

# Co-Pt-C 颗粒膜的磁性\*

郑 鹤 王艾玲<sup>†</sup> 姜宏伟 周云松 李 彤

(首都师范大学物理系, 北京 100037)

(2003 年 10 月 28 日收到, 2003 年 12 月 19 日收到修改稿)

利用磁控溅射方法制备多层膜后, 再经热处理得到 Co-Pt-C 颗粒膜. 热处理使 Co-Pt 颗粒从非晶相转向 fcc CoPt<sub>3</sub> 和 fct CoPt 稳定有序相, C 则保持非晶态. Pt 成分占 Co, Pt 总体积的 70% 时, 膜的矫顽力  $H_c$  可超过 400 kA/m. C 插层厚度为 0.2—0.6 nm 时,  $H_c$  最大, 且在磁滞回线上出现“肩膀”. 分析认为这是由于存在两个磁性不同的 Co-Pt 晶相, 受 C 成分比的影响, 使它们之间的耦合性质和强度不同造成的.

关键词: Co, Pt, C, 磁滞回线, 颗粒膜

PACC: 7550V, 7560J, 7570

## 1. 引 言

Co-Pt 合金膜作为一种磁性存储材料, 由于其具有较大的各向异性和矫顽力, 一直受到研究者的重视<sup>[1]</sup>. 其中在两个方面的研究动态尤为令人关注. 一是加入非磁性的第三元素, 如 Cu, Ni 等<sup>[2,3]</sup>, 以增强和改善膜的磁性. 二是膜的结构形态由多层膜研究<sup>[4,5]</sup>为主转向纳米颗粒膜<sup>[6]</sup>. 在 Co-Pt 纳米颗粒膜的研究中, 多选 C 为加入的第三元素. 这是由于 C 与 Co-Pt 颗粒不相溶, 能起到良好的分隔作用, 形成 Co-Pt-C 颗粒膜<sup>[7,8]</sup>. 从不同比例的 Co, Pt 成分研究方面区分, 富 Pt 成分的多集中在具有垂直膜面各向异性的 CoPt<sub>3</sub><sup>[9]</sup>, 而富 Co 或 CoPt(1:1) 则多集中在位于面内各向异性方面<sup>[10,11]</sup>. 有研究报道称, 当 Co 的成分低于 50% 时, 膜面内的矫顽力随 Co 成分的减少迅速下降<sup>[12]</sup>. 本文介绍我们在富 Pt 成分且具有较大面内各向异性的 Co-Pt-C 颗粒膜研究方面的工作. 我们研究了不同 Pt 和 C 成分对于矫顽力的影响, 并分析了不同 Co-Pt 相的存在和作用.

## 2. 实 验

我们先利用磁控溅射方法, 在水冷的 Si 基片上制备多层膜样品. 真空室的极限真空度为  $3 \times 10^{-5}$

Pa. 溅射气氛为高纯 Ar(99.999%) , 溅射气压为 0.5 Pa. 样品再经真空热处理. 用扫描电子显微镜(SEM) 测量样品的成分, 交流梯度磁强计测量室温下的磁性, x 射线衍射仪(XRD) 原子力显微镜(AFM) 和透射电子显微镜(TEM) 测量样品结构和微观形貌.

为不同的目的, 我们共制备了 3 套样品. 第一套样品是为确定最佳的 Pt 成分比, 其层状结构为  $(C(20 \text{ nm})/Co(0.2 \text{ nm})/Pt(x \text{ nm})/C(1.2 \text{ nm}))_{10}/C(15 \text{ nm})$ . 其中  $x$  从零开始增加到 2.0 nm; 为保证制备样品的同一性, 采用厚度分别为 20 和 15 nm 的 C 作为基底和覆盖层. 热处理温度 400—700°C, 时间 1—5 h. 第二套样品为  $[Co_{31}Pt_{69}(0.8 \text{ nm})]_x$ , 其中  $x$  分别为 20, 40, 60, 80, 是为验证 C 的作用. 热处理温度 200—600°C, 时间 1 h. 第三套样品是为确定最佳的 C 层厚度, 其结构为  $(C(20 \text{ nm})/Co_{31}Pt_{69}(0.8 \text{ nm})/C(x \text{ nm}))_{10}/C(15 \text{ nm})$ , 其中  $x$  从零开始增加到 1.2 nm. 热处理温度为 700°C, 时间 1 h.

