

各向同性纳米结构 Fe-Pt 薄膜的结构和磁性*

王亦忠¹⁾³⁾ 张茂才²⁾ 乔 2) 王 晶¹⁾ 王荫君¹⁾ 沈保根¹⁾ 胡伯平³⁾

¹⁾(中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室, 北京 100080)

²⁾(北京科技大学新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

³⁾(中国科学院三环新材料研究开发公司研究部, 北京 100080)

(1999 年 11 月 25 日收到 2000 年 1 月 3 日收到修改稿)

采用直流溅射和热处理技术制备了两个各向同性的纳米结构 Fe-Pt 永磁合金薄膜系列, 并研究了它们的结构和磁性. 研究表明, 在富 Fe 双相纳米结构 Fe-Pt 永磁合金薄膜中, 仅由硬磁的 FePt 相与软磁的 Fe₃Pt 相组成. 在同一系列中, 随 Fe 层厚度的增加, 饱和磁极化强度和剩磁明显增大. 由 Kelly-Henkel 图研究指出, 在上述 Fe-Pt 纳米结构永磁合金薄膜中, 磁相互作用主要由近邻纳米晶粒间的铁磁交换相互作用控制.

关键词: 磁性薄膜, 纳米结构, 矫顽力

PACC: 7570, 7550K, 7550V

1 引 言

近十年来, 人们对 FePt 合金薄膜产生了极大的兴趣, 原因是它的高矫顽力和高的极向克尔磁光效应. 这些特性在高密度磁光记录材料和各种各样的微磁器件方面有相当的应用前景^[1-3]. 由于 FePt 合金薄膜还具有高的磁晶各向异性 ($K_u = 7 \times 10^6$ J/m³) 和较高饱和磁矩^[4], 因而, 它也是一种很好的永磁薄膜材料^[5]. 最近, Sabiryanov 和 Jaswal^[6] 采用第一原理计算了双相纳米结构 FePt/Fe 永磁合金多层薄膜的磁性, 计算结果指出, 该种纳米结构 FePt/Fe 永磁多层薄膜的最大磁能积可达到约 720 kJ/m³. 加之 FePt 薄膜的强抗氧化性, 它比易氧化的 Nd₂Fe₁₄B 和热稳定性差的 Sm₂Fe₁₇N₃ 更容易制备成各向异性的硬磁/软磁双相多层膜, 因此, 双相纳米结构 FePt/Fe 永磁合金薄膜可能是研究交换弹性永磁体的较理想的材料之一. 但是, 目前关于纳米结构 Fe-Pt 合金薄膜的研究较少^[7]. 本文将报道各向同性双相纳米结构 Fe-Pt 合金薄膜的制备、以及它们的结构和磁性.

2 实 验

为了得到各向同性双相纳米结构 Fe-Pt 永磁合

金薄膜, 我们首先采用直流溅射技术制备出纳米结构 Fe/Pt 多层膜, 然后利用热处理方法使 Fe 和 Pt 原子相互扩散形成单层纳米结构 Fe-Pt 合金薄膜. 溅射用的 Fe 靶和 Pt 靶的纯度好于 99.9 at %. 基片是经抛光的单晶硅片. 溅射前样品室的本底真空度为 5×10^{-5} Pa, 溅射时样品室保持一个高纯的氩流量, 其氩气压约为 0.6 Pa. 在制备 Fe/Pt 多层膜前, 基片上先溅射一层 2 nm 厚度的 Pt 作缓冲层, 然后以每秒约 0.1 nm 的速度间隔地溅射一层 Fe、一层 Pt, 一共 20 个周期. 在溅射过程中, 黏附基片的水冷板始终通水冷却. 在一批中同时制备出两个相同 Pt 层厚度, 不同 Fe 层厚度的 Fe/Pt 多层膜系列. 溅射后的 Fe/Pt 多层膜在 500℃ 下真空热处理 6 min. 溅射 Fe/Pt 多层膜的结构和热处理后的 Fe-Pt 合金薄膜的结构分别由小角 X 射线衍射和大角 X 射线衍射法进行鉴别. 样品的磁性由振动样品磁强计 (VSM) 和量子干涉磁强计 (SQUID) 测量.

