

低相变温度垂直取向的 CoPtCu/Ag 纳米复合膜^{*}

薛双喜^{1)†} 王浩²⁾ S.P. Wong³⁾

1) 台州学院物理与电子工程学院, 临海 317000)

2) 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)

3) 香港中文大学电子工程系, 香港)

(2006 年 10 月 9 日收到, 2006 年 11 月 29 日收到修改稿)

采用磁控溅射 (Ag/Cu/CoPt)_n 多层膜先驱体结合真空退火的方法制备了一系列 CoPtCu/Ag 纳米复合薄膜, 通过优化薄膜中 Ag 以及 Cu 的含量, 成功制备出了低相变温度垂直取向的 CoPtCu/Ag 纳米复合膜, 该膜在 450℃ 退火即可发生相变, 该温度比目前所报导的 CoPtAg 纳米复合膜的相变温度降低了 150℃. 实验结果表明, 薄膜中一定含量的 Ag 元素能够有效诱导薄膜的(001)取向, Cu 元素的加入能有效降低薄膜的有序化温度. 对于特定组分为 Co₄₀Pt₃₆Cu₈Ag₁₆ 的薄膜, 经 500℃ 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 5.0×10^5 A/m, 并且薄膜中晶粒尺寸仅为 4—5 nm, 为将来 CoPt-L1₀ 有序相合金薄膜用于超高密度垂直磁记录介质打下了基础.

关键词: 磁记录材料, CoPt, 纳米复合膜

PACC: 7550S, 7500, 6855

1. 引言

近年来随着磁记录密度的不断提高, 记录位单元的尺寸越来越小, 磁记录材料所面临的热稳定性或超顺磁极限问题越来越突出. 与传统的纵向记录技术相比, 垂直磁记录技术在克服这些问题方面具有明显的优势, 所以近来更加引起人们的重视. 磁控溅射沉积的 CoPt(FePt)基纳米复合膜作为一种新型高密度垂直磁记录介质而被进行了广泛的研究^[1-3]. 作为垂直磁记录介质, 除了要满足较小的晶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, 同时对于工业应用还必须降低热处理温度^[4-7]. 通常制备态的 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 L1₀ 相, L1₀ 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, 所以我们还必须实现薄膜的垂直取向.

据文献报道, 在 CoPt 基纳米复合膜中, 通过在溅射过程中沉积一层 Ag 底层或顶层的方法可以诱

导薄膜垂直取向生长^[8]. 作者所在小组曾经采用 (CoPt/Ag)_n 多层膜先驱体结合真空退火的方法成功地制备了垂直取向的 CoPt/Ag 纳米复合膜, 经过初步测试, 该膜在垂直膜面方向具有较大的矫顽力以及较高的饱和磁化强度(详细情况见作者的其他论文)^[9,10], 但是在该体系中 CoPt/Ag 纳米薄膜需要经过 600℃ 以上的高温处理才能相变, 这么高的温度对于工业应用显然是不能够接受的, 而且薄膜中晶粒的尺寸仍然有点偏大, 从另外的角度来讲, CoPt/Ag 薄膜中晶粒的尺寸偏大的一个很重要的原因就是退火温度过高, 所以为了进一步提高记录密度, 我们必须在保证其磁性能的前提下进一步降低薄膜的相变温度. 据文献报道, 在 CoPt 薄膜中掺杂少量 Cu, B 等元素, 能够有效地降低薄膜的相变温度^[11,12]. 关于制备垂直取向 CoPt 基纳米复合膜以及如何降低 CoPt 基纳米复合膜相变温度方面的文献很多, 他们大多只单独研究了某一方面, 要么是获得垂直取向, 要么是如何降低相变温度. 很少有文献报道如何在保证 CoPt 基纳米复合膜垂直取向的基础上降低薄膜的相变温度. 本文将两种方法有机结合在一起, 通过掺杂 Cu 的方法有效地降低了

^{*} 国家自然科学基金(批准号 50371056)资助的课题.

[†] E-mail: shuangxixue@126.com

CoPt/Ag 纳米复合膜的相变温度,成功地制备了低相变温度的垂直取向 CoPtCu/Ag 纳米复合膜.

