

FePt/Cu 多层膜化降低 L₁₀-FePt 有序化温度 *

李宝河^{1,2)} 黄 阔^{1,3)} 杨 涛¹⁾ 冯 春¹⁾ 滕 蛟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, 平壤, 朝鲜

摘 要 采用直流磁控溅射方法制备 FePt/Cu 多层膜, 再经不同温度下真空热处理得到有序 L₁₀-(FePt)_{100-x}Cu_x 薄膜. 结果表明, Cu 的添加可以降低 FePt 薄膜有序化温度. [FePt(4 nm)/Cu(0.2 nm)]₁₀ 多层膜在 350 °C 热处理 1 h 后, 有序度增至 0.6, 矫顽力达到 421 kA/m. 对插入极薄 Cu 层促进有序化在较低的温度下进行的热力学和动力学因素进行了讨论.

关键词 FePt/Cu 多层膜, L₁₀-FePt 有序相, 磁控溅射, 有序度

中图法分类号 TG111, O614 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2005)06-0659-04

LOWERING OF ORDERING TEMPERATURE FOR L₁₀-FePt IN FePt/Cu MULTILAYERS

LI Baohe^{1,2)}, HWANG Pol^{1,3)}, YANG Tao¹⁾, FENG Chun¹⁾, TENG Jiao¹⁾, ZHU Fengwu¹⁾

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

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

3) Department of Physics, Kim Il Sung University, Pyongyang, The Democratic People's Republic of Korea

Correspondent: LI Baohe, associate professor, Tel: (010)62333882, E-mail: lbhe@th.btbu.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50301002) and Beijing Science and Technology Nova Project (No.H020821290120)

Manuscript received 2004-10-19, in revised form 2004-12-31

ABSTRACT FePt/Cu multilayers and FePt thin films were prepared by DC magnetron sputtering. The as-prepared samples were annealed in vacuum at a temperature range of 300–550 °C for 1 h. It is found that the addition of Cu could reduce the ordering temperature of FePt. The ordering parameter *S* was evaluated to be 0.6, and the coercivity reached 421 kA/m in [FePt(4 nm)/Cu(0.2 nm)]₁₀ multilayers annealed at 350 °C. The Cu layer induced reduction of ordering temperature is ascribed to both kinetic and thermodynamic factors.

KEY WORDS FePt/Cu multilayer, L₁₀-FePt ordered phase, magnetron sputtering, ordering parameter

超高密度硬盘驱动器 (HDD) 近年来得到快速发展, 2003 年报道的实验室演示的最高磁记录面密度达到 130 Gb/in² [1]. 记录密度要进一步提高, 必须减小磁记录单畴颗粒的尺寸. 当磁记录面密度达到 1 Tb/in² 时, 晶粒尺寸应小于 5 nm, 此时由于热稳定性的需要, 磁记录材料必须具有更高的磁晶各向异性才能克服由于超顺磁效应引起的热退磁现象. L₁₀-FePt 有序合金具有极

高的单轴各向异性能 ($K_U=7\times 10^6$ J/m³) [2], 能够满足超高密度磁记录对热稳定性的需要, 成为下一代磁记录介质的首选材料.

FePt 薄膜有序相的形成需要较高的基片温度或热处理温度, 一般要高于 500 °C [3]. 这对于磁记录介质的实用化是一个很大的问题. 因此, FePt 低温有序化成为一个重要的研究方向. 文献 [4, 5] 的研究表明, 可以通过 Fe/Pt 单原子层交替沉积、Ag 为底层等方法降低有序化温度.

近年来, Maeda 等人 [6] 报道了采用 FePt 和 Cu 共溅射方法制备 (FePt)₈₅Cu₁₅ 合金薄膜的有序化温度可降至 300 °C. 但过高的 Cu 含量会导致饱和磁矩大幅下降. 本工作利用多层膜方法在 FePt 薄膜层间插入极薄的 Cu

* 国家自然科学基金 50301002 和北京市科技新星计划 H020821290120 资助项目

收到初稿日期: 2004-10-19, 收到修改稿日期: 2004-12-31

作者简介: 李宝河, 男, 1972 年生, 副教授, 硕士

膜,发现多层膜化可以提供有序化额外的驱动力,能够有效地促进 $L1_0$ -FePt 有序相形成.故添加少量 Cu,即可达到显著降低有序化温度的作用.

