

纳米FePt颗粒: MgO多层复合薄膜的外延生长、 微观结构与磁性研究

吴建邦¹⁾²⁾ 周民杰¹⁾ 王雪敏¹⁾ 王瑜英¹⁾ 熊政伟¹⁾²⁾ 程新路²⁾
Marie-José Casanove³⁾ Christophe Gatel³⁾ 吴卫东^{1)2)†}

1)(中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 绵阳 621900)

2)(四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610064)

3)(法国国家科学研究院材料精细结构研究中心, 法国图卢兹 31055)

(2014年2月26日收到; 2014年4月14日收到修改稿)

采用脉冲激光沉积法, 在MgO(100)面上外延生长了FePt:MgO多层纳米复合薄膜, FePt成分为Fe₄₈Pt₅₂. FePt纳米颗粒周期性嵌埋于单晶MgO外延层中. 原位反射式高能电子衍射分析结果表明, MgO外延层呈层状生长, 而FePt纳米颗粒呈岛状生长. 在整个FePt:MgO纳米复合薄膜的生长过程中, 成功实现了层状-岛状生长模式的交替控制. 高分辨透射电子显微镜分析结果表明, 退火热处理后, 结晶完整的L1₀-FePt纳米颗粒粒径约为5 nm, 呈扁平六角形状, 在MgO基底上形成逐层排列的纳米点阵. 磁滞回线结果表明, 退火后薄膜矫顽力增大, 有序度提高, 磁性增强.

关键词: 脉冲激光沉积, 反射式高能电子衍射, L1₀-FePt, 相变

PACS: 68.55.-a, 64.70.Nd, 61.05.jm, 63.22.Np

DOI: 10.7498/aps.63.166801

1 引言

铁磁性纳米粒子由于其具有超高密度数据存储的潜能而受到广泛关注. 具有优良磁性能的L1₀相FePt纳米颗粒(NPs)薄膜是目前被重点研究的超高密度记录材料之一^[1-4]. 它的磁晶各向异性性能高达7 J/cm³, 这意味着即使晶粒尺寸下降到3 nm, 它依然能克服因晶粒尺寸减小而带来的热不稳定性^[5,6], 这正是实现超高密度记录的关键. 同时, 要实现超高密度磁记录, FePt晶粒还需具备良好的分散性, 以降低晶粒间耦合作用, 减小噪声干扰^[7,8]. 研究表明, 将FePt NPs分散到一些介质中(如Ta, BN, Ag, Bi, Cu, SiO₂, B₂O₃和Al₂O₃^[9-17]等)可以有效降低FePt NPs间磁耦合作用. 然而, 实现FePt NPs有序排列、结晶完整仍有一定困难. 本工作采用脉冲激光沉积(PLD)法,

以单晶MgO(100)基片作衬底, 将FePt NPs晶粒周期性嵌埋在MgO层中, 获得了逐层排列的FePt纳米点阵, 且FePt颗粒为单晶纳米颗粒. 同时, 利用反射式高能电子衍射(RHEED)原位监测研究了FePt:MgO/MgO(100)纳米复合薄膜的生长过程, 利用透射电子显微镜(TEM)分析了退火前后FePt:MgO中FePt NPs的结构变化. 最后, 将所测磁滞回线与薄膜微结构相结合, 具体分析了薄膜的磁学性能.

2 实验

实验所采用的PLD系统见文献^[18], KrF准分子激光(248 nm)交替烧蚀MgO和FePt靶材, 激光功率密度为1.5—2 J/cm², 激光照射频率为2 Hz. 通过改变激光烧蚀FePt靶的时间以获得不同FePt含量的薄膜样品, 分别制备了[FePt/MgO]₂₀/MgO,

† 通讯作者. E-mail: wuweidongding@163.com

[FePt/MgO]₁₀/MgO 两组不同周期的薄膜样品. 两组样品制备条件相同, 20周期样品用于TEM测试, 10周期样品用于磁性测试. 将样品在650 °C下大气中退火4 h. 实验参数列于表1, 薄膜结构如图1所示.

