超声仪器有限公司
数控超声波清洗器	KQ-250DB 型	上海司乐仪器有限公司

2.1.2 AAO 模板的制备

将高纯铝片在 500℃ 下退火 2h, 经机械抛光、丙酮和乙醇除油、电化学抛光后置于 $w=3\%$ 的草酸溶液中, 在 40V 电压下阳极氧化 3h, 对电极为钉钛网。将氧化后的铝片置于混酸剥离液 (6% 磷酸 (wt) + 1.8% 铬酸 (wt)) 中, 在 60~70℃ 下除去一次氧化膜。然后在与一次氧化相同的条件下二次氧化 8h。通过逆电剥离法将氧化膜从铝基体上剥离, 并将剥离膜浸泡在 30℃、5% H_3PO_4 溶液中去除阻挡层, 获得贯通 AAO 膜。

利用真空溅膜机在贯通的 AAO 膜一面溅射一层 Au 膜 (厚约 200nm) 作为

导电层。用导电胶将模板喷 Au 的一面固定在 Cu 片上,并用环氧树脂将 Cu 片另一面及 AAO 膜边缘密封,制成 AAO/Au 复合电极。图 2-1 为电极结构示意图。

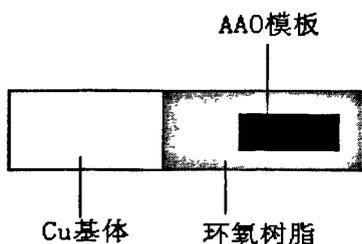


图 2-1 电极结构示意图

Fig.2-1 Schematic diagram of electrode

2.2 Cu、Ni 单金属纳米线的制备

2.2.1 仪器和试剂

表 2-3 单金属纳米线制备试剂表

药品名称	产地	级别
无水硫酸钠	天津大学科威公司	分析纯
硼酸	天津市化学试剂三厂	分析纯
硫酸	天津市化学试剂三厂	分析纯
硫酸镍	天津市化学试剂一厂	分析纯
硫酸铜	天津市化学试剂三厂	分析纯

表 2-4 单金属纳米线制备及表征仪器表

仪器名称	仪器型号	仪器产地
数控超声波清洗器	KQ-250DB 型	上海司乐仪器有限公司
电化学工作站	CHI600B	上海辰华仪器有限公司
扫描电子显微镜	VEGATS-5130SB	捷克 TESCAN 公司
环境扫描电子显微镜	XL-300 型	飞利浦公司
透射电子显微镜	100CX-II	JEOL 公司
振动样品磁强计 (VSM)	LDJ 9600-1	美国 LDJ 电子仪器公司
甘汞电极	232	上海理达仪器厂

2.2.2 单金属纳米线的制备

采用直流电沉积的方法在 AAO 模板内沉积 Cu、Ni 单金属纳米线。图 2-2 为实验装置示意图。沉积过程均采用三电极体系，以 AAO 模板为工作电极、钉钛网为辅助电极、饱和甘汞电极作为参比电极。实验中所有电极电位均相对于饱和甘汞电极（SCE）电位。

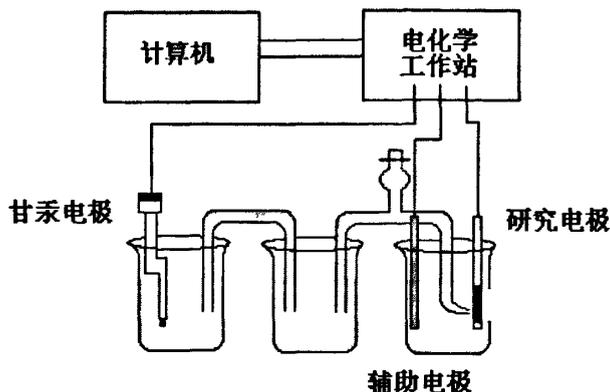


图 2-2 直流电沉积 Cu、Ni 单金属纳米线的实验装置图

Fig.2-2 The diagram of electrochemical synthesis apparatus

(1) 电沉积 Ni 层的工艺参数

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	160g/L
H_3BO_3	30g/L
温度	室温
pH	3.0~3.5

(2) 电沉积 Cu 层的工艺参数

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	75g/L
Na_2SO_4	1g/L
温度	室温
pH	3.0~3.5

2.2.3 Cu、Ni 单金属纳米线的形貌表征

采用 TESCAN VEGATS-5130SB 型扫描电子显微镜对铜、镍纳米线阵列进行形貌表征。为了考察单金属纳米线的形貌，采用化学方法从模板中将纳米线分散出来。所采用的方法为：将氧化铝模板剥下来，用浓度为 4mol/L 的 NaOH 溶液浸泡，将模板完全溶解后得到分散的 Cu、Ni 纳米线。用蒸馏水清洗后将纳米线在乙醇中超声清洗，制样后进行 SEM 测试。

2.2.4 单金属纳米线磁性能的测试

为了考察 Ni 纳米线的磁性能，将沉积有 Ni 纳米线阵列的模板从电极上用物理法剥离，切割成面积为 $3\text{mm} \times 3\text{mm}$ 的小块，用振动样品磁强计 (VSM) 对其进行磁性能的测试，分别测试平行于膜面和垂直于膜面的磁滞回线。

2.3 Cu/Ni 多层纳米线的制备

2.3.1 仪器和试剂

所用仪器和试剂同 2.2.1，见表 2-3、2-4。

2.3.2 多层纳米线的制备

通过双槽法在 AAO 模板内直流电沉积 Cu/Ni 多层纳米线。图 2-3 为实验装置示意图。

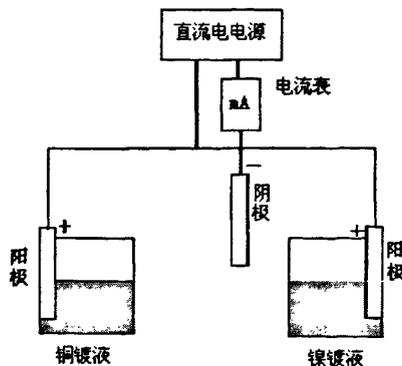


图 2-3 双槽法沉积 Cu/Ni 多层纳米线实验装置

Fig.2-3 Apparatus preparing Cu/Ni multilayered nanowires by double bath

沉积过程均采用三电极体系,以 AAO 模板为工作电极,钉钛网为辅助电极,饱和甘汞电极作为参比电极。实验中所有电极电位均相对于饱和甘汞电极(SCE)电位。电极在两个电解槽间进行转换时,需要在超声场下用去离子水清洗干净,以免镀液交叉污染。

采用双槽法沉积Cu/Ni多层纳米线的沉积条件为:镀Ni溶液含 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 160g/L、 H_3BO_3 30g/L,溶液pH值为 3.0~3.5,沉积电位为-0.95V;镀Cu溶液含 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 75g/L、 Na_2SO_4 1~5g/L,溶液pH值为 2.5~3.0,沉积电位为-0.1V。

2.3.3 多层纳米线的形貌表征

为了考察Cu/Ni多层纳米线的形貌,首先通过化学方法从模板中将纳米线释放出来,得到分散的Cu/Ni多层纳米线。用蒸馏水反复清洗后,再用超声波清洗器震荡一段时间,分别用扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)观测多层纳米线的形貌。

2.3.4 多层纳米线的成分分析

为了考察Cu/Ni多层纳米线的成分,利用XL-300型环境扫描电子显微镜的能谱分析仪对多层纳米线进行成分分析。将模板完全溶解后得到分散的Cu/Ni多层纳米线,在扫描电镜下通过线扫描和面分布可以获得直观的微区元素分布数据。

2.3.5 多层纳米线的磁性能测试

为了考察Cu/Ni多层纳米线的磁性能,用物理法将沉积有Cu/Ni多层纳米线的模板从电极上剥离,切割成面积为 $3\text{mm} \times 3\text{mm}$ 的小块,用振动样品磁强计(VSM)对纳米线进行磁性能的测试,分别测试平行于膜面和垂直于膜面的磁滞回线。

2.4 Cu/Ni 多层纳米线巨磁电阻性能的测试

为了考察Cu/Ni多层纳米线的巨磁电阻性能,利用四探针法测量Cu/Ni多层纳米线阵列的电阻随外加磁场改变的变化情况。在模板中沉积Cu/Ni多层纳米线直至长出模板表面,将一层Au溅射在沉积满Cu/Ni多层纳米线的模板表面作为导电层,用导电银胶分别连接两根导线在模板的正反两面,分别连接恒流源和电压表,在外加磁场的条件下测量电极电阻的变化情况,所用装置如下图所示:

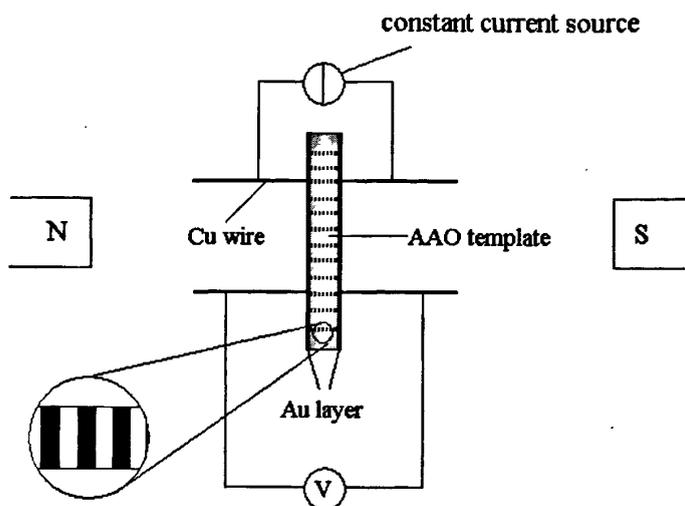


图 2-4 巨磁电阻测试装置图

Fig.2-4 Apparatus measuring GMR ratio of nanowires array

利用恒流源提供恒定的电流，通过数字电压表记录模板正、反表面间电压，根据欧姆定律求原始电阻 $R(0)$ 。通过改变外加磁场的大小，记录不同磁场下的电压值，从而求得不同磁场下的电阻 $R(H)$ ，巨磁电阻值为 $\Delta R/R = [R(H) - R(0)] / R(0) \times 100\%$ 。由于巨磁电阻是一个比值，所以纳米线的出孔率对测试没有影响。

