

Ag 对 CoPt/Ag 纳米复合膜的结构与磁性的影响*

薛双喜¹⁾ 王浩^{1)†} 杨辅军¹⁾ 王君安¹⁾ 曹歆¹⁾ 汪汉斌¹⁾ 高云¹⁾ 黄忠兵¹⁾
冯洁¹⁾ W. Y. Cheung²⁾ S. P. Wong²⁾ 赵子强³⁾

¹⁾ 湖北大学物理学与电子技术学院暨纳米技术研究中心, 武汉 430062)

²⁾ 香港中文大学电子工程系, 香港)

³⁾ 北京大学重离子物理教育部重点实验室, 北京 100871)

(2005 年 2 月 2 日收到, 2005 年 4 月 4 日收到修改稿)

采用直流磁控溅射的方法制备了一系列 $(\text{CoPt}/\text{Ag})_n$ 多层膜, 然后在不同温度下进行了退火处理, 并对其结构和磁性做了初步的表征, 研究了 Ag 的含量以及薄膜中每一单元厚度与总厚度对退火后薄膜的结构以及磁性能的影响. 结果表明, 膜厚较薄时 (大约 20 nm) 有利于薄膜沿 (001) 取向生长, Ag 的加入不但能够抑制 CoPt 晶粒的过分长大还可以诱导薄膜的 (001) 取向, 使退火后的薄膜在垂直于膜面方向上的矫顽力大大增强. 对于特定组分为 $\text{Co}_{40}\text{Pt}_{43}\text{Ag}_{17}$ 的薄膜, 经 600°C 退火后已经显示了明显的 (001) 取向, 垂直于膜面方向上的矫顽力为 5.6×10^5 A/m, 饱和磁化强度为 0.65 T, 并且磁滞回线具有很好的矩形度, 剩磁比 (s) 为 0.95.

关键词: 磁记录材料, 磁性薄膜, CoPt/Ag 纳米复合膜

PACC: 7550S, 7500, 6855

1. 引 言

近年来由于多种技术的发现和改进, 硬盘存储密度持续以每年 60%—100% 的速度增长, 目前市场上销售的硬盘密度已超过 $60\text{Gbit}/\text{in}^2$ (纵向记录). 随着磁记录密度的进一步提高, 晶粒尺寸迅速减小, 纵向磁记录遇到了超顺磁这一无法逾越的极限. 在传统的纵向磁记录方式日益接近其极限时, 人们又重新提出了垂直磁记录方式. 无论是纵向磁记录还是垂直磁记录, 都要求在热稳定前提下颗粒尺寸要尽量小, 为了提高热稳定性, 必须采用具有较高磁各向异性性能 (K_U) 的材料作为磁记录介质. L_{10} 结构的 CoPt (FePt) 合金具有高达 $5\text{ J}/\text{cm}^3$ ($6.6\text{—}10\text{ J}/\text{cm}^3$) 的垂直磁各向异性性能, 因此很适合作为超高密度垂直磁记录材料^[1-4]. L_{10} 结构的 CoPt 是一种有序的正方相, c 轴比 a 轴短, 沿 c 轴方向 Co 原子和 Pt 原子交错排列, c 轴为磁化易轴方向. 通常制备的 CoPt 薄膜是无序的面心立方 (fcc) 结构, 需要通过加热或

者真空退火来得到有序的 L_{10} 相, 由此带来的副效应是晶粒的过分长大. 另外, 在 CoPt 颗粒间还存在很强的磁交换耦合作用, 这容易引起噪声. 纳米复合膜是解决晶粒尺寸过分长大以及磁交换耦合作用问题的一个较理想的途径, 即让纳米尺寸的磁性颗粒分散在非磁性基体中, 既抑制了颗粒在退火过程的过分长大又减弱了晶粒间的磁交换耦合作用^[5-7].

