

# CoPt(FePt)-C 纳米复合膜的结构与磁性<sup>\*</sup>

王 浩<sup>1)</sup> 杨辅军<sup>1)</sup> 薛双喜<sup>1)</sup> 曹 歆<sup>1)</sup>  
王君安<sup>1)</sup> 顾豪爽<sup>1)</sup> 赵子强<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 湖北大学物理学与电子技术学院, 武汉 430062)

<sup>2)</sup> 北京大学物理学院重离子物理教育部重点实验室, 北京 100871)

(2004 年 7 月 5 日收到, 2004 年 7 月 30 日收到修改稿)

用磁过滤脉冲真空电弧沉积方法制备了 CoPt(FePt)-C 纳米复合薄膜, 并在不同温度下进行了退火处理. 研究了薄膜中碳的含量以及退火温度对薄膜结构与磁性能的影响. 制备态薄膜经过足够高的温度退火后, x 射线衍射和磁力显微镜分析发现, 在碳基质中生成了面心四方相的 CoPt(FePt) 纳米颗粒. 对于特定组分为 Co<sub>24</sub>Pt<sub>31</sub>C<sub>45</sub> 和 Fe<sub>43</sub>Pt<sub>35</sub>C<sub>22</sub> 的薄膜, 矫顽力以及颗粒尺寸都随退火温度的升高而增大. 当退火温度为 700℃ 时, Co<sub>24</sub>Pt<sub>31</sub>C<sub>45</sub> 薄膜的矫顽力为  $2.1 \times 10^5$  A/m, 晶粒尺寸为 17nm; 当退火温度为 650℃ 时, Fe<sub>43</sub>Pt<sub>35</sub>C<sub>22</sub> 相应值分别为  $2.8 \times 10^5$  A/m 和 10.5nm.

关键词: 磁记录材料, 磁性薄膜, CoPt, FePt 纳米复合薄膜

PACC: 7550S, 7500, 6855

## 1. 引 言

近年来, 信息技术的飞速发展对信息存储容量提出了更高的要求, 目前商用硬盘记录密度在 20—40Gb/in<sup>2</sup> 范围内, 进一步的发展需要实现 100Gb/in<sup>2</sup> 以上的所谓超高密度磁记录<sup>[1]</sup>. 此时, 记录介质中磁性颗粒的尺寸也必须相应地减小到 10—12nm. 在这样小的尺寸下, 对于传统介质, 超顺磁性将使热稳定性成为一个突出问题. 为了提高热稳定性, 必须采用具有较高磁各向异性能 ( $K_u$ ) 的材料作为磁记录介质. 面心四方 (fcc) 结构的 CoPt(FePt) 合金具有高达 5J/cm<sup>3</sup> (6.6—10J/cm<sup>3</sup>) 的单轴磁各向异性能, 因此很适合作为超高密度磁记录材料<sup>[2—4]</sup>.

另一方面, 碳包覆纳米磁性颗粒作为一种新型高密度磁记录介质, 得到了广泛的研究. 它最大的优点就是, 碳能够增大磁性颗粒之间的距离, 从而有效地减小磁性颗粒间的磁相互作用, 这对减小介质噪声很有意义<sup>[5—11]</sup>. 本文用磁过滤脉冲真空电弧沉积

方法制备了一系列具有不同碳含量的 CoPt(FePt)-C 薄膜, 并对它们的磁性能进行了详细研究.

## 2. 实 验

用三弧源磁过滤脉冲真空电弧沉积方法制备了一系列不同组分的 CoPt-C 和 FePt-C 纳米薄膜, 它们的厚度在 40—50nm 之间. 其具体制备方法参见文献 [12]. 基片为表面有一层 100nm 厚的 SiO<sub>2</sub> 的 Si(100) 单晶硅片. 在制备过程中将高纯碳、铂以及钴或铁作为阴极弧源材料, 基片施加 -80V 偏压, 通过控制到达基片的电荷量来控制薄膜的成分. 然后将制备态 CoPt(FePt)-C 薄膜在低于 10<sup>-3</sup> Pa 的真空环境下不同温度分别退火 1h (CoPt-C) 和 0.5h (FePt-C).

