

# $(\text{Pt}_3\text{Co})_{1-x}\text{Ni}_x$ 合金薄膜的结构、 磁性和磁光特性研究\*

周 健 荀 坤 沈德芳

(中国科学院上海冶金研究所, 上海 200050)

夏国强 郑玉祥 陈良尧

(复旦大学物理系, 上海 200433)

(1999 年 6 月 10 日收到; 1999 年 8 月 14 日收到修改稿)

采用直流溅射的方法, 在  $\text{Pt}_3\text{Co}$  合金靶上加贴 Ni 片, 把  $(\text{Pt}_3\text{Co})_{1-x}\text{Ni}_x$  合金薄膜中非磁性原子与磁性原子的比率从 3:1 调制到 1:1. 通过高角 X 射线衍射谱和磁性的研究, 发现  $\langle 111 \rangle$  织构至少在 0.33—0.50 的 Ni 成分范围内不是引起垂直磁各向异性的主要原因. 在此基础上研究了  $(\text{Pt}_3\text{Co})_{1-x}\text{Ni}_x$  合金薄膜的磁光特性. 研究表明, 适量 Ni 合金化 ( $x=0.43$ ) 可以获得较低的  $(\text{Pt}_3\text{Co})_{1-x}\text{Ni}_x$  合金薄膜居里温度, 同时保持较高的垂直磁各向异性、较大的矫顽力和蓝波长下较高的 Kerr 转角, 从而为 PtCoNi 合金薄膜的实用化提供了实验参考.

PACC: 7560E; 7570

## 1 引 言

Pt/Co 多层膜和  $\text{Pt}_3\text{Co}$  合金薄膜不但具有高垂直磁各向异性、大矫顽力、强抗腐蚀能力, 更主要的是其在蓝波段有较高的 Kerr 转角, 因而被视为最有希望替代 TbFeCo 材料的第二代高密度磁光记录材料之一<sup>[1]</sup>. 然而, 文献报道<sup>[2]</sup>的  $\text{Pt}_3\text{Co}$  合金薄膜的居里温度普遍高于 300 °C, Pt/Co 多层膜的居里温度则高达 400 °C. 这不仅需要较高的写入功率而且会加剧写入过程中的表面或层间热扩散, 这是目前制约这类材料实用化的原因之一. 关于 Pt/Co 多层膜掺杂方面的工作已有报道. 1993 年, Krishnan 等<sup>[3]</sup>首先通过在 Pt/Ni 多层膜 Ni 层中掺 Co 的方法获得了居里温度为 200 °C 的多层膜磁光材料, 尽管矫顽力只有 112 kA/m. 1998 年, Wang 等<sup>[4]</sup>则采用在 Pt 层中掺 Ni 的方法进行了研究, 结果发现 Ni 增加引起了  $T_C$  的上升. Pt-Co 合金膜掺杂方面, Kim 等利用 Fe 和 Mn 对  $\text{Pt}_3\text{Co}$  进行了掺杂研究, 但主要侧重于温度、磁场对材料磁特性影响的探讨, 对磁光记录特性方面没有涉及. 到目前为止, 关于  $\text{Pt}_3\text{Co}$  的 Ni 合金化方面的工作还未见报道. 因此有必要就 Ni 与  $\text{Pt}_3\text{Co}$  薄膜合金化对  $(\text{Pt}_3\text{Co})_{1-x}\text{Ni}_x$  薄膜的结构、磁性和磁光特性的影响进行一些尝试性研究, 从而为该合金薄膜的实用化提供实验参考.

\* 国家自然科学基金(批准号: 69777016)资助的课题.

