

纳米球自组装模板法制备高密度 FePt 磁性纳米点阵列

吴培文 方以坤 庾新林 王晓工 韩宝善 袁俊*

(清华大学材料科学与工程学系教育部先进材料重点实验室, 北京电镜中心, 北京 100084; 中国科学院物理研究所凝聚态物理中心
磁学国家重点实验室, 北京 100080; 清华大学化学工程系, 北京 100084. * 联系人, E-mail: yuanjun@tsinghua.edu.cn)

摘要 FePt 纳米点阵列是制备量子磁记录的优选系统. 介绍一个用纳米球光刻技术制备 FePt 纳米点阵列的混合方法, 其特点是综合了传统的自上而下和自下而上工艺的优势, 而且不需要昂贵的设备或复杂的工艺步骤, 制备出的 FePt 纳米点的尺寸可小到 40 nm.

关键词 图形化磁介质 量子磁记录 FePt 纳米点阵列 纳米球光刻

目前, 商业和在研的磁记录产品大都采用薄膜材料技术. 而正在发展的分立磁记录模式, 在高密度磁存储中具有热稳定和信噪比高的独特优势^[1,2]. 它是利用分立的磁性点阵列来存储信息, 通过在每一点单元上记录一比特信息, 实现所谓的量子存储. 高密度磁记录技术的另一个发展趋势是 FePt 材料的应用^[1,3-6]. FePt 具有高达 $6.6 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ ($1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$) 的磁晶各向异性常数 K_u , 其超顺磁颗粒极限可小至 2.5 nm, 因此能支持较高的磁记录密度. 综合 FePt 材料和分立磁记录模式优势的 FePt 磁性纳米点阵列有望同时实现高密度、高热稳定和高信噪比的优势^[1,7].

开展分立磁记录介质研究的主要挑战之一是分立单元阵列的制备, 目前主要有自上而下和自下而上两条工艺路径^[1]. 自上而下的方式是将薄膜介质通过传统方法光刻实现图形化, 阵列密度和单元尺寸由光刻工艺控制^[8]. 虽然 FePt 薄膜的制备技术已经比较成熟, 但这种制备方法需要昂贵的光刻平台, 其点密度受限于光刻系统的最小线宽^[8]. 自下而上的方式则是采用直径 4 nm 左右的 FePt 纳米颗粒通过自组装形成阵列^[3]. 这种将 FePt 纳米颗粒直接自组装成阵列的方法比传统光刻方法廉价, 但要同时做到单层规整自组装并防止退火时纳米颗粒的聚合还存在困难^[9,10], 已报道工作多数为多层排列^[3,11,12]. 另外其单元密度可达到 $10 \sim 30 \text{ Tbit/in}^2$ ($1 \text{ in} = 2.54 \text{ cm}$), 远超过目前磁头和磁力显微镜(MFM)对磁性阵列单元的读写和表征能力. 本文将介绍一种用纳米球自组装模板^[13]来制备 FePt 磁性纳米点阵列的新方法. 它的特点是保留了自上而下和自下而上两种方法的优点, 将较为成熟的 FePt 薄膜制备技术和高分子纳米球自

组装模板技术结合起来制备 FePt 纳米点阵列. 该方法工艺简单, 成本低, 并且可制备出尺寸 40 nm 左右的阵列单元, 这一尺寸已达到电子束光刻的水平^[8]. 我们对实验中制备出的 FePt 纳米点阵列分别用扫描电子显微镜(SEM), X射线衍射(XRD)和磁力显微镜(MFM)技术进行了相关的形貌、结构和微磁结构表征.

1 实验

利用纳米球自组装模板制备 FePt 纳米点阵列的主要步骤如图 1 所示, 分别为尺寸单一的聚苯乙烯高分子纳米球自组装排列、FePt 薄膜制备和模板清洗. 其中高分子纳米球自组装是在自制的设备上通过垂直提拉法进行的. 实验中将洗净的单晶硅(Si)片垂直浸入含高分子纳米球的液体中, 然后通过液体浸

