

[(Fe/Pt/Fe)/Ag]_n 多层膜低温合成分离的 L₁₀ 相 FePt 纳米颗粒*

竺 云 蔡建旺

(中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室,北京 100080)

(2004 年 5 月 20 日收到,2004 年 6 月 15 日收到修改稿)

制备了[(Fe/Pt/Fe)/Ag]_n 多层膜,研究了不同温度退火后的微结构和磁特性.实验结果表明温度高于 400℃退火后,样品开始形成 L₁₀ 相的 FePt 纳米颗粒与 Ag 基体的复合结构.ΔM 曲线的测量表明 FePt 颗粒之间不存在交换作用,非常清楚地说明非磁基体 Ag 有效地隔离了 FePt 磁性颗粒.有序相的低温合成可能和多层膜结构所造成的界面扩散以及 Ag 层引入的界面缺陷有关,同时,Ag 原子较强的迁移性以及 FePt 与 Ag 之间表面自由能的显著差异,使 FePt 纳米颗粒被 Ag 隔离.

关键词: L₁₀ 相, FePt, 交换作用

PACC: 7550, 8140

1. 引 言

近年来,磁存储的发展极其迅速,尤其是上世纪末巨磁电阻(GMR)磁头的应用后,电脑硬盘存储密度的增长已超出了摩尔定律的预言.如此高速的发展使得人们加快了对超高密度记录介质的探索与研究.对于磁记录介质,存储密度的提高要求磁性颗粒的尺寸减小,以有利于信噪比的提高;同时磁性层的厚度减薄以减小 $M_r t$,从而减小退磁场的影响,这里 M_r 为剩磁, t 为磁性层的厚度.目前磁记录介质的主流材料为 CoPtCrB,但它的磁晶各向异性能 K_u 只有约 10^{-1} J/cm³,其进一步发展受到超顺磁极限的限制.为此,人们研究了在两层 CoPtCrB 中插入极薄的 Ru 层(~0.9nm)以形成反铁磁耦合(AFC)的介质,用来取代传统的单层记录介质,这样在磁性层厚度不减薄的情况下,有效地减小了 $M_r t$ 值,暂时延缓了超顺磁的逼近,突破了记录密度 100Gbit/inch² 的存储极限^[1,2].但是,未来磁存储的高速发展仍需寻求适合更高记录密度的介质材料,因而 L₁₀ 相的 FePt(面心四方,即 fct 结构,Fe 原子层和 Pt 原子层沿 c 轴交替出现),由于其极高的磁晶各向异性能

($K_u \sim 6.6\text{--}10\text{J/cm}^3$) 小的超顺磁极限颗粒尺寸($D_p \sim 2.8\text{--}3.3\text{nm}$)以及优异的化学稳定性而引起了人们极大的兴趣.但是由溅射或蒸发制备出的 FePt 合金通常是无序 fcc 结构,大都需要 600℃以上的高温退火才能形成具有极高磁晶各向异性的 fct 有序相.高温退火会给介质的制造过程带来意想不到的困难,而且还会引起 FePt 颗粒的长大.为了降低有序化温度,人们研究了一些添加元素如 Cu, Sn, Bi 等的效应^[3,4];降低有序化温度的另一个方法就是制备 Fe/Pt 多层膜结构^[5].另一方面 FePt 颗粒之间强烈的交换作用对记录介质来说会产生大的噪声,而降低噪声最有效的办法就是将 L₁₀ 相的 FePt 颗粒分散在非磁基体中,为此人们研究了各种各样的非磁基体,如 SiO₂, B₂O₃, Al₂O₃, C, Ag 等^[6-10].

本文采用[(Fe/Pt/Fe)/Ag]_n 方式的特殊多层膜结构,一方面希望“Fe/Pt/Fe”三明治结构同样具有 Fe/Pt 多层膜结构的低温有序化效果,降低 FePt 有序化温度,同时还期望 Ag 作为非磁基体在退火过程中可以将 FePt 颗粒分隔开.实验结果表明,上述多层膜结构的确有利于 FePt 有序相的低温形成,且非磁基体 Ag 有效地隔离了 FePt 磁性颗粒.

* 国家自然科学基金(批准号 50271081)资助的课题.