第三章 Cu/Ni 多层纳米线的制备与表征

3.1 AAO 模板的形貌表征

用 VEGATS-5130SB 型扫描电子显微镜对不同阳极氧化电压下制得的 AAO 模板进行形貌表征, 其 SEM 照片如图 3-1 所示。

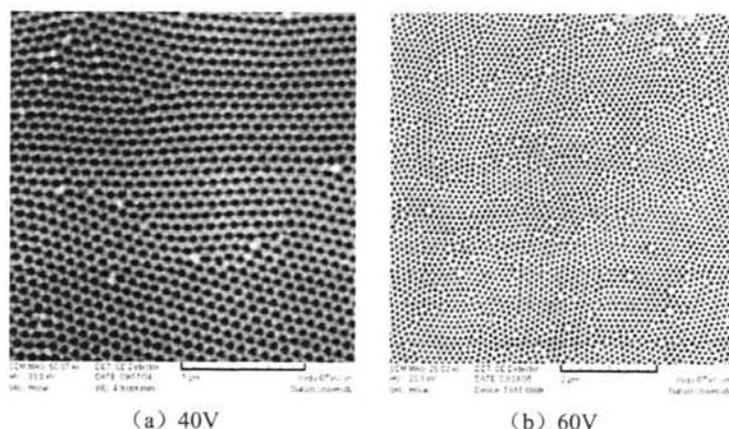


图 3-1 不同阳极氧化电压下制得 AAO 模板 SEM 的照片

Fig.3-1 SEM images of AAO template under different anodizing voltages

从 SEM 照片可以看出, AAO 模板孔径均一, 膜孔垂直于膜面, 孔与孔之间独立, 未出现孔与孔交错现象, 孔洞呈有序的六角柱状排列^[41]。通过对比 SEM 照片可以看出, 随着阳极氧化电压的升高, 模板孔径不断增大, 氧化电压为 40V 时制备的 AAO 模板孔径约为 80nm, 氧化电压为 60V 时制备的模板孔径约为 120nm, 因此通过调节氧化电压可以获得不同孔径的 AAO 模板。

3.2 Cu、Ni 单金属纳米线的制备与表征

3.2.1 AAO 模板孔内 Cu、Ni 纳米线阵列的组装过程分析

3.2.1.1 电沉积基本原理

电沉积是在外加直流电场的作用下, 溶液中的阳离子在阴极上发生还原反应沉积形成晶体的生长过程。它可分为两个阶段: 第一, 离子从电解液中运输到电极表面并放电, 第二为原子进入晶格和晶体的生长。在阴极由于电子和离子在固

液两相的化学电位不同, 会形成一个双电层, 金属离子在通过双电层后, 会在一个合适的地方放电, 进入生长点结合形成晶体。结晶时分两个步骤: 结晶核心的形成和结晶核心的成长。晶核形成速度和晶核生长的速度决定了制备的晶粒粗细。如果晶核形成速度大于晶核生长速度, 则生成的晶粒数目较多, 晶粒较细。反之, 晶粒就较粗。

离子放电和进入晶格是同时发生的, 不同的金属离子在阴极放电的难易程度也不同, 一般在单质状态不活泼的金属离子就容易放电沉积, Cu^{2+} 相对 Ni^{2+} 容易沉积。晶体是一层一层生长, 在一层内是在一些棱角地方二维地生长。

提高电流密度大多数情况下都会促使形成细晶粒的沉淀层。电流密度升高, 形成的晶核数增加, 所得沉积层结晶较细而且紧密, 镀层结构可得到改善。但如果电流密度太大, 阴极就会缺乏金属离子, 在阴极表面形成连续的海绵状沉积层。电流密度很高时, H_2 析出, 电解效率下降, H^+ 缺乏, 介质碱性增强而易形成氢氧化物, 氢氧化物在阴极附近聚集会形成空洞, 产生脆性。电流效率和电流密度越大, 过程的速度越大。然而对于每种电解液, 都存在着一个允许电流密度的极限, 当达到此值时沉积层的质量急剧变坏, 同时电流效率也明显下降。

3.2.1.2 电极表面的扩散过程

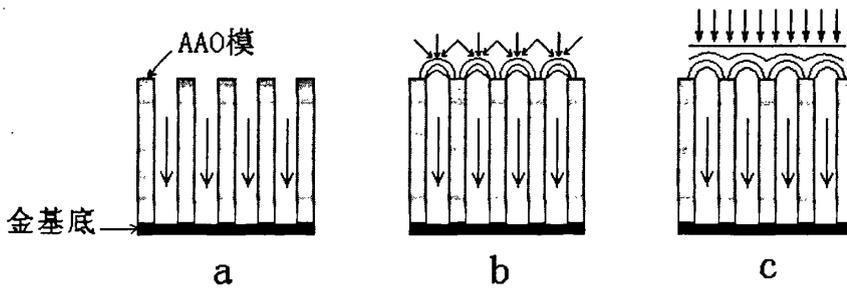


图 3-2 纳米孔阵列电极的扩散过程示意图

a 纳米孔内的线性扩散 b 纳米孔上的径向扩散 c 相邻纳米孔的径向扩散发生重叠

Fig.3-2 Schematic diagram of diffusion process of electrode with nanopores arrays

在电沉积过程中, 金导电基底作为还原阴极, 金属纳米线从模板孔洞的底部基底上开始生长, 并被限制在纳米孔内。纳米孔阵列电极的扩散过程与一般电极有所不同, 电解液在纳米孔阵列电极上具体的扩散形式与模板孔间距和扩散时间紧密相关^[42-44]。图 3-2 是纳米孔阵列电极的扩散示意图。电极反应开始发生

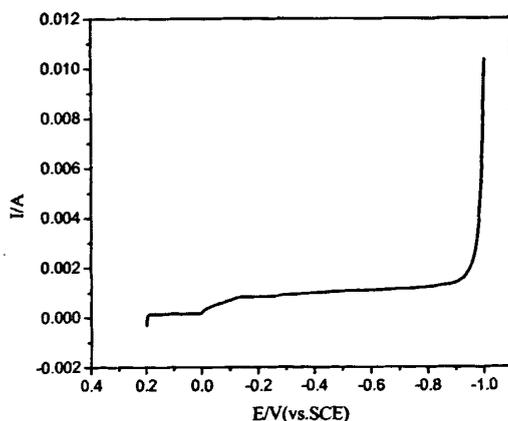
以后, 电极附近出现金属离子的浓度极化, 纳米孔内发生线性扩散。当浓度极化发展到纳米孔的孔口处时, 由于孔的半径非常小, 将在孔口处出现向径向扩散。随着扩散的进行, 径向扩散区域的半径不断增大, 当径向扩散半径增大到与相邻单电极的间距相等时, 相邻单电极上的径向扩散区域开始出现重叠。径向扩散将继续增大, 同时发生重叠的扩散区域也相应增大, 最终将发生完全重叠, 形成从本体溶液到阵列电极整个几何平面上的线性扩散。

3.2.1.3 影响纳米线组装的因素

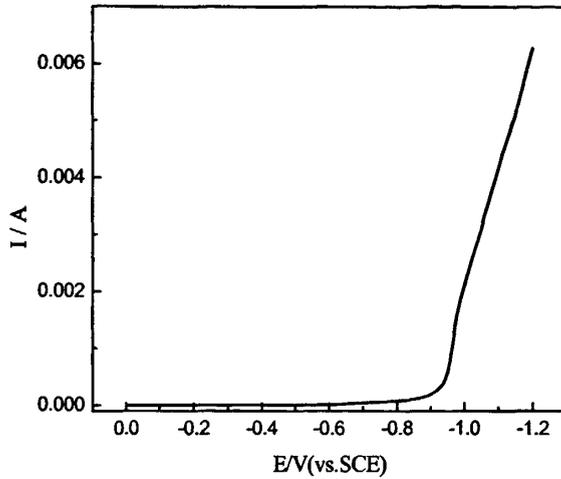
在阳极氧化铝模板中沉积多层金属纳米线时, 应该考虑到以下几个因素: (1) 化学前驱溶液对孔壁的润湿性、亲水或疏水性质是关系到合成与组装能否成功的关键; (2) 应控制孔洞内沉积速度的快慢, 沉积速度过快会使纳米线生长不均匀, 得不到质量良好的纳米线, 而且易于隔过孔道直接迅速长于表面; (3) 控制反应条件, 避免被组装介质与模板发生化学反应, 在组装过程中保持模板的稳定性。

为了选择合适的沉积电位, 实验中利用电化学工作站, 分别测试了 AAO(40V 条件下制备) 电极上电沉积 Cu、Ni 纳米线的阴极极化曲线 (LSV), 扫描速度为 1mV/s, 实验结果如图 3-2 所示。

从 LSV 曲线可以看出, 在低于 0V 的沉积电位下铜就可以在 AAO 模板内发生沉积, Ni 在 -0.7V 以下开始沉积。实验中发现, 沉积 Ni 时如果沉积电位较负, 电极表面析氢现象会比较严重, 甚至出现析出的 H_2 将模板从金膜表面剥离的现象, 导致组装失败; 而沉积电位过正时沉积电流小, 沉积时间过长, 模板易被腐蚀而破裂。因此本实验初步选择在 -0.1V 下沉积 Cu 纳米线, 在 -0.95V 下电沉积 Ni 纳米线。



(a) 镀铜



(b) 镀镍

图 3-2 AAO 模板在镀 Cu、Ni 溶液中的阴极极化曲线

Fig.3-2 Cathode polarization curve of Cu、Ni nanowires in AAO

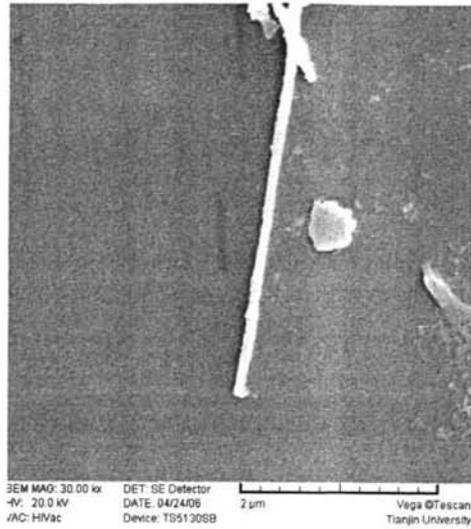
pH 值是金属沉积过程中重要的影响条件，对于 Cu、Ni 在纳米孔中的沉积也是如此，pH 值较低时溶液中氢离子浓度较高，析氢反应加剧，造成氧化膜从金膜上剥离、破裂，氧化膜的破裂致使多层纳米线无法继续在 AAO 模板中组装。若 pH 值过高，尽管析氢反应不易发生，沉积效率较高，但反应速度很慢，沉积一定厚度的子层需要的时间相对较长。因此本实验控制 Ni 和 Cu 的镀液的 pH 值都为 3.0~3.5。

3.2.2 Cu、Ni 单金属纳米线的形貌表征

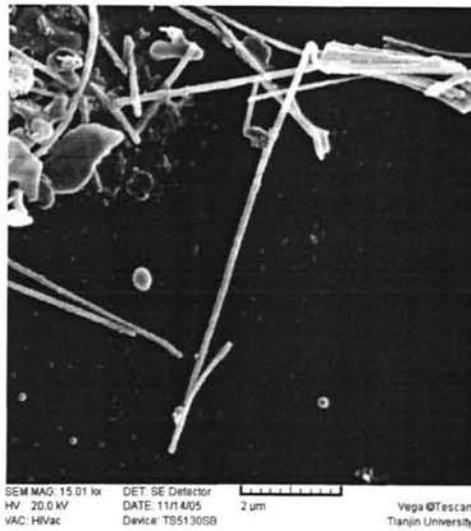
为了考察 Cu、Ni 纳米线的形貌及其微观结构，将沉积有 Cu、Ni 纳米线的 AAO 模板浸泡在 4mol/L 的 NaOH 溶液中，直至 AAO 模板全部溶解，得到自由的 Cu、Ni 纳米线。将溶解模板后的 Cu、Ni 纳米线用蒸馏水反复清洗，直至体系 pH 值接近于 7。在超声场下分散 5min 后，将 Cu、Ni 纳米线转移到平整的单晶硅上，使用扫描电子显微镜观察 Cu、Ni 纳米线的形貌，结果如图 3-3 所示。