CoPt-C 和 FePt-C 薄膜的组分及厚度由基于 2MV 加速器的非卢瑟福背散射谱 (NRBS) 进行测量. 用 x 射线衍射 (XRD) 对颗粒结构进行分析, 用原子力显微镜 (AFM) 和磁力显微镜 (MFM) 观察样品形貌及磁畴结构, 用振动样品磁强计 (VSM) 对磁性能进行分析.

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金 (批准号: 50371056), 湖北省及湖北大学优秀创新研究团队项目、湖北省教育厅重大科研项目资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: nanoguy@126.com

### 3. 结果分析与讨论

图 1 为制备态  $\text{Fe}_{43}\text{Pt}_{35}\text{C}_{22}$  薄膜的非卢瑟福背散射谱. 实验中采用  $3.5\text{MeV } ^4\text{He}^{++}$  离子束, 以与薄膜平面法向呈  $7^\circ$  角入射, 以  $170^\circ$  散射角进行探测. 与一般卢瑟福背散射实验中采用的  $1\text{--}2\text{MeV } ^4\text{He}^{++}$  离子束相比,  $3.5\text{MeV } ^4\text{He}^{++}$  离子束与碳原子具有非卢瑟福共振散射截面, 可使碳的检测灵敏度得到大大提高, 能更准确地测出薄膜中各组分特别是碳的含量. 采用 SIMNRA4.4 程序对实验数据进行拟合, 可确定整个样品为硅衬底/ $\text{SiO}_2$  层/ $\text{FePt-C}$  复合薄膜的三层结构, 同时可确定薄膜中各元素原子比和薄膜厚度. 在实验所涉及的退火温度范围内, 薄膜的组分未发生改变, 也没有观察到碳原子向表面或界面的明显扩散和聚集.

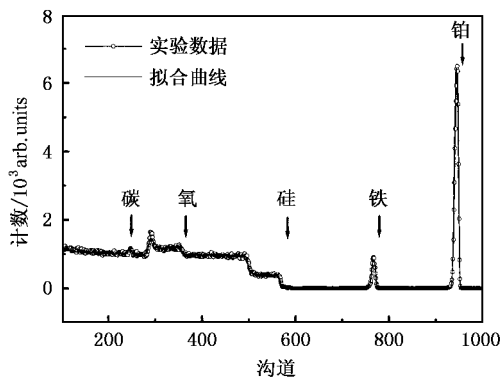


图 1 制备态  $\text{Fe}_{43}\text{Pt}_{35}\text{C}_{22}$  薄膜的非卢瑟福背散射谱图

$\text{CoPt}$  和  $\text{FePt}$  有两种不同的结构, 即面心立方 ( $\text{fcc}$ ) 和面心四方 ( $\text{fct}$ ). 其中  $\text{fct}$  结构的  $\text{CoPt}$  和  $\text{FePt}$  因为具有很高的  $K_U$  值而倍受青睐. 为了使无序的  $\text{fcc}$  结构转变为  $\text{fct}$  结构, 必须通过高温退火的方法来获得有序结构所需能量. 图 2(a) 和 (b) 分别示出不同温度退火得到的  $\text{Co}_{24}\text{Pt}_{31}\text{C}_{45}$  和  $\text{Fe}_{43}\text{Pt}_{35}\text{C}_{22}$  薄膜的 XRD 谱. 从图 2 可以看出,  $\text{fcc}$  结构和  $\text{fct}$  结构的 XRD 谱很相似, 不同的是  $\text{fct}$  结构有几个额外的峰, 例如  $\text{fc}(001)$  峰和  $\text{fc}(110)$  峰. 其他峰则为  $\text{fcc}$  结构和  $\text{fct}$  结构都具有的峰. 从图 2(a) 可以看出, 对于  $600^\circ\text{C}$  退火的  $\text{CoPt}$  样品, XRD 谱中开始出现较宽的  $\text{fc}(001)$  峰和  $\text{fc}(110)$  峰, 这意味着  $\text{fct}$  结构的出现. 当退火温度升到  $650^\circ\text{C}$  时, 发现更尖锐的  $\text{fct}(001)$  峰和  $\text{fct}(110)$  峰, 这就意味着更大尺寸的  $\text{fct}$  结构的  $\text{CoPt}$  颗粒生成. 同时从图 2(b) 也可以看出, 对于  $600^\circ\text{C}$  退火

的  $\text{FePt}$  样品, XRD 谱中开始出现较宽的  $\text{fc}(001)$  峰, 这意味着  $\text{fct}$  结构的出现, 当退火温度升到  $650^\circ\text{C}$  时,  $\text{fc}(001)$  峰变得更尖锐, 并且还出现  $\text{fc}(002)$  峰, 意味着  $\text{FePt}$  颗粒发生了更完全的相变.