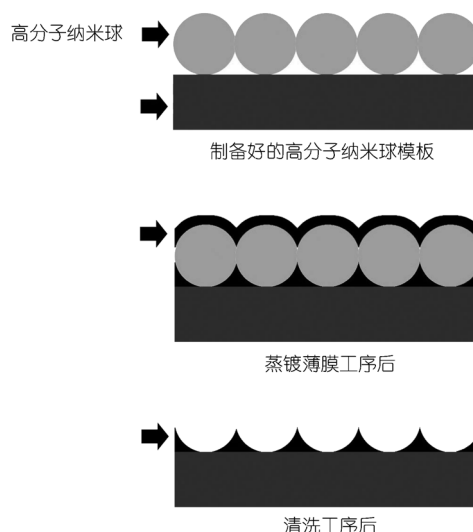


图 1 利用纳米球自组装模板制备 FePt 纳米点阵列方法示意图

行可控抽吸, 实现液面在 Si 片表面的有序下降. 高分子纳米球在基片上移动的气、液、固三相交界处有序组装. 通过控制液体抽取速度可获得规整的单层(液面下降速度为 3 μm/min)或双层模板. 为了制备 FePt 纳米结构, 我们采用了电子束蒸镀技术将 Fe 和 Pt 按比例作为薄膜沉积. 薄膜除了覆盖高分子纳米球, 还通过模板中规则的孔隙直接沉积在基片上. 最后将模板放入甲苯中超声清洗. 高分子纳米球在与 Si 片脱离后, Si 片上只留下规则的纳米点阵列.

2 结果与讨论

通过 SEM 表征的实验结果如图 2 所示. 图 2(a)为垂直提拉法制备的单层高分子纳米球模板, 纳米球间的孔隙可用作生成纳米点的沉积通道. 我们发现由于高分子微球的可塑性, 该沉积通道可能被堵塞. 为此我们对模板进行了反应等离子修饰, 实现了沉积通道尺寸可控性的扩大 [14]. 图 2(b)是模板上覆盖 FePt 薄膜后的效果. 因为纳米球阻挡了沉积通道中二次电子的逸出, 所以在图 2(b)中无法观察到通过沉积通道沉积到 Si 片上的金属纳米点. 用 Ar 离子从模板侧面将覆盖有 FePt 薄膜的纳米球进行部分刻除, 沉积通道中沉积的纳米点阵列得到了清晰的显现(图 2(c)). 图 2(d)是清洗工艺后的效果, 纳米点阵列单元平均尺寸为 40 nm, 阵列密度为 42 Gbit/in².

利用双层纳米球自组装模板(图 3(a))可以获得对称性更简单的纳米点阵列. 实验中利用双层模板制备的 FePt 纳米点阵列如图 3(b)所示, 阵列单元平均尺寸为 48 nm, 密度为 21 Gbit/in². 同样, 我们采用了扩孔技术对阵列单元尺寸进行了可控放大. 在扫描电子显微镜中应用 EDS 对其进行成分表征, 获得纳米点的成分为 Fe₄₅Pt₅₅.

清洗工艺后获得的 FePt 纳米点阵列通过 XRD 表征为 FePt 无序相(图 4). 为了获得硬磁性能, 将 FePt

纳米点阵列在 H₂ 中进行 550 °C 退火 20 min. 退火后阵列的 XRD 中出现了(001)和(002)超晶格峰, 显示 FePt 纳米点在退火后完成了无序-有序相变, 纳米点为 L1₀ 相的 FePt. 对退火后的纳米点阵列进行 SEM 表征(图 5), 发现纳米点基本保持了原来的形状, 但在点的周围有 20 nm 左右的扩散区域.

我们利用振动磁强计(VSM)对退火前后的 FePt 纳米点阵列进行了磁性表征. 尽管 FePt 纳米点阵列的磁化强度信号较弱, 实测信噪比较低, 但结果表明, FePt 纳米点阵列的平均矫顽力从退火前的 4.0 × 10⁴ A/m 增加到退火后的 3.2 × 10⁵ A/m 以上. 由于 FePt 的无序和有序相在磁性上分别对应软磁和硬磁性能, 所以这也证明了退火促生了 FePt 有序相合金的生成.

磁力显微镜(MFM)是表征永磁材料微磁结构的有力工具. 由于退火后的 FePt 纳米线表现出很好的永磁性能, 所以很适合运用 MFM 来研究其微磁结构. 图 6(a)和(b)分别为退火后的 FePt 纳米点阵列 1 μm × 1 μm 范围的典型形貌图和相应的磁力图. 由图 6(a)可见, FePt 纳米点的形状基本上为三角形. 值得注意的是, 由于针尖在水平方向存在展宽效应, 所以由形貌图得到的样品尺寸会大于 FePt 纳米点的实际大小, 因而 FePt 纳米点的尺寸以 SEM 的结果为准. 由图 6(b)可见, 纳米点基本上表现片形畴的多畴结构. 这是由于, 一方面 FePt 有序相具有很强的单轴各向异性; 另一方面, 分畴后的 FePt 纳米点的静磁能可以较低 [15~17]. 典型的片形畴如图 6(b)中黑色线条包围的区域所示.