3 结果与讨论

3.1 结构

图 1 给出了溅射 Fe/Pt 多层膜典型的小角 X 射线衍射图. 图 1 中示出 4[#] 样品 (Fe 2.3 nm/Pt 1.5

* 国家重点基础研究项目 (批准号 G1998061300) 和国家自然科学基金 (批准号 59525101 和 59831010) 资助的课题.

nm)₂₀ 的小角 X 射线衍射图. 在 $2\theta = 2^\circ - 12^\circ$ 中, 出现了 5 个小角峰. 其他样品类似, 出现 4—6 个小角峰. 这表明 Fe/Pt 多层膜样品的层状结构很好. 利用修正的布喇格公式: $d = \lambda/2 ((n+1)^2 - n^2)/(\sin^2\theta_{n+1} - \sin^2\theta_n))^{1/2}$ ^[8], 由小角峰的位置可计算出每个 Fe/Pt 层的厚度 d , 样品的总厚度即为 $20d$. 从同一系列多层膜样品的每个周期 Fe/Pt 层厚度 d 和 Fe 层溅射时间 t , 我们可拟合出每个周期中 Fe 和 Pt 层厚度 d_{Fe} 和 d_{Pt} . 这些值和单个周期 Fe/Pt 层厚度测量值 d 一起都列于表 1 中.

表 1 热处理前 Fe/Pt 多层膜参数 (Fe 层厚度 d_{Fe} , Pt 层厚度 d_{Pt} 和单个周期 Fe/Pt 层厚度 d) 热处理后 Fe-Pt 合金薄膜中平均晶粒尺寸 D 和 Fe-Pt 合金薄膜中 Fe 和 Pt 的原子百分比 x_{Fe} 和 x_{Pt}

No.	d_{Fe}/nm	d_{Pt}/nm	d/nm	D/nm	$x_{\text{Fe}}/\text{at}\%$	$x_{\text{Pt}}/\text{at}\%$
1	1.4	1.5	2.9	29.7	55.5	44.5
2	1.7	1.5	3.2	25.5	60.3	39.7
3	2.0	1.5	3.5	32.4	64.1	35.9
4	2.3	1.5	3.8	29.8	67.3	32.7
5	1.7	2.2	3.9	27.4	50.8	49.2
6	2.1	2.2	4.3	25.5	56.0	44.0
7	2.5	2.2	4.7	25.5	60.5	39.5
8	2.9	2.2	5.1	23.8	63.9	36.1

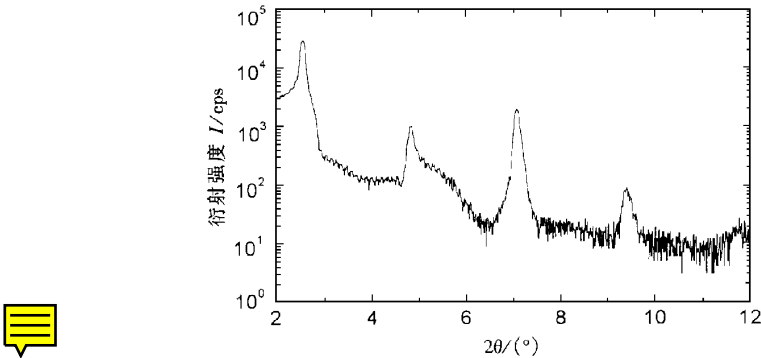


图 1 溅射 Fe/Pt 多层膜典型的小角 X 射线衍射图 4[#]样品 (Fe2.3 nm/Pt1.5 nm)₂₀ CuKα

图 2(a) 和 (b) 给出了溅射 Fe/Pt 多层膜热处理前后典型的大角 X 射线衍射图. 从图 2(a) 中 6[#] 样品 (Fe 2.1 nm/Pt 2.2 nm)₂₀ 多层膜的 X 射线衍射图, 我们可