图 3-3 (a) (b) 分别为单根 Cu 纳米线和单根 Ni 纳米线的 SEM 照片。从图中可以看出，Cu、Ni 单金属纳米线直径均一，表面光滑，直径约为 80nm，与 AAO 模板孔径一致。因此，可以通过控制铝阳极氧化的工艺条件来控制 AAO 模板的孔径尺寸和模板厚度，进而可以根据需要调控沉积纳米线的直径和长度，获

得不同性能的纳米线（阵列）。



(a) Cu 纳米线



(b) Ni 纳米线

图 3-3 40V 电压下制备的 AAO 模板内沉积的纳米线的 SEM 照片

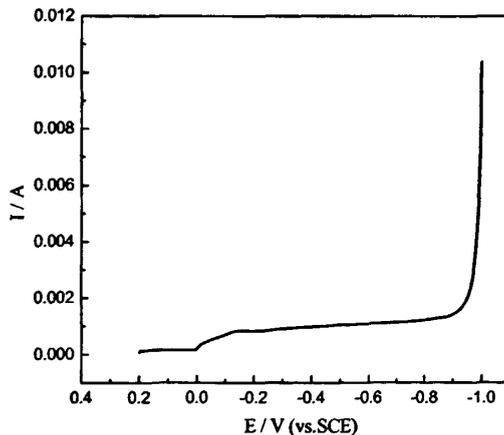
Fig.3-3 SEM images of nanowires in the AAO template

3.3 Cu/Ni 多层纳米线阵列的制备与表征

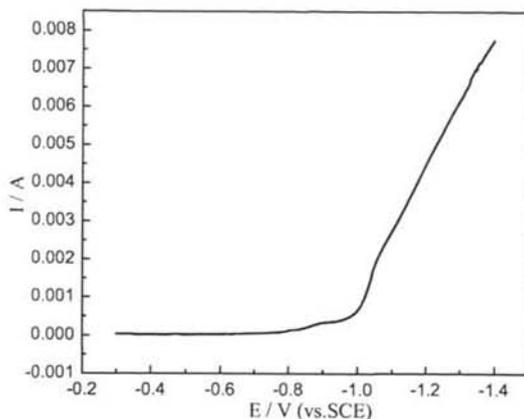
自从 1988 年 Fert 教授^[20]的科研组在 $(\text{Fe}/\text{Cr})_n$ 多层膜中发现巨磁电阻效应 (GMR) 以来, 以铁磁性金属 (Fe、Co、Ni) 及其合金和非磁性金属 (包括 3d、4d 和 5d 族非磁性金属) 交替生长的磁性纳米多层结构逐渐成为材料学和物理学领域的热门研究课题, 这种纳米多层结构材料包括二维多层膜和一维多层纳米线。由于电子自旋和相邻磁性层之间的磁化作用, 这种纳米多层结构的电阻对外加磁场是高度敏感的^[45], 因此有望在信息存储、微弱磁场传感器、磁记录读出磁头、磁电阻随机存储器、无接触磁控元件以及自旋晶体管等领域具有重要应用。本研究采用 AAO 模板, 用直流电沉积多层膜的方法, 在模板的纳米孔内沉积 Cu/Ni 多层纳米线。通过透射电子显微镜 (TEM)、选区电子衍射 (SAED) 及振动样品磁强计 (VSM) 对 Cu/Ni 多层纳米线阵列及单根纳米线的微观形貌、晶体形态及磁性能进行了表征。

3.3.1 AAO 模板孔内 Cu/Ni 多层纳米线阵列的组装过程分析

本实验先将 AAO/Au 复合电极在镀 Ni 液中预镀一层 Ni, 然后用去离子水冲洗, 再浸入镀 Cu 液中利用电化学工作站测试阴极极化曲线, 扫描速度为 $1\text{mV}/\text{S}$, 以确定 Cu 的沉积电位。Ni 的沉积电位也用类似的方法 (先预镀一层 Cu, 再在 Ni 镀液中测试) 进行确定。图 3-5 (a)、(b) 分别为 Cu、Ni 的阴极极化曲线。从图中可以看出, Cu 离子在低于 0.0V 的电位下开始发生还原并沉积, Ni 离子在低于 -0.7V 的电位下被还原而发生沉积。考虑到沉积速率、避免析氢等因素, 本实验初步选择 Cu 的沉积电位在 -0.08V , Ni 的沉积电位在 -0.9V 。



(a) 镍层上沉积铜;



(b) 铜层上沉积镍

图 3-5 AAO 模板在镀 Cu、Ni 溶液中的阴极极化曲线

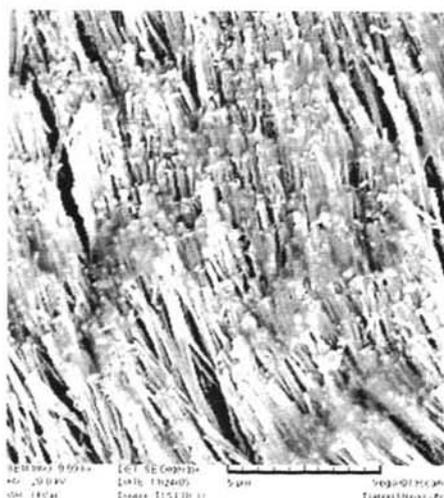
Fig.3-5 Cathode polarization curve of Cu、Ni nanowires in AAO

3.3.2 Cu/Ni 多层纳米线的形貌表征

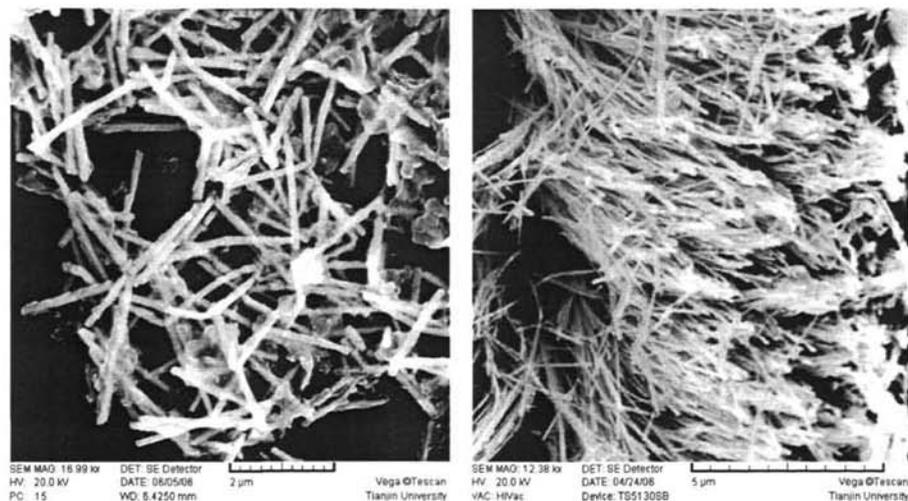
分别在 40V 和 60V 氧化电压下制备的 AAO 模板内沉积 Cu/Ni 多层纳米线，Cu 层和 Ni 层的沉积时间都为 150s。将沉积 Cu/Ni 多层纳米线的模板浸泡在 NaOH 溶液中，待 AAO 模板全部溶解后用蒸馏水清洗纳米线，并利用 SEM 观察 Cu/Ni 多层纳米线的形貌，如图 3-6 所示。



(a) 40V, AAO 模板完全溶解



(b) 40V, AAO 模板不完全溶解



(c) 60V, AAO 模板完全溶解

(d) 60V, AAO 模板不完全溶解

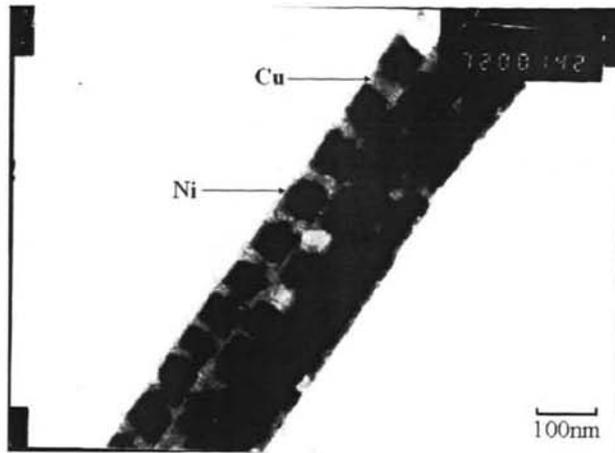
图 3-6 不同孔径 AAO 模板内沉积的 Cu/Ni 多层纳米线的 SEM 照片

Fig.3-6 SEM images of Cu/Ni multilayered nanowires in AAO template with different diameter

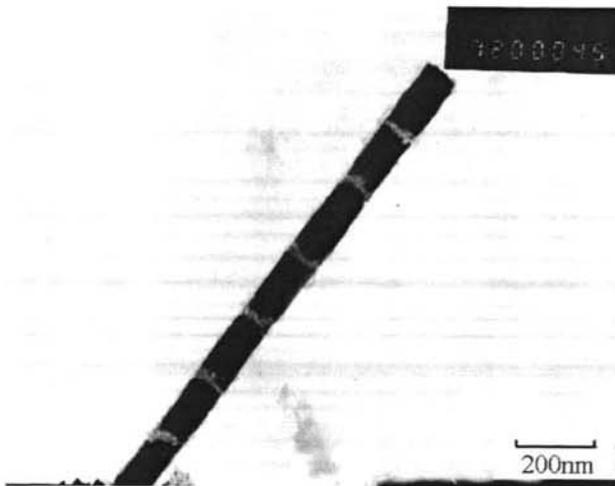
从图 3-6 (a)、(c) 可以看到, 在 AAO 模板内沉积的 Cu/Ni 多层纳米线表面光滑, 直径均匀, 与 AAO 模板孔径大小基本一致。因此, 通过控制阳极氧化工艺条件来调整 AAO 模板孔径的大小, 进而可以根据需要改变多层纳米线的直径。图 3-6 (b)、(d) 为控制 NaOH 溶解时间使 AAO 膜部分溶解后得到的 Cu/Ni 多层线阵列, 从图中可以清楚地看到, Cu/Ni 多层纳米线均匀地填充在 AAO 模板内, 而且连续、有序。

图 3-7 为控制不同子层沉积时间制备的 Cu/Ni 多层纳米线的 TEM 照片, 从图中可以清晰地观察到纳米线的多层结构, 各子层厚度均匀, 层与层之间界限分明。EDX 测试结果表明, 在明暗相间的多层结构中颜色较深的部分为 Ni 层, 颜色较浅的部分为 Cu 层。