2. 实 验

实验采用中国科学院沈阳科学仪器研制中心生产的 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% 的 Co 靶、Cu 靶、Ag 靶以及大小均匀的 Pt 片,溅射气压为 0.5 Pa. 我们将 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 Cu 层和 Ag 层. 基片为表面有 80 nm 厚的 SiO₂ 的 Si(100) 单晶硅片,薄膜制备采用 (Ag/Cu/CoPt)₃ 多层膜的形式,即先在硅片上溅射一层 Ag 膜,再溅射一层 Cu,再在上面溅射一层 CoPt,然后循环三次,在制备的过程中通过控制溅射时间来控制各层的厚度以及组分,然后将制备的 (Ag/Cu/CoPt)₃ 多层膜在低于 10⁻³ Pa 的真空环境下退火,从而得到掺杂少量 Cu 元素的 CoPtCu/Ag 纳米复合膜. 薄膜的组分以及厚度由卢瑟福背散射谱仪 (RBS) 进行测量. 用 Bruker D8 X 射线衍射仪 (XRD) 对晶体结构进行表征,利用 FEI Tecnai F20 高分辨透射电子显微镜 (TEM) 对样品内部微结构进行了分析,用振动样品磁强计 (VSM) 对样品磁性进行了分析.

3. 结果与分析

制备态薄膜为面心立方 (fcc) 结构,需要经过足够高温退火后,薄膜转变为所需要的有序的面心四方 (fct) 结构. 图 1 为样品 Co₃₅Pt₃₄Cu₆Ag₂₅ 经不同温度退火 30 min 后的 XRD 谱,从图 1 可以看出,450℃ 退火后的样品已经出现了明显的 (001) 超晶格衍射峰,这说明薄膜中 CoPt 晶粒已经转变为 fct 结构. 一般来说 CoPt/Ag 系列纳米复合膜需要在 600℃ 以上的高温下才能发生相变,在薄膜中掺杂少量的 Cu 元素以后薄膜在 450℃ 就开始发生相变,相变温度降低了大约 150℃. 这可能是由于在退火的过程中 Cu 原子与 CoPt 颗粒结合生成了 CoPtCu 固溶体,CoPt 晶粒的晶格常数发生了微小的改变,使 CoPt 从 fcc 结构转变到 fct 结构所需要的激活能量降低,从而使 CoPt 晶粒的相变温度降低,也可能是由于形成了 CoPtCu 三元合金,熔点的降低导致了 CoPt 低温有序化. 从图 1 可以看出,当退火温度升高到 500℃

时 (001) (002) 等 (00L) 族衍射峰的强度显著增强, (001) 衍射峰与 (111) 峰的强度比 $I(001)/I(111) = 5$ 这说明经 500℃ 退火后,薄膜中 CoPt 颗粒相变更完全,而且薄膜还沿 (001) 方向择优取向. 但当退火温度进一步升高到 550℃ 时,各衍射峰的强度进一步增强,并且薄膜的垂直取向更明显,这正是我们所需要的.