以看到, 未经热处理的溅射多层膜还没有形成我们所需要的 FePt 相 (有序 fct, L1₀ 型的 γ_1 相)^[5], 也没有看到纯 α -Fe 相和纯 Pt 相. 仅在 $2\theta = 40^\circ$ 附近看到两个很宽的衍射峰: 一个很靠近 Fe₃Pt 相 (有序 fcc, L1₁ 型的 γ_2 相) 的 (111) 主峰, 而另一个则很靠近 FePt₃ 相 (有序 fcc, L1₂ 的 γ_3 相) 的 (111) 主峰^[9]. 然而, 并无真正形成上述两相, 仅在每层边界处相互扩散产生了一些富 Fe 或富 Pt 的纳米晶 (平均晶粒的尺寸小于 15 nm). 图 2(b) 是同一样品经 500℃ 真空热处理 6 min 的 X 射线衍射图. 这些衍射峰都可以被四方的 FePt 相指标化, 其 (111) 面是它们的衍射主峰. 与标准 FePt 相的粉末衍射图相比较, 发现在 $2\theta = 20^\circ - 65^\circ$ 范围内, 除主峰为 (111) 面一致外, 所有的衍射峰位都是相对应的. 这表明了我们制备的 Fe-Pt 合金薄膜样品在晶体学上均是各向同性的. 从各峰的半高峰宽, 利用谢乐公式: $D_{\text{hkl}} = 0.89\lambda/\beta\cos\theta$, 可以计算出该样品中晶粒的平均尺寸 D . 各样品的平均晶粒尺寸 D 也列于表 1 中.

依据 Fe 和 Pt 金属原子半径: $r_{\text{Fe}} = 0.124 \text{ nm}$ 和 $r_{\text{Pt}} = 0.139 \text{ nm}$, 以及 Fe/Pt 多层膜中 Fe 和 Pt 原子层厚度比, 我们可方便地确定样品中 Fe 和 Pt 的原子百分比 x_{Fe} 和 x_{Pt} . 对每个样品用上述方法估计的

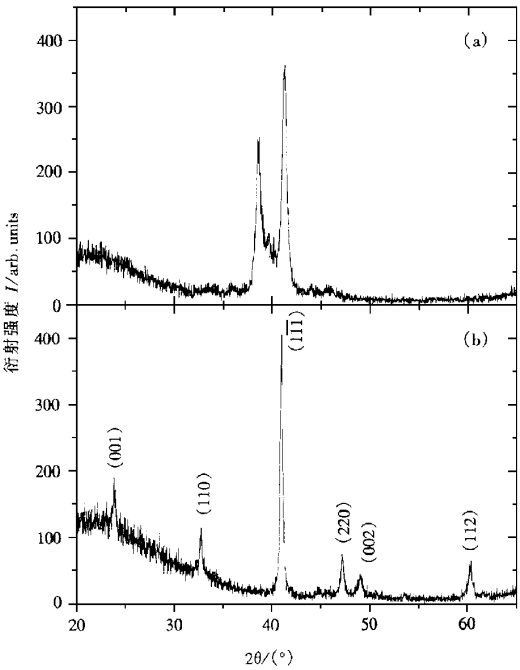


图 2 溅射 Fe/Pt 多层膜热处理前后二个典型的大角 X 射线衍射图 (a) 为热处理前; (b) 为热处理后; CuKα

x_{Fe} 和 x_{Pt} 值也列在表 1. 从表 1 可以看到,除 5[#] 样品接近正分 FePt 相外,其余样品的 x_{Fe} 和 x_{Pt} 值均远高于 FePt 相中 Fe 和 Pt 的原子百分比 50:50. 因此,上述的合金薄膜样品大多数是富 Fe 的. 依据已有的 Fe-Pt 二元相图可知,在大多数富 Fe 薄膜样品中,除了四方 FePt 相外,还存在一定量的立方 Fe₃Pt 相,而在很富 Fe 时,还会有 α -Fe 相出现^[10]. 但在图 2(b) 的 X 射线衍射图中没有任何 α -Fe 存在的迹象,因此,在富 Fe 薄膜样品中,除了四方的 FePt 相外,仅可能存在立方的 Fe₃Pt 相. 文献[7]的电子显微镜实验结果证实了上述的推断. 在富 Fe 薄膜样品中,除了四方的 FePt 主相外,立方的 Fe₃Pt 相是存在的,它以较小的晶粒尺寸(约 10 nm)镶嵌在 FePt 主相的晶粒之中^[7].