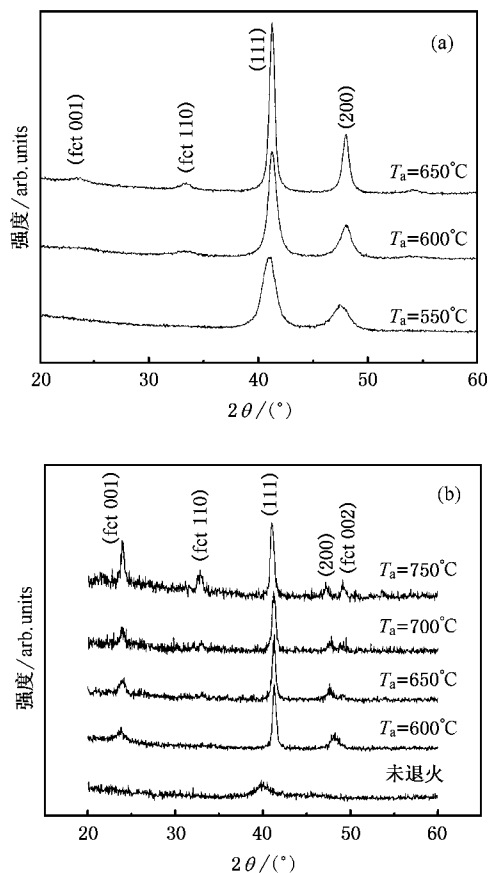


图 2 XRD 谱图 (a) 为不同温度下退火 1h 的  $\text{Co}_{24}\text{Pt}_{31}\text{C}_{45}$  薄膜, (b) 为不同温度下退火 0.5h 的  $\text{Fe}_{43}\text{Pt}_{35}\text{C}_{22}$  薄膜

图 3(a) 为同一位置获得的制备态  $\text{Co}_{24}\text{Pt}_{31}\text{C}_{45}$  薄膜的 AFM 形貌图 (左) 和 MFM 图 (右). 图 3(b) 为  $\text{Co}_{24}\text{Pt}_{31}\text{C}_{45}$  薄膜在  $700^\circ\text{C}$  退火条件下的 AFM 形貌图 (左) 和 MFM 图 (右). AFM 图显示薄膜形貌为颗粒膜状, 表面光滑平整. 未退火的  $\text{CoPt-C}$  薄膜的 MFM 图像为长条状的亮暗相间条纹, 具有明显的长程磁结构,  $700^\circ\text{C}$  退火后  $\text{CoPt-C}$  薄膜的 MFM 图像中的亮暗条纹变粗、变短, 并被打乱, 表现出短程磁结构, 意味着颗粒尺寸的增大和颗粒间相互作用的明显减弱. 对于  $\text{FePt-C}$  样品, 相应也有类似结果. 退火前后 MFM 图像形状的改变意味着经过足够高温退火, 薄膜中的  $\text{CoPt}$  ( $\text{FePt}$ ) 颗粒逐渐长大, 并由无序的  $\text{fcc}$  结构转变为具有高  $K_U$  值的  $\text{fct}$  结构, 这一点在 XRD 分析中也得到了证明.