## 2 实 验

具有单轴磁各向异性的 $(\text{Pt}_3\text{Co})_{1-x}\text{Ni}_x$ 合金薄膜通过直流溅射的方法在加热玻璃衬底上获得. 衬底温度为  $275\text{ }^\circ\text{C}$ , 溅射 Ar 气压为  $6\text{ Pa}$ , 薄膜厚度为  $42\text{ nm}$ .  $(\text{Pt}_3\text{Co})_{1-x}\text{Ni}_x$  合金薄膜通过调节 Ni 和  $\text{Pt}_3\text{Co}$  在靶上的相对面积比获得, 成分由卢瑟福背散射谱仪确定. 预溅射真空度为  $4 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ , Ar 气纯度为  $99.999\%$ . 膜层厚度由台阶仪测定. 结构由 X 射线衍射仪确定. Kerr 磁滞回线用 Kerr 谱仪在  $633\text{ nm}$  波长下测得. 居里温度  $T_C$  由 Hall 法<sup>[5]</sup>测得. 电流线和 Hall 电压线通过四探针 ( $10\text{ mm} \times 3.5\text{ mm}$ ) 与膜面接触. 薄膜置于  $8\text{ kA/m}$  的垂直磁场中, 测量在  $2 \times 10^{-3}\text{ Pa}$  的真空条件下进行. 温度通过加热丝和冷却水调节. 用 Pt 电阻温度计测量温度.

## 3 结果及讨论

一个有序的  $\text{Pt}_3\text{Co}$  材料通常呈现出面心立方 (fcc) 结构, 系统磁性的主要贡献者 Co 原子 (单个 Co 原子磁矩约为  $1.7\text{ }\mu_B$ ) 处于第二近邻位置, 占据着 fcc 结构的顶角位置; 12 个 Pt 原子位居第一近邻壳上, 在磁性 Co 原子的作用下, Pt 原子也会贡献少许磁性 ( $\text{Pt}_3\text{Co}$

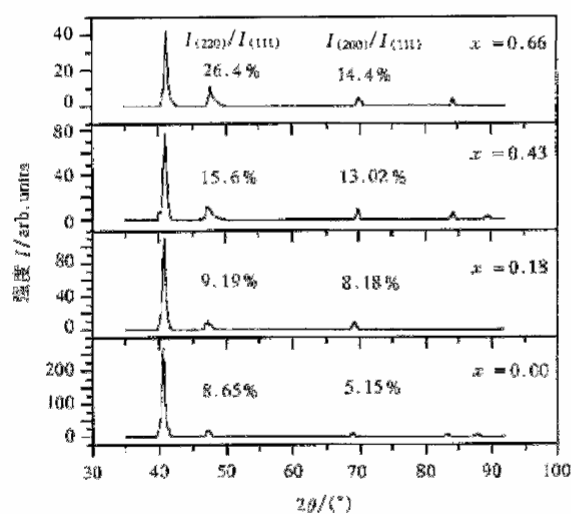


图 1 不同 Ni 成分下  $(\text{Pt}_3\text{Co})_{1-x}\text{Ni}_x$  合金薄膜的 X 射线衍射谱

合金中单个 Pt 原子约化磁矩约为  $0.35\text{ }\mu_B$ ). 然而, 低温下形成的无序结构中, 磁性和非磁性原子任意占位. 现研究的系统中, 样品衬底温度为  $275\text{ }^\circ\text{C}$ , 远低于无序-有序转变温度<sup>[6]</sup> ( $550\text{--}730\text{ }^\circ\text{C}$ ), 因而,  $(\text{Pt}_3\text{Co})_{1-x}\text{Ni}_x$  ( $x = 0\text{--}0.66$ ) 合金薄膜呈化学无序相结构. 为了从实验上探讨 Ni 与  $\text{Pt}_3\text{Co}$  合金化对  $(\text{Pt}_3\text{Co})_{1-x}\text{Ni}_x$  合金薄膜结构的影响, 我们测定了不同 Ni 成分的  $(\text{Pt}_3\text{Co})_{1-x}\text{Ni}_x$  ( $x = 0, 0.18, 0.43, 0.66$ ) 的 X 射线衍射谱 (XRD). 如图 1 所示, 不同 Ni 成分下的 XRD 曲线中都观察到 3—5 个峰, 且观察到明显的  $\langle 111 \rangle$  织构. 这是在低温下形成的高温相. 在 Ni 从零增加到  $0.66$  的过程中, XRD 曲线上未发现 NiO 的峰, 从而在这一范围内可以排除 Ni 氧化的可能. 随着 Ni 的增加 XRD 的  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 200 \rangle$ ,  $\langle 220 \rangle$  峰强度都逐渐下降,  $\langle 200 \rangle$  和  $\langle 220 \rangle$  与  $\langle 111 \rangle$  峰的相对峰强  $I_{(200)}/I_{(111)}$  和  $I_{(220)}/I_{(111)}$  逐渐增大, 因而  $\langle 111 \rangle$  织构逐渐减弱. 表 1 中给出了  $\text{Pt}_3\text{Co}$ ,  $(\text{Pt}_3\text{Co})_{1-x}\text{Ni}_x$  和  $\text{PtCo}$  合金不同峰对应的晶面间距. 随着 Ni 的增加,  $(\text{Pt}_3\text{Co})_{1-x}\text{Ni}_x$  XRD 的  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 200 \rangle$ ,  $\langle 220 \rangle$ ,  $\langle 311 \rangle$  和  $\langle 222 \rangle$  峰的峰位越来越与  $\text{PtCo}$  合金薄膜的  $\langle 101 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$ ,