1 实验方法

FePt/Cu 多层膜采用 DC 和 RF 磁控溅射方法制备. Fe 靶 (99.95%) 和 Pt 靶 (99.95%) 共溅射以及 Cu 靶 (99.95%) 射频溅射交替沉积在玻璃基片 (esco microscopy cover glass) 上. Fe 和 Pt 共溅射的沉积速率为 0.17 nm/s, Cu 射频溅射的沉积速率为 0.04 nm/s. 为便于比较,在相同条件下采用 Fe 和 Pt 共溅射制备了 FePt(40 nm) 单层膜. 溅射前本底真空优于 4×10^{-5} Pa, 溅射时 Ar 的工作气压为 0.4 Pa. 玻璃基片采用严格的清洗程序进行清洗烘干后使用,溅射时基片以 18 r/min 的速率旋转.

直接溅射的 FePt/Cu 多层膜和 FePt 单层膜经过 300—550 °C, 1 h 的真空热处理,热处理时真空优于 5×10^{-5} Pa.

利用 Cambridge S360 型 X 射线衍射仪 ($\text{CuK}\alpha$) 分析样品的晶体结构,采用 X 射线能谱仪 (EDS) 和等离子体感应原子发射光谱 (ICP-AES) 分析样品的成分 (ICP-AES 单个成分测量的相对误差小于 1%). 利用 LakeShore-7400 型振动样品磁强计 (最大外场为 1.59×10^6 A/m, 灵敏度为 10^{-9} A·m²) 测量样品的磁性. 薄膜沉积速率由 Dektak 台阶仪测厚度来确定.

2 实验结果与讨论

通过改变 Cu 层和 FePt 层的相对厚度,改变样品中 Cu 的含量. 表 1 给出多层膜样品的构成和 EDS 方法测量的 Cu 含量. 其中利用 ICP-AES 对 B1 样品进行了校对, ICP-AES 分析的结果为: B1 样品的成分是 $\text{Fe}_{46.7}\text{Pt}_{47.7}\text{Cu}_{5.6}$, 与 EDS 分析结果的差异小于 2% (原子分数). C1 样品为相同溅射条件下未掺 Cu 的 FePt 单层膜样品.

图 1a, b 分别给出样品 B1 和 C1 在不同温度热处理 1 h 后的磁滞回线. 对于未掺 Cu 的 FePt 薄膜样品 C1 (图 1b), 经 400 °C 热处理后矫顽力仍很低, 随热处理温度的升高, 矫顽力逐渐增大, 在 550 °C 热处理后, 矫顽力达到了 1000 kA/m, 磁滞回线均表现为单一磁性相行