2. 实 验

多层膜由直流磁控溅射系统制备. 薄膜沉积过程在室温下进行, 基片通水冷却. Pt 靶、Ag 靶和 Fe 靶的纯度在 99.9% 以上. 溅射系统的本底真空优于 3×10^{-5} Pa, 溅射时高纯 Ar 气的工作气压为 0.6 Pa. 各种靶材的溅射速率大概在 0.1 nm/s 左右. 基片采用康宁玻璃盖玻片, 制备过程中, 先在基片上沉积一层 3 nm 厚的 Ag 作为底层, 然后沉积 $[(0.29 \text{ nm Fe}/0.62 \text{ nm Pt}/0.29 \text{ nm Fe})_3 \text{ nm Ag}]_0$ 多层膜, 这里多层膜共有 10 个周期, 以下标表示; “Fe/Pt/Fe” 三明治结构中 Fe、Pt 的原子比为 55:45. 制备好的样品放入真空退火炉中退火, 进行退火操作时的真空环境优于 5×10^{-5} Pa, 退火温度从 400°C 到 550°C, 退火时间为 1 h. 样品的晶体结构通过 x 射线衍射仪(XRD)测定, x 射线衍射仪使用 Cu 的 $K\alpha$ 线, 磁特性由振动样品磁强计(VSM)测量, 最大磁场为 1.6×10^3 kA/m.



图 1 $[(\text{Fe}/\text{Pt}/\text{Fe})\text{Ag}]_0$ 的 XRD 曲线(插图为小角衍射图)

3. 实验结果及讨论

图 1 列出了样品在制备态以及 450、500、550°C 下退火 1 h 后的 XRD 图. 从图中可以看出, 制备态的样品层状结构很好, 这可由大角衍射图的多级可分

辨卫星峰和小角衍射图显现的三级衍射峰反映出. 我们知道, $\text{Fe}(110)$, $\text{Pt}(111)$ 和 $\text{Ag}(111)$ 对应的衍射峰分别为 44.7° , 39.8° 和 38.1° . 对于周期结构的多层膜, 其大角衍射的多级卫星峰位置实际上取决于多层膜的周期 Δ : $\sin\theta_n = \frac{1}{2} n\lambda/\Delta$, 这里 λ 为 x 射线波长, n 为整数. 由于多层膜中 Fe 层和 Pt 层的厚度非常薄, Ag 层稍厚, 但也只有数个原子层, 于是多级卫星峰中只看到一个主峰, 靠近 $\text{Ag}(111)$. 当样品在 450°C 退火 1 h 后(见图 1), 小角衍射看不到任何衍射峰, 同时大角衍射图的卫星峰也不再存在, 表明层状结构完全消失, 不过 f_{ct} 结构的 $\text{FePt}(111)$ 和 (200) 峰出现, 表明 450°C 时至少已经形成了部分 FePt 的有序化相; 另外, 较强的 $\text{Ag}(111)$ 出现. 随着退火温度的进一步升高, f_{ct} 结构的 FePt 的特征峰更加明显, FePt 及 Ag 的所有衍射峰增强, 且半峰宽变窄, 说明 FePt 的有序化更好, FePt 和 Ag 的晶粒同时长大. 当退火温度升至 550°C 时, 可以看到 f_{ct} 结构的 FePt 的特征峰非常明显, 表明形成了很好的 $L1_0$ 相, 而且此时 FePt 的 (200) 峰明显强于 (002) 峰. 从 $\text{FePt}(111)$ 峰的半峰宽大小, 根据 Scherrer 方程 $D = \frac{0.9\lambda}{(\Delta_{2\theta})\cos\theta}$, 我们计算了 FePt 的颗粒尺寸 D , 这里 λ 为 x 射线波长, $\Delta_{2\theta}$ 为半峰宽. 图 2 给出了 FePt 颗粒大小与退火温度的关系. 可以看出, 退火温度的升高使 FePt 颗粒明显增大, 在 450、500 以及 550°C 时, FePt 颗粒的尺寸大致分别为 3.0 nm、3.5 nm 和 4.6 nm.

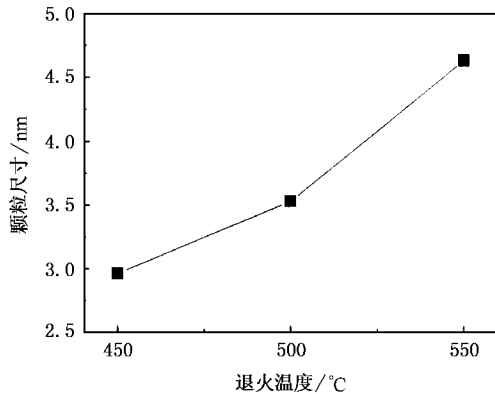


图 2 FePt 颗粒大小与退火温度的关系

我们测量了样品经过不同温度退火后的磁性. 图 3(a) 列出了不同退火温度下矫顽力与温度的关系曲线. 其中空心点线表示外加磁场平行于膜面时的测量值, 实心点线为磁场垂直于膜面的测量值. 从

