

Cu 掺杂对 $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ 薄膜有序化的影响*

李宝河^{1,2)} 冯 春¹⁾ 杨 涛¹⁾ 翟中海^{1,3)} 滕 蛟¹⁾ 于广华¹⁾ 朱逢吾¹⁾

1) (北京科技大学材料物理系, 北京 100083)

2) (北京工商大学数理部, 北京 100037)

3) (沈阳建筑大学理学院, 沈阳 110168)

(2005 年 10 月 25 日收到, 2005 年 11 月 22 日收到修改稿)

利用磁控溅射制备了薄膜厚度为 50nm 的系列 $(\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x})_{100-y}\text{Cu}_y$ ($x = 0.46-0.56$, $y = 0, 0.04, 0.12$) 样品. 利用直
流共溅射方法精确控制 Fe 和 Pt 的原子比. 实验结果表明, 当 $x > 0.52$ 时, 样品中添加 Cu 不能促进 FePt 的有序化,
但是对于 FePt 化学原子定比或富 Pt 的样品, 添加 Cu 可以促进 FePt 有序化, 而且随着 Fe 含量的减少, 需要更多的
Cu 添加才能实现较低温度下 FePt 薄膜的有序化. 实验结果表明, 原子比 $(\text{FeCu})/\text{Pt}$ 达到 1.1—1.2 的范围时, 即可实
现较低温度的有序化.

关键词: L1_0 -FePt 有序相, 磁控溅射, 有序度, Cu 掺杂

PACC: 7550S, 7570F

1. 引 言

L1_0 -FePt 有序合金具有极高的单轴各向异性能
($k_u = 7 \times 10^6 \text{ J/m}^3$), 能够满足超高密度磁记录对热稳
定性的需要, 成为下一代磁记录介质的首选材
料^[1-3]. 但由于 L1_0 -FePt 有序相的形成需要较高的
基片温度或热处理温度, 在工业批量生产上会遇到
较大困难, 而且成本会大幅提高, 因此降低 FePt 有
序化温度成为一个重要的研究方向^[4-6]. 通过掺杂
Cu 的方式可以降低有序化温度^[7-9]. 对 Cu 掺杂的
作用有的研究者认为形成了 $(\text{FeCu})\text{Pt}$ 三元合金, 熔
点的降低导致 FePt 低温有序化^[9], 也有研究者认为
是掺杂 Cu 增加了 FePt 的内应力^[10, 11]. 不同的研究
者 Cu 的掺杂量有非常大的区别, 甚至有些实验结
果表明掺杂 Cu 不利于 FePt 薄膜有序化过程^[12, 13].
这些不一致甚至矛盾的实验结果表明, 人们对 Cu
在 FePt 中的作用机理还很不清楚.

本文采用纯 Fe、纯 Pt 和纯 Cu 靶共溅射的方法
精确控制 FePtCu 薄膜的成分. 我们的研究结果表
明, Cu 掺杂对 FePt 薄膜有序化的影响很大程度决定
于 FePt 薄膜中 Fe 和 Pt 浓度比, 当原子比 $(\text{FeCu})/\text{Pt}$

达到 1.1—1.2 的范围时, 即可实现较低温度的有序
化. 在此实验数据基础上可以统一解释目前关于添
加 Cu 的许多看似矛盾的实验报道.

2. 实 验

采用直流磁控溅射方法制备 $(\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x})_{100-y}\text{Cu}_y$ ($x = 0.46-0.56$, $y = 0, 0.04, 0.12$) 薄膜, Fe 靶
(99.95%) 和 Pt 靶 (99.95%) 采用直流溅射, Cu 靶
(99.95%) 采用射频溅射, 利用共溅射方法, 在玻璃
基片上沉积成膜. 溅射时基片不加热, 溅射前本底真
空低于 $4 \times 10^{-5} \text{ Pa}$, 溅射时 Ar 工作气压为 0.4Pa. 通
过调节溅射功率来控制 Fe、Pt 和 Cu 的成分. FePtCu
共溅射沉积速率在 0.14nm/s—0.18nm/s 范围内. 调
节溅射时间, 控制总膜厚在 50nm 左右. 玻璃基片采
用严格的清洗程序进行清洗烘干后使用, 溅射时基
片以 18r/min 的速率旋转.

直接溅射的 $(\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x})_{100-y}\text{Cu}_y$ ($x = 0.46-0.56$, $y = 0, 0.04, 0.12$) 薄膜经过 300—350℃ 真空热处理,
热处理时真空低于 $5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$, 热处理时间为
20min—12h.

