

垂直取向 FePt/Ag 纳米颗粒薄膜的结构和磁性^{*}

李宝河^{1,2)} 黄 阔^{1,3)} 杨 涛¹⁾ 冯 春¹⁾ 翟中海¹⁾ 朱逢吾¹⁾

¹⁾ 北京科技大学材料物理与化学系, 北京 100083)

²⁾ 北京工商大学数理部, 北京 100037)

³⁾ 金日成综合大学物理系, 朝鲜平壤)

(2004 年 12 月 10 日收到, 2005 年 1 月 6 日收到修改稿)

用磁控溅射法在单晶 MgO(100) 基片上制备了 [FePt 2 nm/Ag d nm]₀ 多层膜, 经真空热处理后, 得到具有高矫顽力的垂直取向 L1₀-FePt/Ag 颗粒膜. x 射线衍射结果表明, 在 250 °C 的热基片上溅射, 当 Ag 层厚度 $d = 3-11$ nm 时, FePt 颗粒具有很好的 [001] 取向, 随着 Ag 层厚度的增加, FePt 颗粒尺寸减小. [FePt 2 nm/Ag 9 nm]₀ 经过 600 °C 真空热处理 15 min 后, 颗粒大小仅约 8 nm, 垂直矫顽力达到 692 kA/m. 这种无磁耦合作用的颗粒膜, 适合作为超高密度的垂直磁记录介质.

关键词: 磁控溅射, 垂直磁记录, 纳米颗粒膜, L1₀-FePt/Ag

PACC: 7550S, 7570F

1. 引 言

随着硬磁盘面记录密度的逐年提高, 作为磁记录的最小单元单畴磁性颗粒尺寸也必须减小, 过小的颗粒会由于超顺磁效应而失去记录的信息. 克服超顺磁效应的办法是利用更高磁晶各向异性的磁性介质替代目前普遍采用的 CoCr 基金属薄膜. 有序的 L1₀-FePt 合金薄膜具有非常高的磁晶各向异性 (7×10^6 J/cm³), 预计在颗粒尺寸小于 5 nm 时仍具有非常好的热稳定性^[1]. 垂直磁记录方式可以比目前普遍采用的纵向磁记录方式记录密度提高一个数量级, 但垂直磁记录介质需要具备垂直膜面的磁易轴取向, 因此研究有序的 L1₀-FePt 合金薄膜的垂直取向成为近年来一个热点^[2-4].

直接溅射的 FePt 薄膜为无序的面心立方结构, 利用基片加热或真空热处理可以得到有序的 L1₀-FePt 合金薄膜, 但晶粒间存在较强的磁交换耦合作用, 会导致大的记录噪声而且不能实现更小磁激活体积, 无法实现超高密度的磁记录. 利用非磁性的金属或氧化物为母体 (如 Ag^[5], Al₂O₃^[6], BN^[7], C^[8] 等) 形成 FePt 颗粒膜, 可以降低或消除颗粒间的磁

耦合作用.

在 MgO(100) 单晶基片上, 利用基片加热, 外延生长的 Fe/Pt 多层膜或超薄 FePt 薄膜具有很好的 [001] 取向. 但往往需要很高的基片温度 (高于 500 °C) 而且与非磁性物质形成颗粒膜时, 垂直取向变差. Yang 等采用脉冲激光沉积方法在冷 MgO(100) 单晶基片上制备的 FePt/Ag 多层膜, 经 630 °C 真空热处理得到垂直取向很好的纳米复合薄膜. 但由于采用合金 Fe₅₀Pt₅₀ 靶, 薄膜成分偏离靶成分, 得到的薄膜矫顽力比较低 (低于 239 kA/m)^[9, 10].

本文报道利用磁控溅射法精确控制 FePt 共溅射时的成分, 在 250 °C 基片温度下沉积 FePt/Ag 多层膜, 再经真空热处理获得了高矫顽力、垂直取向和无磁耦合作用的纳米颗粒薄膜.

2. 实验方法

采用直流磁控溅射方法制备 (FePt/Ag)_n 多层膜, Fe 靶 (99.95%) 和 Pt 靶 (99.95%) 采用直流共溅射, Ag 靶 (99.95%) 采用射频溅射. 在 MgO(100) 单晶基片上交替沉积 FePt 和 Ag 层. 溅射时基片保持室温或恒温 250 °C, 溅射前本底真空优于 4×10^{-5} Pa,

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 50301002) 和北京市科技新星计划 (批准号: H020821290120) 资助的课题.