3 结论

本文报道了一种利用纳米球自组装模板技术制备高密度 FePt 磁性纳米点阵列的方法. 该方法工艺简单, 成本廉价, 所制备的高密度 FePt 磁性纳米点阵列单元尺寸小于 40 nm. 在 H₂ 中退火后, FePt 纳米点

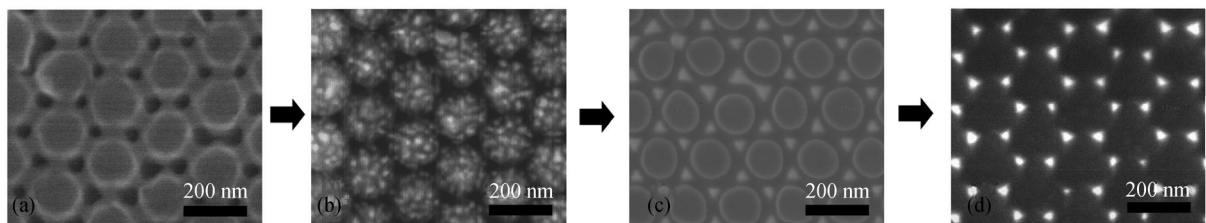


图 2 用扫描电子显微镜表征的 FePt 纳米点阵列制备过程

(a) 单层高分子纳米球模板, 实验中用扩孔技术对沉积通道进行了扩大; (b) 覆盖 FePt 薄膜后的模板; (c) 用 Ar 离子从侧面刻除部分纳米球模板, 以显示沉积通道中生长的纳米点; (d) 清洗工序后, Si 片上只剩下规整的 FePt 纳米点阵列

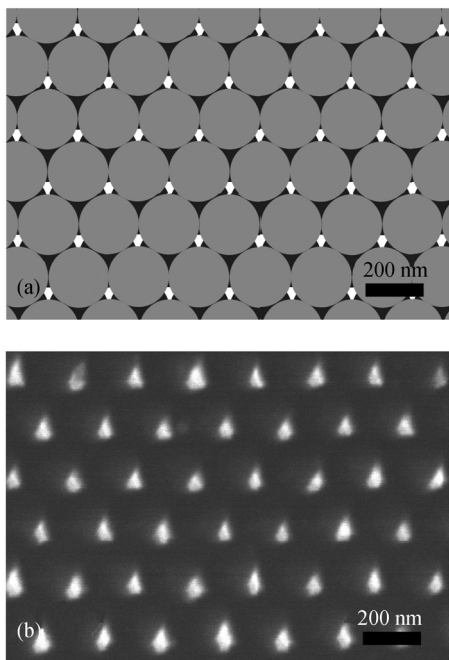


图3 双层模板示意图(a)和利用双层模板制备的FePt纳米点阵列的SEM照片(b)

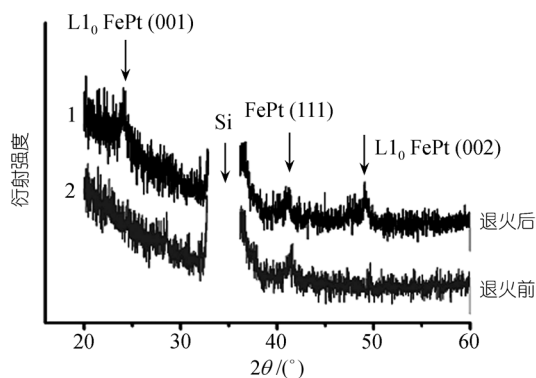


图4 退火前后 FePt 阵列的 XRD 结果

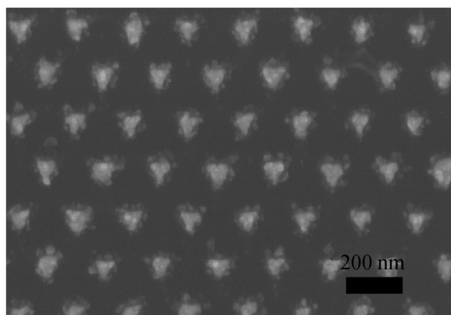


图5 退火后 FePt 纳米点阵列的 SEM 照片

具备了硬磁性能, 显示了该 FePt 磁性纳米点阵列制备方法在分立磁记录研究中的应用前景.