利用 X 射线衍射 (XRD) 分析样品的晶体结构

* 国家自然科学基金 (批准号 50571007) 和北京市教育委员会科技发展计划项目 (批准号 :KM200610011005) 资助的课题.

(Cu $K\alpha$) 用等离子体感应原子发射光谱(ICP-AES) 分析样品成分. 利用 MicroMag2900 型梯度磁强计 (AGM) 测量样品的磁性. 薄膜沉积速率由台阶仪测厚度来确定.

3. 结果与讨论

利用 AGM 测量了样品的磁滞回线, 最大外场为 1.4×10^6 A/m, 外场平行于膜面方向. 图 1 为 $(\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x})_{1-y}\text{Cu}_y$ ($y = 0, 0.04, 0.12$) 薄膜经 350°C 热处

理 20min 的磁滞回线. 图 1(a) 显示了 Fe/Pt 原子比为 1:1, 即 $x = 0.50$ 情况下添加 4at% 的 Cu 后, 样品的矫顽力增大, 但添加 12at% 的 Cu 后, 矫顽力又迅速减小, 只有 70kA/m. 表明适量的掺杂 Cu 有利于 $\text{Fe}_{0.50}\text{Pt}_{0.50}$ 薄膜经 350°C 热处理 20min 后矫顽力的增加. 图 1(b) 显示了 Fe/Pt 原子比为 1.1:1, 即 $x = 0.52$ 情况下, 随着添加 Cu 含量的增加, 矫顽力迅速减小, 表明掺杂 Cu 不利于 $\text{Fe}_{0.52}\text{Pt}_{0.48}$ 薄膜矫顽力的增加. 这些结果说明 Cu 掺杂的效果取决于 FePt 薄膜中 Fe/Pt 的相对原子比.

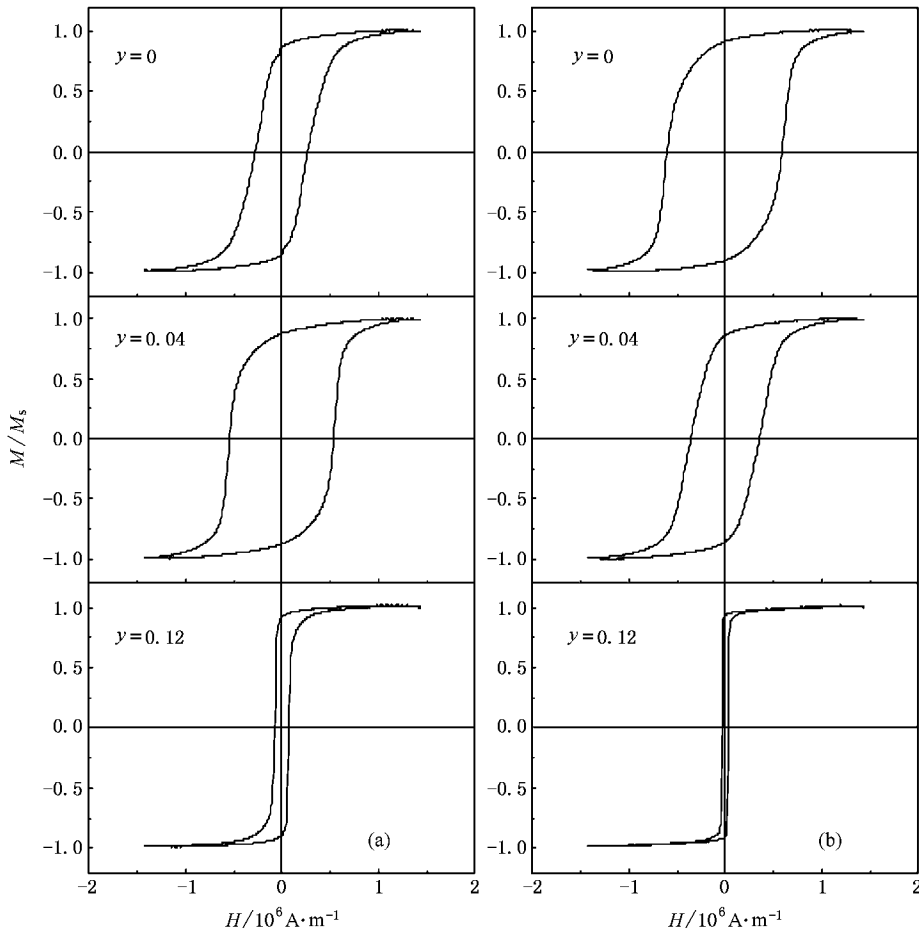


图 1 $(\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x})_{1-y}\text{Cu}_y$ ($y = 0, 0.04, 0.12$) 薄膜经 350°C 热处理 20min 的磁滞回线 (a) $x = 0.50$, (b) $x = 0.52$