表1 实验参数表

沉积条件	实验参数
本底真空度/Pa	~ 5 × 10 ⁻⁶
工作真空度/Pa	~ 5 × 10 ⁻⁵
靶基距/cm	5
衬底温度/°C	600
靶材 MgO 纯度	99.99%
靶材 FePt 纯度	99.9%

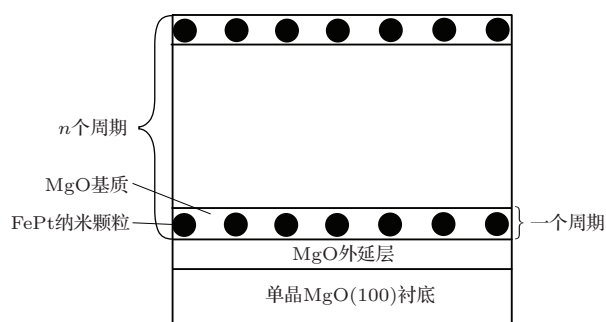


图1 [FePt (3 nm)/MgO (9 nm)]_n/MgO (18 nm) 薄膜结构示意图

3 实验结果及讨论

由朗伯-比尔定律可知^[19], 样品中元素的荧光强度 I 正比于其含量 C . 以 Fe₅₀Pt₅₀ 标准样品为标样, 采用 X 射线荧光光谱单标样法对薄膜中 Fe, Pt 含量比进行测定, 所得结果如图2所示. 图2中的谱峰依次标为 Fe 的 K α , K β 电子跃迁及 Pt 的 L α , L β 电子跃迁. 读取实验制样和标样的谱峰强度并计算两者的强度比, 得出本文实验样品中的 FePt 成分为 Fe₄₈Pt₅₂.

图3为 MgO 基片(100)表面原位热处理前后沿 [001] 方向观察到的 RHEED 图像. 从图3可以发现, 热处理前基片的电子衍射图样模糊, 而在 600 °C 下原位热处理 30 min 后衍射图样变得清晰明亮, 衍射点逐渐形成条纹. 这说明基片表面在热处理后平整度达到原子级, 表面污染物被去除, 表面质量和结晶性都得到了很大的提高, 适于 MgO 同质外延层的生长.