表 1  $CoPt_3$ (fcc),  $CoPt$ (fcc)和不同 Ni 成分 ( $x = 0, 0.33, 0.43, 0.66$ )下  $(CoPt_3)_{1-x}Ni_x$  合金薄膜的晶格常量  $d_{hkl}$

CoPt <sub>3</sub> (fcc)		(CoPt <sub>3</sub> ) <sub>1-x</sub> Ni <sub>x</sub>				CoPt(fcc)	
<i>d</i> /nm	<i>hkl</i>	<i>x</i> = 0	<i>x</i> = 0.16	<i>x</i> = 0.43	<i>x</i> = 0.66	<i>d</i> /nm	<i>hkl</i>
0.2224	111	2.222	2.217	2.20	2.18	0.2166	101
0.1927	200	1.927	1.924	1.913	1.903	0.1896	110
0.13627	220	1.366	1.361	1.346	1.342	0.1341	200
0.11620	311	1.162	—	1.148	1.146	0.1142	211
0.11125	222	1.113	—	1.099	—	0.10831	202

$\langle 200 \rangle$ ,  $\langle 211 \rangle$ 和  $\langle 202 \rangle$ 的各对应峰位接近. 当  $x$  为 0.66 时,  $(Pt_3Co)_{1-x}Ni_x$  ( $x = 0.66$ ) (即  $(Co_{0.33}Ni_{0.66})Pt$ )的各峰与 PtCo 的对应峰最为接近. 由于  $\langle 101 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$ 和  $\langle 211 \rangle$ 只有在有序相中才会出现, 而有序相形成温度 (550—730 °C) 远高于现研究薄膜制备温度, 因此,  $(Pt_3Co)_{1-x}Ni_x$  ( $x = 0.66$ )与 PtCo 的各对应峰位的相似性并不意味着  $(Pt_3Co)_{1-x}Ni_x$  中 fct 有序相的形成. 考虑到 Pt, Ni 和 fcc Co 的晶格常量分别为 0.392, 0.352 和 0.355 nm, 有理由认为, Ni 的引入影响了 Pt 和 Co 的配位, 从而降低了  $(Pt_3Co)_{1-x}Ni_x$  薄膜的各晶面间距  $d_{hkl}$ .  $(Co_{0.33}Ni_{0.66})Pt$  与 PtCo 的各对应峰位相似但并不完全重合, 可能是由于 Ni 和 fcc Co 晶格常量的相似性造成的.

图 2 给出了 Pt-Co, Pt-Ni 和 Pt-Co-Ni 系统的居里温度  $T_C$  与 Pt 成分的关系. 其中 Pt-Co, Pt-Ni 的数据分别来自 Leroux 等<sup>[6]</sup>和 Sanchez 等<sup>[7]</sup>, Pt-Co-Ni 的数据来自我们的实