图 2 给出了 $(\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x})_{1-y}\text{Cu}_y$ ($y = 0, 0.04, 0.12$) 薄膜经 350°C 热处理 20min 的矫顽力与 x 的关系. 随着添加 Cu 含量的增加, 矫顽力峰值对应的 Fe 的含量也在逐渐降低. 与图 2 中 H_c 峰值点相应的成分分别为 $\text{Fe}_{0.52}\text{Pt}_{0.48}$ ($y = 0, x = 0.52$), $\text{Fe}_{0.48}\text{Cu}_{0.04}\text{Pt}_{0.48}$ ($y = 0.04, x = 0.50$) 以及 $\text{Fe}_{0.42}\text{Cu}_{0.12}\text{Pt}_{0.46}$ ($y = 0.12, x = 0.48$). Kai 等的计算和实验结果表明, Cu 原子可固溶于 L1_0 -FePt 四方相且占据 Fe 的亚点阵^[14]. 因

此, 我们可以把 Fe 和 Cu 合并在一起. 上述三个 H_c 最高的成分可分别改写为 $\text{Fe}_{0.52}\text{Pt}_{0.48}(\text{FeCu})_{0.52}\text{Pt}_{0.48}$ 和 $(\text{FeCu})_{0.54}\text{Pt}_{0.46}$. 也就是说, 当 $(\text{Fe} + \text{Cu})\text{Pt}$ 达到 1.1—1.2 的范围时, 薄膜的 H_c 最高. 值得注意的是, 掺杂 Cu 后, 得到的矫顽力的最大值均低于不掺杂而直接使 FePt 薄膜中 Fe 微过量而获得的矫顽力的大小.

相应的 XRD 实验结果表明, H_c 最高的成分其

有序化过程进行最快. 图 3(a)和(b)分别是 $(\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x})_{0.96}\text{Cu}_{0.04}$ 薄膜和 $(\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x})_{0.88}\text{Cu}_{0.12}$ 薄膜 ($x = 0.46-0.56$) 经 350°C 热处理 20min 的 XRD. 图 3(a) XRD 谱显示了添加 4at% Cu 后只有 $\text{Fe}_{0.50}\text{Pt}_{0.50}$ 薄膜经 350°C 热处理 20min 后出现了最为明显的有序化, 如出现了较强的 (001) 和 (110) 超晶格衍射峰, 而且基本衍射峰 (002) 和 (200) 峰有明显分开的迹象, 表明在这样的温度下已经有较充分地 L1_0 -FePt 有序化过程 (fcc 向 fct 相变). 当添加 Cu 达到 12at% 时, 只有 $\text{Fe}_{0.48}\text{Pt}_{0.52}$ 出现了明显的有序化 (图 3(b)). XRD 的结果与 H_c 随成分变化的结果 (图 2) 是一致的.

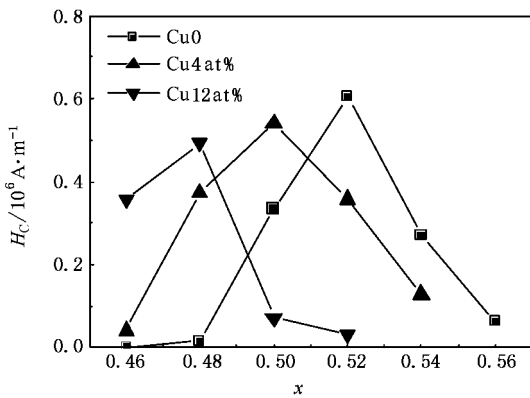


图 2 $(\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x})_{1-y}\text{Cu}_y$ ($y = 0, 0.04, 0.12$) 薄膜 350°C 热处理 20min 的矫顽力与 x 的关系