3.2 磁性

图 3 给出了热处理后二组 Fe-Pt 合金薄膜样品磁场平行膜面的室温降场磁化曲线. 图 3 的磁化曲线明显地展示出两个特征:一是磁极化强度在 6 T 下仍不饱和,磁极化具有很高的场斜率;二是在相同 Pt 层厚度下,随 Fe 层厚度的增加,磁极化强度单调地增高. 造成特征一的原因是 FePt 相具有很高的磁晶各向异性($K_u = 7 \times 10^6 \text{ J/m}^3$)^[4]和样品中晶粒取向的各向同性. 特征二则是因为随 Fe 层厚度的增

加,具有更高饱和磁极化强度的软磁 Fe₃Pt 相增多造成的. 利用趋近饱和定律,作 $J-H^{-2}$ 图,外推 $H \rightarrow \infty$,可得到饱和磁极化强度 J_s . 各样品的室温饱和磁极化强度 J_s 值列于表 2. 从表 2 可看到,样品的饱和磁极化强度 J_s 随 Fe 层厚度的增加而增加.

表 2 热处理后 Fe-Pt 合金薄膜样品的室温磁性(饱和磁极化强度 J_s 、内秉矫顽力 H_c 、剩磁 B_r 和约化剩磁值 B_r/J_s)

No.	J_s/T	$H_c/(\text{kA/m})$	B_r/T	B_r/J_s
1	1.37	544	0.780	0.57
2	1.37	840	0.780	0.57
3	1.38	856	0.785	0.57
4	1.40	576	0.864	0.61
5	1.28	624	0.760	0.59
6	1.29	840	0.766	0.60
7	1.32	696	0.831	0.63
8	1.34	320	0.844	0.63

图 4 给出了 4[#] 样品($\text{Fe}_{2.3} \text{ nm/Pt}_{1.5} \text{ nm}$)₂₀ 多层膜在 500℃ 真空热处理前后,磁场平行膜面的两条典型的磁滞回线. 热处理前的 Fe-Pt 多层膜没有任何矫顽力,热处理后的 Fe-Pt 合金薄膜呈现出很大的矫顽力. 其他样品的行为相类似. 尽管热处理后的合金薄膜是由硬磁的主相(FePt)与软磁的次相(Fe₃Pt)组成,且软磁相在合金薄膜中占相当的比例,但它的磁滞回线呈现出单相的硬磁行为,即在第二象限和第四象限仍然是一条光滑的曲线,看不见在双相退耦磁体中通常出现的台阶型形状. 这是因为组成该合金膜的硬磁主相(FePt)的晶粒尺寸仅有 30 nm 左右(见表 1);而软磁次相(Fe₃Pt)的晶粒尺寸更小(约为 10 nm)^[7]. 由于硬磁相与软磁相之间的铁磁交换耦合作用,使软磁相具有一定的磁硬度.

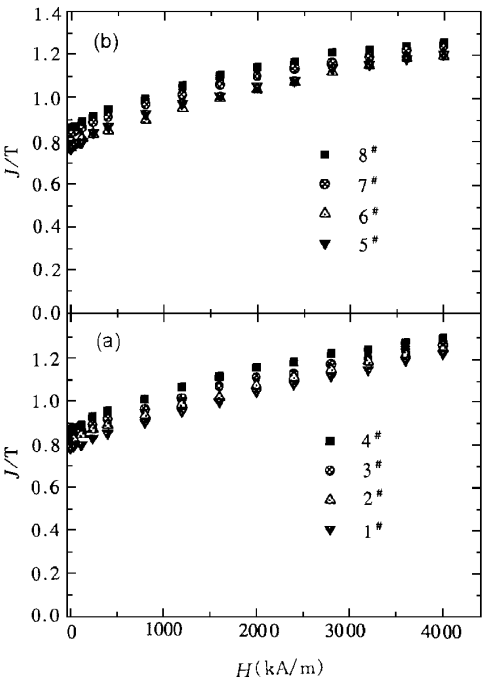


图 3 热处理后二组 Fe-Pt 合金薄膜样品的室温($T = 293 \text{ K}$)磁化曲线 (a)为 1[#]—4[#]样品;(b)为 5[#]—8[#]样品