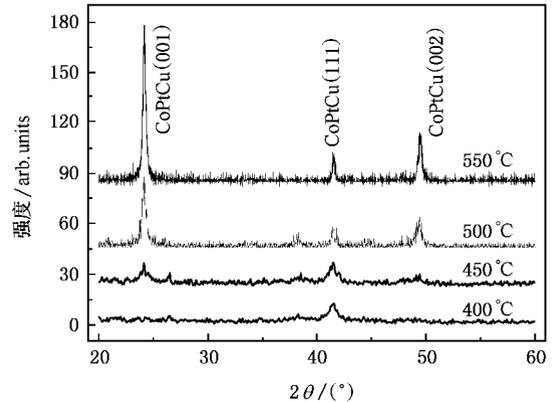


图 1 样品 Co₃₅Pt₃₄Cu₆Ag₂₅ 经不同温度退火 30 min 后的 XRD 谱

为了研究 CoPtCu/Ag 纳米复合膜中 Cu 以及 Ag 在对薄膜结构以及性能方面所起的作用,我们分别制备了不同组分的 CoPtCu/Ag 纳米复合膜,退火后分别进行 XRD 等表征. 图 2 为不同组分的 CoPtCu/Ag 纳米复合膜经 500℃ 退火后的 XRD 谱,通过对三个样品的 RBS 谱进行拟合,得到薄膜的组分分别为 Co₃₅Pt₃₄Cu₆Ag₂₅, Co₄₀Pt₃₆Cu₈Ag₁₆, Co₄₅Pt₃₉Cu₉Ag₇. 从图可以看出,薄膜中 Cu 元素的含量在 6%—9% 之间时,薄膜中 Ag 元素在 7%—25% 范围变化时,薄膜经 500℃ 退火后均已经发生了相变,而 CoPtAg 薄膜需要在 600℃ 以上的温度才开始相变,可见薄膜中 Cu 原子的存在能够有效地降低薄膜的有序化温度. (001) 峰与 (111) 峰的强度比 $I(001)/I(111)$ 能够比较直观的反映薄膜的取向程度,如果 $I(001)/I(111)$ 值越大,说明薄膜沿 (001) 取向越明显. 当薄膜中 Ag 的含量为 7%, 16%, 25% 时, $I(001)/I(111)$ 值分别对应为 1.2, 6, 4, 当薄膜中 Ag 的含量为 16% 时,薄膜的垂直取向最明显,可见薄膜中的 Ag 含量在一定范围内时 Ag 能有效诱导薄膜的垂直取向,这可能是由于退火过程中部分 Ag 扩散到薄膜顶层形成一层薄的 Ag 顶层,当 Ag 层较薄时 Ag 膜趋向于沿 (002) 方向择优取向,由于晶格匹配,沿 (002) 方向择优取向的 Ag 顶层诱导了 L1₀ 结构 CoPt 晶粒沿垂直

膜面方向择优取向。从图 2 中可以看到 Ag(200) 衍射峰,但由于薄膜中 Ag 含量较少 Ag 层较薄的缘故,Ag(200) 衍射峰不是很明显。从图 2 可以看出,Ag 的含量太多或者太少均不利于薄膜的垂直取向。这可能是由于薄膜中的 Ag 含量太少时,退火过程中薄膜中的 Ag 不足以扩散到薄膜顶部形成顶层来有效诱导薄膜的垂直取向,而且薄膜中的 Ag 含量太少,退火过程中 CoPt 晶粒容易过分长大,也不利于薄膜的垂直取向;薄膜中的 Ag 含量太多时,可能由于 Ag 层太厚薄膜在退火过程中各原子之间不能充分复合等原因而不利于薄膜的垂直取向。

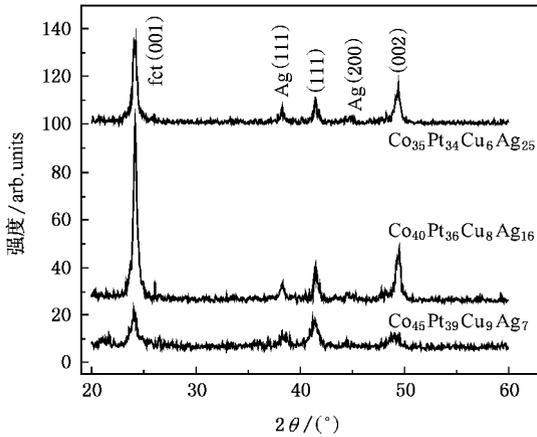


图 2 不同组分的 CoPtCu/Ag 纳米复合膜经 500°C 退火后的 XRD 谱

图 3 为 500°C 退火的样品 $Co_{40}Pt_{36}Cu_8Ag_{16}$ 的卢瑟福背散射 (RBS) 谱,如图 3 所示,RBS 谱中 Ag 元素的峰为一个有台阶的非对称的峰,这意味着退火后薄膜中的 Ag 的分布是不均匀的,通过 SIMNRA 5.0 程序对数据进行拟合发现退火后薄膜的 (CoPt/Cu/Ag) 多层膜的结构被打破,部分 Ag 原子在退火的过程中向薄膜的顶层扩散,在薄膜的顶层形成了一层薄的 Ag 薄膜层,中间层为 CoPtCu/Ag 纳米复合膜。