一些文献报道的添加 Cu 可降低 FePt 有序化温度的实验结果中 $(\text{Fe} + \text{Cu})/\text{Pt}$ 之比也落在 1.1—1.2 的范围. 如 Takahashi 等^[8]制备的 $(\text{FePt})_{0.96}\text{Cu}_{0.04}$ 在 400°C 热处理 1h 后矫顽力达到 621kA/m , 该成分改写为 $(\text{Fe}_{0.48}\text{Cu}_{0.04})\text{Pt}_{0.48}$ $(\text{Fe} + \text{Cu})/\text{Pt}$ 恰好为 1.1. Maeda 等^[9]利用 $\text{Fe}_{0.50}\text{Pt}_{0.50}$ 合金靶溅射, 膜的成分变化为 $\text{Fe}_{0.465}\text{Pt}_{0.535}$, 掺杂 15at% Cu 可有效降低薄膜的有序化温度, 该薄膜的成分为 $(\text{Fe}_{0.465}\text{Pt}_{0.535})_{0.85}\text{Cu}_{0.15}$, 即 $(\text{FeCu})_{0.545}\text{Pt}_{0.455}$ $(\text{Fe} + \text{Cu})/\text{Pt} = 1.2$. Sun 等^[12]添加 Cu 后对有序化不利, 其 $(\text{FeCu})/\text{Pt}$ 的比值远远偏离 1.1—1.2 的范围. 可见, 利用我们的上述实验判据, 可以统一解释目前文献中关于添加 Cu 的许多看似矛盾的实验结果. 为什么偏离定比化学成分 $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ 的贫 Pt 的 FePt (或 FeCuPt) 薄膜的有序化过程相对

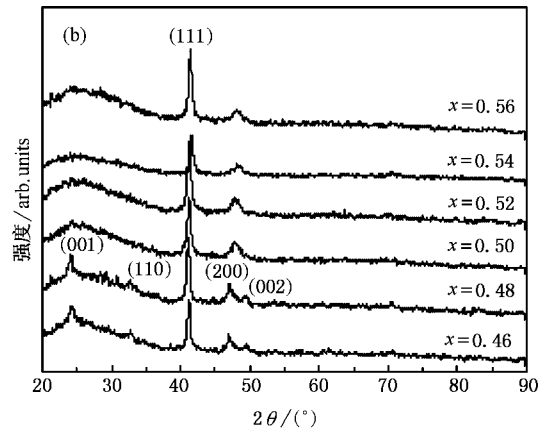
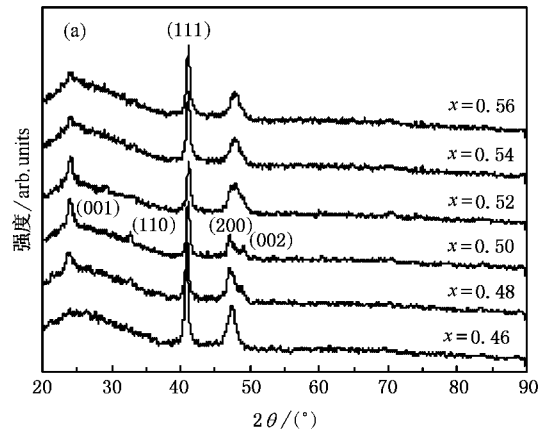


图 3 $(\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x})_{1-y}\text{Cu}_y$ ($x = 0.46-0.56$) 薄膜经 350°C 热处理 20min 的 XRD 谱 (a) $y = 0.04$ (b) $y = 0.12$

最快, 我们正在深入研究. 这种成分的薄膜中可能存在更多的晶体缺陷, 因而有利于有序化过程.

对于 FePt 薄膜在较低的温度 ($< 350^\circ\text{C}$) 退火时, 退火时间对薄膜的有序化也有较大的影响^[15]. 针对 $\text{Fe}_{0.52}\text{Pt}_{0.48}$ (50nm) 和 $\text{Fe}_{0.42}\text{Cu}_{0.12}\text{Pt}_{0.46}$ (50nm) 两个成分的薄膜样品, 在更低的温度 (300°C) 长时间真空退火. 磁性测量的结果如图 4 所示. 图 4(a) 显示经 300°C 真空退火, 随着退火时间的延长 $\text{Fe}_{0.52}\text{Pt}_{0.48}$ 薄膜的矫顽力的值增大了近 10 倍. 经 300°C 真空退火 12h 后, $\text{Fe}_{0.52}\text{Pt}_{0.48}$ 薄膜的矫顽力达到了 640kA/m . 矫顽力矩形比 (开关场特性) 达到 0.82, 而且剩磁比达到 0.9, 适合于未来超高密度磁记录介质的应用. 图 4(b) 显示了 $\text{Fe}_{0.42}\text{Cu}_{0.12}\text{Pt}_{0.46}$ 薄膜与 $\text{Fe}_{0.52}\text{Pt}_{0.48}$ 薄膜有类似的性质, 只是经 300°C 真空退火 12h 后其矫顽力的值略低于 $\text{Fe}_{0.52}\text{Pt}_{0.48}$ 薄膜.