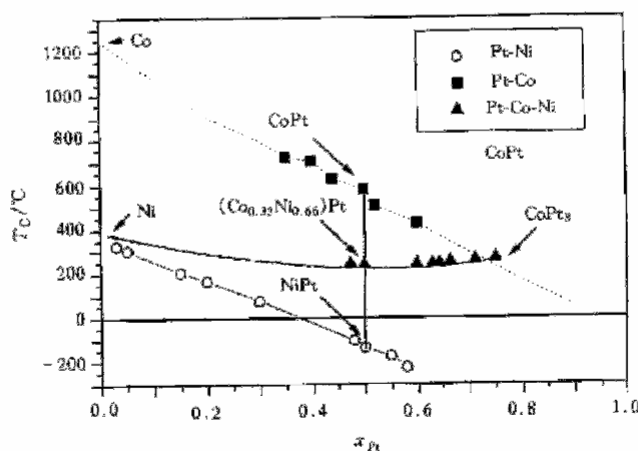


图 2  $CoPt_3$ (fcc),  $CoPt$ (fcc)和  $(CoPt_3)_{1-x}Ni_x$  ( $x = 0-0.7$ )合金薄膜的居里温度  $T_C$  随 Pt 含量  $x_{Pt}$  的变化关系 Pt-Co, Pt-Ni 的数据分别取自文献<sup>[6]</sup>和<sup>[7]</sup>

验. 在 Pt-Co, Pt-Ni 系统中, 随着 Pt 成分的增加,  $T_C$  几乎线性地递减, 非磁性原子比率经历从 1:3 到 1:1 再到 3:1 的变化, 伴随着成分的变化, 系统结构也同时经历了从  $L1_2$  到  $L1_0$  再到  $L1_2$  的相变过程. 这里, 我们的结果表明, 未加 Ni 的  $Pt_3Co$  合金薄膜在  $3.2 \times 10^5$  A/m 的外加磁场下居里温度  $T_C$  为 268 °C, 在  $8 \times 10^3$  A/m 的外加磁场下居里温

度  $T_C$  为  $240\text{ }^\circ\text{C}$ . 这一结果明显低于 Rooney 等在  $16 \times 10^3\text{ A/m}$  测量磁场下  $300\text{ nm}$  样品的结果 ( $T_C = 330\text{ }^\circ\text{C}$ ), 但高于 Sanchez 等的报道 ( $T_C \approx 200\text{ }^\circ\text{C}$ ). 由于 Sanchez 的样品形成温度约为  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , 而 Rooney 等的结果表明, 衬底温度对  $\text{Pt}_3\text{Co}$  薄膜样品的居里温度有明显影响, 衬底温度为  $800\text{ }^\circ\text{C}$  左右的条件下, 薄膜  $T_C$  为  $210\text{ }^\circ\text{C}$ , 因此我们与 Sanchez 等结果的差异可归因于样品形成温度的差异. 我们与 Rooney 等实验结果的差异可能由于薄膜厚度差异引起. 测量了不同厚度  $42$  和  $100\text{ nm}$  的  $(\text{Pt}_3\text{Co})_{1-x}\text{Ni}_x$  ( $x = 0.66$ ) 薄膜的  $T_C$  分别为  $245$  和  $280\text{ }^\circ\text{C}$ . 有理由相信, 这种由于薄膜厚度引起的  $T_C$  差异在  $\text{Pt}_3\text{Co}$  中同样可能发生. 由于测量磁场差异为  $8 \times 10^3\text{ A/m}$ , 因此引起的  $T_C$  差异不是主要因素. 尽管在  $x$  为  $0-0.66$  范围内 XRD 曲线上未发现明显的 Ni 峰, 但随着 Ni 的进一步增加, Ni 堆砌将不可避免地出现, 而文献报道<sup>[7]</sup> Ni 的居里温度为  $350\text{ }^\circ\text{C}$  (高于  $268\text{ }^\circ\text{C}$ ), 可以预测, Ni 的过度引入很可能会在某一成分范围处导致  $T_C$  的上升. 这与图 3 显示的  $(\text{Pt}_3\text{Co})_{1-x}\text{Ni}_x$  ( $x = 0-0.7$ ) 合金薄膜的实验结果是一致的. 如图 3 所示, 随着 Ni 成分  $x$  的增大居里温度先降低 (从  $268\text{ }^\circ\text{C}$  降至  $242\text{ }^\circ\text{C}$ ),  $T_C$  下降幅度达  $26\text{ }^\circ\text{C}$ , 当  $x > 0.5$  后,  $T_C$  又开始增加. 从实际意义上考虑,  $T_C$  的上升会提高磁光记录的功率, 因此, 要获得令人满意的  $T_C$ , 最好在高 Ni 成分区内进行选择. 仅从获得低  $T_C$  的角度考虑, 可选择  $x$  为  $0.4-0.7$  的范围.