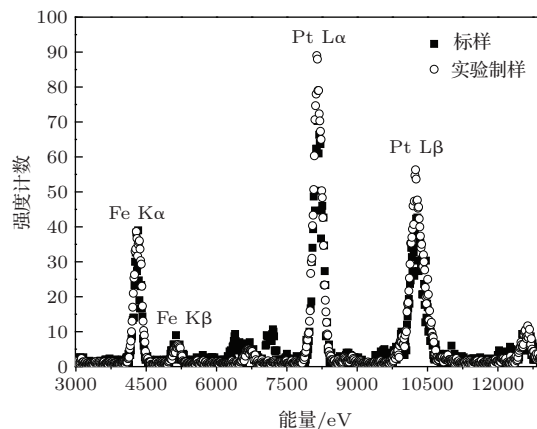


图2 Fe₅₀Pt₅₀ 标样与实验制样的 X 射线荧光光谱

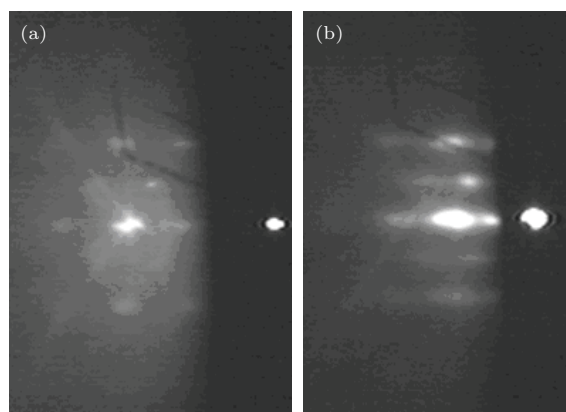


图3 MgO(100) 基片表面热处理前后的 RHEED 图像 (a) 热处理前; (b) 热处理后

图4(a), (b), (c), (d), (e) 和 (f) 记录了 [FePt/MgO]₂₀/MgO 薄膜周期性生长过程中的部分 RHEED 图样变化. 新生 MgO 薄膜表面的 RHEED 衍射条纹(图4(a))细长而明亮清晰, 此时薄膜表面处于近二维平面, 达到原子级水平. FePt 沉积 10 s 后, 条纹消失并隐约出现衍射点. 随着 FePt 沉积时间延长, 衍射点显得更加突出, 说明样品表面形成许多分立的小岛. 当再次沉积 MgO 时, 衍射点消失, 转为清晰明亮的衍射条纹. 文献^[20]中对各个取向的立方晶体在不同电子束方位的衍射图案标定作为标准图谱, 对图4(a), (d) 中 MgO 衍射条纹、FePt 衍射斑点进行标定, 得出 FePt NPs 与 MgO (100) 表面的外延关系为 (200)_{FePt}//(200)_{MgO}, [001]_{FePt}//[001]_{MgO}. 通过分析衍射图中横、纵方向衍射峰的半高宽, 可获知样品表面台阶的高度与台阶的宽度信息^[21]. 引入 x - y 二维直角坐标系, 对图4(c), (d) 中的衍射图样进行数值处理, 得到如图4(g), (h) 所示的衍射强度分布图, 图中横坐标的值为像素数. 从图4可以看出, 随着 FePt 沉积时间

的延长, 衍射条纹半高宽在 x 方向增大、在 y 方向则减小, 这意味着台面宽度变小, 而台阶高度则变大. 由此可知, 在生长过程中 FePt 粒子未能在 MgO 表面上及时迁移, 呈现堆积现象, 从而增大了表面的粗糙度, 薄膜由层状生长转化为岛状生长. 同时, 随着 FePt 沉积时间的延长, x 方向衍射峰峰位向两侧偏移, 即衍射点间距增大. 由晶格常数与衍射条纹间距的反比例关系可知 [22], 衍射点间距增大, FePt 晶格常数减小. 生长模式转变及 FePt 晶格常数减小可由 FePt 与 MgO 间的晶格失配理论来解释. 金

属 FePt 的晶格常数小于 MgO 的晶格常数, 通过下式可计算出两者的晶格失配度 [22]:

$$f = \frac{a_f - a_s}{a_s} \times 100\%, \quad (1)$$

其中 a_f 和 a_s 分别为薄膜和基片的晶格常数. 经过计算可知, MgO, FePt 两者的晶格失配度约为 8.5%. 图 5 所示为 FePt NPs 在 MgO 表面的生长示意图. 生长初期, FePt 为二维层状外延生长, 要保持 FePt 与 MgO 一一对应的共格关系, FePt 在平行界面的横向上将产生拉压力, 使得 A 面内 FePt 的