溅射时 Ar 工作气压为 0.4 Pa. 通过调节溅射功率来调节 Fe_xPt 共溅射的成分. FePt 的沉积速率为 0.16 nm/s, Ag 的沉积速率为 0.063 nm/s. 溅射时基片以 18 r/min 的速率旋转. 为了得到最佳的 FePt 硬磁性能, 我们采用玻璃基片, 改变 FePt 共溅射时各自的功率, 其他条件相同, 制备了 Fe_xPt_{100-x} (50 nm) 单层薄膜.

直接溅射的 (FePt/Ag)_n 经过 600 °C 真空热处理, 热处理时真空优于 5×10^{-5} Pa, 热处理时间均为 15 min.

利用 x 射线衍射 (XRD) 分析样品的晶体结构 (Cu-K α), 用感应耦合等离子体原子发射光谱 (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

许多文献指出, 在 L1₀-FePt 有序合金薄膜中, FePt 原子比为化学计量比或富 Fe 的薄膜得到最佳的硬磁性能. 不同研究者得到的结果却不大相同, 但 Fe 含量都在 50at%—56at% 之间^[11-13]. 我们利用共溅射方法在玻璃基片上制备了 Fe_xPt_{100-x} ($x = 46-56$) 单层薄膜 (厚度为 40 nm). 图 1 是 Fe_xPt_{100-x} 薄膜经 550 °C 热处理 20 min 的平行于膜面的矫顽力 H_c 与薄膜成分 x 的关系. 从图 1 可以看出, 富 Fe 的样品在 550 °C 热处理后具有较高的矫顽力, 但富 Pt 的样品矫顽力较低. Yang 等的实验采用 Fe₅₀Pt₅₀ 合金靶, 很难控制沉积薄膜的 FePt 的化学组分, 所以制备的样品矫顽力较低 (低于 239 kA/m)^[9,10]. 我们的实验结果表明, 当 $x = 0.52$ 时获得最大的矫顽力 (1035 kA/m). 因此我们选择在 MgO (100) 单晶基片上溅射的薄膜成分为 Fe₅₂Pt₄₈ 与 Ag 交替沉积形成多层膜.

图 2 是 MgO 基片保持室温下溅射沉积的 [FePt 2 nm/Ag d nm]₀ ($d = 3, 5, 7, 9$) 多层膜经 600 °C 热处理 15 min 后的 XRD 谱. 从图 2 可以看出, 所有样品的 XRD 谱都出现了 FePt 的 (001) (110) (111), (200) (002) 等衍射峰, 说明经 600 °C 热处理 15 min 后这些样品均由无序面心立方结构转变为面心四方 L1₀-FePt 有序相. 由于仍存在较强的 (110) (111) 和 (200) 衍射峰, 因此并没有形成很好的 (001) 择优取向的织构. 从图 2 还可以看到, 随 Ag 层厚度的增加,

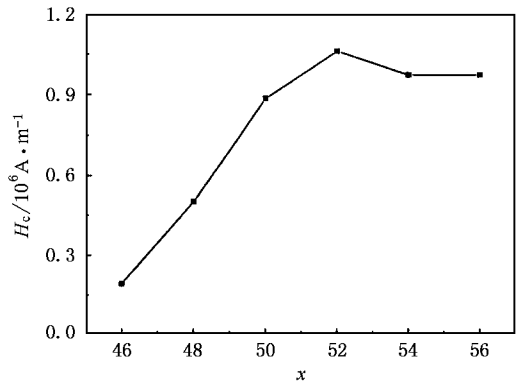


图 1 Fe_xPt_{100-x} 薄膜经 550 °C 热处理 20 min 后的矫顽力与 x 的关系

Ag 的 (111) 衍射峰逐渐增强. 所有的衍射峰均来自 L1₀-FePt 有序相、Ag 和 MgO (100) 基片, 表明退火之后 Ag 相和 L1₀-FePt 有序相是独立存在的. 小角 XRD 谱表明, 经过 600 °C 热处理 15 min 后, 小角衍射峰消失, 多层膜结构消失, 说明热处理后形成了 FePt-Ag 纳米颗粒薄膜.