图 3-7 (a) 所示 Cu/Ni 多层线的子层沉积时间为: Cu 层 150 s、Ni 层 150 s, 多层线中 Cu 层平均厚度为 20 nm, Ni 层平均厚度为 80 nm, 调制波长为 100 nm; 图 3-7 (b) 的子层沉积时间为: Cu 层 150 s、Ni 层 300 s, 多层线中 Cu 层平均厚度为 20 nm, Ni 层平均厚度为 150 nm, 调制波长为 170 nm。测试结果表明, 通过控制多层线的各子层沉积时间可调节子层厚度, 从而获得不同调制波长的多层纳米线阵列。



(a) $t_{Cu}=150s, t_{Ni}=150s$



(b) $t_{Cu}=150s, t_{Ni}=300s$

图 3-7 不同子层沉积时间下制备的 Cu/Ni 多层纳米线的 TEM 照片

Fig.3-7 TEM images of multilayered nanowires prepared at different deposition time

3.3.3 Cu/Ni 纳米多层线的成分和结构表征

为了考察 Cu/Ni 多层纳米线的成分，利用 XL-300 型环境扫描电子显微镜的能谱分析仪对多层纳米线进行成分分析。将模板完全溶解后得到分散的 Cu/Ni 多层纳米线，在扫描电镜下通过线扫描和面分布可以获得直观的微区元素分布数据。

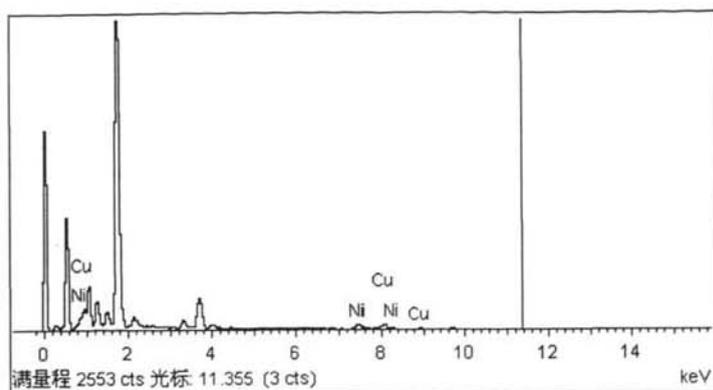


图 3-8 Cu/Ni 多层纳米线的 EDS 谱图

Fig.3-8 EDS spectrum of Cu/Ni multilayered nanowires array

图 3—8 为 Cu/Ni 多层纳米线的能谱分析。该测量点选在图 3—9 中的 a 点。分析结果表明，样品中除含有铜和镍的特征峰以外，还有金、碳和氧的特征峰，它们是由 AAO 膜和喷金引入的。而较强的铜、镍元素特征 X 射线信号的出现证明了生长的纳米线含有铜和镍。由于本实验采用双槽法进行沉积，从而避免了合金的产生，因此纳米线中的铜和镍均为单金属。

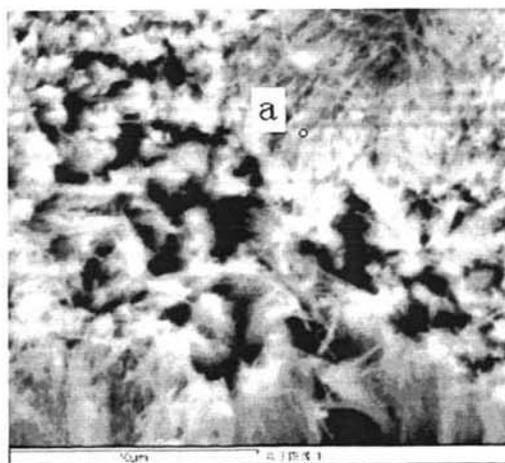


图 3-9 能谱测量位置

Fig.3-9 The place of EDS spectrum measured

图 3—10 为 Cu/Ni 多层纳米线的选区电子衍射照片，由两套衍射斑点组成，表明制备的多层线中 Ni 层和 Cu 层均为单晶结构。由于 Ni、Cu 均为面心立方结构，并且晶格常数 (Cu: 0.3615nm, Ni: 0.3523nm) 非常相近，很难进一步区分两套点阵的归属。

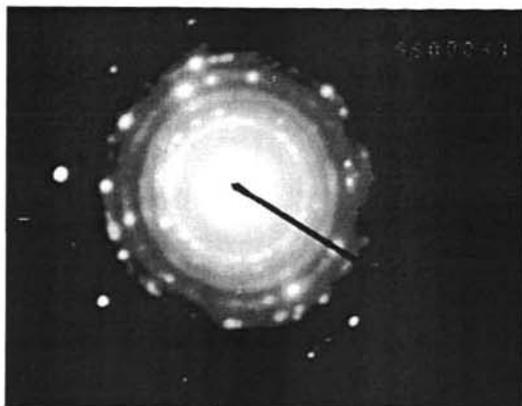


图 3-10 Cu/Ni 多层纳米线的选区电子衍射图

Fig.3-10 Electron diffraction patterns of the multilayered nanowires

第四章 Cu/Ni 多层纳米线磁性能测试

随着电子信息科学与技术的发展,作为信息的载体—磁记录介质的存储面密度有待于大幅度提高。由于磁性金属纳米线阵列在高密度垂直磁记录领域有着诱人的应用前景^[46-48],引起了国内外科学家的广泛关注,最近几年有关这方面的研究日趋活跃。目前,人们已经发展了多种方法来制备这种纳米材料,模板合成方法^[49-51]是最具有代表性的工艺,它具有操作简单、成本低廉等优点,得到了广泛的应用。铝在酸性溶液中进行阳极氧化,得到的多孔阳极氧化铝膜具有高密度的纳米级孔洞,其大小均一、分布均匀,孔洞互相平行且垂直膜面。在阳极氧化铝膜的纳米孔洞内沉积磁性材料之后,能够得到磁性金属纳米线阵列^[52],如果每一根磁性纳米线都能作为一个信息存储单元的话,那么这种磁性金属纳米线阵列的存储密度可以超过 100Gbit/in^2 ,远远高于目前广泛使用的计算机硬盘的存储密度 (3.7Gbit/in^2)。

4.1 单金属 Ni 纳米线阵列的垂直磁记录特性

磁记录是当前信息记录的主体,但受磁记录材料超顺磁性的限制,传统的磁记录模式已逐步走向其极限 50Gb/in^2 ,因此,寻找新的记录模式是人们关注的研究课题。纵向磁记录和垂直磁记录是二种不同的磁记录模式,纵向磁记录介质的磁化方向与介质表面平行,由于退磁场的影响,其磁记录密度受到很大限制。而垂直磁记录介质磁化方向垂直于膜面,退磁场随记录密度增加而减小,因而磁记录密度几乎不受自退磁场的影响,得到很大的改善和提高

要想进行垂直磁记录,磁记录介质必须具有垂直各向异性,在垂直于表面的方向上应该是易磁化方向,在平行于膜面的方向上则是难磁化的。另外,还要求磁记录介质具有高饱和磁化强度及在垂直于膜面方向上高矩形比和较大的矫顽力。高的矩形比可以减小自退磁效应,提高磁记录效率。而高的矫顽力能使该饱和状态在外界的磁干扰下相对稳定,从而实现信息的有效存储。因此,制备高矩形比和高矫顽力的磁记录材料是人们目前研究的热点。一维磁性纳米线阵列材料在外磁场垂直于膜面磁化时,磁滞回线具有较高的矩形比,表现出了优越的磁学特性。

垂直记录原理与平行记录基本相同。即借助微小永磁体的数字信号来记录信息,原理如图 4-1 利用磁化方向方式进行记录开始在记录介质上连续并排着相同方向磁化的微小永磁体,在借助这种微小永磁体进行数字式记录时,用于记录

的微小电磁线圈连续运动，但并不产生感应电压，而仅在需要发生磁化反转时，产生脉冲电压。以磁化方向作为数字记录的场合，按微小永磁体的磁化方向与电压脉冲的关系来判别信号。

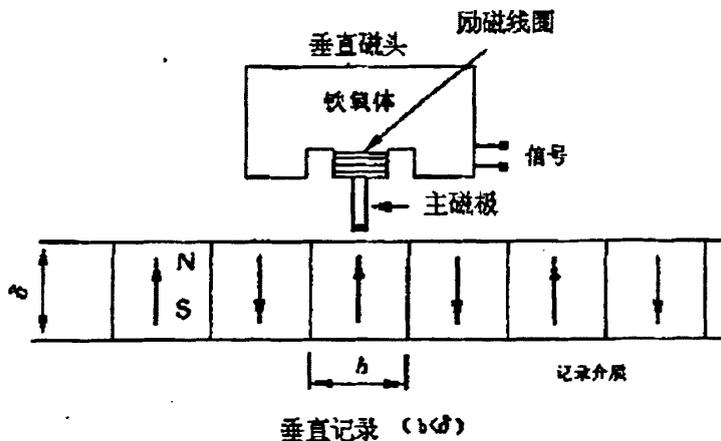


图 4-1 垂直记录示意图

Fig.4-1 Schematic diagram of perpendicular recording

以图 4-2 中铁磁性物质的磁滞回线为例来说明。

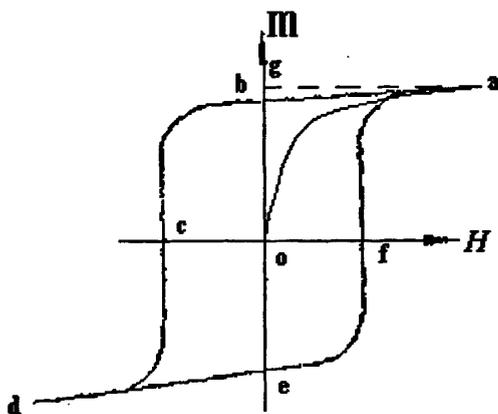


图4-2 铁磁性物质的磁滞回线

Fig.4-2 Magnetization curve of ferromagnetic material

铁磁材料原来处于中性状态，随着磁场 H 逐渐增加，磁矩沿线 oa 变化；当达到 a 点后，随着 H 逐渐减小，磁矩沿着 ab 线变化；若在 b 点使 H 反向增大直

到磁矩为 0，磁矩沿着 bc 线变化；如果在 c 点继续反向直至饱和，磁矩沿 cd 线变化；在 d 点反向减小 H 值直到 H=0，磁矩沿 de 线变化；此后，随着 H 值由正向增大到饱和值，磁矩沿 ea 线变化。因此，整个过程形成一个 abcdefa 闭合曲线，故称为“回线”。由于磁矩滞后于 H（例如在 b 点，H=0，而磁矩大于 0；在 c 点，H<0，而磁矩等于 0），故称为“磁滞”，图中 ob 为“剩余磁矩”，oc 值为“矫顽力”，ga 为“饱和磁矩”。

在垂直磁记录介质中，人们高度渴望磁化率 M 垂直于膜面，而磁性金属纳米线阵列高度有序，纳米线相互独立，密度高达 1×10^{10} 个/cm²，是理想的超高密度垂直磁记录介质。为了表征样品的垂直磁记录特性，需要测量样品的磁滞回线。磁滞回线的测量多用振动样品磁强计，利用样品在均匀磁场中由 20 赫兹/秒的同步马达产生振幅为 ± 1 mm 的振动，使探测线圈感应电压而精确测量样品磁矩。振动样品磁强计结构简单，精确可靠，测量方便，其灵敏度可达 $10 \sim 10^{-10}$ emu，外加磁场可用超导磁场，H_m 可达 22 万 Oe，测量温度范围为 -150℃ ~ 400℃。