图 4 为 500°C 退火的样品 $Co_{40}Pt_{36}Cu_8Ag_{16}$ 的高环暗场像 (HAADF) 以及元素分布图,其中曲线 1—4 分别为样品截面上沿厚度方向 Pt, Co, Cu, Ag 元素的分布情况,元素分布的位置是从薄膜底部开始的,即元素分布为从薄膜底层到顶层。从图 4(a) 可以看出,薄膜厚度大约为 30 nm,薄膜厚度分布较均匀,从图 4(b) 可以看出,薄膜中 Co 原子和 Pt 原子的比例接近 1:1,Cu 原子在薄膜中均匀分布,但从图也可以看出部分 Ag 原子趋向于向薄膜顶层扩散,正是由于扩散的 Ag 原子在薄膜内形成了一层薄的 Ag 顶层,从而有效得诱导了薄膜的垂直取向,这与 RBS

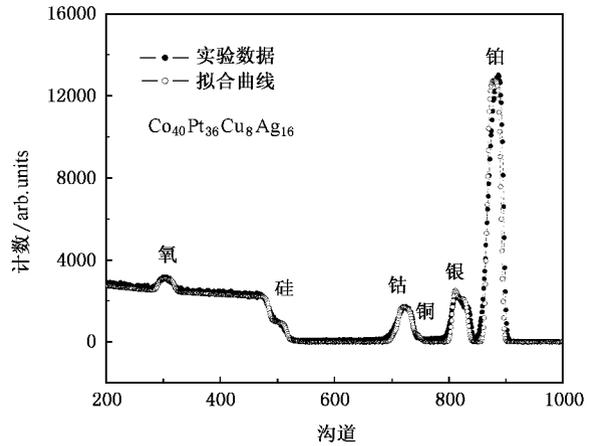


图 3 500°C 退火的样品 $Co_{40}Pt_{36}Cu_8Ag_{16}$ 的卢瑟福背散射 (RBS) 谱

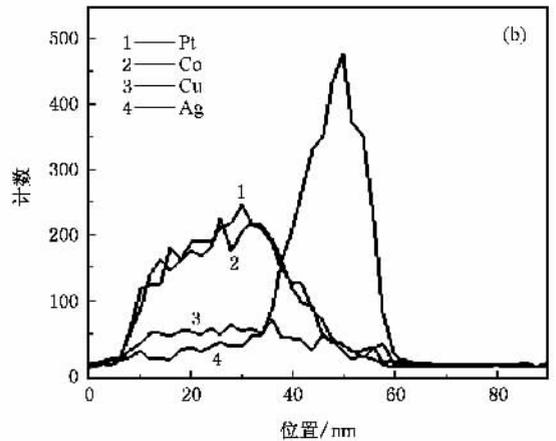
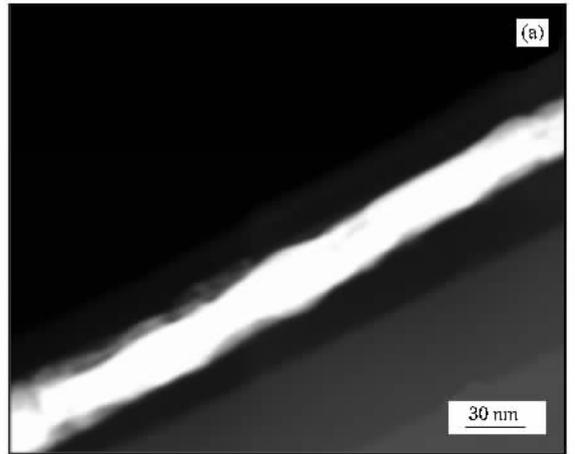


图 4 500°C 退火样品 $Co_{40}Pt_{36}Cu_8Ag_{16}$ 的高环暗场像 (HAADF) 以及薄膜中元素分布图

拟合的结论以及 XRD 结果是一致的。

图 5(a) 为 500°C 退火后样品 $Co_{40}Pt_{36}Cu_8Ag_{16}$ 的透射电镜截面明场像,图 5(b) 为相应的高分辨电子显微像。从图 5(a) 可以看出,薄膜厚度大约为

30 nm 退火后的薄膜中的 CoPtCu 晶粒为岛状分布, 而且晶粒间相互间隔较均匀. 目前的研究表明, 薄膜中磁性颗粒间间距达到 2—5 nm 时, 颗粒间的磁相互作用很小可以忽略不计^[13], 从图 5(b) 可以看出, 晶粒尺寸大小一致而且晶粒间相互间隔较均匀, 晶粒尺寸主要集中在 4—5 nm, 晶粒间间距大约为 2 nm, 所以可以推测, 该样品 CoPtCu 晶粒间的磁

相互耦合作用很小.