图 3(a)可以看出 400℃时样品的矫顽力还很小,这时 FePt 的有序相还基本没有出现;到 450℃时矫顽力迅速增加到 476.2kA/m 左右,而且随着退火温度的升高,矫顽力的值继续快速增加,说明在退火温度超过 400℃后,样品中开始大量形成 FePt 的 L₁₀ 相,且这种有序化的过程随温度升高而迅速地加快.图 3(b)为 500℃退火后样品在平行膜面和垂直膜面的磁滞回线.500℃退火后样品的矫顽力接近 793.7

kA/m,剩余磁化强度比达到 0.7 以上.我们知道,对于 fct 的 FePt 来说,其易磁化轴为 *c* 轴,即 [001] 方向,由于样品主要沿 FePt 的 [111] 方向取向,所以其易轴既不在膜面内,也不在垂直膜面方向,不过,从图 3(b)可以看出,样品在水平方向的矫顽力和剩余磁化强度比都略大于垂直方向的,表明 L₁₀ 相 FePt 的易轴可能稍倾向与膜面平行,这与大角的 XRD 图中 FePt 的 (200) 峰强于 (002) 峰的现象是相符合的.

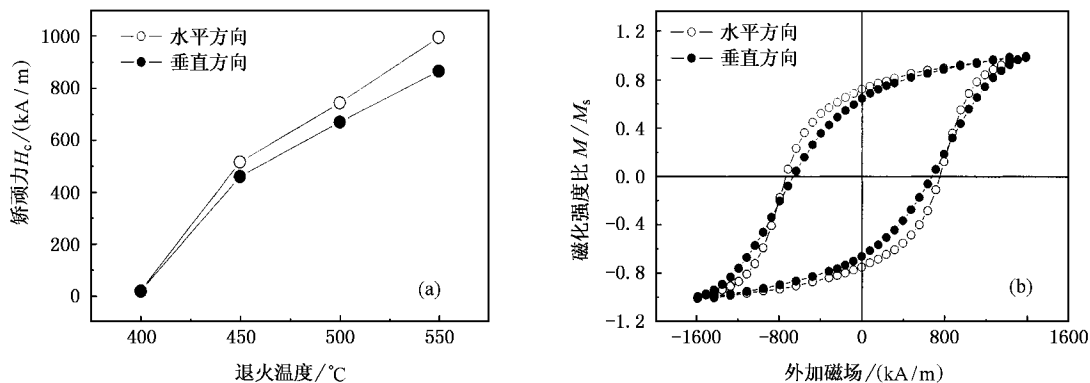


图 3 (a)样品的矫顽力与退火温度的关系曲线;(b)样品在 500℃下退火 1h 后的磁滞回线(其中空心点线表示外加磁场平行于膜面,实心点线为磁场垂直于膜面)

为了进一步研究 L₁₀ 相的 FePt 颗粒之间是否分隔开来,我们还进行了 Henkel 函数的测量.由振动样品磁强计测出 IRM(等温剩磁测量)和 DCD(直流退磁测量)曲线,然后得出 ΔM 值: $\Delta M(H) = M_{DCD}(H) - [1 - 2M_{IRM}(H)]$.图 4 表示样品经过 450℃和 500℃退火后的 ΔM 曲线.从图中可以观察到,除 450℃退火后样品的水平方向 ΔM 在低场部分非常接近零点外,其余的 ΔM 的值均位于零点以下,说明样品经过 450℃或以上温度退火之后,FePt 磁性颗粒之间的交换作用已经完全消除了^[11].

从以上对 glass/Ag[(Fe/Pt/Fe)Ag]₀ 样品结构和磁性的测量实验中,观察到在退火温度超过 400℃后,样品中已经开始形成 L₁₀ 相的 FePt 纳米颗粒分散在 Ag 基体中,与 Yang 等人^[12]的 [FePt/Ag]_n 结构相比,有序相形成的温度下降了 150℃以上,且颗粒膜结构更容易形成.我们知道,Fe/Pt 多层膜之所以在较低温度下可形成 L₁₀ 相,主要是由于 Fe、Pt 之间的化学势梯度使 Fe 原子向 Pt 层迅速扩散并直接形成 fct 结构,而这里的“Fe/Pt/Fe”三明治结构在一定程度上继承了“Fe/Pt”多层膜的特点,界面 Fe、Pt 原子的扩散降低了有序化温度;同时,由于 Ag 的