作为超高密度垂直磁记录介质, 除了要满足较小的颗粒尺寸以及较弱的磁交换耦合作用外, 还必须控制其磁化易轴方向垂直于膜面并且在垂直方向上矫顽力必须足够大, 同时对于工业应用还必须降低热处理温度^[8-12]. 本文采用 Ag 作为非磁性基质, 利用磁控溅射的方法制备了一系列 CoPt-Ag 纳米复合膜, 并对其结构与磁性进行了研究.

2. 实 验

实验采用 JGP560 型高真空多功能磁控溅射系统. 溅射气体为 99.9% 的高纯 Ar 气, 靶材为 99.9%

* 国家自然科学基金 (批准号 50371056), 湖北省青年杰出人才基金、湖北省与湖北大学优秀创新研究团队项目、湖北省教育厅重大项目 (批准号 2004Z0003), 北京大学重离子物理教育部重点实验室开放课题资助的课题.

† E-mail: nanoguy@126.com

的 Co 靶、Ag 靶以及大小均匀的 Pt 片,溅射气压为 0.5Pa.将 Pt 片均匀地放在 Co 靶上共溅生成 CoPt 合金.然后在另一个靶上溅射 Ag,CoPt 和 Ag 层的沉积速度分别为 $V(\text{CoPt})=0.25 \text{ nm/s}$, $V(\text{Ag})=0.5 \text{ nm/s}$.基片为表面有一层 80nm 厚的 SiO_2 的 Si(100)单晶硅片.薄膜制备采用 $(\text{Ag}/\text{CoPt})_3$ 多层膜的形式,即先溅射一层 Ag 膜,再在上面溅射一层 CoPt,然后循环三次.在制备过程中通过控制溅射时间来控制各层厚度以及组分,然后将制备的 CoPt/Ag 膜在低于 10^{-3} Pa 的真空环境下退火.用 Bruker D8 x 射线衍射仪(XRD)对晶体结构进行表征,用振动样品磁强计(VSM)对样品的磁性进行测量.

3. 结果与分析

在制备过程中通过控制溅射时间来控制各层厚度以及组分,然后将这些样品分别在不同温度下退火 10min. XRD 分析表明,制备态薄膜为面心立方(fcc)结构,经过足够高温退火后,薄膜转变为面心四方(fct)结构.图 1 为样品 $\text{Co}_{40}\text{Pt}_{43}\text{Ag}_{17}$ 在不同温度下退火 10min 后的 XRD 图谱,可以看出 600℃退火后已经出现了很强的(001)超晶格峰,(111)峰不明显,这说明 CoPt-Ag 已经转变为 fct 结构,并且薄膜沿(001)取向生长,当退火温度进一步升高到 650℃时,(001)峰与(111)峰的强度比 $I(001)/I(111)$ 变大,这说明(001)取向更加明显,但当退火温度进一步升高到 700℃时,(111)峰更加尖锐,(001)峰与(111)峰的强度比 $I(001)/I(111)$ 反而变小,这说明(001)取向变差,这可能是由于退火温度过高颗粒过分长大后并相互粘连,颗粒过大,薄膜沿(111)择优取向以降低表面自由能.从图 1 还可以看出,在 600℃退火时,XRD 图谱上只观察到了 CoPt 的衍射峰,但随着退火温度的升高,逐渐出现了一些 Ag 单质的衍射峰,当退火温度为 700℃时,XRD 图谱上出现了明显的 Ag 单质的衍射峰,这是由于退火温度过高,薄膜中分布在 CoPt 颗粒周围的 Ag 颗粒自身之间也相互合并粘连形成较大的 Ag 颗粒,这也是当退火温度过高时,CoPt 颗粒迅速长大,(001)取向变差的一个重要原因.