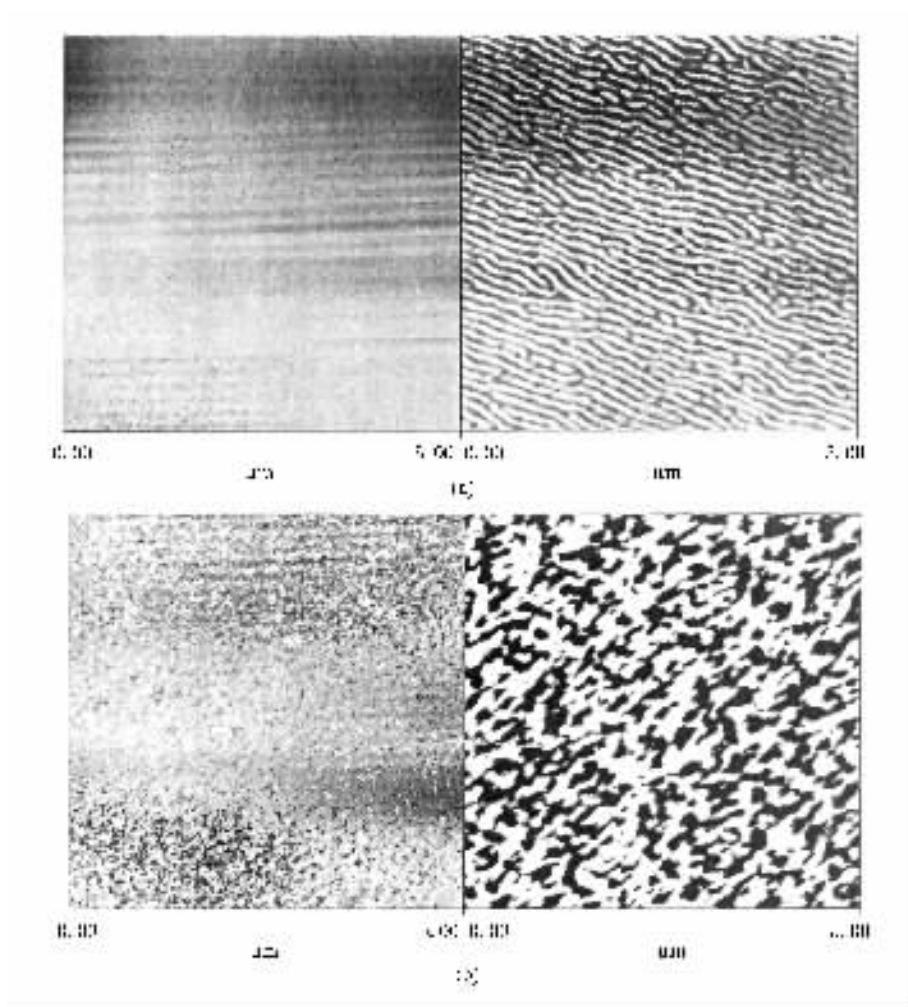


图 3  $\text{Co}_{24}\text{Pt}_{31}\text{C}_{45}$  薄膜 AFM 左) 和 MFM 右) 图像 (a) 为制备态 (b) 为  $700^\circ\text{C}$  退火

图 4(a) 示出不同温度下退火的  $\text{Co}_{24}\text{Pt}_{31}\text{C}_{45}$  薄膜面内的磁滞回线. 图 4(b) 示出不同温度下退火的  $\text{Fe}_{43}\text{Pt}_{35}\text{C}_{22}$  薄膜面内的磁滞回线. 为了比较, 图中分别加入了  $605^\circ\text{C}$  退火条件下  $\text{Co}_{24}\text{Pt}_{31}\text{C}_{45}$  和  $\text{Fe}_{43}\text{Pt}_{35}\text{C}_{22}$  在垂直方向上的磁滞回线. 从图 4(a) 可以看出, 随温度的升高,  $\text{Co}_{24}\text{Pt}_{31}\text{C}_{45}$  的饱和磁化强度没有太大变化, 都保持在  $0.3\text{T}$  左右, 经过  $550^\circ\text{C}$  退火后, 样品的矫顽力仅为  $8.0 \times 10^3 \text{ A/m}$ , 其饱和磁场为  $1.6 \times 10^4 \text{ A/m}$ , 表现出软磁性. 当退火温度达到  $600^\circ\text{C}$  时, 样品的矫顽力逐渐增强, 达到  $6.05 \times 10^4 \text{ A/m}$ , 矫顽力的增强是 CoPt 颗粒形成  $f_{ct}$  结构的结果. 当退火温度进一步升高到  $700^\circ\text{C}$  时, 其矫顽力也随之进一步增强, 达到  $2.1 \times 10^5 \text{ A/m}$ , 这是由于高温下 CoPt 颗粒不断长大且相变更完全的缘故. 从图 4(b) 可以看出,  $\text{Fe}_{43}\text{Pt}_{35}\text{C}_{22}$  薄膜的饱和磁化强度相对较高, 达到  $1.0\text{T}$  左右, 其矫顽力随退火温度的升高而增强. 当退火温度为  $650^\circ\text{C}$  时, 矫顽力达到  $2.8 \times 10^5 \text{ A/m}$ , 剩磁比 ( $s$ )