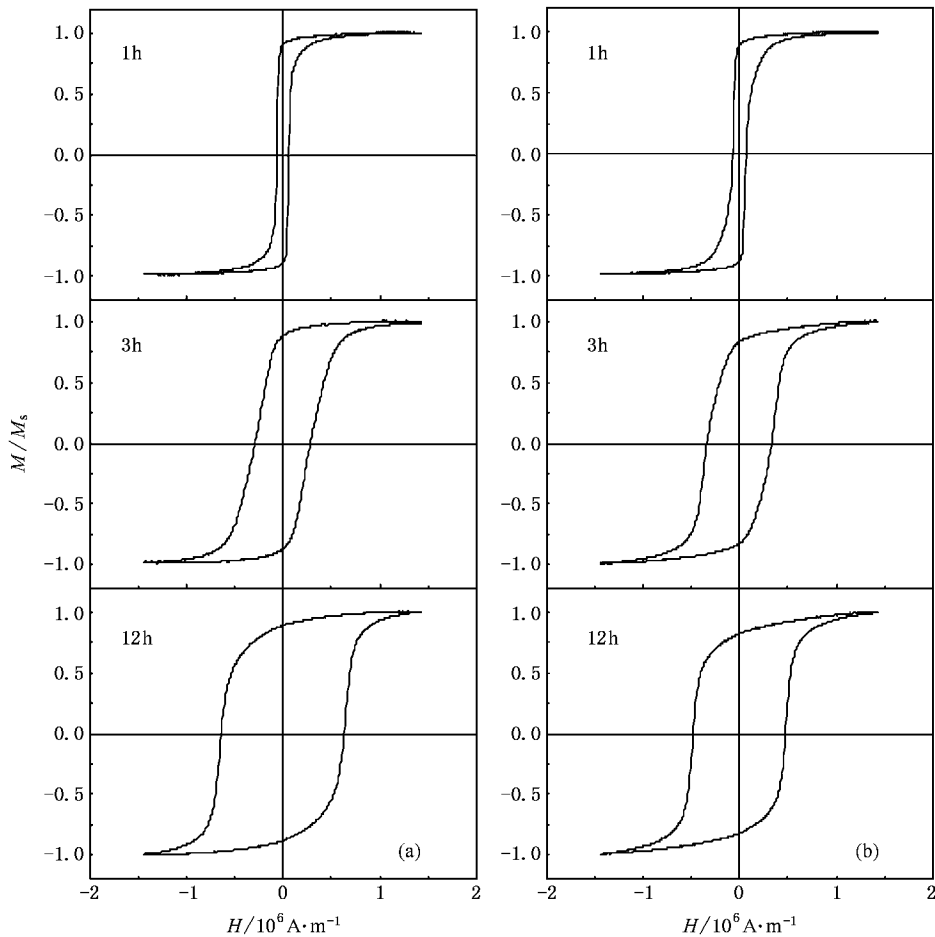


图4 ($\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}\text{Cu}_y$, ($x=0.5$, $y=0.52$)薄膜经 300°C 热处理不同时间的磁滞回线 (a) $y=0$ (b) $y=0.12$



4. 结 论

利用磁控溅射制备了系列 FePtCu 样品, 薄膜厚度控制在 50nm. 利用直流共溅射方法精确控制 Fe, Pt 和 Cu 的原子比, 发现掺杂 Cu 对 FePt 薄膜有序化的影响决定于 Fe/Pt 原子比, 当 Fe/Pt 原子比等于或

大于 1.1 的样品, 经 350°C 真空热处理 20min 后, 掺杂 Cu 不能促进 FePt 薄膜有序化, 但是对于化学配比或富 Pt 的样品, 掺杂 Cu 可以促进 FePt 有序化, 当原子比 (FeCu)/Pt 的值在 1.1—1.2 范围时, 薄膜的有序化过程最快且获得最大的矫顽力. 应用该实验判据可以统一解释目前文献中关于 FePt 合金中添加 Cu 的许多看似矛盾的实验结果.