图 4-3 为使用震动样品磁强计在室温下测得的直径约为 80nm、长度为 30 μm 的 Ni 纳米线阵列的磁滞回线。

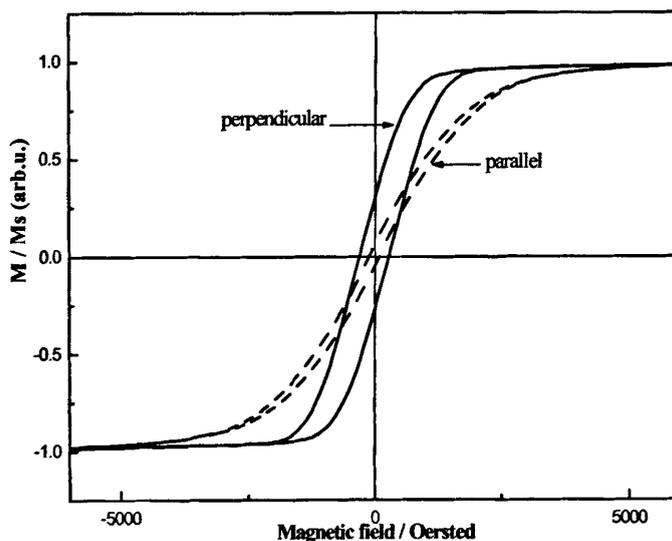


图 4-3 Ni 纳米线阵列的磁滞回线

Fig.4-3 Hysteresis loops of Ni nanowire arrays with average wire diameter of 80 nm and a length of 25 μm. Perpendicular (parallel) corresponds to the applied field

从图中可以看出，样品的易磁化轴垂直于 AAO 模板表面，即平行于 Ni 纳

米线轴。这是因为纳米线类似于长径比很大 ($L/D \gg 1$) 的圆柱体, 平行于轴的退磁场因子分别为 0 和 1/2, 在未加外场的情况下, 形状各向异性迫使它沿平行于轴向磁化。因此, 在镍纳米线阵列中, 易磁化轴垂直于模板的表面, 即与纳米线平行。对单根独立的纳米线来说, 磁滞回线的形状或易轴方向主要由纳米线的长径比 (L/D) 即形状各向异性所决定, 在长径比较大的情况下, 纳米线在平行于线轴方向的磁滞回线是标准的矩形; 对于纳米线阵列来说, 如果纳米线间距较小, 相邻的纳米线之间就存在着较强的静磁耦合作用, 这种偶极相互作用对纳米线的磁化行为有较大程度的影响, 纳米线间的静磁相互作用降低了纳米线阵列在线轴方向上的矫顽力和剩磁, 使纳米线在线轴方向的磁滞回线近似为一斜的平行四边形, 偶极相互作用越强, 线轴方向的矫顽力和剩磁越小, 饱和磁场越大, 磁滞回线也斜的越严重。

由图中可以看出, 当外加磁场垂直于 AAO 膜面时, 测得的磁滞回线的矩形比 (M_r/M_s) 为 0.282, 远大于外加磁场平行于 AAO 膜面时测得的磁滞回线的矩形比 (0.055), 这表明 Ni 纳米线阵列具有明显的垂直磁各向异性。当外加磁场垂直或平行于 AAO 膜面时, 测得的矫顽力分别为 293Oe 和 100Oe, 远大于块体 Ni 的矫顽力 (0.7Oe) [53]。这是因为纳米线的直径只有几十纳米, 接近于材料的单畴尺寸, 与形状各向异性共同作用使矫顽力明显增大。

4.2 Cu/Ni 多层纳米线阵列的垂直磁记录特性

图 4-4 为使用震动样品磁强计在室温下测得的、直径约为 80nm、长度为 25 μm 的 Cu[20nm] Ni[80nm] 多层纳米线阵列的磁滞回线。从图中可以看出, 样品的易磁化轴垂直于 AAO 表面, 即平行于纳米线轴。当外加磁场垂直于 AAO 膜面时, 测得的磁滞回线的矩形比 (M_r/M_s) 为 0.701, 远大于外加磁场平行于 AAO 膜面时测得的磁滞回线的矩形比 (0.101), 这表明 Cu/Ni 多层纳米线阵列具有明显的垂直磁各向异性。当外加磁场垂直或平行于 AAO 膜面时, 测得的矫顽力分别为 589Oe 和 202Oe, 高于 Ni 纳米线阵列的矫顽力 (293Oe 和 100Oe)。这可能是由于多层纳米线中的每一个 Ni 子层厚度只有 80nm 左右, 接近于材料的单畴尺寸, 并且被非磁性的 Cu 层分隔, 每个 Ni 子层都相当于一个单磁畴, 导致多层线阵列的矫顽力高于单 Ni 纳米线阵列的矫顽力。在 Cu/Ni 纳米线阵列里, 这种高度渴望的垂直磁化源于纳米线阵列的形状各向异性, 是铁磁纳米线阵列几何因素的自然结果。

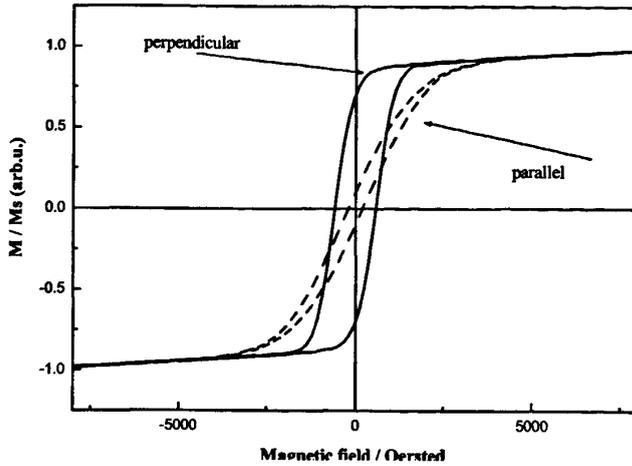


图 4-4 长度为 25 μm 的 Cu/Ni 多层纳米线阵列的磁滞回线

Fig.4-4 Hysteresis loops of Cu/Ni multilayered nanowire arrays with average wire diameter of 80nm and a length of 25μm. Perpendicular (parallel) corresponds to the applied field

4.3 调制波长对 Cu/Ni 多层线磁性能的影响

沉积纳米多层线的子层厚度可以根据以下公式确定：

$$m_i = \frac{M_i Q_i}{n_i F} \eta_i \quad \text{公式(4-1)}$$

m_i —所沉积金属的质量 (Cu, Ni),

M_i —金属的摩尔质量

Q_i —沉积电量

n_i —沉积过程中的电子转移数

F —法拉第常数

η_i —电沉积效率

其中, 所沉积金属的质量 $m_i = \rho_i A d_i$ 公式(4-2)

A —电极表面积 (与孔密度和孔径有关)

ρ_i —金属密度

d_i —沉积厚度

$$d_{cu} = \frac{M_{cu}}{2F\rho_{cu}A} \times Q_{cu} \times \eta_{cu} \quad \text{公式(4-3)}$$

$$d_{ni} = \frac{M_{ni}}{2F\rho_{ni}A} \times Q_{ni} \times \eta_{ni} \quad \text{公式(4-4)}$$

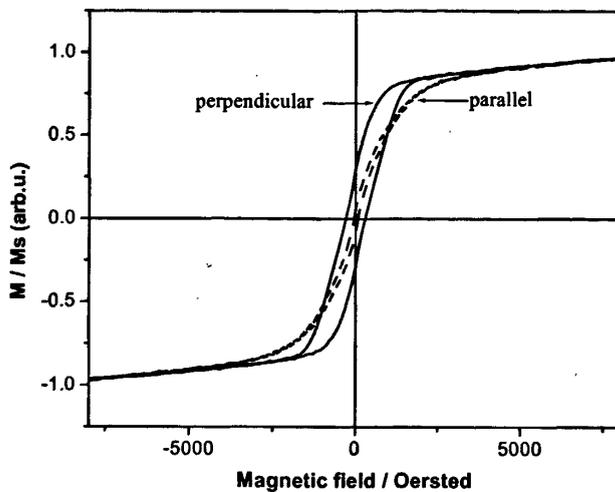
由公式 4-3 和 4-4 可知, 子层厚度 d 与沉积电量 Q 呈线性关系, 通过控制 Cu 和 Ni 的沉积电量, 可以很容易地改变多层纳米线的子层厚度。

在孔径为 80nm、厚 30 μ m 的 AAO 模板内按照控电量的方法制备不同子层厚度的 Cu/Ni 多层纳米线, 由于 Cu 和 Ni 的密度以及摩尔质量非常相近, 可近似认为沉积相同电量的 Cu 和 Ni 得到的子层厚度相同。其沉积电量列于表 4-1 中。

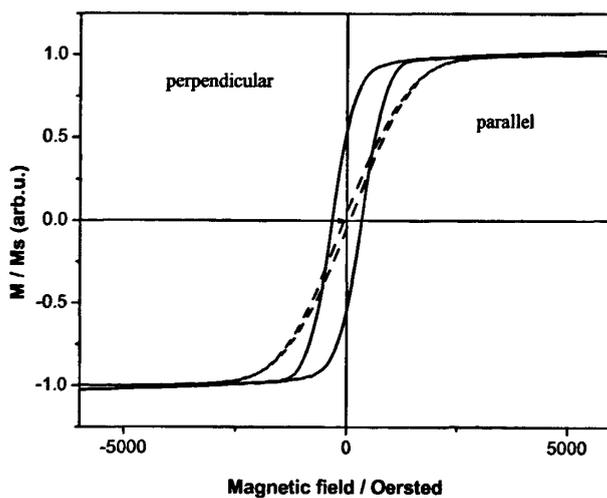
表 4-1 40V 模板内组装 Cu/Ni 多层纳米线工艺参数

样品标号	孔径	Cu 层电量	Ni 层电量	Cu、Ni 厚度比
40-1	80nm	$0.25 \times 10^{-1} \text{C/cm}^2$	$0.5 \times 10^{-1} \text{C/cm}^2$	1:2
40-2	80nm	$0.5 \times 10^{-1} \text{C/cm}^2$	$1 \times 10^{-1} \text{C/cm}^2$	1:2
40-3	80nm	$1.0 \times 10^{-1} \text{C/cm}^2$	$2 \times 10^{-1} \text{C/cm}^2$	1:2
40-4	80nm	$1.5 \times 10^{-1} \text{C/cm}^2$	$3 \times 10^{-1} \text{C/cm}^2$	1:2