## 3. 结果与分析

所有制备态样品均为软磁性的, 矫顽力  $H_c$  一般仅有若干 kA/m. 第一套样品经不同条件的热处理后, 发现有些样品的磁性有较大变化. 根据上述实验和测量结果, 确定了增强样品磁性的两个实验条件:

\* 国家自然科学基金(批准号 50071038)和北京市教育委员会发展基金资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. Tel: 010-68901594, E-mail: wal-phy@mail.cnu.edu.cn

适宜的热处理时间(1 h)和温度(700℃),以及最佳的Pt体积比.图1给出膜的 $H_c$ 随其Pt体积比变化的对应关系.由图1可见,Pt体积比(Pt的体积占Co和Pt总体积的比例)在50%以下时, $H_c$ 变化较小,最高约40 kA/m;Pt体积比在60%—80%之间, $H_c$ 有非常显著的增强,其中Pt体积比约为70%时最佳, $H_c$ 达到430 kA/m.此时的原子比Pt:Co应为1.7:1,呈富Pt态.热处理可以使膜内形成fcc CoPt<sub>3</sub>和fcc CoPt稳定相,两者均可在不同程度上使膜的磁性得到增强.如果Pt体积比不足50%,仅Co,Pt层间的C已经占总体积的75%;如再计入C的基底和覆盖层,那么C体积比将超过80%.而对应的C成分原子比将更高.过多的非磁性元素不利于膜的磁性增强<sup>[13]</sup>,所以这种情况下 $H_c$ 增加不显著是可以理解的.

第二套样品是纯Co<sub>31</sub>Pt<sub>69</sub>合金膜,样品中完全不含C.其中Co<sub>31</sub>Pt<sub>69</sub>的下标数字是指其分别占Co和Pt总体积的31%和69%(下同).热处理温度为200—600℃.图2给出其中一个样品的AFM照片.由图2可见,经热处理后,Co-Pt颗粒由非晶相转化

为有序相,其尺度也有明显增大.分析全部相关的AFM测量数据可以得到如下结果:Co-Pt颗粒平均直径随热处理温度的提高而增大,大致是制备态为26 nm,300℃为32 nm,400—600℃为38 nm.可见,没有C的分隔,热处理将使Co-Pt颗粒尺度增大,颗粒间仍保持接触状态.与此同时,相转变带来的磁性增强作用也很弱, $H_c$ 由制备态的若干kA/m提高到最大达14.4 kA/m.