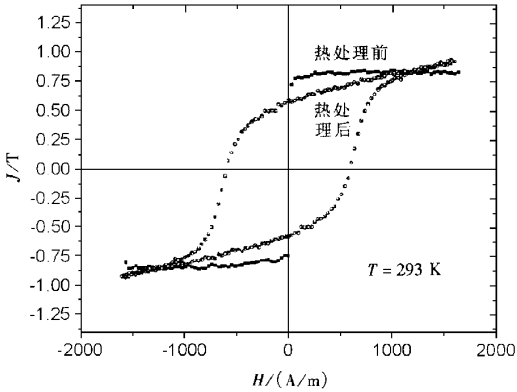


图 4 4[#]样品在 500℃ 真空热处理 6 min 前后的两条典型的磁滞回线

这与在纳米复合材料 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 中见到的一样^[11], 是双相纳米结构永磁材料的普遍特征. 另外, 从图 4 还可以看到, 样品的饱和磁极化强度在热处理后明显地高于热处理前的, 这是因为在热处理后的样品中添加了 Pt 原子的自旋磁矩. 这 Pt 原子的自旋磁矩是来自于近邻 Fe 位自旋矩的感应^[6].

由最大外场为 $1600\text{ kA}/\text{m}$ (2 T) 测量到的磁滞回线上测得的各样品的矫顽力 H_{ci} 和由最大外场为 $4000\text{ kA}/\text{m}$ (5 T) 测量到的降场磁化曲线上测得的各样品的剩磁 B_{r} 值也列在表 2. 从表 2 可以看到, 内秉矫顽力与富 Fe 量无确定的关系, 这是因为它是一个结构灵敏量, 它们还与工艺条件有关, 本文前面给出的热处理条件并不是每个 Fe-Pt 合金薄膜样品的最佳热处理条件. 但从表 2 仍然可以看出, 最高 Fe 含量的样品具有最低的内秉矫顽力这一规律, 其原因是较高 Fe 含量的样品中有较多的软磁相 Fe_3Pt , 它使 Fe-Pt 合金薄膜样品在反磁化过程中出现较多的反磁化核, 导致了较低的内秉矫顽力. 二个薄膜样品系列的剩磁 B_{r} 都随 Fe 层厚度的增加而增加, 并正比于饱和磁极化强度 J_{s} 值. 它们的约化剩磁值 $B_{\text{r}}/J_{\text{s}}$ 均超过 0.5, 表明所有的样品都有剩磁增强效应, 这强烈地揭示出样品中近邻晶粒间有较强的铁磁交换相互作用.

3.3 磁相互作用

为了进一步了解在该类纳米结构合金薄膜中的磁相互作用, 我们测量了等热剩磁 $B_{\text{r}}(H)$ 和直流退磁剩磁 $B_{\text{d}}(H)$. 这里的 $B_{\text{r}}(H)$ 和 $B_{\text{d}}(H)$ 值是用下述方法确定的^[12]: 首先正向外加初始磁化场, 测出热退磁样品在各磁化场 H 下的回复线, 得到等热剩磁 $B_{\text{r}}(H)$; 当外加场增加到使样品完全饱和磁化时, 获得样品的剩磁 B_{r} . 然后, 反向外加磁场 (退磁) H , 测出样品在退磁场 H 下的回复线, 获得该样品的直流退磁剩磁 $B_{\text{d}}(H)$. 对于无磁相互作用的单轴