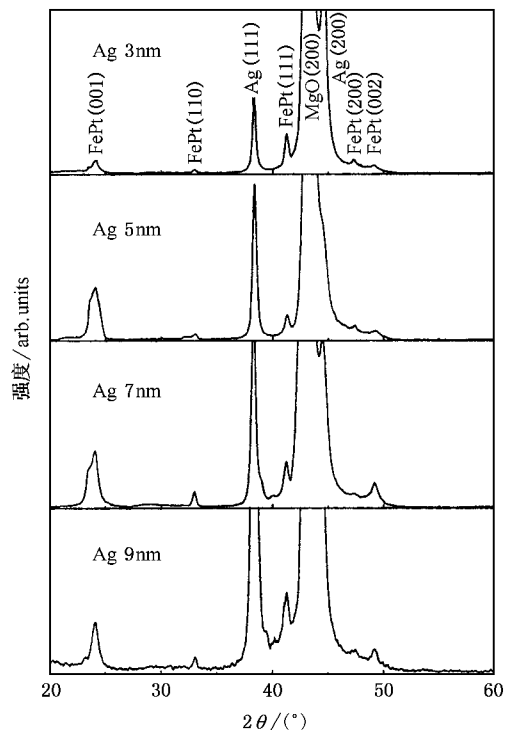


图 2 基片在室温下沉积的 [FePt 2 nm/Ag d nm]₀ ($d = 3, 5, 7, 9$) 多层膜经 600 °C 热处理 15 min 后的 XRD 谱

图 3 是基片保持 250 °C 下溅射沉积的 [FePt 2 nm/Ag d nm]₀ ($d = 3, 5, 7, 9, 11$) 多层膜经 600 °C 热处理 15 min 后的 XRD 谱. 从图 3 可以看出, 所有样

品的 XRD 谱都只出现了 FePt 的(001)(002)衍射峰,而原来在冷基片上溅射的薄膜退火后出现的 FePt 的(110)(111)和(200)峰均消失了,所有样品都形成了非常好的[001]择优取向.这表明加热基片有利于 FePt 和 Ag 沿着 MgO(100)单晶外延生长.对于 250 °C 基片温度溅射的 FePt(20 nm)单层膜经 600 °C 热处理后没有发现 [001] 择优取向这一事实,说明 FePt 取向过程中 Ag 层起了很重要的作用.比较图 2 和图 3 发现,在热基片溅射的样品,Ag 的(111)峰消失了,而 Ag 的(200)峰增强,这说明在热基片上溅射的 Ag(100)面是沿着 MgO(100)基片外延生长的.

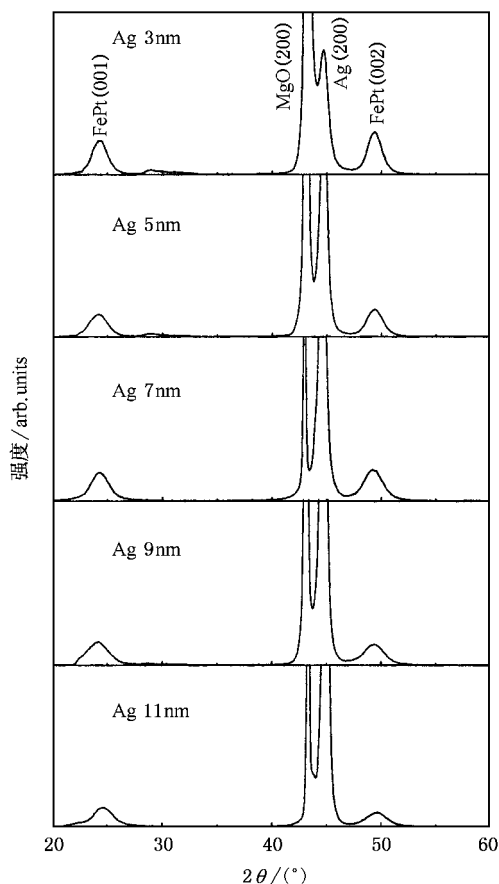


图 3 [FePt 2 nm/Ag d nm]₀ ($d = 3, 5, 7, 9, 11$) 多层膜经 600 °C 热处理 15 min 后的 XRD 谱. 溅射过程中基片保持 250 °C

FePt 无序相为面心立方结构,其晶格常数为 $a = 0.381$ nm. $L1_0$ -FePt 有序相为面心四方结构,其晶格常数为 $a = 0.386$ nm, $c = 0.371$ nm. MgO(100)单晶属面心立方系,晶格常数为 $a = 0.4212$ nm. Ag 为面心立方结构,晶格常数为 $a = 0.4074$ nm. 在 FePt 的面心立方-面心四方相变过程中,Ag 作为过渡层降低了 FePt 与单晶基片 MgO 的晶格失配度,使得 FePt

较长的 a 轴与 Ag 晶格匹配,从而有利于 FePt 的 c 轴沿垂直膜面的方向生长,形成很好的(001)结构.