图 2 为不同 Ag 含量的样品在 600℃退火后的 XRD 花样,其中 Ag 的含量分别为 17%、20%、24%、27%.可以根据 XRD 花样中的(001)峰的半高宽,利用谢乐(Scherrer)公式计算出其晶粒尺寸.(001)峰与

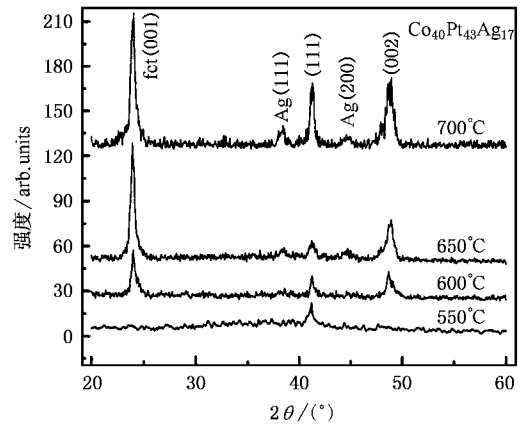


图 1 样品 $\text{Co}_{40}\text{Pt}_{43}\text{Ag}_{17}$ 在不同温度退火 10min 后的 XRD 花样

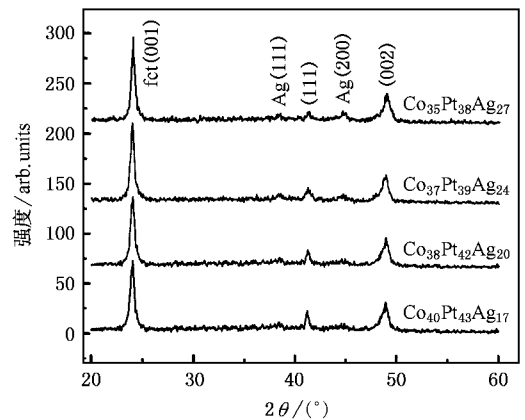


图 2 不同 Ag 含量样品在 600℃退火后的 XRD 花样

(111)峰的强度比 $I(001)/I(111)$ 能够比较直观地反映薄膜的取向程度, $I(001)/I(111)$ 值越大,说明薄膜沿(001)取向越明显.图 3 显示的是 $I(001)/I(111)$ 值以及晶粒尺寸随薄膜中 Ag 含量的变化关系.从图 3 可以看出,随着薄膜中 Ag 含量的增加,晶

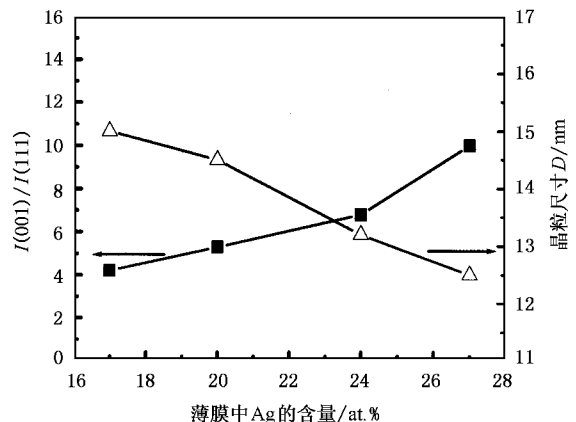


图 3 薄膜中 Ag 的含量对薄膜生长取向以及晶粒尺寸的影响

粒尺寸逐渐变小 (001)取向也变得更加明显. 很显然 Ag 除了能抑制在退火过程中晶粒的过分长大外, 还能够有效地诱导薄膜的(001)取向生长, 这可能是由于 Ag 具有较大的晶格常数, 在 CoPt 由 fcc 到 fct 的相变过程中, CoPt (L1₀ 相) 颗粒的 c 轴沿垂直方向取向使得较长的 a 轴与 Ag 晶格匹配, 有利于减少 CoPt (L1₀ 相) 与 Ag 之间的晶格失配.

膜表面. 单纯的 CoPt 薄膜需要经过 750℃ 以上的高温热处理才能完全相变^[13], 但从图 1 可以看出, CoPt-Ag 体系薄膜在 600℃ 就能完成相变过程, 这是由于在退火过程中, 部分 Ag 原子扩散到薄膜表面, 从而在薄膜内产生一些缺陷, 这些缺陷将提高 Co 和 Pt 原子的迁移率, 加速相变过程从而降低相变温度. 卢瑟福背散射谱实验数据拟合的结果是支持这一推论的.