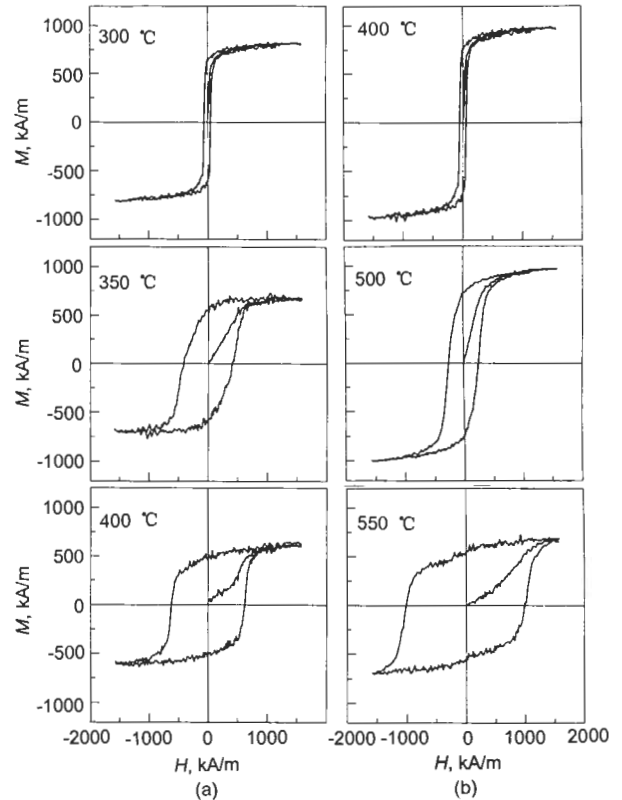


图 1 在不同温度热处理 1 h 后样品 B1 和 C1 的磁滞回线

Fig.1 Hysteresis loops for samples B1 (a) and C1 (b) annealed at various temperatures for 1 h

为, 未出现双相蜂腰形磁滞回线. 样品 B1 在 350 °C 热处理后 (见图 1a), 矫顽力就达到 421 kA/m; 而样品 C1 在 500 °C 热处理后, 矫顽力只有 262 kA/m (见图 1b). 可见插入 Cu 薄层以后, 获得相同矫顽力的热处理温度可降低 150 °C.

图 2 是样品 C1 和 B1 在不同温度下真空热处理 1 h 的 X 射线衍射谱图. 由图 2a 可见, FePt 单层薄膜 (样品 C1) 在 300 和 400 °C 真空热处理后仍为无序面心立方 (fcc) 结构; 在 550 °C 真空热处理后, 出现了超晶格衍射峰 001, 110 和 002 等. 特别是一些衍射峰发生了分裂: fcc 无序结构的 200 峰分裂为 200 和 002 峰; 202 峰分裂为 220 和 202 峰. 这表明晶格参数 c 发生了变化, 晶体结构由 fcc 向 fct 转变, 形成了 $L1_0$ -FePt 有序结构. 002, 202 峰出现在原衍射峰的大角度方向, 表明晶格参数 c 减小. 由 XRD 谱可以看出, 真空处理 1 h 时 FePt 单层膜的有序化转变温度在 500—550 °C 之间. 图 2b 给出多层膜样品 B1 在 300—400 °C 热处理后的 X 射线衍射谱图. 结果表明: 在 350 °C 热处理后, 出现了 001 和 110 衍射峰, 且 200 和 002 峰已有分开的迹象. 这说明在 350 °C 热处理时, FePt/Cu 多层膜已部分转变为有序 fct 结构; 400 °C 热处理后, 样品基本表现为 FePt- $L1_0$ 有序结构.

表 1 多层膜样品的构成和样品中 Cu 含量的测量值

Table 1 The structure and Cu content of multilayer samples

Sample No.	Structure of multilayer	Cu content 1) atomic fraction, %
B1	[FePt(4 nm)/Cu(0.2 nm)] ₁₀	4 (5.6)
B2	[FePt(2 nm)/Cu(0.2 nm)] ₂₀	8
B3	[FePt(2 nm)/Cu(0.4 nm)] ₂₀	18
B4	[FePt(2 nm)/Cu(0.6 nm)] ₂₀	23
C1	FePt(40 nm)	0