在最大外加磁场 1432 kA/m 下,利用 AGM 测量了样品垂直和平行膜面方向的磁滞($M-H$)回线.图 4(a)给出了在热 MgO(100)基片上溅射的 [FePt 2 nm/Ag 9 nm]₀ 多层膜经 600 °C 热处理 15 min 的磁滞($M-H$)回线.图 4(a)中的虚线表示外磁场沿平行膜面方向,实线表示外磁场方向沿垂直膜面方向.从图 4(a)可以看出,在热基片上溅射的样品,垂直膜面方向的 $M-H$ 回线剩磁比几乎达到 1,矫顽力达到 692 kA/m,而平行膜面方向的 $M-H$ 回线的磁滞很小,矫顽力也只有 127 kA/m,而且外磁场达到 1432 kA/m 时,样品沿膜面的磁化强度还没有达到饱和.这表明样品的磁化易轴方向沿垂直膜面方向,而难轴在面内. $L1_0$ -FePt 的单轴磁各向异性主要来自磁晶各向异性,其 c 轴为易磁化方向.磁性测量的结果表明, $L1_0$ -FePt 的 c 轴即 [001] 方向垂直于膜面,这与 XRD 的结果是一致的.由图 4(b)可以看出,室温基片上溅射的 [FePt 2 nm/Ag 9 nm]₀ 多层膜经 600 °C 热处理 15 min 后,平行膜面和垂直膜面方向的 $M-H$ 回线形状差不多,而且两个方向加 1432 kA/m 外场都没有饱和,说明样品的易磁化轴既不在面内也不在垂直膜面的方向.以上所述可以看出,在磁控溅射过程中,基片加热是有利于薄膜中 Ag 和 FePt 沿着 MgO 单晶基片取向外延生长的.

根据谢乐公式,晶粒的尺寸 D 由下式给出:

$$D = \frac{K\lambda}{B \cdot \cos(\theta)}, \quad (1)$$

其中, B 为 XRD 谱的衍射峰半高宽,单位为弧度; θ 为衍射角; K 为谢乐常数,这种情况下取值 0.9.如图 3 所示, $L1_0$ -FePt 的(001)和(002)衍射峰都比较宽,而且随着 Ag 层厚度的增加,衍射峰更加宽化.根据 XRD 谱(002)峰数据,利用(1)式计算晶粒尺寸随 Ag 层厚度的变化关系如图 5 所示.由图 5 可见,随着 Ag 层厚度由 3 nm 增加到 11 nm,FePt 的晶粒尺寸 D 也由 11 nm 降低到 7 nm.对于相同条件制备的 Ag 层厚度为零的 FePt(20 nm)单层膜,晶粒尺寸为 26 nm.可见利用 FePt/Ag 复合薄膜可以有效减小晶粒尺寸,达到超高密度磁记录的要求.

磁性颗粒间的相互作用,一般用 δM 曲线来表征^[14],

$$\delta M = \frac{M_s(H)}{M_s(\infty)} - \left[1 - 2 \frac{M_r(H)}{M_r(\infty)} \right]. \quad (2)$$

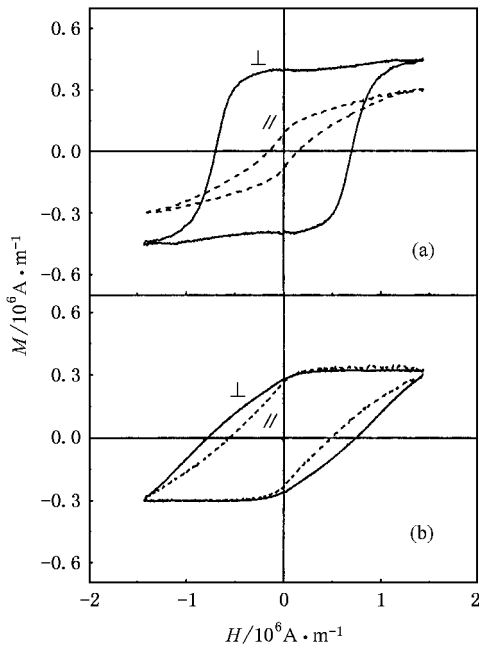


图 4 [FePt 2 nm/Ag 9 nm]₀ 多层膜经 600 °C 热处理 15 min 的 $M-H$ 回线 (a) 基片保持 250 °C (b) 基片不加热