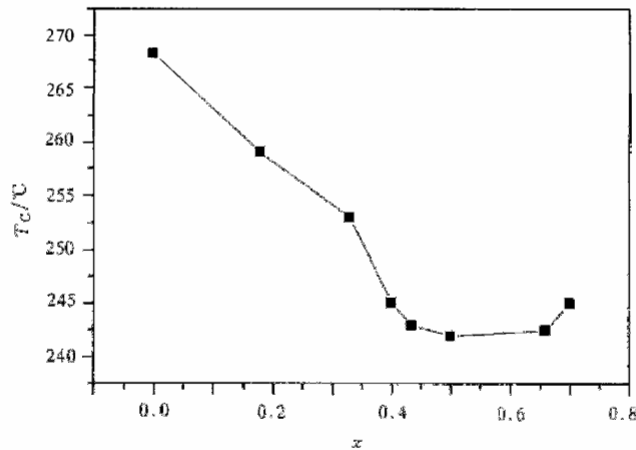


图 3  $(\text{Pt}_3\text{Co})_{1-x}\text{Ni}_x$  ( $x = 0-0.7$ ) 合金薄膜的居里温度  $T_C$  随 Ni 含量  $x$  的变化关系

图 4 显示了  $(\text{Pt}_3\text{Co})_{1-x}\text{Ni}_x$  ( $x = 0-0.5$ ) 合金薄膜中 Kerr 磁滞回线随 Ni 成分的变化关系. 测量波长为  $633\text{ nm}$ . 由图 4 可知, 随着 Ni 含量的增加, 薄膜的单轴磁各向异性在 Ni 成分  $x$  为  $0-0.33$  的范围内不断下降, 而在  $0.33-0.50$  的范围内又会不断提高. 关于单轴磁各向异性的起源, Lin 等<sup>[8]</sup> 认为  $\langle 111 \rangle$  峰的织构是导致单轴磁各向异性的原因. 从上面的 XRD 实验结果可见, 随着 Ni 成分从零增加到  $0.66$ ,  $\langle 111 \rangle$  峰的织构逐渐减弱. 从 Kerr 磁滞回线上看, 随着 Ni 成分增加, 单轴磁各向异性在  $x$  为  $0-0.33$  的范围内不断下降; 而在  $0.33-0.50$  的范围内不断上升. 因此, 至少可以认为 Ni 成分在  $0.33-0.50$  的范围内, 织构在现研究系统中不是引起单轴磁各向异性的主要原因. 随 Ni 成分的增加, 矫顽力  $H_c$  经历了先减小后增大的过程.  $x = 0.33$  时  $H_c$  降为最小值  $144\text{ kA/m}$ . 在  $x$  为

0.43—0.50 的范围内,  $H_c$  始终大于 304 kA/m, 已高出了  $\text{Pt}_3\text{Co}$  薄膜的矫顽力 (256 kA/m). 这无疑对磁光记录是有利的. 剩余 Kerr 转角与饱和 Kerr 转角之比  $\theta_r/\theta_s$  除在  $x=0.33$  处为 0.7, 其它均为 1. 在 633 nm 波长下饱和 Kerr 转角  $\theta_s$  随 Ni 成分的增加而增加. 这与 Pt/Co 多层膜中的饱和磁化强度随 Ni 成分的变化关系并不一致<sup>[4]</sup>. 具体原因尚待探讨. 但至少可以认为, 适度的 Ni 合金化 ( $x=0.43-0.50$ ) 同样可以改善  $\text{Pt}_3\text{Co}$  薄膜材料的单轴磁各向异性, 矫顽力和 Kerr 转角.