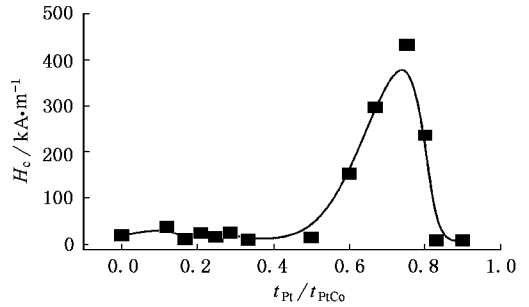


图1  $H_c$ 随Pt体积比变化的对应关系  $t_{Pt}$ 为Pt层厚度, $t_{PtCo}$ 为Pt和Co层的总厚度

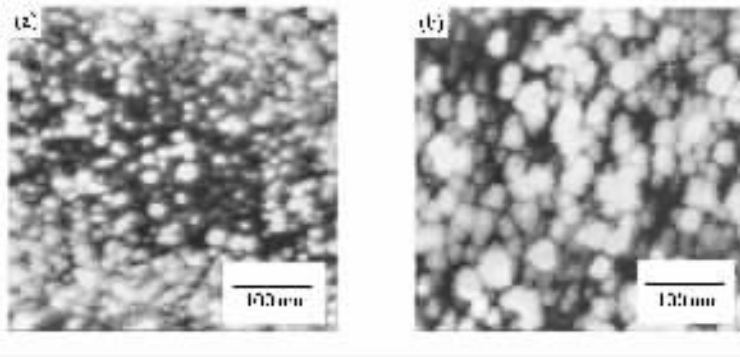


图2 Co<sub>31</sub>Pt<sub>69</sub>合金膜的AFM照片 (a)为制备态 (b)为经400℃热处理

第三套样品的层状结构为(C(20 nm)〔Co<sub>31</sub>Pt<sub>69</sub>(0.8 nm)〕C(x nm))<sub>0</sub>/C(15 nm),其中x从零开始增加到1.2 nm.全部制备样品均为软磁性的, $H_c$ 仅有若干kA/m.经700℃,1 h的真空热处理后,所有样品的磁性均得到很大的增强, $H_c$ 的最小值为128 kA/m,最高达到436 kA/m.图3给出膜的 $H_c$ 与C插层厚度x的关系.C插层厚度x与磁滞回线的详细关系如图4所示.由此可见,当 $x = 0—0.15$  nm时, $H_c$ 较小,磁滞回线光滑;当 $x = 0.2—0.6$  nm时,出现 $H_c$ 的最大值,同时磁滞回线出现明显的“肩膀”;当 $x = 1.2$  nm时, $H_c$ 变小,磁滞回线的“肩膀”几乎消失.C对于合金膜磁性的增强作用以及对于磁滞回线形状的影响明显可见.

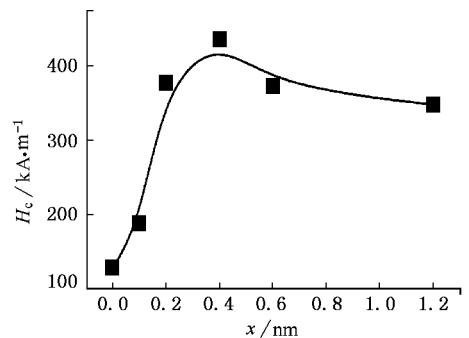


图3 经700℃退火1 h后(C(20 nm)〔Co<sub>31</sub>Pt<sub>69</sub>(0.8 nm)〕C(x nm))<sub>0</sub>/C(15 nm)的 $H_c$ 与C插层厚度x的关系