图 5 (a) 和 (b) 分别为经 600℃ 退火样品 Co₄₀Pt₄₃Ag₁₇ 的原子力显微镜 (AFM) 形貌照片和磁力显微镜 (MFM) 照片. AFM 照片显示薄膜形貌为颗粒膜状, 而且表面光滑. MFM 照片显示出短程磁结构, 表明薄膜中颗粒间磁交换耦合作用较小.

图 6 为室温下测量得到的样品 Co₄₀Pt₄₃Ag₁₇ 经 600℃ 退火后在垂直于膜面方向上的磁滞回线, 该磁滞回线具有很好的矩形度, 剩磁比 (s) 为 0.95, 在垂直于膜面方向的的矫顽力为 5.6×10^5 A/m, 这说明随着 (001) 择优取向的形成, 其磁化易轴集中到垂直于膜面方向, 这与其 XRD 图谱的结果是一致的. 图 7 为垂直膜面方向上的矫顽力 H_c 随薄膜厚度的变化曲线. 可以看出 600℃ 退火的样品其矫顽力要比 700℃ 退火的样品高, 这是因为退火温度太高, 晶粒之间相互粘连合并长大 (001) 取向变差, 并且颗粒间交换耦合作用增强, 从而使垂直膜面方向上的矫顽力降低. 从图 7 还可以看出, 当薄膜的厚度增加到一定程度, 其垂直膜面方向上的矫顽力会随厚度增加而下降, 这也是由于颗粒长大的缘故.

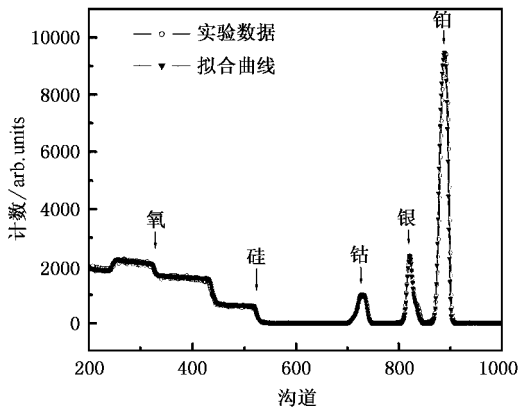


图 4 600℃退火样品 Co₄₀Pt₄₃Ag₁₇ 卢瑟福背散射图

图 4 为样品 Co₄₀Pt₄₃Ag₁₇ 经 600℃ 退火后的卢瑟福背散射谱 (RBS), 采用 SIMNRA 程序对实验数据进行拟合, 退火前样品为 Si 衬底/SiO₂ 层 (Ag/CoPt)₃ 多层膜结构, 退火后 (Ag/CoPt)₃ 多层膜结构被打破, Ag 与 CoPt 颗粒充分复合, 形成了 CoPt-Ag 复合薄膜结构, 同时在薄膜的表面发现有少量的 Ag 存在, 这说明在退火的过程中部分 Ag 原子扩散到薄