1) Cu content in brackets is from the ICP-AES, the others from EDS

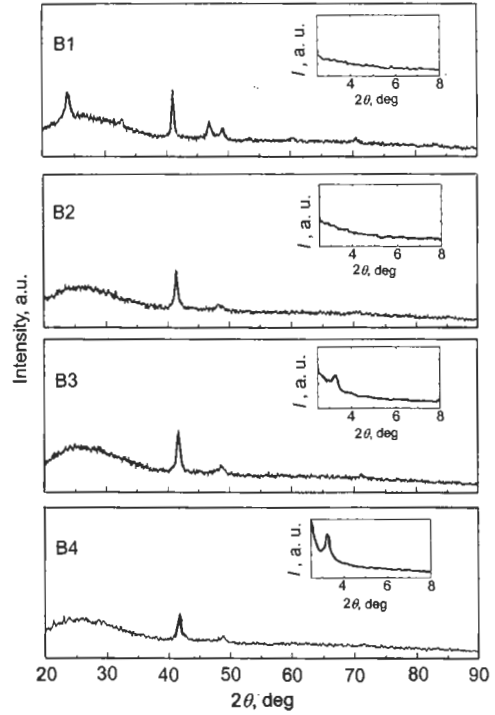
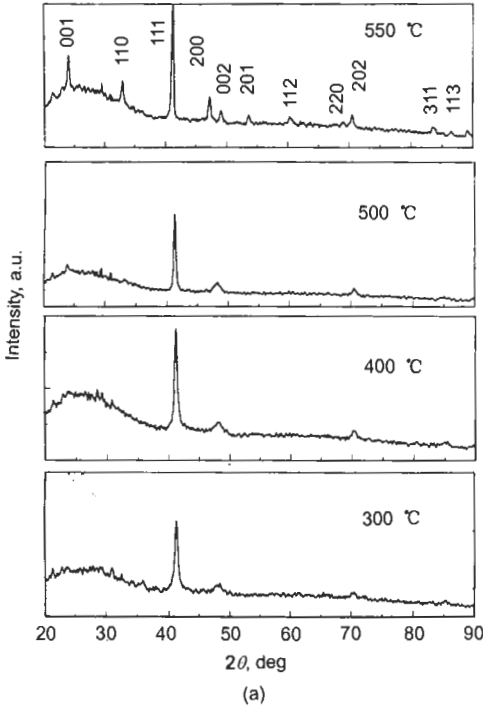


图 3 样品 B1, B2, B3 和 B4 在 400 °C 真空热处理 1 h 后的 X 射线衍射谱图

Fig.3 XRD patterns for samples B1, B2, B3 and B4 annealed at 400 °C for 1 h

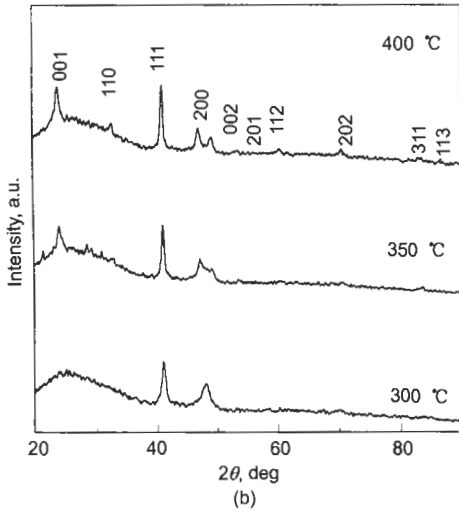


图 2 样品 C1 和 B1 在不同温度下热处理 1 h 后的 XRD 谱
Fig.2 XRD patterns for samples C1 (a) and B1 (b) annealed at various temperatures for 1 h

图 3 给出了样品 B1, B2, B3 和 B4 在 400 °C 真空热处理 1 h 后的 X 射线衍射谱图 (其中小插图各样品相应小角 X 射线衍射谱). 当 Cu 层厚度与 FePt 层厚度比 $\geq 1 : 10$ 时, 样品 B2, B3 和 B4 在 400 °C 并未出现有序化. 通过小角 X 射线衍射谱可见, 当 Cu 层厚度相对较小时 (样品 B1 和 B2), 未观察到样品的多层膜周期调制的小角衍射峰; 而当 Cu 层厚度与 FePt 层厚度比达到 $1 : 5$ 时 (样品 B3), 真空热处理 1 h 后还能够观察到小角衍射峰. 这说明在 400 °C 退火后 B1 和 B2 样品的 Cu 基本上都扩散到 FePt 层中, 形成了 FePtCu 三元合

金, 多层膜结构消失. 较薄的 Cu 层可以降低 FePt-L1₀ 有序化温度. 从小角衍射的结果可知, 过厚的 Cu 层在较低温度热处理后还未充分扩散, 多层膜结构没有消失, 这样不利于 L1₀-FePt 有序化.