为  $0.629$ . 从图 4 还可以看出, 与面内磁滞回线相比, 垂直方向磁滞回线显示出较小的矫顽力及剩磁, 没有明显的面内或垂直各向异性.

从 XRD 谱中 (111) 峰的半高宽, 利用 Scherrer 公式计算出其晶粒尺寸. 图 5 示出不同退火温度下 CoPt-C 和 FePt-C 样品的晶粒尺寸  $d$  与退火温度之间的关系. 在通常情况下, 晶粒的尺寸都随退火温度的升高而增大. CoPt-C 薄膜中碳的含量较高时, 其晶粒尺寸都相对较小, 并可以抑制晶粒在退火过程中过分生长. 另外, 从 XRD 谱中可以看出, 当碳的含量达到最大值, 即组分为  $\text{Co}_{16}\text{Pt}_{24}\text{C}_{60}$  时, 退火温度需升高到  $700^\circ\text{C}$  以上时才开始出现  $f_{ct}$  结构.

图 6 示出  $300\text{K}$  温度下薄膜矫顽力与退火温度之间的关系. 从图 6 可以看出, 矫顽力随温度的升高而增强, 这是由于当退火温度升高时, 由  $f_{cc}$  结构向  $f_{ct}$  结构转变更完全的缘故. 然而对于组分为  $\text{Co}_{37}\text{Pt}_{51}\text{C}_{12}$  薄膜而言, 情况就不同, 在  $500\text{—}600^\circ\text{C}$  范

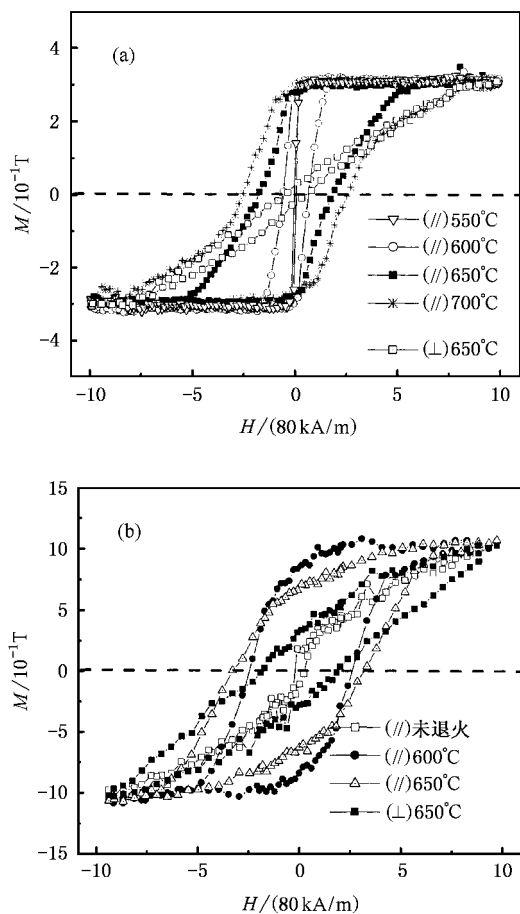


图 4 不同退火温度下  $\text{Co}_{24}\text{Pt}_{31}\text{C}_{45}$  薄膜 (a) 和  $\text{Fe}_{43}\text{Pt}_{35}\text{C}_{22}$  薄膜 (b) 的磁滞回线