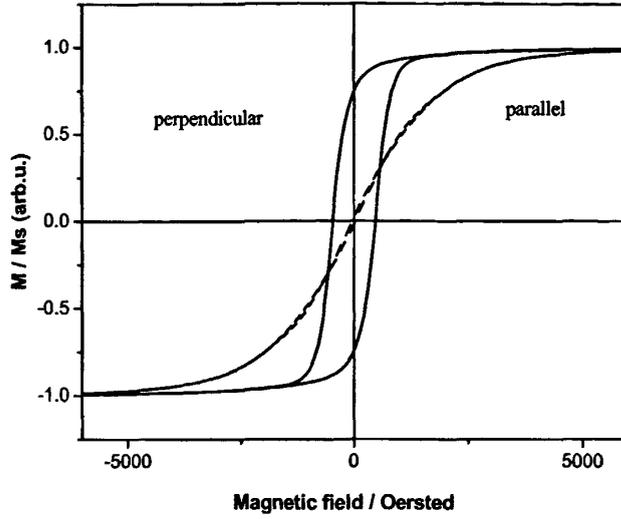
将含有 Cu/Ni 多层纳米线的 AAO 模板切割成面积为 3mm \times 3mm 的小块, 用振动样品磁强计 (VSM) 在常温下对纳米线进行磁性能的测试, 分别测量外加磁场平行和垂直于膜面方向上的磁滞回线, 结果如图 4-5 所示。



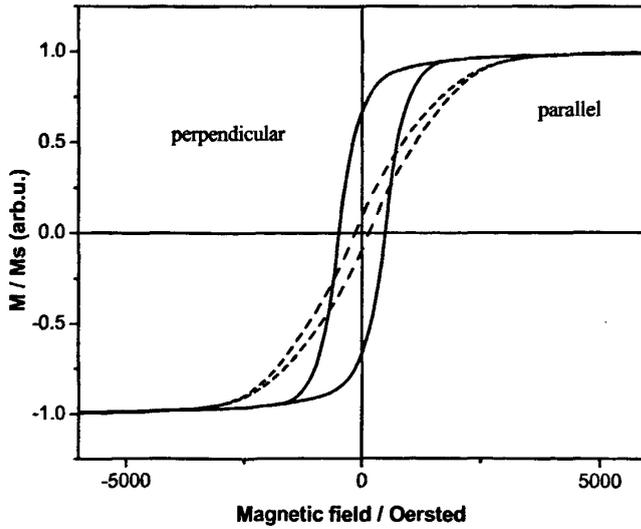
(a) 40-1 试样



(b) 40-2 试样



(c) 40-3 试样



(d) 40-4 试样

图 4-5 不同子层厚度 Cu/Ni 多层纳米线的磁滞回线

Fig.4-5 Hysteresis loops for Cu/Ni multilayered nanowires array with different layer thickness

表 4-2 直径为 80nm 的 Cu/Ni 多层线磁性测试结果

试样	垂直方向矩形比	垂直方向矫顽力	平行方向矩形比	平行方向矫顽力
40-1	0.2951	301.1 Oe	0.06824	57.1 Oe
40-2	0.5167	333.4 Oe	0.04735	66.25 Oe
40-3	0.7435	456.3 Oe	0.01965	33.62 Oe
40-4	0.6661	474.8 Oe	0.09133	139 Oe

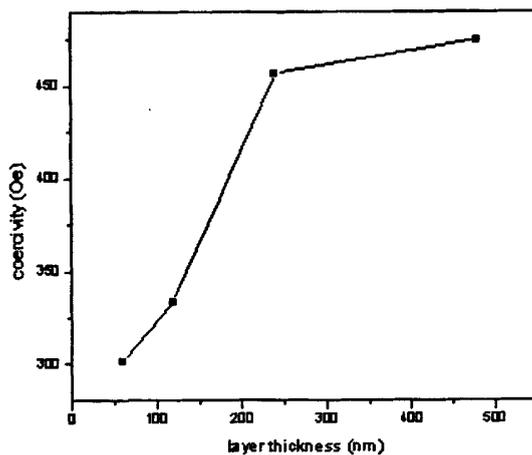


图 4-6 不同子层厚度 Cu/Ni 多层纳米线的矫顽力

Fig. 4-6 Coercivity observed for Cu/Ni multilayered nanowires array with different layer thickness

由图 4-5、4-6 和表 4-2 可知, 样品的易磁化轴均垂直于 AAO 模板表面, 即平行于纳米线轴。当外加磁场垂直于 AAO 膜面时, 测得磁滞回线的矩形比 S_r (M_r/M_s) 分别为 0.2951、0.5167、0.7435、0.6661, 远大于外加磁场平行于 AAO 膜面时的矩形比 (0.06824、0.04735、0.01965、0.09133), 这表明该 Cu/Ni 多层纳米线阵列具有明显的垂直磁各向异性。通过对比发现, 当子层厚度比例一定、外加磁场垂直于 AAO 膜面时, 随着调制波长的增加, 多层线的矫顽力也随之增大, 分别为 301.1 Oe、333.4 Oe、456.3 Oe、474.8 Oe, 高于 Ni 纳米线阵列 (293 Oe) 和块体 Ni (0.7 Oe) [53] 的矫顽力。这可能是由于多层纳米线中 Ni 的子层厚度很小, 接近材料的单畴尺寸, 并且被非磁性的 Cu 层分隔, 每个 Ni 子层都相当于一个单磁畴, 导致多层线阵列的矫顽力高于单 Ni 纳米线阵列的矫顽力。此外, Cu/Ni 纳米线阵列的量子耦合效应也是材料磁性显著增加的原因之一。

对于具有一定长度的棒形磁体而言, 在无外场时, 纳米线的形状各向异性迫

使磁化 (M) 沿着棒轴的方向^[54]。在Cu/Ni纳米线阵列里, 沿着纳米线方向的M致使磁化垂直于样品的膜面, 这种高度渴望的垂直磁化源于纳米线阵列的形状各向异性, 是铁磁纳米线阵列几何因素的自然结果。

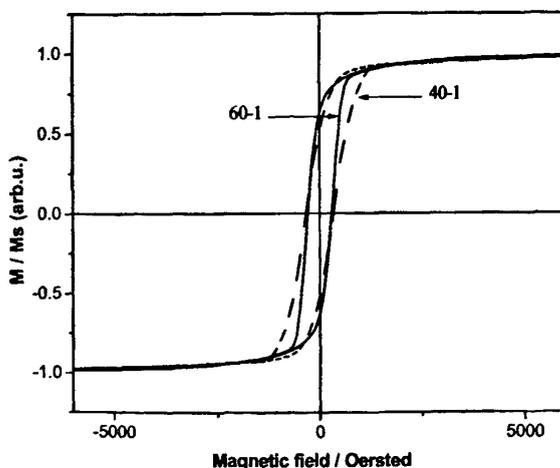
4.4 Cu/Ni 多层纳米线直径对磁性能的影响

改变 AAO 模板的制备工艺, 得到不同孔径的 AAO 模板, 进而可以制得不同直径的 Cu/Ni 多层纳米线。将表 4-1 中模板的孔径由 80nm 调整为 120nm, 其它工艺条件不变, 制得 Cu/Ni 多层纳米线, 制备条件列于表 4-3 中。

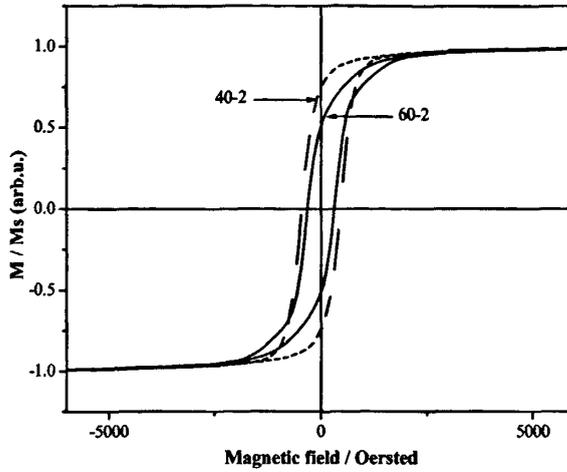
表 4-3 60V AAO 模板内组装 Cu/Ni 多层纳米线工艺参数

试样标号	孔径	Cu 层电量	Ni 层电量	Cu、Ni 厚度比
60-1	120nm	$0.5 \times 10^{-1} \text{C/cm}^2$	$1 \times 10^{-1} \text{C/cm}^2$	1:2
60-2	120nm	$1.0 \times 10^{-1} \text{C/cm}^2$	$2 \times 10^{-1} \text{C/cm}^2$	1:2
60-3	120nm	$1.5 \times 10^{-1} \text{C/cm}^2$	$3 \times 10^{-1} \text{C/cm}^2$	1:2

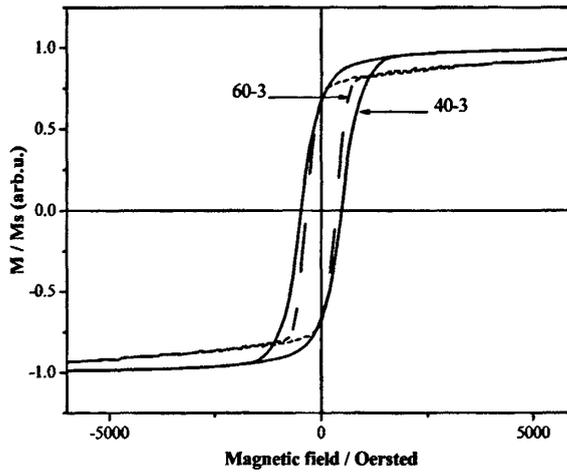
在外加磁场垂直于膜面的条件下, 测试孔径为 120nm 的 AAO 模板内沉积的 Cu/Ni 多层纳米线的磁滞回线, 并与在孔径为 80nm 的 AAO 的模板内组装的 Cu/Ni 多层纳米线的磁滞回线进行对比, 结果如图 4-7 所示。



(a) 40-1 试样和 60-1 试样



(b) 40-2 试样和 60-2 试样



(c) 40-3 试样和 60-3 试样

图 4-7 不同直径的 Cu/Ni 多层纳米线的磁滞回线

Fig. 4-7 Hysteresis loops for Cu/Ni multilayered nanowires array with different diameter

测试结果表明，直径为 120nm 的 Cu/Ni 多层纳米线其易磁化轴也都垂直于 AAO 模板表面，即平行于纳米线轴。当外加磁场垂直于 AAO 膜面时，测得的磁

滞回线的矩形比 S_r (M_r/M_s) 分别为 0.6308、0.5113 和 0.6824, 远大于外加磁场平行于 AAO 膜面时的矩形比 (0.0673、0.0682、0.1066), 这表明该 Cu/Ni 多层纳米线阵列具有明显的垂直磁各向异性。

表 4-4 直径为 120nm 的 Cu/Ni 多层线磁性能测试结果

试样	垂直方向矩形比	垂直方向矫顽力	平行方向矩形比	平行方向矫顽力
60-1	0.6308	298.8Oe	0.0673	74.55Oe
60-2	0.5113	315.3Oe	0.0682	102.8Oe
60-3	0.6824	347.2Oe	0.1066	197.5Oe