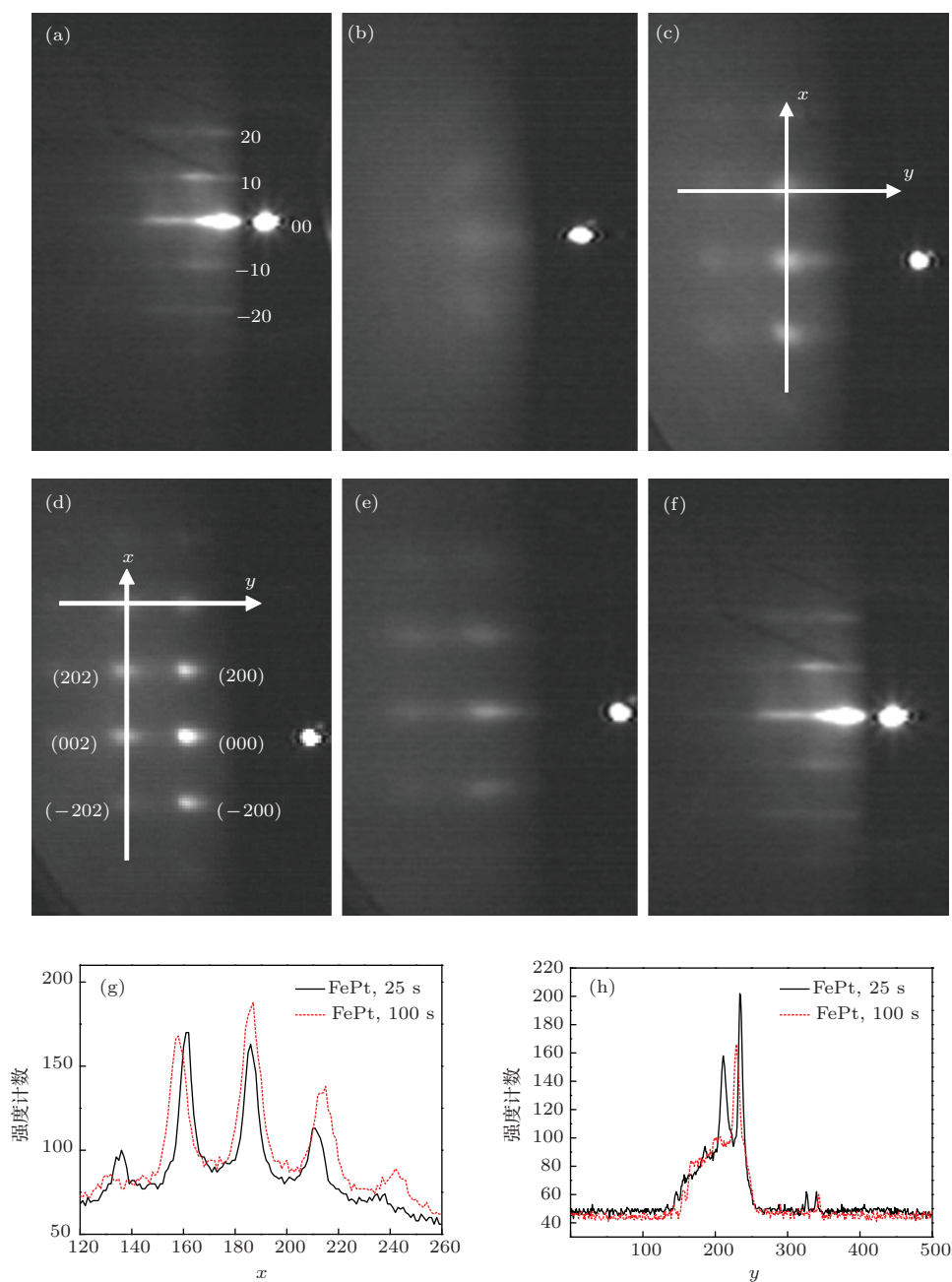
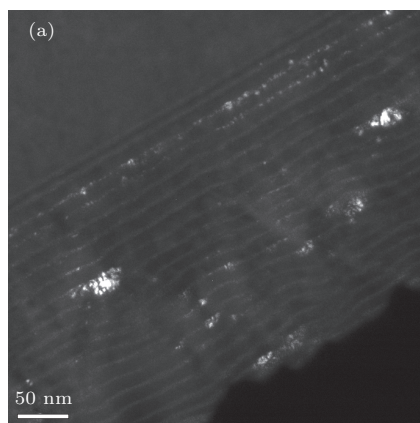


图 4 不同沉积时刻薄膜的 RHEED 图像及衍射条纹的强度分布 (a) MgO 外延层; (b) FePt 沉积 10 s; (c) FePt 沉积 25 s; (d) FePt 沉积 100 s; (e) MgO 沉积 60 s; (f) MgO 沉积 900 s; (g) 衍射条纹沿 x 方向的强度分布; (h) 衍射条纹沿 y 方向的强度分布

晶格常数趋于MgO的晶格常数. 相应地, 在垂直界面的纵向上将产生压应力, 引起FePt的 c 轴缩小. 这种应力随着沉积厚度的增大而显著升高, 使FePt的生长模式由层状生长转为岛状生长, 形成三维岛状结构, 这个过程也被定义为FePt NPs自组装生长过程. 同时, 随着FePt沉积厚度的增加, 岛状生长的FePt受到MgO晶格的限制作用减弱, 晶格常数减小, 从而导致FePt衍射点间距增大. A, B, C 平面内晶格常数的关系可简单表示为 $a_{\text{MgO}} = a_A > a_B > a_C = a_{\text{FePt}}$.