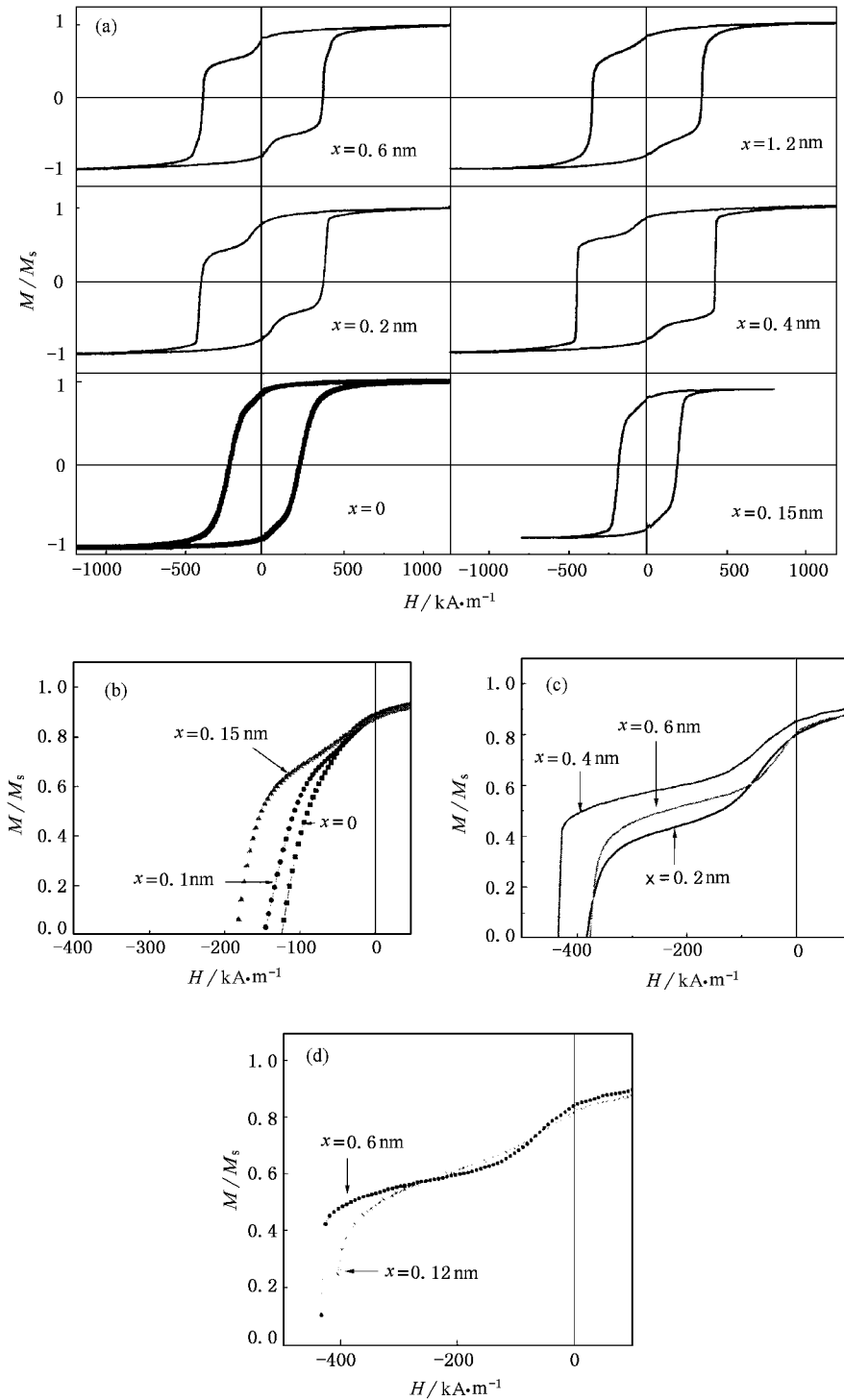


图4 经  $700^{\circ}\text{C}$  退火  $1\text{ h}$  后的  $\text{C}(20\text{ nm})/\text{Co}_{31}\text{Pt}_{69}(0.8\text{ nm})/\text{C}(x\text{ nm})$  ( $x=0.0-1.2$ ) 系列样品的磁滞回线 (a) 为各个样品完整的磁滞回线 (b) (c) (d) 均为 (a) 的局部放大图

热处理后, C 对于膜的层状结构和 Co-Pt 颗粒尺寸的影响由图 5 所示的高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 照片可见. 图 5 显示, 经过热处理后, 膜内

形成 Co-Pt 颗粒的晶态结构, 且被非晶态的 C 包围; 但无法判定 Co-Pt 晶粒属于 fcc  $\text{CoPt}_3$  或 fct  $\text{CoPt}$ . 当没有 C 插层 ( $x=0$ ) 时, C 基底和覆盖层进入膜内,

Co-Pt 晶粒的平均尺寸为 9 nm, 大部分呈接触状, 如图 5(a) 所示. 当有一定厚度的 C 插层(如  $x = 0.4$ ) 时, Co-Pt 颗粒的平均尺寸下降(如  $x = 0.4$  时为 7 nm), 且逐渐分离, 最终大部分呈孤立晶态颗粒状, 如图 5(b) 所示.

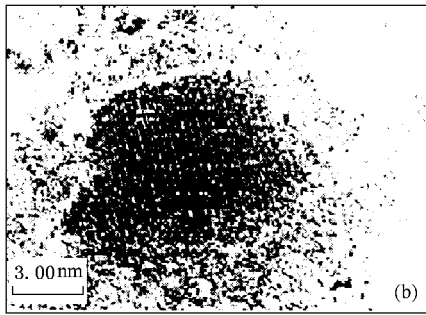
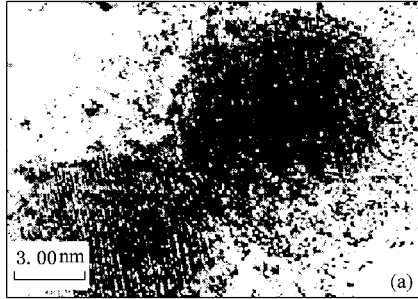


图 5 退火(700°C, 1 h)样品 C(20 nm) [Co<sub>31</sub>Pt<sub>69</sub>(0.8 nm)]C(x nm)<sub>0</sub>/C(15 nm) 的 HRTEM 照片 (a) 为  $x = 0$  (b) 为  $x = 0.4$

样品 C(20 nm) [Co<sub>31</sub>Pt<sub>69</sub>(0.8 nm)]C(0.4 nm)<sub>0</sub>/C(15 nm) 的高角 XRD 图形如图 6 所示. 图 6 中所有衍射峰均可归属于 Co-Pt 晶粒, 说明 C 处于非晶态. 这一结果与 HRTEM 分析相符. 据 Scherrer 公式, 由 (111) 峰的半高全宽可得 Co-Pt 颗粒的平均直径为 8 nm, 这也与 HRTEM 分析相符. 与 Co-Pt 颗粒稳定相对应的 XRD 峰位分别为 fcc CoPt<sub>3</sub>,  $d(111) = 0.2224$  nm,  $d(200) = 0.1927$  nm 和  $d(210) = 0.1723$  nm; fct CoPt, 0.2176, 0.1908 和 0.1692 nm<sup>[12, 14]</sup>. 图 6 的峰位为 0.2183, 0.1906 和 0.1700 nm. 对比 XRD 衍射峰的标准数据可知, 由于上述两相的相似性, 以及 Co-Pt 晶粒尺寸小而造成的衍射峰的弥散性, 依据 XRD 测量值仍无法判定 Co-Pt 晶粒的具体相.