通过对比不同孔径的 Cu/Ni 多层纳米线在外加磁场垂直于膜面方向上的磁滞回线可知, 当调制波长相同时, 直径为 120nm 的 Cu/Ni 多层线的矫顽力 (分别为 298.8Oe、315.3Oe 和 347.2Oe) 均小于直径为 80nm 的 Cu/Ni 多层线的矫顽力 (333.4Oe、456.3Oe、474.8Oe)。这是由纳米线的反磁化机制所决定的, 不同反转机制决定矫顽力大小不同: 一致反转所决定的矫顽力大, 多畴反转决定的矫顽力小。随着直径的减小, 单位面积上的纳米线的密度增大, 纳米线间耦合效应越强烈, 因此矫顽力随之增大。同时纳米线的长径比增大, 也是矫顽力增大的原因之一。

4.5 Cu/Ni 多层纳米线的巨磁电阻效应

巨磁电阻的概念产生于80年代后期, 是在磁电阻概念基础上延伸出来的。磁场可以使许多金属的电阻发生改变, 只不过变化率很小, 一般不超过2%~3%, 这种由磁场引起的电阻变化被称为磁电阻 (magnetoresistance, 缩写为MR), 常用 $\Delta R/R$ (R 为电阻, $\Delta R/R = [R(H) - R(0)] / R(0)$, $R(H)$ 和 $R(0)$ 分别为外加磁场下的电阻) 来表示。1988年法国学者M.N.Baibich首次报道采用分子束外延法在(001)GaAs基片上由Fe、Cr交替沉积而形成的多层膜中发现了超过50%的磁电阻变化率, 由于这个结果远远超过多层膜中Fe层磁电阻的总和, 所以这种现象被称为GMR效应, 其在信息存储领域中的应用前景引起了人们的广泛重视。

多层纳米线是在传统的连续多层膜和间断膜的基础上发展而来的巨磁电阻多层材料。测量多层膜GMR的传统方法, 只局限于测量电流平行于膜面的巨磁电阻 (Current in the planes of the layers, CIP-GMR)。由于多层纳米线独特的结构特点, 使其特别适宜于研究电流垂直于膜面的巨磁电阻 (Current perpendicular to the planes of the layers, CPP-GMR)。研究结果证明, 同一多层膜电流垂直于膜面的巨磁电阻 (CPP-GMR) 比电流平行于膜面的巨磁电阻 (CIP-GMR) 高3~16

倍^[55]。根据Valet-Fert (VF)模型,这两种形式的巨磁电阻的主要不同之处在于电流垂直于膜面的巨磁电阻的尺度长度与自旋扩散长度 (spin diffusion length, SDL) 有关,而电流平行于膜面的巨磁电阻的尺度长度取决于电子平均自由程 (electron mean free path)

图 4-8 为在室温下测得的外加磁场垂直于膜面、直径约为 80nm、长度约为 60 μm 的 Cu(8nm)/Ni(40 nm) 多层纳米线阵列的巨磁电阻。从图中可以看出,巨磁电阻约为 25.6%。

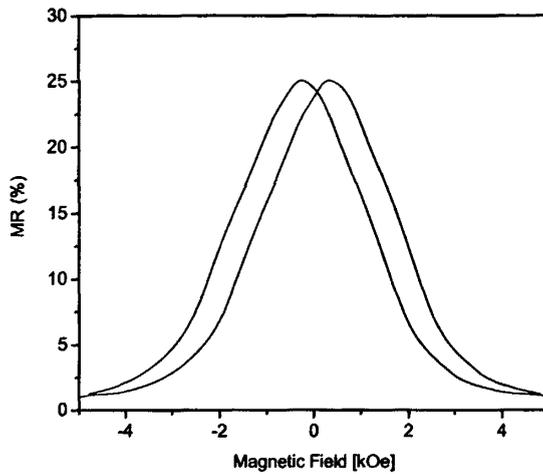


图 4-8 常温下 Cu(8nm)/Ni(40 nm) 多层纳米线的巨磁电阻

Fig.4-8 CPP-MR measured at 300 K for Cu(8nm)/Ni(40 nm) multilayered nanowires

关于巨磁电阻效应产生的机理,目前经典的解释是由Baibich等人提出的传导电子自旋相关散射理论,它的基本思想描述如下:

当电流在金属中流动时,电阻的产生取决于电子在运动过程中所经受的散射,如果散射过程十分强烈,则意味着电子能运动的距离很短,即自由程很短,电阻大;反之,如果散射过程很弱,则电子的自由程很长,电阻很小,对于过渡族金属,尤其是铁磁性过渡族金属,传导电子是s电子、d电子,而每个电子都有自旋性,为了使能量最小,铁磁层中的电子自旋取向应平行于磁化强度矢量M,而电子的自旋取向又分为自旋向上和自旋向下,因此必然会出现一部分电子的自旋取向平行于磁化强度矢量M的情况。

图4-8为一个散射电子经过非磁性中间层进入磁性中间层时所发生的不同

的散射情况。假设非磁性中间层的厚度小于电子的自旋扩散长度，则传导电子到达相邻铁磁层表面时，仍然保持它们的最初的电子自旋取向。当相邻铁磁层磁化强度矢量 M 平行时，那么到达的传导电子几乎不受散射而进入该层；当相邻铁磁层的磁化为反平行的状态时，到达的传导电子会在铁磁层的表面发生强烈的散射。也就是说，当铁磁层是铁磁状态时，磁电阻很低，而为反铁磁状态时，磁电阻很高。

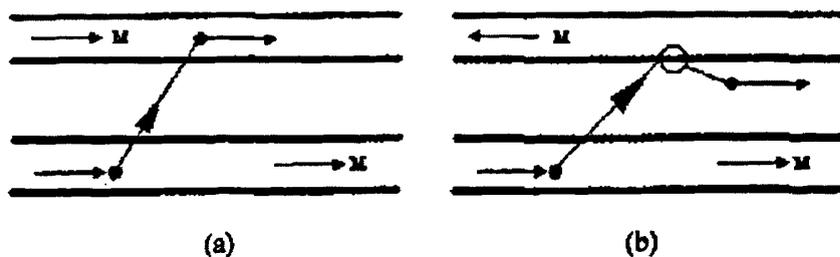


图 4-9 电子在磁性与非磁性层间发生的不同散射

Fig.4-9 Different scattering of electron between magnetic and nonmagnetic layers

第五章 结论

本文以多孔铝阳极氧化膜 (AAO) 为模板, 采用双槽法通过直流电沉积制备了 Cu/Ni 多层纳米线阵列。通过扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM)、选区电子衍射 (SAED)、X 射线能谱分析 (EDS) 技术及振动样品磁强计 (VSM) 对 Cu/Ni 纳米线阵列及纳米线的微观形貌、晶体形态、组成进行了表征, 并对纳米线阵列的巨磁电阻性能进行了初步测试, 得到如下结论:

(1) 通过二次铝阳极氧化制得 AAO 模板, 随着氧化电压的升高, AAO 模板的孔径不断增大, 氧化电压为 40V 时制备的 AAO 模板孔径约为 80nm, 氧化电压为 60V 时制备的模板孔径约为 120nm, 因此通过调节氧化电压可以获得不同孔径的 AAO 模板。

(2) 以多孔铝阳极氧化铝为模板, 通过直流电沉积法成功制备出高度有序的 Cu、Ni 单金属纳米线阵列。孔内沉积速度基本一致, 纳米线的长度大于 $10\mu\text{m}$, 粗细均匀, 直径均一。

(3) Ni 纳米线阵列的易磁化轴垂直于 AAO 表面。当外加磁场垂直于膜面时, 磁滞回线的矩形比 (M_r/M_s) 为 0.282, 远大于外加磁场平行于 AAO 膜面时测得的矩形比 (0.055), 这说明该 Ni 纳米线阵列具有明显的垂直磁各向异性; 当外加磁场垂直或平行于 AAO 膜面时, 测得的矫顽力分别为 293Oe 和 100Oe, 远大于块体 Ni 的矫顽力。

(4) 以多孔铝阳极氧化膜 (AAO) 为模板, 采用双槽直流电沉积的方法组装了 Cu/Ni 多层纳米线阵列。Cu/Ni 多层纳米线的直径约为 80nm, 与模板孔径一致; 随着子层沉积电量的增加, 子层厚度不断增大; 多层纳米线中 Cu 层和 Ni 层均为单晶结构; 能谱分析结果表明, 样品中氧的含量非常小, 排除了金属氧化物纳米线的可能, 因此 Cu/Ni 多层纳米线中的铜和镍均为单金属。

(5) Cu/Ni 多层纳米线阵列的易磁化轴垂直于 AAO 模板表面, 具有明显的垂直磁各向异性。当外加磁场垂直于 AAO 膜面时, 随着调制波长的增加矫顽力也随之增大, 并高于 Ni 纳米线阵列 (293Oe) 和块体 (0.7Oe) 的矫顽力。

(6) 改变制作模板的工艺参数, 可以得到不同孔径的 AAO 模板, 进而可以制得不同直径的 Cu/Ni 多层纳米线。当外加磁场垂直于 AAO 膜面时, 调制波长相同的直径为 120nm 的 Cu/Ni 多层线的矫顽力小于直径为 80nm 的 Cu/Ni 多层线的矫顽力。这是由于随着直径的减小, 单位面积上的纳米线的密度增大, 纳米线间耦合效应越强烈, 因此矫顽力随之增大。同时纳米线的长径比增大, 也是矫顽力增大的原因之一。

(7) 在室温下测得的外加磁场垂直于膜面、直径约为 80nm、长度约为 60 μ m 的 Cu(8nm)/Ni(40 nm)多层纳米线阵列的巨磁电阻约为 25.6%。

参考文献

- [1]程晨, 纳米材料的特异效应及应用, 安徽建筑工业学院学报(自然科学版), 2005, 13(4): 63~64
- [2]彭琳, 到 2020 年世界纳米材料需求将达到 900 亿美元, 国内外石油化工快报, 2005, 35(8): 26~27
- [3]文强, 我国纳米产业的现状挑战和对策, 新自动化, 2005, 8(6): 65~67
- [4]张亚利, 郭玉国, 孙典亭, 纳米线研究进展(2): 纳米线的表征与性能, 材料科学与工程, 2001, 19(2): 89~92
- [5]Landman U, Luedtke W D, Barnett R N. Nanowires: formation mechanisms, size evolution, mechanical reversibility, conductance and fluctuations. NATO ASI SERIES E APPLIED SCIENCES, 1997, 340: 109~132
- [6]Michael E Spahr, Petra Bitterli, Reinhard Nesper *et al.*, Vanadium Oxide Nanotubes, A New Nanostructured Redox-Active Material for the Electrochemical Insertion of Lithium, *Electrochem Soc*, 1999, 146(8): 2780~2783
- [7]张志琨, 崔作林, 陈克正等, 纳米铜和纳米导电纤维的结构, 科学通报, 1995, 40(20): 1852~1954
- [8]陈克正, 张志琨, 崔作林等, 纳米纤维状微结构乙炔聚合物的相变研究, 物理化学学报, 1997, 13(4): 311~316
- [9]Martin C R, Nishizawa M J. Controlling ion-transport selectivity in gold nanotubule membranes, *Advanced Materials*, 2001, 13(18): 1351~1362
- [10]Lei J T, Cai Z H, Martin C R, Effect of reagent concentrations used to synthesize polypyrrole on the chemical characteristics and optical and electronic properties of the resulting polymer, *Synthetic Metal*, 1992, 46: 53~69
- [11]Cai Z H, Lei J T, Liang W B *et al.*, Molecular and supermolecular origins of enhanced electronic conductivity in template-synthesized polyheterocyclic fibrils. I supermolecular effects, *Chemistry of Materials*, 1991, 3: 960~967
- [12] Martin C R. Membrane-Based Synthesis of Nanomaterials[J]. *Chemistry of Materials*, 1996, 8(8): 1739~1743
- [13]Heydon G P, Hoon S R, Farley A N *et al.*, Magnetic properties of electrodeposited nanowires, *Journal of Physics. Applied Physics*, 1997, 30(7): 1083~1093
- [14]Yacaman M J, Yoshida M M, Rendon L *et al.*, Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure, *Applied Physics Letters*, 1993, 62(6): 657~659
- [15]Feldman Y, Frey G L, Homyonfer M *et al.*, Bulk Synthesis of Inorganic Fullerene-like MS_2 ($M = Mo, W$) from the Respective Trioxides and the Reaction Mechanism, *J. Am. Chem Soc*, 1996, 118(23): 5362~5367