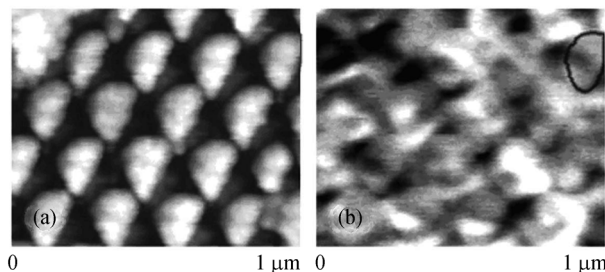


图6 纳米点阵样品的形貌图(灰度范围为 60 nm (a))和相应的磁力相位图(灰度范围为 8° (b))

参 考 文 献

- Anders S, Sun S, Murray C B, et al. Lithography and self-assembly for nanometer scale magnetism. *Microelectr Eng*, 2002, 61-62: 569—575[DOI]
- Ross C A. Patterned magnetic recording media. *Annu Rev Mater Res*, 2001, 31: 203—235[DOI]
- Sun S, Murray C B, Weller D, et al. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. *Science*, 2000, 287(5460): 1989—1992[DOI]
- Suzuki T, Zhang Z, Singh A K, et al. High-density perpendicular magnetic recording media of granular-type (FePt/MgO)/soft underlayer. *IEEE Trans Magn*, 2005, 41(2): 555—559[DOI]
- 许小红, 王芳, 武海顺. [FePt/Ag]₁₀ 多层膜的结构和磁学性能. *科学通报*, 2004, 49(19): 1950—1953
- 杨涛, 于广华, 黄阔, 等. 真空退火FePt/Ag纳米多层膜的结构和磁性. *科学通报*, 2002, 47(23): 1778—1780
- Klemmer T, Weller D. SOMA and nanomagnetics for ultra-high density storage. In: *The 7th Perpendicular Magnetic Recording Conference (PMRC2004)*. Sendai, Japan, 2004, Paper 02pC-04
- Lodder J C. Methods for preparing patterned media for high-density recording. *J Magn Magn Mater*, 2004, 272-276: 1692—1697[DOI]
- Mizuno M, Sasaki Y, Yu A C C, et al. Prevention of nanoparticle coalescence under high-temperature annealing. *Langmuir*, 2004, 20: 11305—11307[DOI]
- Yu A C C, Mizuno M, Sasaki Y, et al. Fabrication of monodisperse FePt nanoparticle films stabilized on rigid substrates. *Appl Phys Lett*, 2003, 82(24): 4352—4354[DOI]
- Kodama H, Momose S, Ihara N, et al. Disk substrate deposition techniques for monodisperse chemically synthesized FePt nanoparticle media. *Appl Phys Lett*, 2003, 83(25): 5253—5255[DOI]
- Kodama H, Momose S, Sugimoto T, et al. Chemically synthesized FePt nanoparticle material for ultrahigh-density recording. *IEEE Trans Magn*, 2005, 41(2): 665—669[DOI]
- Geissler M, Xia Y. Patterning: Principles and some new developments. *Adv Mater*, 2004, 16(15): 1249—1269[DOI]
- Wu P W, Peng L Q, Tuo X L, et al. Control of deposition channels in nanosphere templates for high-density nanodot array production. *Nanotechnology*, 2005, 16(9): 1693—1696[DOI]
- Buda L D, Prejbeanu I L, Demand M, et al. Vortex states stability in circular Co(0001) dots. *IEEE Trans Magn*, 2001, 37(4): 2061—2063[DOI]
- Raabe J, Pulwey R, Sattler R, et al. Magnetization pattern of ferromagnetic nanodisks. *J Appl Phys*, 2000, 88(7): 4437—4439[DOI]
- Demand M, Hehn M, Ounadjela K, et al. Magnetic domain structures in arrays of submicron Co dots studied with magnetic force microscopy. *J Appl Phys*, 2000, 87(9): 5111—5113[DOI]