将上述关于膜的磁性测量和结构分析结果结合, 可能对于磁滞回线出现“肩膀”的机理提供合理的解释. 首先, 我们可以排除非晶和无序 Co-Pt 相的影响, 因为它们的  $H_c$  仅为 10 kA/m 左右, 而“肩膀”出现的位置在 150 kA/m 附近. 在两个可能出现的有

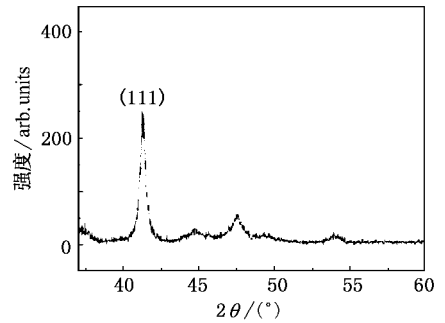


图 6 退火(700°C, 1 h)样品 C(20 nm) [Co<sub>31</sub>Pt<sub>69</sub>(0.8 nm)]C(0.4 nm)<sub>0</sub>/C(15 nm) 的 XRD 图形

序稳定相中, fcc CoPt<sub>3</sub> 具有较小的  $H_c$  和较大  $M_s$ , 而 fct CoPt 具有较大的  $H_c$  和较小的  $M_s$ <sup>[15]</sup>. 两相的这种不同磁性特征, 随晶粒构成以及其间距(颗粒度和 C 含量)的差异将表现出不同的耦合状态, 从而体现出不同的宏观磁性测量结果. 当两种不同相的单晶颗粒处于分隔状态且距离较近时, 软硬磁之间的交换耦合起主要作用, 将突出其差异, 使磁滞回线出现“肩膀”; 当它们距离较远时, 静磁耦合起主要作用, “肩膀”将削弱<sup>[16]</sup>. 如果它们组成多晶团簇, 则不能表现它们各自独特的磁性, 也没有“肩膀”出现. 上述分析得到了  $\delta M$  曲线测量结果的支持. 图 7 给出样品 C(20 nm) [Co<sub>31</sub>Pt<sub>69</sub>(0.8 nm)]C(0.4 nm)<sub>0</sub>/C(15 nm) 的  $\delta M$  曲线,  $\delta M$  大于零的结果说明, 此时具有不同磁性的纳米晶粒间存在较强的交换耦合作用. 这种作用的宏观结果是使该样品的磁滞回线有明显的“肩膀”. 磁滞回线出现“肩膀”的实验结果, 虽然不能确定 fcc CoPt<sub>3</sub> 和 fct CoPt 两相的比例, 但却是两相存在的证据.

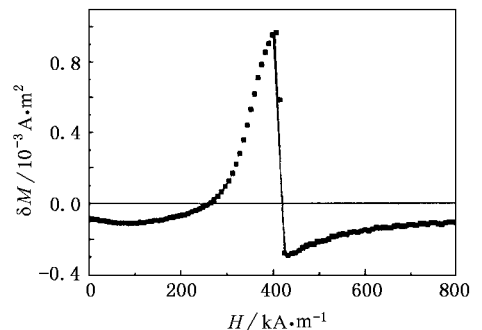


图 7 退火(700°C, 1 h)样品 C(20 nm) [Co<sub>31</sub>Pt<sub>69</sub>(0.8 nm)]C(0.4 nm)<sub>0</sub>/C(15 nm) 的  $\delta M$  曲线

综合 XRD, HRTEM 结构测量和磁性测量的结果

和分析,我们认为,经过适当的热处理,薄膜完成了由多层膜向颗粒膜的形态转变;Co-Pt 颗粒由非晶态转化为两种有序稳定相(fcc CoPt<sub>3</sub> 和 fct CoPt);C 仍保持非晶态,且分布在 Co-Pt 晶粒间,对其起到分隔作用。Co-Pt 颗粒的相变,使膜的磁性得到显著的增强;同时由于两相在磁性上的差异,并主要由于 C 成分的影响,使两相的耦合性质和强度不同,表现为磁滞回线的线形不同,有些样品有明显的“肩膀”出现。