- [16] Lee S T, Wang N, Lee C S. Semiconductor nanowires: synthesis, structure and properties, *Mater Sci&Eng:A*, 2000, 286(1): 16~23
- [17] 黄正国, 周鸣飞, 郁章玉, 激光溅射方法合成半导体纳米线, *曲阜师范大学学报*, 2003, 29(3): 71~74
- [18] Morales A M, Lieber C M, A Laser Ablation Method for the Synthesis of Crystalline Semiconductor Nanowires, *Science*, 1998, 279(9): 208~211
- [19] 郭广生, 顾福博, 王志华等, $\text{La}_2(\text{Co}_3)_3$ 纳米线的微乳液法制备与表征, *无机化学学报*, 2004, 20(7): 860~862
- [20] M N Baibich, J M Broto, A Fert *et al.*, Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices, *Phys. Rev. Lett.* 1988, 61(21): 2472~2745
- [21] 巩雄, 杨宏秀, 纳米晶体材料研究进展, *化学进展*, 1997, 9(4): 349~360
- [22] 李新勇, 李树本, 纳米半导体研究进展, *化学进展*, 1996, 8(3): 231~239
- [23] Metzger R M, Kononov V V, Sun M, *et al.*, Magnetic nanowires in hexagonally ordered pores of aluminum, *IEEE Transactions on Magnetics*, 2000, 36(1): 30
- [24] Qin D H, Lu M, Li H L, Magnetic force microscopy of magnetic domain structure in highly ordered Co nanowire arrays, *Chemical Physics Letters*, 2001, 350(1-2): 51~56
- [25] Bao X H, Li F Y, Metzger R M, Synthesis and magnetic properties of electrodeposited metal particles on anodic alumite film, *Journal of Applied Physics*, 1996, 79(8): 4866~4868
- [26] Zeng H, Zheng M, Skomski R, *et al.*, Magnetic properties of self-assembled Co nanowires of varying length and diameter, *Journal of Applied Physics*, 2000, 87(9): 4718~4720
- [27] Khan H R, Petrikowski K, Anisotropic structural and magnetic properties of arrays of $\text{Fe}_{26}\text{Ni}_{74}$ nanowires electrodeposited in the pores of anodic alumina, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2000, 215-216: 526~528
- [28] Kazadi M, Bantu A, Rivas J, *et al.*, Influence of the synthesis parameters on the crystallization and magnetic properties of cobalt nanowires, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, 287: 5~9
- [29] Attenborough K, Hart R, Lane S J *et al.*, Magnetoresistance in electrodeposited Ni-Fe-Cu/Cu multilayers, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1995, 148(1-2): 335~336
- [30] Maurice J L, Imhoff D, Etienne P *et al.*, Microstructure of magnetic metallic superlattices grown by electrodeposition in membrane nanopores, *Journal of Magnetism and Materials*, 1998, 184(1): 1~18
- [31] Valizadeh S, George J M, Leisner P *et al.*, Electrochemical synthesis of Ag/Co multilayered nanowires in porous polycarbonate membranes, *Thin Solid Films*, 2002, 402(1-2): 262~271
- [32] D Imhoff, P Etienne, O Durand, *et al.*, Microstructure of magnetic metallic superlattices grown by electrodeposition in membrane nanopores, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1998, 184(1): 1~18
- [33] Suzuki M, Taga Y, Goto A *et al.*, The critical thickness of iron buffer layer in giant magnetoresistance of Co/Cu superlattices, *Mag. and Mag. Mater.*, 1993, 126(1-3): 495~497

- [34] M. Iijima *et al.*, Giant magnetoresistance properties in multilayered Co-Ag/Cu granular alloys, *Appl. Phys.*, 1996, 79(8):5602~5064
- [35] Berkowitz A *et al.*, Giant magnetoresistance in heterogeneous Cu-Co alloys, *Phys. Rev. Lett.*, 1992, 68(25):3745~3748
- [36] Blythe H J, Fedosyuk V M, Magnetic investigation of electrodeposited inhomogeneous alloyed Cu/Co films, *Phys. Status Solid(a)*, 1996(2):13~17
- [37] Tonucci R J, Justus B L, Campillo A J *et al.*, Nanochannel array glass, *Science*, 1992, 258: 783~785
- [38] Valizadeh S, George J. M. Leisner P *et al.*, Electrochemical synthesis of Ag/Co multilayered nanowires in porous polycarbonate membranes, *Thin Solid Films*, 2002, 402(1-2):262~271
- [39] Liu K, Nagodawithana K, Searson P C *et al.*, Perpendicular giant magnetoresistance of multilayered Co/Cu nanowires, *Phys. Rev. B*, 1995, 51:7381~7384
- [40] 严东生, 冯端, 材料新星—纳米材料学, 湖南科学技术出版社, 1997
- [41] Sui Y C, Saniger J M, Characterization of anodic porous alumina by AFM, *Materials Letters*, 2001, 48:127~136
- [42] Penner R M, Martin C R, Preparation and Electrochemical Characterization of Ultramicroelectrode Ensembles, *Anal Chem*, 1987, 59(21):2625~2630
- [43] Hulstee J C, Menon V P, Martin C R. Template Preparation of Nanoelectrode Ensembles Achieving the 'Pure-Radial' Electrochemical-Response Limiting Case, *J Chem Soc, Faraday Trans I*, 1996, 92:4029~4032
- [44] Forrer P, Schlottig F, Siegenthaler H, *et al.*, Electrochemical Preparation and Surface Properties of Gold Nanowire Arrays Formed by the Template Technique, *Appl Electrochem*, 2000, 30(5):533~541
- [45] Imhoff D, Etienne P, Durand O *et al.*, Microstructure of magnetic metallic superlattices grown by electrodeposition in membrane nanopores, *Magn. Magn. Mat.*, 1998, 184(1):1~18
- [46] Qin D H, Lu M, Li H L, Magnetic force microscopy of magnetic domain structure in highly ordered Co nanowire arrays, *Chemical Physics Letters*, 2001, 350(1-2):51~56
- [47] Khan H R, Petrikowski K, Synthesis and properties of the arrays of magnetic nanowires of Co and CoFe, *Materials Science and Engineering*, 2002, 19(1-2):345~348
- [48] Paulus P M, Luis F, Kröll M *et al.*, Low-temperature study of the magnetization reversal and magnetic anisotropy of Fe, Ni, and Co nanowires, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2001, 224(2):180~196
- [49] Imhoff D, Etienne P, Durand O, *et al.*, Microstructure of magnetic metallic superlattices grown by electrodeposition in membrane nanopores, *J. Magn. Magn. Mat.*, 1998, 184 (1):1~18
- [50] Kazadi M, Bantu A, Rivas J, *et al.*, Influence of the synthesis parameters on the crystallization and magnetic properties of cobalt nanowires, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, 287:5~9

- [51] Scarani V, Doudinl B, Ansermet J, The microstructure of electrodeposited cobalt-based nanowires and its effect on their magnetic and transport properties, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, 205: 241~248
- [52] Khan H R, Petrikowski K, Anisotropic structural and magnetic properties of arrays of Fe₂₆Ni₇₄ nanowires electrodeposited in the pores of anodic alumina, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2000, 215-216: 526~528
- [53] Nguyen P P, Pearson D H, Tonucci R J *et al.*, Fabrication and characterization of uniform metallic nanostructure using nanochannel glass, *Electrochem Soc*, 1998, 145(1): 247~251
- [54] Shingubara S, Okino O, Sayama Y *et al.*, Two dimensional nanowire array formation on Si substrate using self-organized nanoholes of anodically oxidized aluminum, *Solid-State Electronics*, 1999, 43(6): 1143~1146
- [55] Pratt W P Jr, Lee S F, Slaughter J M, *et al.*, Perpendicular giant magnetoresistances of Ag/Co multilayers, *Phys Rev Lett*, 1991, 66(23): 3060~3063

攻读硕士学位期间发表的论文

- [1]张卫国,李伟祥,张璐,姚素薇,双槽法电沉积Cu/Ni多层纳米线有序阵列,物化学报,2006,22(8):977~980
Weiguo Zhang, Weixiang Li, Lu Zhang, Suwei Yao, Electrodeposition of Ordered Arrays of Multilayered Cu/Ni Nanowires by Dual Bath Technique, Acta Phys.-Chim. sin., 2006, 22(8):977~980
- [2]张卫国,李伟祥,王飙,姚素薇,电沉积非晶合金的形成条件,电镀与精饰,已接收
- [3]张卫国,李伟祥,刘春松,姚素薇,王宏智,隔膜电槽纳米活性阴极的开发与应用,第十三次全国电化学会议论文摘要,2005
- [4]张卫国,李伟祥,姚素薇, Preparation of multilayered Cu/Ni nanowires by electrodeposition in AAO templates, 绿色化学化工会议,2006
- [5]韩玉鑫,李伟祥,张卫国,王宏智,姚素薇, Synthesis of CdS nanocrystals with different morphologies via an ultraviolet irradiation route, 第十三次全国电化学会议论文摘要,2005

致 谢

本论文的工作是在我的导师张卫国副教授的悉心指导下完成的,张卫国副教授严谨的治学态度和科学的工作方法给了我极大的帮助和影响。在此衷心感谢三年来张老师对我的关心和指导。

姚素薇教授悉心指导我们完成了实验室的科研工作,在学习上和生活上都给予了我很大的关心和帮助,在此向姚素薇老师表示衷心的感谢。

王宏智教授对于我的科研工作和论文都提出了许多的宝贵意见,在此表示衷心的感谢。

在实验室工作及撰写论文期间,张璐师姐、李贺师兄、姚颖悟师兄、刘伟星、贺同强、姜莹、刘洋、宋振兴、穆高林、陈君、朱建红以及王刚等同学对我的研究工作给予了热情帮助,在此向他们表达我的感激之情。

另外也感谢家人的理解和支持使我能够在学校专心完成我的学业。