单畴粒子系统, Wohlfarth^[13] 指出, 上述物理量之间有如下的关系式:

$$B_{\text{d}}(H) = B_{\text{r}} - 2B_{\text{r}}(H),$$

利用约化等热剩磁 $b_{\text{r}}(H) = B_{\text{r}}(H)/B_{\text{r}}$ 和约化直流退磁剩磁 $b_{\text{d}}(H) = B_{\text{d}}(H)/B_{\text{r}}$, 上式可表示为

$$\delta b(H) = b_{\text{d}}(H) - 1 + 2b_{\text{r}}(H) = 0.$$

然而, 对于一般的单轴单畴粒子系统, $\delta b(H) \neq 0$. 这 $\delta b(H)$ 曲线就是著名的 Kelly-Henkel 图^[12,14]. 它已被用来确定密集磁系统中存在的磁相互作用. 当 $\delta b(H) > 0$ 时, 揭示出样品中近邻粒子之间的磁相互作用是以铁磁交换相互作用为主, 而 $\delta b(H) < 0$ 时, 则反映的是以杂散退磁场为主的磁相互作用.

表 3 给出了在热退磁的 4# 样品上测量到的约化等热剩磁 $b_{\text{r}}(H)$ 、约化直流退磁剩磁 $b_{\text{d}}(H)$ 和它们的 $\delta b(H)$ 值. $\delta b(H)$ 曲线展示于图 5. $\delta b(H)$ 全部是正的, 表明了在该样品上不存在杂散退磁场, 其磁相互作用完全由近邻晶粒间的铁磁交换相互作用来控制. 与此相类似的结果, 在机械合金化或机械球磨的双相 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3/\text{Fe}$ 粉末中也已观察到^[15]. 我们在上面看到的 Fe-Pt 合金薄膜显示剩磁增强和磁滞回线单相硬磁行为, 均是由这种近邻晶粒间的铁磁交换相互作用所造成的.

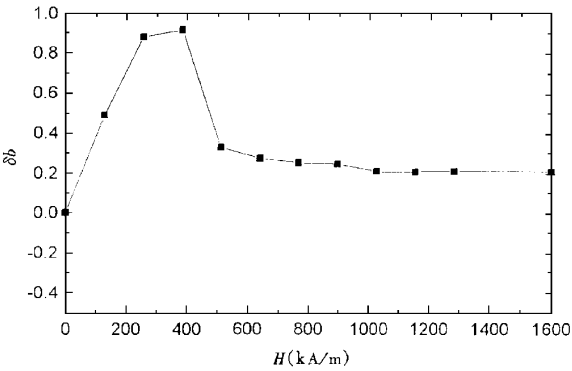


图 5 4# 样品在热退磁后的 Helly-Henkal 图 $T = 293\text{ K}$

表 3 4# 热退磁样品的约化等热剩磁 $b_{\text{r}}(H)$ 、约化直流退磁剩磁 $b_{\text{d}}(H)$ 和 $\delta b(H)$ 值

$H/(\text{kA}/\text{m})$	0	160	320	480	640	800	960	1120	1280	1600
$b_{\text{r}}(H)$	0	0.266	0.504	0.777	0.904	0.957	0.978	0.985	0.989	1
$b_{\text{d}}(H)$	1	0.957	0.872	0.362	-0.479	-0.638	-0.702	-0.723	-0.766	-0.787
$\delta b(H)$	1	0.489	0.880	0.916	0.329	0.276	0.254	0.247	0.212	0.213

4 结 论

1. 采用直流溅射技术成功地制备了两个 Fe/Pt 多层膜系列,小角 X 射线衍射研究指出,Fe/Pt 多层膜样品的层状结构很好.

2. 未经热处理的溅射多层膜中不存在硬磁相 FePt,经 500℃ 真空热处理 6 min 后,所有的样品都

形成了硬磁相 FePt. 在富 Fe 的 Fe-Pt 合金薄膜中,除了 FePt 相外,还有一定量的软磁相 Fe₃Pt.

3. 在同一系列中,随 Fe 层厚度的增加,饱和磁极化强度和剩磁增大. 由于纳米结构特征,所有样品都有剩磁增强效应.

4. 由 Kelly-Henkel 图研究指出,在上述 Fe-Pt 纳米结构永磁合金薄膜中,磁相互作用主要由近邻纳米晶粒间的铁磁交换相互作用控制.