为了研究薄膜组分对退火后薄膜磁性能的影响, 我们分别测量了不同组分的样品的磁滞回线. 图 6 中分别为 500°C 退火样品 $\text{Co}_{35}\text{Pt}_{34}\text{Cu}_6\text{Ag}_{25}$ (a), $\text{Co}_{40}\text{Pt}_{36}\text{Cu}_8\text{Ag}_{16}$ (b), $\text{Co}_{47}\text{Pt}_{40}\text{Cu}_{10}\text{Ag}_3$ (c), $\text{Co}_{45}\text{Pt}_{39}\text{Cu}_9\text{Ag}_7$ (d) 的磁滞回线, 图中虚线为平行于膜面方向, 实线为垂直于膜面方向. 从图 6 可以看出, 薄膜中 Cu 的含

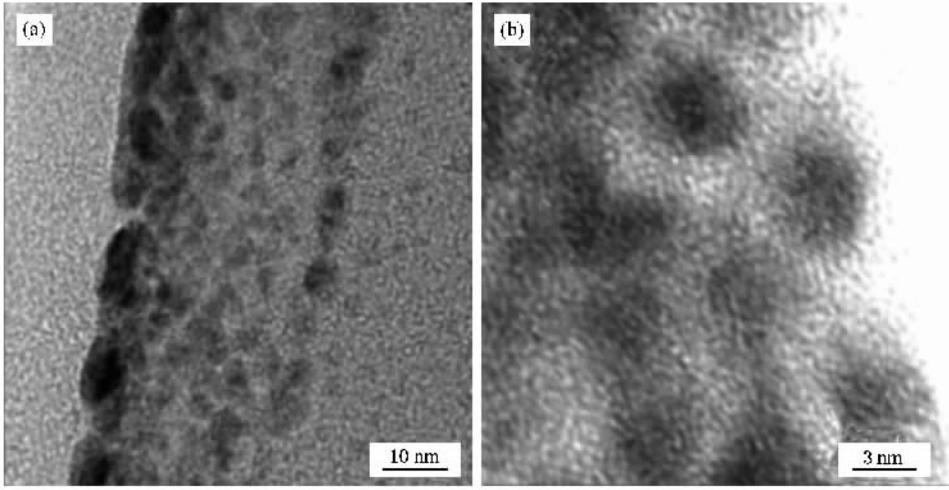


图 5 500°C 退火后样品 $\text{Co}_{40}\text{Pt}_{36}\text{Cu}_8\text{Ag}_{16}$ 的透射电子显微镜截面明场像 (a) 和高分辨电子显微镜像 (b)