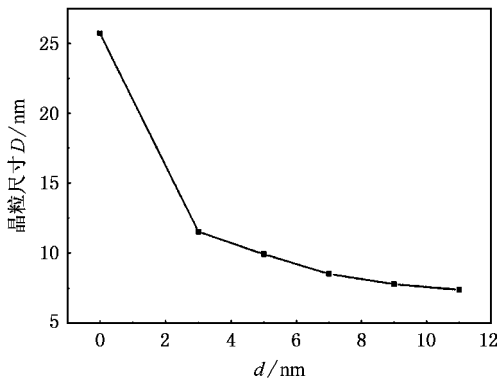


图 5 经 600 °C 热处理 15 min 后 [FePt 2 nm/Ag d nm]₀ 多层膜的晶粒尺寸 D 与 Ag 层厚度 d ($d=0, 3, 5, 7, 9, 11$) 的关系 溅射过程中基片保持 250 °C

这里 $M_i(H)$ 为等温剩磁 (IRM) 曲线, 其测量方法如下: 从退磁状态开始, 加一小外磁场 H_i , 撤掉外场后测量剩磁 $M_i(H_i)$, 再将所加外场逐渐增加, 测得对应的剩磁, 重复以上过程, 得到剩磁随所加外场的变化关系 $M_i(H)$. $M_d(H)$ 为直流退磁 (DCD) 曲线, 它的测量方法与上述过程相似, 只是初始态为饱和磁化态, 外加磁场方向相反. $M_i(\infty)$ 为饱和磁化后的剩余磁化强度. $\delta M > 0$ 表明磁性颗粒间有磁交换耦合作用; $\delta M = 0$ 则颗粒间无相互作用; $\delta M < 0$ 说明颗粒间存在偶极作用. 图 6 给出了 [FePt 2 nm/Ag 9

nm]₀ 多层膜经 600 °C 热处理 15 min 后的 IRM 曲线和 DCD 曲线. 图 7 是根据 IRM 曲线和 DCD 曲线数据, 利用 (2) 式计算的 δM 曲线. 结果表明, δM 曲线出现一个很低的负值峰, 说明 [FePt 2 nm/Ag 9 nm]₀ 多层膜 600 °C 热处理 15 min 后, 硬磁性 L₁₀-FePt 颗粒间不存在磁交换耦合作用, 只有较小的偶极作用. 这种非常小的 FePt 磁性颗粒埋非磁性 Ag 母体中的薄膜, 由于 Ag 的隔离作用, FePt 颗粒间不存在磁交换耦合作用. 如将这种薄膜作为磁记录介质, 可以有效减小磁记录的尺寸, 并且消除了由于磁耦合作用带来的记录噪声.