选用(110)晶面作为衍射方向, 退火前后[FePt/MgO]₂₀/MgO薄膜纵截面的TEM暗场像如图6所示. FePt颗粒逐层排列, 分层嵌埋在MgO基质中. 图6中亮点区域表示该区域满足(110)晶



面衍射条件. 根据消光规律, 可判定亮点对应面心四方(FCT)结构的L₁₀相FePt. 从图6可以看出, 退火前亮点极少, 退火后则出现大片分层排列的亮点. 这表明退火促使薄膜中FePt发生有序化相变, 生成了L₁₀相FePt. 退火前的部分亮点可能是由于实验时基底温度较高, 形成了少部分的L₁₀相FePt.

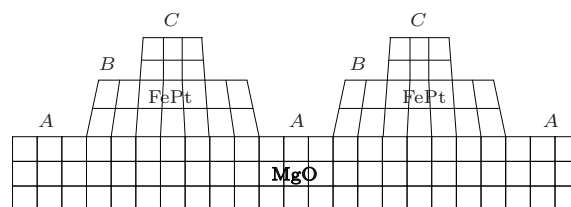


图5 岛状FePt NPs在平坦MgO表面的生长示意图 (A, B, C 代表FePt沉积过程不同的薄膜平面)

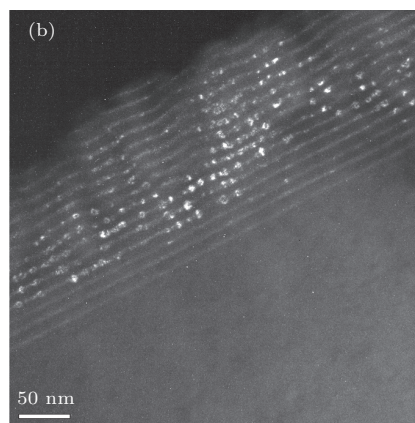


图6 [FePt/MgO]₂₀/MgO薄膜的TEM暗场像 (a) 退火前; (b) 退火后

图7(a)给出了薄膜的微观结构和形貌, FePt NPs粒径约为5 nm, 呈扁平六角形, 分散嵌埋在MgO基质中. 对图7(a)进行局部放大得到图7(b), 测得FePt和MgO的晶面间距分别为1.97和2.09 Å, 分别对应FePt(200)和MgO(200)的晶面间距. 图7(a), (b)表明薄膜能实现良好的外延生长, 且FePt NPs与MgO(100)表面的外延关系为(200)_{FePt}//(200)_{MgO}, 与RHEED结果一致. 图7(c)为图7(b)的快速傅里叶变换斑, 可以观察到两套衍射点阵, 分别对应单晶MgO及单晶FePt. 对图7(c)中衍射点进行标识, 出现{110}晶面族衍射点. 该晶面族衍射点由FCT结构的FePt(即L₁₀相FePt)引起. 由此断定, 获得了L₁₀相FePt. 对图7(b)进行去噪声处理^[23]可以得到MgO和FePt界面的去噪声图, 如图7(d)所示. 由此可以看出, MgO结晶质量较高, FePt颗粒结晶质量较差. MgO和FePt界面间存在原子面的部分缺失,

这种缺失由MgO和FePt间的晶格失配引起. 需要注意的是, 在经历FePt与MgO之间晶界的晶格失配后, MgO又能恢复良好的外延生长.

图8是室温下[FePt/MgO]₁₀/MgO薄膜退火前后的磁滞回线, 所加外场方向平行于膜面, 横坐标为外加磁场 H , 纵坐标为磁化强度 M 与饱和磁化强度 M_s 之比. 退火前, 薄膜的矫顽力(4.8×10^4 A/m)和剩磁比(0.15)均较低, 且回线出现不太明显的“蜂腰”. 这是由于沉积薄膜时基底温度较高, 退火前FePt已发生部分无序-有序转变, 形成了少量的L₁₀相FePt, 使得FePt软磁相与硬磁相共存. 退火后, 薄膜的矫顽力和剩磁比有一定程度的增加, 分别为 8.8×10^4 A/m和0.3, 这表明薄膜中有更多的L₁₀相FePt生成. 与文献[24, 25]中的FePt/MgO多层薄膜系统相比, 本实验制备的薄膜磁性较弱. 一方面, 这可能是由于FePt浓度较低且粒径较小, 不利于FePt的有序化相变^[24].