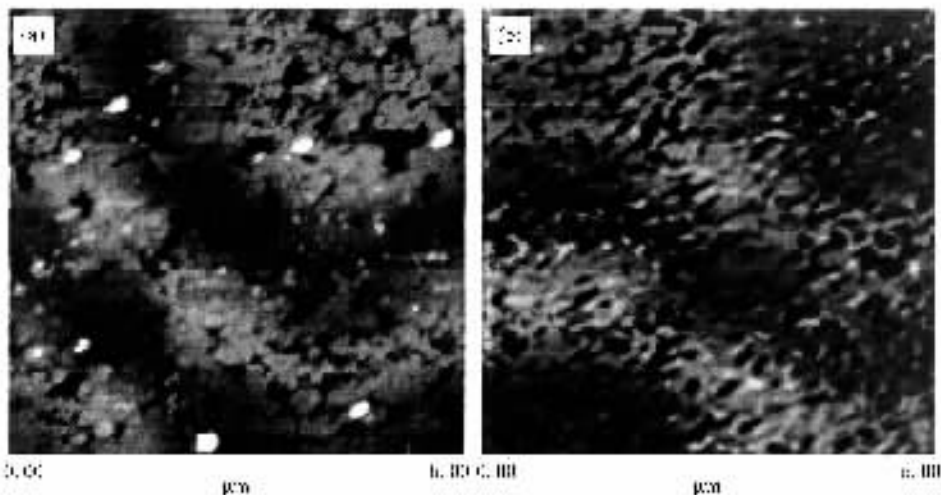


图 5 经 600℃退火样品 Co₄₀Pt₄₃Ag₁₇ 的 (a) AFM 和 (b) MFM 图象

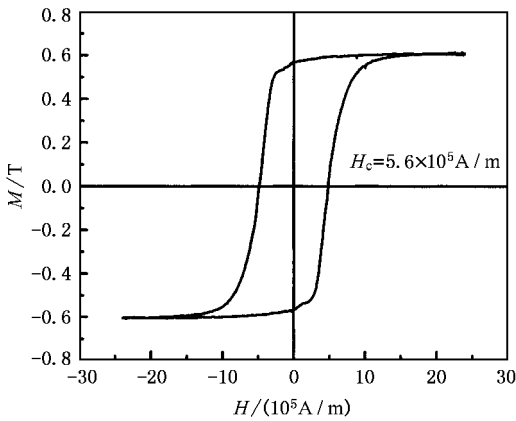


图 6 样品 $\text{Co}_{40}\text{Pt}_{43}\text{Ag}_{17}$ 经 600°C 退火后在垂直于膜面方向上的磁滞回线

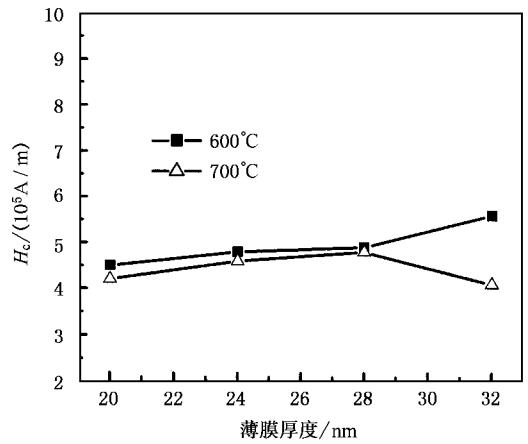


图 7 垂直膜面方向上的矫顽力 H_c 随膜厚度的变化关系

4. 结 论

采用直流磁控溅射的方法制备了一系列 $(\text{CoPt}/\text{Ag})_n$ 多层膜, 在不同温度下进行了退火处理, 并对其结构和磁性进行了表征. 结果表明, 膜厚较薄时 (大约 20nm) 有利于薄膜沿 (001) 取向生长, Ag 的加入不但抑制 CoPt 颗粒的长大还可以诱导薄膜的 (001) 取向, 使退火后的薄膜在垂直于膜面方向上的

矫顽力大大增强. 对于特定组分为 $\text{Co}_{40}\text{Pt}_{43}\text{Ag}_{17}$ 的薄膜, 经 600°C 退火后其 XRD 图已经显示了明显的 (001) 取向, 垂直于膜面方向上的矫顽力为 $5.6 \times 10^5 \text{ A/m}$, 并且磁滞回线具有很好的矩形度, 剩磁比 (s) 为 0.95. 通过进一步优化薄膜中非磁性基质 Ag 的含量以及退火工艺, 并进行适当掺杂, 有望在较低退火温度的条件下制备出颗粒尺寸小而且均匀, 磁化易轴方向垂直于膜面方向, 矫顽力足够大的具有符合超高密度垂直磁记录材料要求的 CoPt/Ag 纳米复合膜.