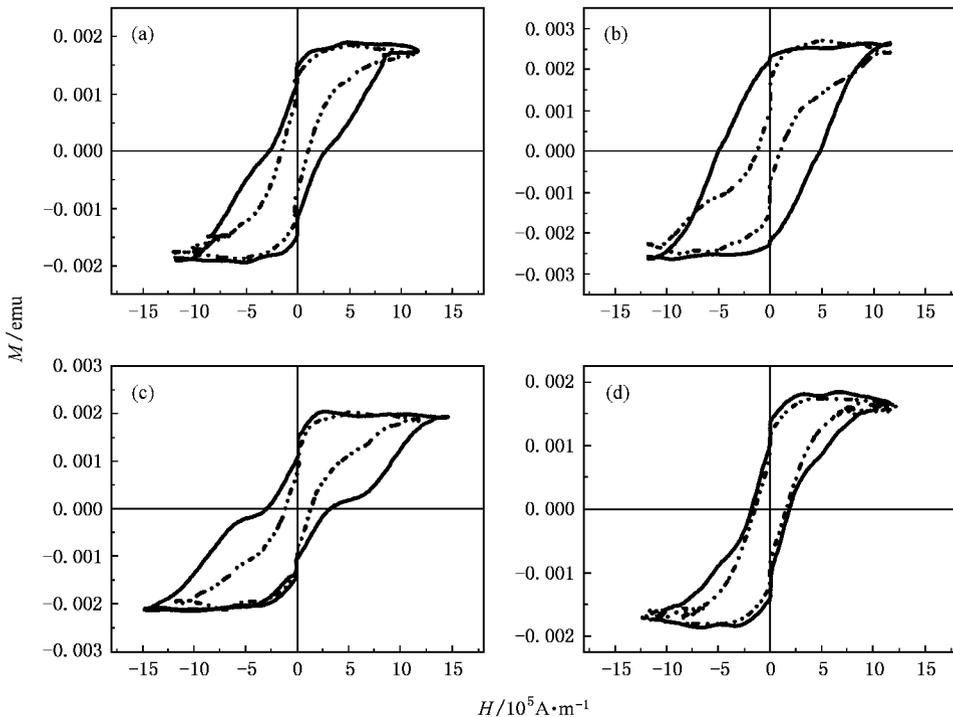


图 6 500°C 退火样品 $\text{Co}_{35}\text{Pt}_{34}\text{Cu}_6\text{Ag}_{25}$ (a), $\text{Co}_{40}\text{Pt}_{36}\text{Cu}_8\text{Ag}_{16}$ (b), $\text{Co}_{47}\text{Pt}_{40}\text{Cu}_{10}\text{Ag}_3$ (c), $\text{Co}_{45}\text{Pt}_{39}\text{Cu}_9\text{Ag}_7$ (d) 的磁滞回线

量在 6%—10% 时,薄膜的矫顽力在 9.6×10^4 — 5.0×10^5 A/m 范围内变化,一般来说这么大的矫顽力肯定来自 fct 结构 CoPt 晶粒,所以从磁滞回线也可以看出,所有的样品在 500℃ 退火后已经发生了相变. $L1_0$ 结构的 CoPt 晶粒为面心四方结构, c 轴为磁化易轴,薄膜在该该方向易磁化饱和,矫顽力较大;平行于膜面方向为难磁化方向,薄膜在该方向难被磁化,因此垂直取向的 CoPt 基纳米复合膜表现为垂直各向异性. 从图可以看出,薄膜中 Ag 的含量在 3%—25% 范围变化时,薄膜的磁性有很大变化,当薄膜中 Ag 的含量只有 3% 时(图 (c)),薄膜的磁滞回线出现明显的腰峰,这可能是由于薄膜没有相变完全, fct 相与 fcc 相共存的原因. 从图 (c) (d) 可以看出,当薄膜中 Ag 的含量较少时,薄膜在垂直于膜面方向上的矫顽力比平行于膜面方向的矫顽力稍大,薄膜的垂直各向异性不明显. 当加大薄膜中 Ag 的含量,如图 (b) 所示,薄膜中 Ag 的含量达到 16% 时,薄膜在垂直膜面方向易磁化达到饱和,矫顽力为 $H_c = 5.0 \times 10^5$ A/m,薄膜在平行于膜面方向的矫顽力仅为 $H_c = 9.6 \times 10^4$ A/m,薄膜表现了较明显的垂直各向异性,这是由于薄膜的垂直取向的原因,这与其 XRD 测试结果是相一致的. 当薄膜中 Ag 的含量进一步增加达到 25% 时,如图 (a) 所示,薄膜的矫顽力明显减小,这可能是由于薄膜中 Ag 能够有效抑制退火过程中 CoPt 晶粒的长大,样品 $Co_{35}Pt_{34}Cu_6Ag_{25}$ (a) 中 Ag 的含量最多,退火后晶粒的尺寸最

小,所以矫顽力也相对较小,这与前一章的结论是一致的. 样品 $Co_{35}Pt_{34}Cu_6Ag_{25}$ (a) 的垂直方向的矫顽力为 2.8×10^5 A/m,平行于膜面方向的矫顽力为 1.1×10^5 A/m,可见其垂直取向不是很明显. 综合图 6 (a)—(d) 可以看出,薄膜中适量的 Ag 能有效地诱导薄膜的 (001) 取向生长,但薄膜中 Ag 的含量太多或者太少均不利于薄膜的垂直取向生长,这与 XRD 图谱的结论是一致的.