另一方面, Wei 等 [26] 指出 MgO 隔离层中的 O 元素会在退火过程中形成势垒阻碍 Fe, Pt 原子的扩散, MgO 层越厚 FePt 有序度越低, 磁性越弱. 与文献

[24, 25, 27] 中的 MgO 层厚度 (0.5—5 nm) 相比, 本文中的 MgO 隔离层较厚 (约为 9 nm), 致使薄膜的有序度较低, 磁性较弱.

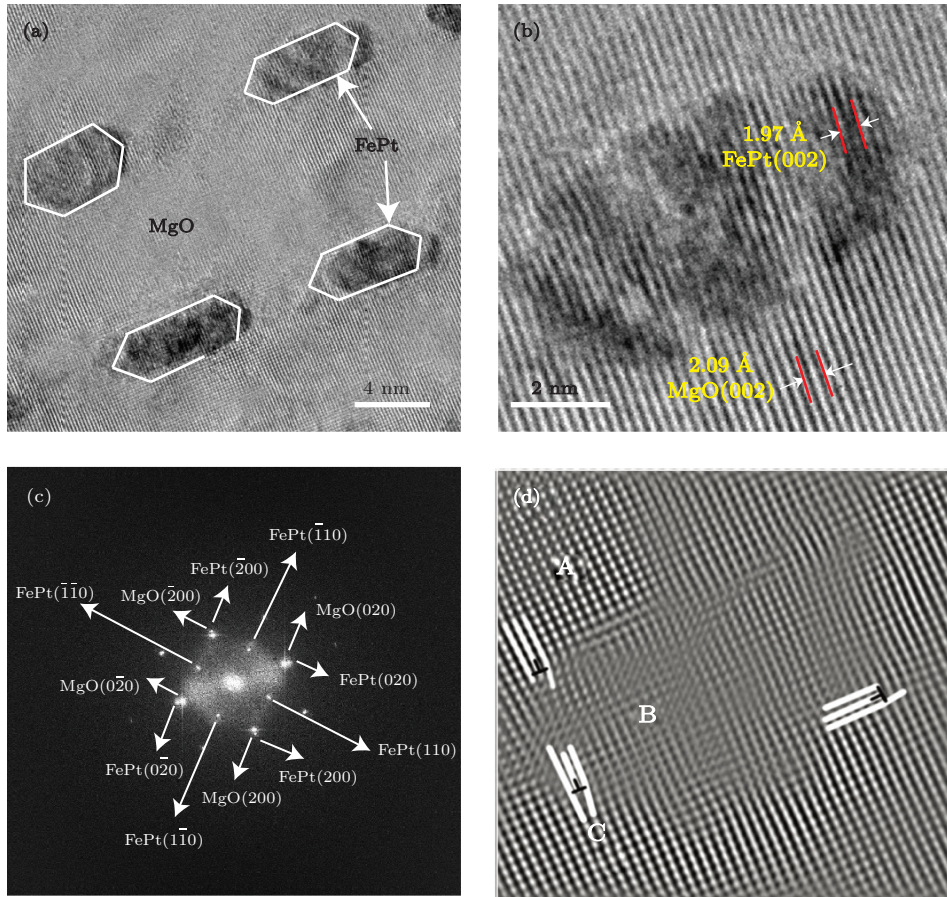


图7 退火后 $[\text{FePt}/\text{MgO}]_{20}/\text{MgO}$ 薄膜的高分辨透射电子显微镜图像及快速傅里叶变换斑和去噪声图 (a) 退火后 $[\text{FePt}/\text{MgO}]_{20}/\text{MgO}$ 薄膜的高分辨透射电子显微镜图像, 深色部分对应 FePt NPs, 浅色部分对应 MgO; (b) 为 (a) 的局部放大图; (c) 为 (b) 的快速傅里叶变换斑; (d) 为 (b) 的去噪声图, 区域 A 和区域 C 为 MgO 基质, 区域 B 为 FePt 纳米颗粒