有序度参数 S 可定义为 [7]

$$S^2 = \frac{1 - (c/a)}{1 - (c/a)_{S_f}} \tag{1}$$

式中, $(c/a)_{S_f}$ 为完全有序的 fct 结构晶格参数比, 大小为 0.961 [7]. 样品 B1 和 C1 的 (c/a) 值由 XRD 谱 (图 2) 衍射峰分别计算出晶格参数 c 和 a 得到.

图 4 给出了样品 B1 和 C1 有序度 S 、晶格参数和 c/a 值随热处理温度 t_a 的变化曲线. 由图可以看出, 随着热处理温度 t_a 的提高, 样品的有序化参数 S 增大. 当 t_a 达到 350 °C 时, B1 样品的晶格参数 c 减小而 a 增大, 说明样品中立方相已经开始向四方相转变, 其有序度 S 达到 0.6. 而在这一温度热处理的 FePt 单层膜 (样品 C1) 尚未发现晶格参数的明显变化. Maeda 等人 [6] 的结果表明, 5%Cu 含量对 FePt 薄膜的有序化无影响, 只有当 Cu 含量为 15% 时才出现明显的低温有序化. 本实验结果表明, 少量 Cu (5% 左右) 也可以实现在较低温度下 L1₀-FePt 的有序化. 极薄的 Cu 插层促进有序化在较低温度进行的原因主要有两个方面: (1) Maeda 等人 [6] 提出的动力学上的原因, 即 (FeCu)Pt 三元合金比 FePt

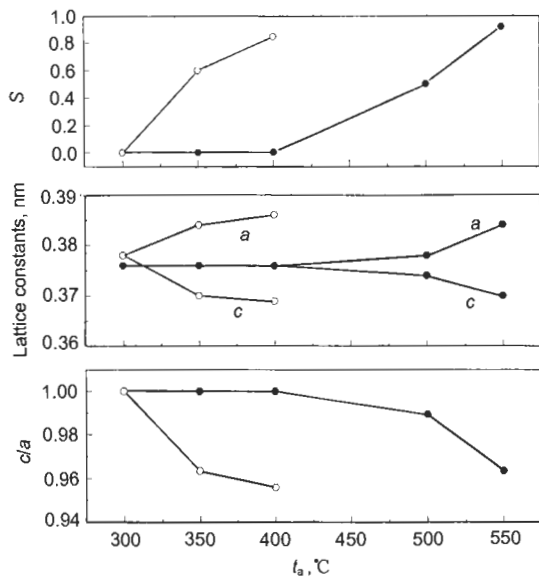


图4 样品 C1 和 B1 的有序度、晶格参数和 c/a 的值随热处理温度的变化

Fig.4 Annealing temperature (t_a) dependence of the ordering parameter (S), lattice constants (a , c) and c/a for samples C1 (—●—) and B1 (—○—)

更容易形成有序相, 因其能够在较低温度下首先产生一些有序相的形核中心, 促进 $L1_0$ -FePt 有序化的进行; (2) 从热力学角度考虑, 在临界温度 t_c 以下, 无序-有序相变的热力学驱动力是有序相与无序相自由能之差。FePt/Cu 多层膜存在众多 FePt 层与 Cu 层的界面, 这些界面具有界面能。X 射线小角衍射结果表明, 在热处理过程中这些界面会消失, 对应系统的总能量下降。这些界面的消失可提供有序化额外的驱动力。

比较图 4 和图 1 可见, 随着有序度的增加, 样品的矫顽力也随之提高。但在样品中还未完全有序的情况下, 磁滞回线仍能保持单一磁性相的形状, 这可能是无序的软磁性颗粒与有序的硬磁性颗粒之间存在较强的交换耦合作用所致。