围内,其矫顽力随退火温度的升高而增强,但到了  $600^\circ\text{C}$  后又开始减弱.当经过  $650^\circ\text{C}$  温度退火后,XRD 谱显示  $\text{Co}_{37}\text{Pt}_{51}\text{C}_{12}$  和  $\text{Co}_{24}\text{Pt}_{31}\text{C}_{45}$  薄膜中的 CoPt 颗粒均为 fct 结构,但  $\text{Co}_{24}\text{Pt}_{31}\text{C}_{45}$  薄膜的矫顽力为  $1.67 \times 10^5 \text{ A/m}$ ,而  $\text{Co}_{37}\text{Pt}_{51}\text{C}_{12}$  薄膜的矫顽力只有  $3.98 \times 10^4 \text{ A/m}$ .这可能是因为  $\text{Co}_{37}\text{Pt}_{51}\text{C}_{12}$  薄膜中碳的含量太少而不能有效地包围 CoPt 颗粒,使退火温度升高时颗粒尺寸迅速增大,当退火温度为  $650^\circ\text{C}$  时,晶粒尺寸达到  $21\text{nm}$ ,从而在薄膜内形成了多畴结构.相比之下, $\text{Co}_{16}\text{Pt}_{24}\text{C}_{60}$  薄膜的碳含量最高,但其矫顽力却最弱,这是由于薄膜中 fct 相没有完全形成,CoPt 合金从 fcc 相向 fct 相的转变不够充分造成的.另一方面,经  $650^\circ\text{C}$  温度退火处理后的  $\text{Fe}_{43}\text{Pt}_{35}\text{C}_{22}$  薄膜,其矫顽力最高,达到  $2.8 \times 10^5 \text{ A/m}$ .据估计,作为超高密度记录材料必须要使其矫顽力达到  $(3.2-4) \times 10^5 \text{ A/m}$ ,并且颗粒尺寸要小于  $10-12\text{nm}$ <sup>[1]</sup>.从本文实验初步结果来看,经  $650^\circ\text{C}$  温度退火处理后的  $\text{Fe}_{43}$

$\text{Pt}_{35}\text{C}_{22}$  薄膜的矫顽力达到  $2.8 \times 10^5 \text{ A/m}$ ,并且晶粒尺寸为  $10.5\text{nm}$ ,很接近所需要的值.

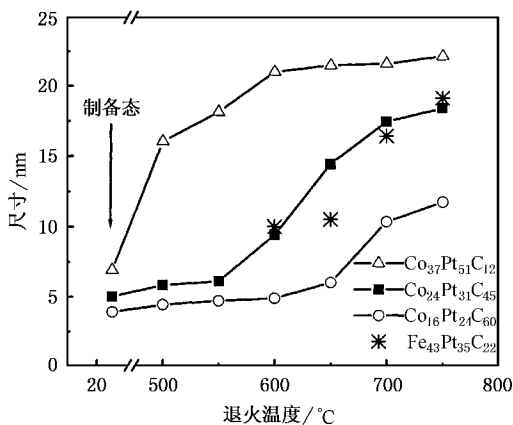


图 5 晶粒尺寸与退火温度的关系

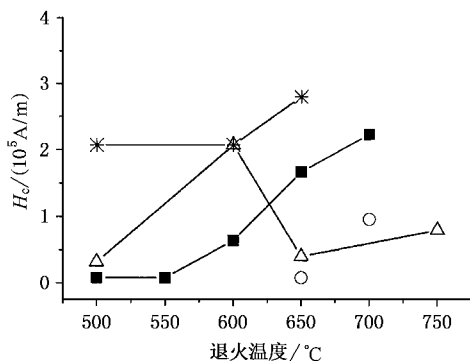


图 6 室温下薄膜矫顽力与退火温度的关系 图注同图 5

### 4. 结 论

通过磁过滤脉冲真空电弧沉积方法制备了 CoPt-C 和 FePt-C 纳米薄膜,并且通过一系列表征方法研究了其结构与性能的关系.XRD 和 MFM 分析都证明了经过足够高的温度退火后,在碳基质中生成了 fct 结构的磁性纳米颗粒,颗粒的尺寸、矫顽力与薄膜中碳的含量、退火温度有很大关系.对于  $\text{Co}_{24}\text{Pt}_{31}\text{C}_{45}$  薄膜,其矫顽力、颗粒尺寸都随退火温度的升高而增加,当退火温度为  $700^\circ\text{C}$  时,其矫顽力为  $2.1 \times 10^5 \text{ A/m}$ ,晶粒尺寸增长到  $17\text{nm}$ .对于经  $650^\circ\text{C}$  温度退火处理后的  $\text{Fe}_{43}\text{Pt}_{35}\text{C}_{22}$  薄膜,矫顽力达到  $2.8 \times 10^5 \text{ A/m}$ ,且晶粒尺寸为  $10.5\text{nm}$ .通过进一步优化薄膜中碳的含量和退火工艺,有望制备出具有符合超高密度记录材料要求的 FePt-C 薄膜.