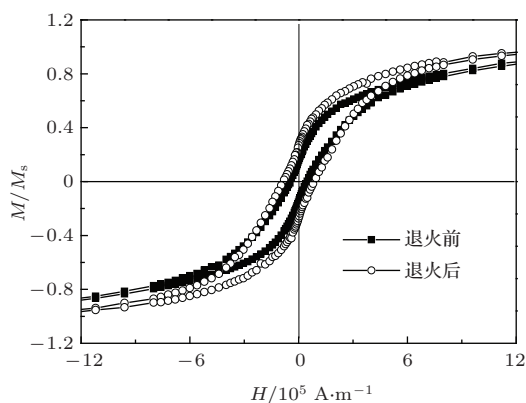


图8 退火前后 $[\text{FePt}/\text{MgO}]_{10}/\text{MgO}$ 薄膜的磁滞回线

4 结 论

采用 PLD 法, 在 MgO(100) 基片上成功外延生长了 FePt NPs : MgO 多层复合薄膜, 其中 MgO 外

延层呈层状生长, 而 FePt NPs 呈岛状生长. 整个生长过程成功实现了层-岛生长模式的交替. 经退火热处理, FePt 发生相变, 形成 L_{10} 相 FePt. FePt NPs 粒径约为 5 nm, 结晶完整, 呈扁平六角形分层分散嵌埋在 MgO 层中. 薄膜外延生长关系为 $(200)_{\text{FePt}}// (200)_{\text{MgO}}$, $[001]_{\text{FePt}}// [001]_{\text{MgO}}$. 在薄膜生长过程中引入 RHEED 原位监测, 有利于实现薄膜的可控生长. 由于薄膜中 FePt 浓度较低、粒径较小, MgO 隔离层较厚, 不利于 FePt 的无序-有序转变, 使得薄膜退火后矫顽力和剩磁比虽有增加但增幅不大, 薄膜总体磁性较弱.

本文图 2 中的数据由法国材料精细结构研究中心 Pierre Lecante 教授提供, 谨致谢意.