## 4. 结 论

为研究 Co-Pt-C 颗粒膜的磁性增强问题,我们制备了三种不同成分比的多层膜,并在不同条件下进行热处理,形成颗粒膜。发现 700℃,1 h 的热处理

条件,已足以使 Co-Pt 颗粒从非晶相转向稳定有序相,形成非晶 C 包围和分隔 fcc CoPt<sub>3</sub> 和 fct CoPt 晶粒的颗粒膜结构。发现 Pt 成分占 Co, Pt 总体积 70% (原子比 Pt:Co = 1.7:1) 左右时,膜的磁性得到最大的增强,矫顽力  $H_c$  可超过 400 kA/m;Pt 成分体积比低于 50% 时,由于 C 成分体积比过高, $H_c$  仅达到 40 kA/m,较前者低一个数量级。发现 C 成分体积比从两个方面影响 Co<sub>31</sub>Pt<sub>69</sub> 颗粒膜的磁性。C 插层厚度为 0.4—0.6 nm 时, $H_c$  最大,且在磁滞回线上出现“肩膀”。C 插层太薄或过厚时, $H_c$  减小,且磁滞回线的“肩膀”不出现或趋于消失。我们认为,这是由于存在两个磁性不同的 Co-Pt 晶相,受 C 成分比的影响,使它们之间的耦合性质和强度不同造成的。

- [ 1 ] Xu H *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 14 ( in Chinese ) [ 徐海等 1999 物理学报 **48** 14 ]
- [ 2 ] Ma P P *et al* 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 325 ( in Chinese ) [ 马平平等 1998 物理学报 **47** 325 ]
- [ 3 ] Wang H *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** S151 ( in Chinese ) [ 王海等 1999 物理学报 **48** S151 ]
- [ 4 ] Ma P P *et al* 1998 *Chin. Phys. Lett.* **15** 376
- [ 5 ] Wang H *et al* 2000 *Phys. Stat. Sol. ( a )* **179** 429
- [ 6 ] Liou S H, Huang S, Klimek E *et al* 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 4334
- [ 7 ] Delaunay J J *et al* 1998 *IEEE. Trans. Magn.* **34** 1627

- [ 8 ] Hu J P, Lin P 1996 *IEEE. Trans. Magn.* **32** 4096
- [ 9 ] Maret M *et al* 1997 *J. Magn. Magn. Mater.* **166** 45
- [ 10 ] Bandhu R S *et al* 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 2737
- [ 11 ] Christodoulides J A *et al* 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 6938
- [ 12 ] Li M *et al* 1997 *J. Magn. Magn. Mater.* **176** 331
- [ 13 ] Yu M *et al* 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3992
- [ 14 ] Zhou J *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** S218 ( in Chinese ) [ 周建等 1999 物理学报 **48** S218 ]
- [ 15 ] Liou S H *et al* 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 4334
- [ 16 ] Panagiotopoulos I *et al* 1996 *J. Magn. Magn. Mater.* **152** 353

## Magnetic properties of Co-Pt-C grain films<sup>\*</sup>

Zheng Wu Wang Ai-Ling<sup>†</sup> Jiang Hong-Wei Zhou Yun-Song Li Tong

( Department of Physics, Capital Normal University, Beijing 100037, China )

( Received 28 October 2003; revised manuscript received 19 December 2003 )

### Abstract

Co-Pt-C grain films with in-plan magnetic anisotropy and large coercivity  $H_c$  were prepared by sputtering on Si substrates in multilayer form, with post-annealing in vacuum at 700℃ for 1 h. After annealing, Co-Pt particles transform from amorphous to fcc CoPt<sub>3</sub> and fct CoPt, and C remains in disorder state. Effects of Pt and C concentration on the magnetic properties of the films are studied. The maximum  $H_c$  is 430 kA/m when the content of Pt is 70 vol% and the thickness of C layer is 0.4 nm. The shoulder developed on the hysteresis loop is analyzed.

**Keywords:** cobalt, platinum, carbon, hysteresis loop, grain film

**PACC:** 7550V, 7560J, 7570

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 50071038 ) and the Development Foundation from Education Commission of Beijing, China.

<sup>†</sup> Corresponding author.