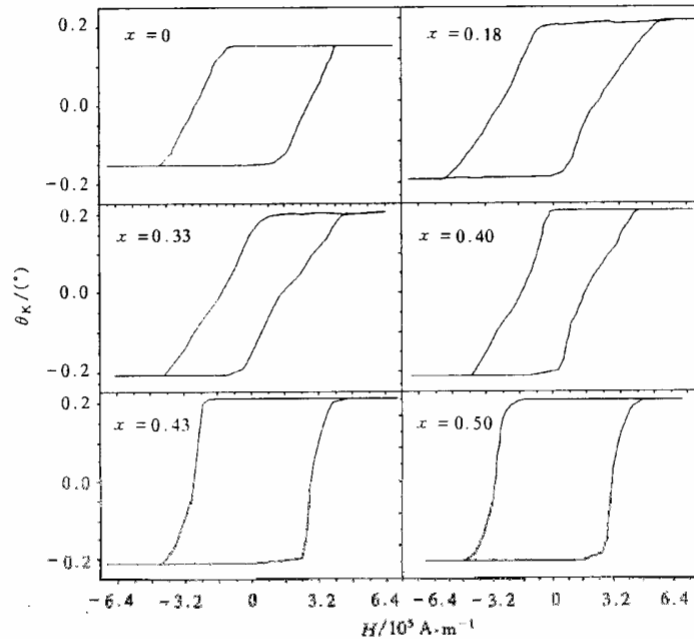


图 4 不同 Ni 成分下  $(\text{Pt}_3\text{Co})_{1-x}\text{Ni}_x$  ( $x=0, 0.18, 0.33, 0.40, 0.43, 0.50$ ) 合金薄膜的 Kerr 磁滞回线

$\text{Pt}_3\text{Co}$  合金薄膜所以引起了磁学界的兴趣, 更主要是由于其在蓝波波段具有相对于红波波段明显的记录优势. 因此, 有必要对 Ni 和  $\text{Pt}_3\text{Co}$  的合金化对不同波段的 Kerr 转角的影响进行探讨. 图 5 显示了  $(\text{Pt}_3\text{Co})_{1-x}\text{Ni}_x$  合金薄膜中不同 Ni 成分条件下 ( $x=0, 0.33, 0.43$ ) Kerr 磁光能谱图. 由图 5 不难发现, 在三种 Ni 成分下, 在 4.1 eV 处都出现了一个峰, 这与 Lange 等<sup>[9]</sup>的计算和实验相一致. Weller 等<sup>[10]</sup>在研究  $\text{Pt}_3\text{Co}$  薄膜时把这一现象归因于 Pt 5d 能带的贡献. 在红波波段, Ni 成分增加对 Kerr 转角有一定程度的增强, 但并不明显; 而在蓝波波段, 当  $x$  从零增加到 0.33, Kerr 转角绝对值从  $0.44^\circ$  降为  $0.38^\circ$ , 但当  $x$  继续增至 0.43 时, Kerr 转角绝对值又增为  $0.41^\circ$ . 因此, 在蓝波波段, Ni 成分增加对 Kerr 转角绝对值有一定程度的降低, 但只要引入的 Ni 含量选择合适, Kerr 转角绝对值可以保持在  $0.40^\circ$  以上, (光能在 3.8—4.5 eV 间). 这一结果明显高于现已实用的 TbFeCo 红波记录材料的相应值 ( $0.2^\circ-0.3^\circ$ )<sup>[11]</sup>. 综上所述, 为了降低居里温度, 同时获得较高的垂直磁各向异性、较大的矫顽力和蓝波波段中较高的 Kerr 转角, 在现研究的系统中选择

Ni 成分  $x$  为 0.43 比较合适.

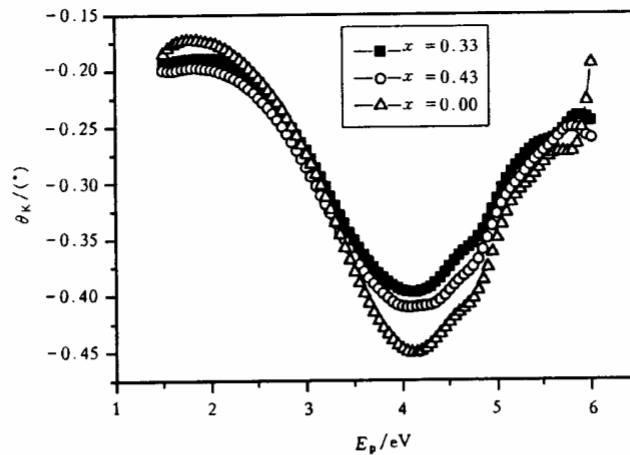


图 5 不同 Ni 成分下  $(\text{Pt}_3\text{Co})_{1-x}\text{Ni}_x$  ( $x=0, 0.33, 0.43$ ) 合金薄膜的 Kerr 转角  $\theta_K$  随光子能量  $E_p$  的变化关系