参考文献

- [1] Sun S H 2006 *Adv. Mater.* **18** 393
- [2] Qu S, Zhang X W, Yin Z G, You J B, Chen N F 2007 *Chin. Phys. Lett.* **24** 3520
- [3] Xia A L, Cao J W, Tong L N, Wei F L, Yang Z, Han B S 2007 *Chin. Phys. Lett.* **24** 222
- [4] Yin J H, Takao S, Pan L Q 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3907
- [5] Weller D, Moser A, Folks L, Doerner M E 2000 *IEEE Trans. Magn.* **36** 10
- [6] Duan C Y, Ma B, Wei F L, Zhang Z Z, Jin Q Y 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2565
- [7] Ding Y F, Chen J S, Liu E 2005 *Thin Solid Films* **474** 141
- [8] Gao Y H 2011 *Chin. Phys. B* **20** 107502
- [9] 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]
- [10] Li B H, Feng C, Yang T, Zhai Z H, Teng J, Yu G H, Zhu F W 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2562 (in Chinese) [李宝河, 冯春, 杨涛, 翟中海, 滕蛟, 于广华, 朱逢吾 2006 物理学报 **55** 2562]
- [11] Li B H, Huang F, Yang T, Feng C, Zhai Z H, Zhu F W 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3867 (in Chinese) [李宝河, 黄阔, 杨涛, 冯春, 翟中海, 朱逢吾 2005 物理学报 **54** 3867]
- [12] Feng C, Li B H, Han G, Teng J, Jiang Y, Liu Q L, Yu G H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6656 (in Chinese) [冯春, 李宝河, 韩刚, 滕蛟, 姜勇, 刘泉林, 于广华 2006 物理学报 **55** 6656]
- [13] Li B H, Feng C, Yang T, Zhai Z H, Teng J, Yu G H, Zhu F W 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2567 (in Chinese) [李宝河, 冯春, 杨涛, 翟中海, 滕蛟, 于广华, 朱逢吾 2006 物理学报 **55** 2567]
- [14] Saito T, Kitakami O, Shimada Y 2002 *J. Magn. Magn. Mater.* **239** 310
- [15] Luo C P, Liou S H, Gao L, Liu Y, Sellmyer D J 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 2225
- [16] Takahashi Y K, Homo K 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 383
- [17] Cao J W, Katayama N, Yang Z, Wei F L, Matsumoto M, Morisako A, Liu X X, Takei S 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 2899
- [18] Wu W D, Xu H, Wei S, Tang Y J, Chen Z H 2002 *High Power Laser and Particle Beams* **14** 873 (in Chinese) [吴卫东, 许华, 魏胜, 唐永建, 陈正豪 2002 强激光与粒子束 **14** 873]
- [19] Zuo Y S, Chen W Z, Liang W 2000 *Modern Analysis Methods of Materials* (Beijing: Beijing University of Technology Press) p212 (in Chinese) [左演声, 陈文哲, 梁伟 2000 材料现代分析方法 (北京: 北京工业大学出版社) 第212页]
- [20] Wei X H 2005 *Ph. D. Dissertation* (Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China) (in Chinese) [魏贤华 2005 博士学位论文 (成都: 电子科技大学)]
- [21] Daeweritz L, Noetzel R, Ploog K H 1994 *Spectroscopic Characterization Techniques for Semiconductor Technology V* (Bellingham: SPIE) p114
- [22] Ge F F 2010 *Ph. D. Dissertation* (Shanghai: Tongji University) (in Chinese) [葛芳芳 2010 博士学位论文 (上海: 同济大学)]
- [23] Chen S J, Ge F F, Ma Y J, Wang X M, Chen L Y, Han S J, Zhang H, Wang H B, Tang Y J, Wu W D 2012 *J. Wuhan Univ. Technol. (Mater. Sci. Ed.)* **26** 897
- [24] Kang K, Suzuki T, Zhang Z G, Papusoi C 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 7273
- [25] Suzuki T, Zhang Z G, Singh A K, Yin J H, Perumal A, Osawa H 2005 *J. Magn. Magn. Mater.* **286** 306
- [26] Wei D H, You K L, Yao Y D, Chiang D P, Liou Y, Chin T S, Yu C C 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **310** 753
- [27] Li X L, Wang F, Jiang F X, Xu X H, Wu H S 2008 *J. Univ. Sci. Technol. Beijing* **15** 173

Epitaxial growth micro-structure and magnetic studies of FePt nanoparticles: MgO multi-layer composite thin films

Wu Jian-Bang¹⁾²⁾ Zhou Min-Jie¹⁾ Wang Xue-Min¹⁾ Wang Yu-Ying¹⁾
Xiong Zheng-Wei¹⁾²⁾ Cheng Xin-Lu²⁾ Marie-José Casanove³⁾
Christophe Gatel³⁾ Wu Wei-Dong^{1)2)†}

1) (Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

2) (Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

3) (Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales, CNRS, Toulouse 31055, France)

(Received 26 February 2014; revised manuscript received 14 April 2014)

Abstract

The FePt : MgO multi-layer nanocomposite thin films are deposited on MgO (100) substrates by using pulsed laser deposition method. The composition of FePt is Fe₄₈Pt₅₂. FePt nanoparticles (NPs) are embedded in MgO epitaxial layer periodically. The results of in-situ reflection high energy electron diffraction show that MgO epitaxial layers grow into the layer-by-layer mode and FePt NPs grow into the island mode. The alternation of the two growth modes is achieved in the whole deposition process. The high resolution transmission electron microscope results show that the phase of FePt is converted from the disordered face-centered cubic structure into the ordered face-centered tetragonal L1₀ structure after annealing. The perfect crystalline FePt NPs (around 5 nm in diameter) are flat-hexagonal in shape and array layer by layer on MgO matrix. The *M-H* loop of the film shows that the ordering degree and magnetism are enhanced after annealing.

Keywords: pulsed laser deposition, reflection high energy electron diffraction, L1₀-FePt, phase transition

PACS: 68.55.-a, 64.70.Nd, 61.05.jm, 63.22.Np

DOI: 10.7498/aps.63.166801

† Corresponding author. E-mail: wuweidongding@163.com