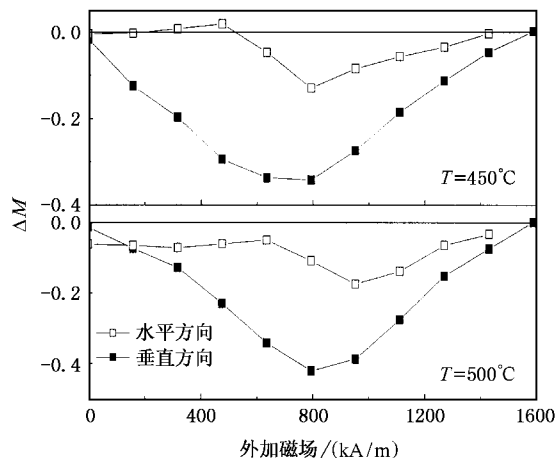


图 4 450℃和 500℃退火后样品的 ΔM 曲线(其中空心点线表示外加磁场平行于膜面,实心点线为磁场垂直于膜面)

熔点较低,迁移性较强,且它比 Fe 或 FePt 的表面自由能要小得多,所以 Ag 的介入增加了结构的缺陷,可能降低了 FePt 有序化转变势垒,也有助于形成低温有序相,另一方面,Ag 原子易于扩散到 FePt 颗粒的间隙处,从而将 FePt 颗粒分散开.负的 ΔM 和大的矫顽力值证明了 FePt 磁性颗粒被很好地分隔开来.

4. 结 论

我们研究了 $[(\text{Fe/Pt/Fe})/\text{Ag}]_n$ 多层膜不同温度退火后的微结构和磁性.发现温度高于 400°C 退火后,样品已经开始形成 L1_0 相的 FePt 颗粒与 Ag 基体的复合结构.有序相的低温合成可能来自两个方面,

一是由于“ Fe/Pt/Fe ”三明治的界面结构有利于 Fe , Pt 原子的扩散,二是非磁基体的引入造成的缺陷降低了有序化转变势垒.同时, Ag 原子较强的迁移性以及 FePt 与 Ag 之间表面自由能的显著差异,使非磁基体 Ag 有效地隔离了 FePt 磁性颗粒,消除了 FePt 颗粒之间的交换作用.

- [1] Zhang Z Y *et al* 2002 *IEEE* **38** 1861
- [2] Richter H J and Girt E 2002 *IEEE* **38** 1867
- [3] Maeda T , Kai T , Kikitsu A , Nagase T and Akiyama J I 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2147
- [4] Kitakami O , Shimada Y , Oikawa K , Daimon H and Fukamichi K 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 1104
- [5] Endo Y , Kikuchi N , Kitakami O and Shimada Y 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 7065
- [6] Luo C P , Liou S H and Sellmyer D J 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 6941
- [7] Luo C P , Liou S H , Gao L , Liu Y and Sellmyer D J 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 2225
- [8] Bai J , Yanga Z , Weia F , Matsumoto M and Morisako A 2003 *J. Magn. Magn. Mater.* **257** 132
- [9] Ko H S , Perumal A and Shin S C 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 2311
- [10] Kang K , Zhang Z G , Papisoi C and Suzuki T 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 3284
- [11] Wu X W , van de Veerdonk R J M , Chantrell R W and Weller D 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 6760
- [12] Yang T , Ahmad E and Suzuki T 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 6860

Formation of L1_0 - FePt nanoparticles with the precursor of $[(\text{Fe/Pt/Fe})/\text{Ag}]_n$ multilayer at lowered annealing temperature*

Zhu Yun Cai Jian-Wang

(State Key Laboratory of Magnetism , Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China)

(Received 20 May 2004 ; revised manuscript received 15 June 2004)

Abstract

Microstructure and magnetic properties of $[(\text{Fe/Pt/Fe})/\text{Ag}]_n$ multilayer films after ex situ annealing at various temperatures have been investigated. The results indicate that, the multilayer starts to transform to isolated L1_0 - FePt nanoparticles embedded in Ag matrix after annealing at temperatures above 400°C . The formation of the face-center tetragonal (fct) phase at relatively low temperatures seems to relate with the rapid diffusion at the interface of “ Fe/Pt/Fe ” and the defects caused by Ag , and the high migration speed as well as the much smaller surface free energy of Ag leads to the separation of FePt nanoparticles, which is evidenced by the result of ΔM measurements.

Keywords : L1_0 phase , FePt , exchange interaction

PACC : 7550 , 8140

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50271081).