- [ 1 ] Weller D , Moser A , Felks L , Best M E , Lee W , Toney M F , Schwickert M and Thiele J 2000 *IEEE Trans. Mag.* **36** 10
- [ 2 ] Watanabe M , Masumoto T , Ping D H and Hono H 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3971
- [ 3 ] Yu M , Liu Y and Sellmyer D J 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 4319
- [ 4 ] Lee S , Yand S and Kim Y K 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 4001
- [ 5 ] Delaunay J J , Hayashi T , Tomita T and Hirono S 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 3427
- [ 6 ] Karanasos V , Panagiotopoulos I and Niarchos D 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 2740
- [ 7 ] Kikitsu A , Murayama A , Hyomi K and Falco C M 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 6944
- [ 8 ] Yu M , Liu Y , Moser A , Weller D and Sellmyer D J 2000 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3992
- [ 9 ] Wang H , Yang F J , Chen K S , Zhou B , Zhang Y W and Gu H S 2004 *Chin. Phys. Lett.* **21** 949
- [ 10 ] Wang H , Wong S P , Cheung W Y , Ke N , Chiah M F , Liu H and Zhang X X 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 2063
- [ 11 ] Wang H , Wong S P , Cheung W Y , Ke N and Wen G H 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 4919
- [ 12 ] Wong S P , Wang H , Ke N , Cheung W Y , Chiah M F , Liu H and Zhang X X 2000 *Int. J. Mod. Phys. B* **14** 321

## Structure and magnetic properties of CoPt(FePt)-C nanocomposite films<sup>\*</sup>

Wang Hao<sup>1)†</sup> Yang Fu-Jun<sup>1)</sup> Xue Shuang-Xi<sup>1)</sup> Cao Xin<sup>1)</sup>  
Wang Jun-An<sup>1)</sup> Gu Hao-Shuang<sup>1)</sup> Zhao Zi-Qiang<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Faculty of Physics and Electronic Technology , Hubei University , Wuhan 430062 , China )

<sup>2)</sup> Key Laboratory for Heavy Ion Physics , Ministry of Education , Department of Physics , Peking University , Beijing 100871 , China )

( Received 5 July 2004 ; revised manuscript received 30 July 2004 )

### Abstract

CoPt(FePt)-C nanocomposite thin films were prepared by a pulsed filtered vacuum arc deposition technique. Thermal annealing was performed in vacuum at various temperatures. The dependence of the magnetic properties on the carbon fraction and annealing temperature was studied. Both x-ray diffraction and magnetic force microscopy analyses confirmed the formation of nano-crystallites of face-centered-tetragonal phase of CoPt or FePt in the carbon matrix after annealing at a sufficiently high temperature. For the film with particular compositions of Co<sub>24</sub>Pt<sub>31</sub>C<sub>45</sub> and Fe<sub>43</sub>Pt<sub>35</sub>C<sub>22</sub>, the coercivity and the grain size were observed to increase with increasing annealing temperature. For the Co<sub>24</sub>Pt<sub>31</sub>C<sub>45</sub> film at an annealing temperature of 700 °C, the coercivity was  $2.1 \times 10^5$  A/m and the grain size was about 17 nm. For the Fe<sub>43</sub>Pt<sub>35</sub>C<sub>22</sub> film at an annealing temperature of 650 °C, the values were  $2.8 \times 10^5$  A/m and 10.5 nm, respectively.

**Keywords :** magnetic recording materials , magnetic film , CoPt , FePt nanocomposite

**PACC :** 7550S , 7500 , 6855

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 50371056 ) , the Excellent Creative Research Team Program of Hubei Province and Hubei University , and the Key Program from Education Bureau of Hubei Province , China.

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : nanoguy@126.com