- [1] Watanabe M, Masumoto T, Ping D H and Hono H 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3971
- [2] Yu M, Liu Y and Sellmyer D J 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 4319
- [3] Lee S, Yand S and Kim Y K 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 4001
- [4] Li B H, Huang F, Yang T, Zhai Z H and Zhu F W 2005 *Acta. Phys. Sin.* **54** 1836 (in Chinese) [李宝河、黄 阔、杨 涛、翟中海、朱逢吾 2005 物理学报 **54** 1836]
- [5] Karanasos V, Panagiotopoulos I and Niarchos D 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 2740
- [6] Wang H, Yang F J, Chen K S, Zhou B, Zhang Y W and Gu H S 2004 *Chin. Phys. Lett.* **21** 949
- [7] Wang H, Yang F J, Xue S X, Cao X et al 2005 *Acta. Phys. Sin.* **54** 1415 (in Chinese) [王 浩、杨辅军、薛双喜、曹 歆等 2005

物理学报 **54** 1415]

- [8] Karanasos V, Panagiotopoulos I and Niarchos D 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1255
- [9] Zeng H, Yan M L, Powers N and Sellmyer D J 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2350
- [10] Sun X C, Jia Z Y, Huang Y H, Harrell J W and Nikles D E 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 6747
- [11] Zhao Z L, Ding J, Inaba K, Chen J S, Wang J P 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 2196
- [12] Kang K, Zhang Z G, Papisoi C, and Suzuki T 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 404
- [13] Jeong S, Hsu Y N, Laughlin D E and McHenry M E 2000 *IEEE. Trans. Mag.* **36** 2336

Effect of Ag on the structure and magnetic properties of CoPt/Ag nanocomposite films *

Xue Shuang-Xi¹⁾ Wang Hao^{1)†} Yang Fu-Jun¹⁾ Wang Jun-An¹⁾ Cao Xin¹⁾ Wang Han-Bin¹⁾
Gao Yun¹⁾ Huang Zhong-Bing¹⁾ Feng Jie¹⁾ W. Y. Cheung²⁾ S. P. Wong²⁾ Zhao Zi-Qiang³⁾

¹⁾ (Faculty of Physics and Electronic Technology and Nanotechnology Research Centre , Hubei University , Wuhan 430062 , China)

²⁾ (Department of Electronic Engineering , Chinese University of Hong Kong , Hong Kong , China)

³⁾ (Key Laboratory for Heavy Ion Physics of Ministry of Education , Peking University , Beijing 100871 , China)

(Received 4 February 2005 ; revised manuscript received 4 April 2005)

Abstract

CoPt/Ag nanocomposite films were prepared by magnetron sputtering. The dependence of texture and magnetic properties on film thickness, bilayer thickness, Ag atomic fraction and annealing conditions is investigated. Films with thickness below 20 nm are apt to form (001) orientation. The existence of the Ag in the film plays a dominant role in inducing the (001) texture of the film besides suppressing the growth of the CoPt grains during annealing. The $\text{Co}_{40}\text{Pt}_{43}\text{Ag}_{17}$ film after annealing at 600°C exhibits a large perpendicular coercivity of $H_C = 5.6 \times 10^5 \text{ A/m}$, a large saturation magnetization of $M_S = 0.65\text{T}$ and a squareness of $s = 0.95$ of the hysteresis loop.

Keywords : magnetic recording materials, magnetic film, CoPt/Ag nanocomposite film

PACC : 7550S, 7500, 6855

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50371056), the Excellent Yong Scientist Foundation of Hubei Province, the Excellent Creative Research Team Project of Hubei Province and Hubei University, the Key Project of Educational Department of Hubei Province (2004Z003), and the Key Laboratory for Heavy Ion Physics of Ministry of Education, Peking University.

† E-mail: nanoguy@126.com