为了研究矫顽力增加的机制, 本工作利用 VSM 测量了 $[\text{FePt}(4 \text{ nm})/\text{Cu}(0.2 \text{ nm})]_{10}$ 多层膜 (样品 B1) 在 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 1 h 后的小磁滞回线 (图 5)。如图所示, 初始磁化曲线在小于 80 kA/m 的低场下基本为可逆直线, 而在矫顽力场附近上升非常迅速。这正是畴壁钉扎型磁滞回线的典型特征。而在 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 热处理的 FePt 单层膜 (样品 C1) 的磁滞回线 (见图 1b) 矫顽力很低, 表现为软磁行为, 磁化反转的机制显然为磁矩转动模型。因此本文作者认为, $[\text{FePt}(4 \text{ nm})/\text{Cu}(0.2 \text{ nm})]_{10}$ 多层膜在较低温

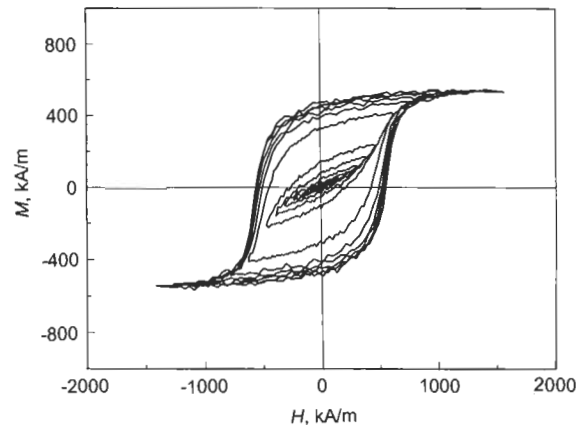


图5 $[\text{FePt}(4 \text{ nm})/\text{Cu}(0.2 \text{ nm})]_{10}$ 多层膜样品 B1 在 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 1 h 后的连续小磁滞回线
Fig.5 The continuous minor loops of multilayer sample B1 annealed at $400 \text{ }^\circ\text{C}$ for 1 h

度下形成的有序化的晶粒, 成为反磁化过程中畴壁移动的钉扎中心, 使其矫顽力比同样温度热处理的 FePt 单层膜大得多。

3 结论

FePt/Cu 多层膜中, 当 Cu 层厚度较小时, 可以大幅度降低 $L1_0$ -FePt 有序相的成相温度。一个典型的结果是: $[\text{FePt}(4 \text{ nm})/\text{Cu}(0.2 \text{ nm})]_{10}$ 多层膜在 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后, 有序度增至 0.6, 且矫顽力达到 421 kA/m 。与 FePt 单层膜相比, 其有序化温度至少降低了 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

极薄的 Cu 层能够促进有序化在较低的温度下进行, 主要原因是: Cu 扩散后, (FeCu)Pt 三元合金比 FePt 更容易形成有序相, 这样在较低的温度下首先产生一些有序相的形核中心, 促进了 $L1_0$ -FePt 有序化的进行; 另外, 热处理过程中多层膜界面的消失提供了有序化过程额外的驱动力。

参考文献

- [1] Choe G, Zhou J N, Demczyk B, Yu M, Zheng M, Weng R, Chekanov A, Johnson K E, Liu F, Stoev K. *IEEE Trans Magn*, 2003; 39: 633
- [2] Weller D. *IEEE Trans Magn*, 2000; 36: 10
- [3] Lee S R, Yang S, Kim Y K, Na J G. *Appl Phys Lett*, 2001; 78: 4001
- [4] Shima T, Moriguchi T, Mitani S, Takanashi K. *Appl Phys Lett*, 2002; 80: 288
- [5] Hsu Y N, Jeong S, Laughlin D E, Lambeth D N. *J Appl Phys*, 2001; 89: 7068
- [6] Maeda T, Kai T, Kikitsu A, Nagase T, Akiyama J I. *Appl Phys Lett*, 2002; 80: 2147
- [7] Endo Y, Kikuchi N, Kitakami O, Shimada Y. *J Appl Phys*, 2001; 89: 7065