#### 4 结 语

研究了 Ni 与  $\text{Pt}_3\text{Co}$  薄膜合金化对  $\text{PtCoNi}$  的结构、磁性和磁光特性的影响. 结果表明:

- 1) 低  $T_c$  和高矫顽力可以在 0.43—0.50 的 Ni 成分范围内同时获得.
- 2)  $\langle 111 \rangle$  织构至少在 0.33—0.50 的 Ni 成分范围内不是引起垂直磁各向异性的主要原因.
- 3) Ni 适度合金化 ( $x=0.43$ ) 可以获得蓝波波段高于现已实用的  $\text{TbFeCo}$  材料的 Kerr 转角.

感谢邓剑盈研究生对本工作的帮助.

- [1] S. Hashimoto, Y. Ochiai, *J. Magn. Magn. Mater.*, **88**(1990), 211; T. A. Tysoc, S. D. Conradson, *Phys. Rev.*, **B54**(1996), 3702.
- [2] P. W. Rooney, A. L. Shapiro, M. Q. Tran, F. Hellman, *Phys. Rev. Lett.*, **75**(1995), 1843.
- [3] R. Krishnan *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **64**(1993), 2312.
- [4] Y. J. Wang, M. Zheng, J. Li, H. Kronmuller, *Phys. Rev.*, **B58**(1998), 3228.
- [5] T. Shirakawa, K. Okamoto, K. Onishi, S. Matsushita, Y. Sakurai, *IEEE Trans. Magn.*, **10**(1974), 795.
- [6] C. Leroux, M. C. Cadaville, V. Ferron-Bohnes, G. Inden, F. Hirs, *J. Phys. F*, **18**(1988), 2033.
- [7] J. M. Sanchez, J. L. Moran-Lopez, C. Leroux, M. C. Cadaville, *J. Phys.: Condens. Matter*, **1**(1989), 491.
- [8] C. J. Lin, G. L. Gorman, *Appl. Phys. Lett.*, **61**(1992), 1600.
- [9] R. J. Lange, S. J. Lee, S. Zellner, *Phys. Rev.*, **B58**(1998), 351.
- [10] D. Weller, H. Brandle, G. Gorman, C. J. Lin, H. Notarys, *Appl. Phys. Lett.*, **61**(1992), 2726.
- [11] D. Weller, W. Reim, *Appl. Phys.*, **A49**(1989), 599.

**THE STUDY OF THE STRUCTURAL, MAGNETIC AND  
MAGNETO-OPTICAL PROPERTIES OF  
 $(\text{Pt}_3\text{Co})_{1-x}\text{Ni}_x$  ALLOY FILMS\***

ZHOU JIAN XUN KUN SHEN DE-FANG

(*Shanghai Institute of Metallurgy, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050*)

XIA GUO-QIANG ZHENG YU-XIANG CHEN LIANG-YAO

(*Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433*)

(Received 10 June 1999; revised manuscript received 14 August 1999)

ABSTRACT

The ratio of non-magnetic to magnetic atoms was adjusted from 3 : 1 to 1 : 1 within the  $(\text{Pt}_3\text{Co})_{1-x}\text{Ni}_x$  system by sticking Ni chips to the  $\text{Pt}_3\text{Co}$  target. X-ray diffraction and magnetic results showed that perpendicular magnetic anisotropy was not caused by  $\langle 111 \rangle$  texture at least in the Ni content range of 0.33—0.50. Furthermore, the effect of the Ni addition to the  $\text{CoPt}_3$  alloy films on their magnetic and magneto-optical properties were investigated. The result shows that satisfactory Curie temperature  $T_C$ , coercivity  $H_c$  and Kerr rotation can be simultaneously obtained by selecting suitable Ni content ( $x = 0.43$ ) in the  $(\text{Pt}_3\text{Co})_{1-x}\text{Ni}_x$  system. This work provides an experimental basis for the application of PtCoNi alloy films.

**PACC:** 7560E; 7570

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 69777016).