-
- [1] B. M. Lairson, M. R. Visokay, R. Sinclair, B. M. Clemens, *Appl. Phys. Lett.*, **62**(1993), 639.
 - [2] A. Cebollada, D. Weller, J. Sticht, G. R. Harp, R. F. C. Farrow, R. F. Marks, R. Savoy, J. C. Scott, *Phys. Rev.*, **B50**(1994), 3419.
 - [3] M. Watanabe, M. Homma, *Jan. J. Appl. Phys. (Part 2)*, **35**(1996), L1264.
 - [4] O. A. Ivanov, L. V. Solina, V. A. Demshina, L. M. Magat, *Fiz. Metal. Metaloved*, **35**(1973), 92.
 - [5] J. P. Liu, Y. Liu, C. P. Luo, Z. S. Shan, D. J. Sellmyer, *J. Appl. Phys.*, **81**(1997), 5644.
 - [6] R. F. Sabiryanov, S. S. Jaswal, *J. Magn. Magn. Mater.*, **177-181**(1998), 989.
 - [7] J. P. Liu, C. P. Luo, Y. Liu, D. J. Sellmyer, *Appl. Phys. Lett.*, **72**(1998), 483.
 - [8] H. Nakajima, H. Fujimori, M. Koiwa, *J. Appl. Phys.*, **63**(1988), 1046.
 - [9] S. W. Yung, Y. H. Chang, T. J. Lin, M. P. Hung, *J. Magn. Magn. Mater.*, **116**(1992), 411.
 - [10] T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, Vol. 2 (ASM International, USA, 1990), p. 1752.
 - [11] Y. Z. Wang, J. F. Hu, S. Y. Zhang, H. W. Zhang, B. G. Shen, *Acta Physica Sinica*, **48**(1999), 520 (in Chinese) [王亦忠、胡季帆、张绍英、张宏伟、沈保根, *物理学报*, **48**(1999), 520].
 - [12] P. E. Kelly, K. O'Grady, P. I. Majo, R. W. Chantrell, *IEEE Trans. Magn.*, **25**(1989), 3881.
 - [13] E. P. Wohlfarth, *J. Appl. Phys.*, **29**(1958), 595.
 - [14] O. Henkel, *Phys. Status. Solidi*, **7**(1964), 919.
 - [15] D. Eckett, P. A. P. Wendhausen, B. Gebel, M. Wolf, K. H. Muller, *J. Magn. Magn. Mater.*, **157-158**(1996), 93.

STRUCTURES AND MAGNETIC PROPERTIES OF ISOTROPIC NANOSTRUCTURED Fe-Pt THIN FILMS^{*}

WANG YI-ZHONG^{a)} ZHANG MAO-CAI^{b)} QIAO YI^{b)} WANG JIN^{a)} WANG YIN-JUN^{a)}
SHEN BAO-GEN^{a)} HU BO-PING^{a)}

^{a)} (State Key Laboratory of Magnetism, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

^{b)} (State Key Laboratory for Advanced Metal Materials, Beijing University of Sciences and Technology, Beijing 100083, China)

^{a)} (Sanhuan Research Laboratory, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

(Received 25 November 1999 ; revised manuscript received 3 January 2000)

ABSTRACT

Two series of isotropic nanostructured Fe-Pt permanent magnetic thin films have been prepared by sputtering Fe/Pt multilayers and subsequent vacuum annealing. Their structures and magnetic properties have been investigated. Studies show that Fe-Pt permanent magnetic thin films with Fe-rich were composed of two phases: a hard FePt phase and a soft Fe₃Pt phase. Saturation magnetic polarization and remanence increase with increasing thickness of the Fe layer. Kelly-Henkel plot indicates that magnetic interactions in Fe-Pt thin films are mainly determined by ferromagnetic exchange interaction between neighboring grains.

Keywords: magnetic thin film, nanostructure, coercivity

PACC: 7570, 7550K, 7550V

^{*} Project supported by the State Key Project of Basic Research of China (Grant No. G1998061300) and by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 59525101 and 59831010).