4. 结 论

实验表明,薄膜中一定含量的 Ag 元素能够有效诱导薄膜的 (001) 取向,Cu 元素的加入能有效降低薄膜的相变温度,通过优化薄膜中 Ag 以及 Cu 的含量,成功得制备出了低相变温度垂直取向的 CoPtCu/Ag 纳米复合膜,该膜在 450℃ 退火即可发生相变,该温度比目前所报导的 CoPtAg 纳米复合膜的相变温度降低了 150℃. 对于特定组分为 $Co_{40}Pt_{36}Cu_8Ag_{16}$ 的薄膜,经 500℃ 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 5.0×10^5 A/m,并且薄膜的晶粒尺寸仅为 4—5 nm. 通过进一步优化薄膜组分以及工艺,有望在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 CoPtCu/Ag 纳米复合膜.

- [1] Zhang Z R, Liu H, Han B S 2002 *Chin. Phys.* **11** 629
- [2] Zhang A G, Wang Y J, Han X F, Zhan W S 2004 *Chin. Phys.* **13** 2153
- [3] Zhang L J, Cai J W, Meng F B, Li Y X 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 450 (in Chinese) [张丽娇、蔡建旺、孟凡斌、李养贤 2006 物理学报 **55** 450]
- [4] Kang K, Zhang Z G, Papisoi C, Suzuki T 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 404
- [5] Zhao Z L, Ding J, Inaba K, Chen J S, Wang J P 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 2196
- [6] Hsu Y N, Jeong S, Laughin D E 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 7068
- [7] Li B H, Huang F, 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]
- [8] Manios E, Karanasos V, Niarchos D, Panagiotopoulos I 2004 *J. Magn. Magn. Mater.* **272-276** 2169
- [9] Xue S X, Wang H, Yang F J, Wang J A, Cao X *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5395 (in Chinese) [薛双喜、王 浩、杨辅军、王君安、曹 歆等 2005 物理学报 **54** 5395]
- [10] Xue S X, Wang H, Wang H B, Yang F J, Wang J A, Cao X *et al* 2006 *J. Magn. Magn. Mater.* **306** 332
- [11] Yamaguchi H, Kitakami O, Okamoto S, Shimada Y, Oikawa K, Fukamichi K 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2001
- [12] Kitakami O, Shimada Y, Oikawa K, Daimon H, Fukamichi K 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1104
- [13] Yogi T, Nguyen T A 1993 *IEEE Trans. Magn.* **29** 307

Low-temperature ordered CoPtCu/Ag nanocomposite film with (001) texture ^{*}

Xue Shuang-Xi^{1)†} Wang Hao²⁾ S.P. Wong³⁾

¹⁾ *Faculty of Physics and Electronic Engineering, Taizhou University, Linhai 317000, China*

²⁾ *Faculty of Physics and Electronic Technology and Nanotechnology Research Centre, Hubei University, Wuhan 430062, China*

³⁾ *Department of Electronic Engineering, The Chinese University of Hong Kong, Hong Kong, China*

(Received 9 October 2006 ; revised manuscript received 29 November 2006)

Abstract

CoPtCu/Ag nanocomposite films have been prepared using CoPt/Cu/Ag multilayer precursor by magnetron sputtering and subsequent vacuum thermal annealing. Low-temperature ordered CoPtCu/Ag nanocomposite films with (001) texture have been prepared successfully with the optimized content of Ag and Cu in the films. The CoPtCu/Ag films start ordering at a low annealing temperature of 450 °C, which is roughly lower by 150 °C than that needed for most CoPt-based films. Our present study shows that the Ag plays a dominant role in inducing the (001) texture of the film and the Cu additive is very effective to reduce the ordering temperature in CoPtAg system. The $\text{Co}_{40}\text{Pt}_{36}\text{Cu}_8\text{Ag}_{16}$ film after annealing at 500 °C exhibits a large perpendicular coercivity of 5.0×10^5 A/m with a small average grains size of 4—5 nm, implying the potential of the films as future ultrahigh density magnetic recording media.

Keywords : magnetic recording materials, CoPt, nanocomposite film

PACC : 7550S, 7500, 6855

^{*} Project supported by National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50371056).

[†] E-mail : shuangxixue@126.com