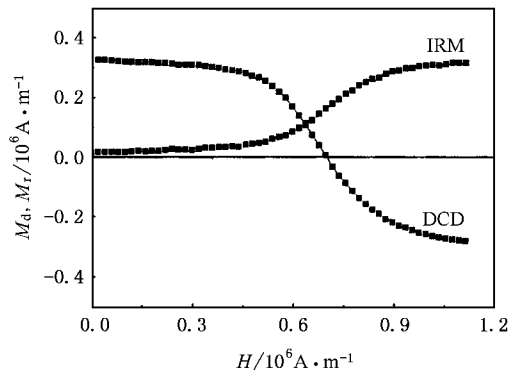


图 6 [FePt 2 nm/Ag 9 nm]₀ 多层膜经 600 °C 热处理 15 min 后的 IRM 和 DCD 曲线 溅射过程中基片保持 250 °C

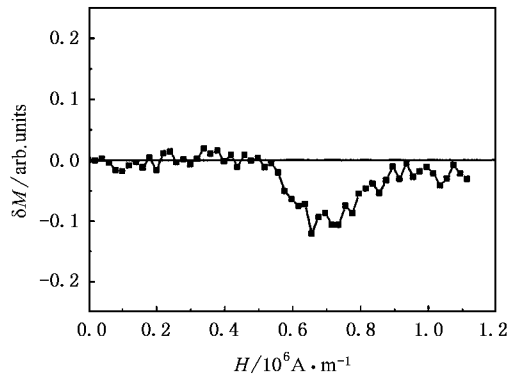


图 7 [FePt 2 nm/Ag 9 nm]₀ 多层膜经 600 °C 热处理 15 min 后的 δM 曲线 溅射过程中基片保持 250 °C

4. 结 论

用磁控溅射法在单晶 MgO(100) 基片上制备了 [FePt 2 nm/Ag d nm]₀ 多层膜, 然后经真空热处理, 得到具有高矫顽力的垂直取向 L₁₀-FePt/Ag 颗粒膜.

XRD 结果表明,在 250 °C 热基片上溅射 Ag 层厚度 $d = 3-11$ nm 时,FePt 颗粒具有很好的 [001] 取向,随着 Ag 层厚度的增加,FePt 颗粒尺寸减小.[FePt 2 nm/Ag 9 nm]₀ 经过 600 °C 真空热处理 15 min 后,FePt

颗粒大小仅约 8 nm,垂直矫顽力达到 692 kA/m.这种无磁耦合作用的颗粒膜,适合于用作超高密度的垂直磁记录介质.

- [1] Weller D 2000 *IEEE Tran. Magn.* **36** 10
 [2] Luo C P, Liou S H, Gao L *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 2225
 [3] Xu Y F, Chen J S, Wang J P 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 3325
 [4] Shima T, Takanashi K, Takahashi Y K *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 1050
 [5] Zhu Y, Cai J W 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 393 (in Chinese) 393
 [竺云、蔡建旺 2005 物理学报 **54** 393]
 [6] Ping D H, Ohnuma M, Hono K *et al* 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 4708
 [7] Daniil M, Farber P A, Okumura H *et al* 2002 *J. Magn. Mater.* **246** 297
 [8] Christodoulides J A, Huang Y, Zhang Y *et al* 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 6938
 [9] Yang T, Kang K, Suzuki T 2002 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35** 2897
 [10] Yang T, Ahmad E, Suzuki T 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 6860
 [11] Wierman K W, Platt C L, Howard J K *et al* 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 7160
 [12] Sun S H, Murray C B, Weller D *et al* 2000 *Science* **287** 1989
 [13] Hong M H, Hono K, Watanabe M 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 4403
 [14] Kelly P E, Grady K O, Mayo P I *et al* 1989 *IEEE Trans. Mag.* **25** 3881

Structure and magnetic properties of FePt/Ag nano-granular films with perpendicular magnetic anisotropy*

Li Bao-He^{1,2)} Hwang Pol^{1,3)} Yang Tao¹⁾ Feng Chun¹⁾ Zhai Zhong-Hai¹⁾ Zhu Feng-Wu¹⁾

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

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

³⁾ Department of Physics, Kim Il Sung University, Pyongyang, DPRK)

(Received 10 December 2004; revised manuscript received 6 January 2005)

Abstract

[FePt 2 nm/Ag d nm]₀ ($d = 0-11$) multilayers were prepared on single crystal MgO(100) substrates kept at room temperature and 250 °C by means of magnetosputtering. LL₀-FePt/Ag granular films with perpendicular magnetic anisotropy and high coercivity have been obtained after vacuum annealing the multilayers deposited on substrates kept at 250 °C for 15 min. X-ray diffraction results indicate that FePt particles have a strong [001] orientation. The size of FePt particles decreases with the increase of the thickness of Ag layer. After vacuum annealing the [FePt 2 nm/Ag 9 nm]₀ films at 600 °C for 15 min, FePt/Ag granular films are obtained with only 8 nm of particle size and 692 kA/m of coercivity. Isothermal magnetization remanence and dc-demagnetization remanence measurements show that no magnetic exchange coupling between magnetic particles can be observed. Such a kind of films is suitable for future ultra-density perpendicular magnetic recording medium.

Keywords: magnetosputtering, perpendicular magnetic recording, nano-granular films, LL₀-FePt/Ag

PACC: 7550S, 7570F

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50301002) and the Science and Technology Nova Program of Beijing, China (Grant No. H020821290120).