- [1] Mao S, Linville E, Nowak J, Zhang Z Y, Chen S, Karr B, Anderson P, Ostrowski M, Boonstra T, Cho H, Heinonen O, Kief M, Xue S, Price J, Shukh A, Amin N, Kolbo P, Lu P L, Steiner P, Feng C Y, Yeh N H, Swanson B, Ryan P 2004 *IEEE Trans. Magn.* **40** 307
- [2] Weller D, Moser A, Folks L, Best M E, Lee W Toney M F, Schwickert M, Thiele J U, Doerner M F 2000 *IEEE Tran. Magn.* **36** 10

- [3] Li B H, Hwang P, Yang T, Feng C, Zhai Z H, Zhu F W 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3867 (in Chinese) [李宝河、黄 阔、杨涛、冯 春、翟中海、朱逢吾 2005 物理学报 **54** 3867]
- [4] Shima T, Monriguchi T, Mitani S, Takanashi K 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 288
- [5] Li B H, Hwang P, Yang T, Zhai Z H, 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]

- [6] Feng C , Li B H , Yang T , Teng J , Yu G H 2005 *Acta Phys . Sin .* **54** 4898 (in Chinese) [冯 春、李宝河、杨 涛、滕 蛟、于广华 2005 物理学报 **54** 4898]
- [7] Platt C L , Wierman K W , Svedberg E B *et al* 2002 *J . Appl . Phys .* **92** 6104
- [8] Takahashi Y K , Ohnuma M , Hono K 2002 *J . Magn . Magn . Mater .* **246** 259
- [9] Maeda T , Kai T , Kikitsu A , Nagase T , Akiyama J I 2002 *Appl . Phys . Lett .* **80** 2147
- [10] Wierman K W , Platt C L , Howard J K , Spada F E 2003 *J . Appl . Phys .* **93** 7160
- [11] Wierman K W , Platt C L , Howard J K 2004 *J . Magn . Magn . Mater .* **278** 214
- [12] Sun X C , Kang S S , Harrell J W , Nikles D E , Dai Z R , Li J , Wang Z L 2003 *J . Appl . Phys .* **93** 7337
- [13] Hong M H , Hono K , Watanabe M 1998 *J . Appl . Phys .* **84** 4403
- [14] Kai K , Maeda T , Kikitsu A , Akiyama J , Nagase T , Kishi T 2004 *J . Appl . Phys .* **95** 609
- [15] Lee S R , Yang S , Kim Y K , Na J G 2001 *Appl . Phys . Lett .* **78** 4001

The effect of Cu doping on the ordering of $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ thin films^{*}

Li Bao-He^{1,2)} Feng Chun¹⁾ Yang Tao¹⁾ Zhai Zhong-Hai^{1,3)} Teng Jiao¹⁾ Yu Guang-Hua¹⁾ Zhu Feng-Wu¹⁾

1) *Department of Material Physics and Chemistry , Beijing University of Science and Technology , Beijing 100083 , China*

2) *Department of Mathematics and Physics , Beijing Technology and Business University , Beijing 100037 , China*

3) *College of Science , Shenyang Jianzhu University , Shenyang 110168 , China*

(Received 25 October 2005 ; revised manuscript received 22 November 2005)

Abstract

($\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$)_{100-y} Cu_y ($x = 0.46—0.56$, $y = 0.04—0.12$) thin films with a fixed thickness of 50nm have been prepared by magnetron sputtering . The atomic ratio of Fe to Pt atoms was accurately controlled by DC co-sputtering . The ordering parameter of the L1₀ phase is not enhanced for the films with $x > 0.52$. On the contrary , the ordering process is improved by the addition of Cu for the Pt-rich or stoichiometric thin films . In order to get the ordering of FePt films at a low annealing temperature , the lower the Fe content , the more addition of Cu is needed . It is found that the L1₀ phase can be obtained after annealing at 350°C for 20 min only for films with the ratio of the (FeCu)/Pt in the range of 1.1—1.2 .

Keywords : L1₀-FePt order phase , magnetron sputtering , ordering parameter , doping with Cu

PACC : 7550S , 7570F

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50571007) , and the Development Foundation of Science and Technology of Education Committee of Beijing , China (Grant No. KM200610011005) .