

摘要

本文采用磁控溅射方法制备了适用于垂直磁记录的 FePtAg、FePt/B₄C 介质, 利用 Ag 底层诱导薄膜取向生长, 首次利用(001)择优 FePt 薄膜及 B₄C 复合形成新型介质, 具有良好的应用前景。并利用振动样品磁强计、多参数物理测试系统、X 射线衍射仪、透射电子显微镜、卢瑟福背散射等分析手段, 研究了样品 Ag 底层厚度、FePt 单元层厚度、Fe 的含量对样品生长模式、结构与磁性能的影响。

实验结果表明, FePt 合金不掺杂而 Fe 含量较少时, 薄膜主要形成的是居里温度较低的 FePt₃, 随着薄膜中 Fe 的含量增大, 薄膜主要生成 L1₀ 结构的 FePt 合金相, 当 Fe 与 Pt 的沉积时间比为 27s:14s 时, 薄膜的水平方向矫顽力为 7.2 kOe, 此时薄膜中的 Fe 与 Pt 的原子比率为 50.9:40.1, 薄膜没有表现出明显的(001)择优与垂直磁晶各向异性。当引入 Ag 的底层后, L1₀ 相 FePt 的生长模式由随机取向变为(001)择优生长, 随着薄膜中银底层厚度的增大, 薄膜的有序度在 Ag 底层厚度约为 8nm 时达到最大值, 颗粒尺寸在 Ag 底层厚度为 16nm 时达到最小值。薄膜的取向较好, I(001)/I(111)值最大为 3.8, 垂直与水平方向矫顽力比值随着 Ag 底层厚度的增大而增大, 薄膜的最大矫顽力为 5.6 kOe。另外, 随着薄膜中 Fe 含量的增大, 薄膜的有序度明显增强, 薄膜的择优情况也被改善, 富铁薄膜的 I(001)/I(111)达到 10.14, 与之相应的薄膜的磁晶各向异性也有所提高, 水平方向矫顽力受到抑制而垂直方向矫顽力得到提高。作者首次提出了在 B₄C 基上使用磁控溅射结合真空退火方法成功得到了(001)择优生长的 FePtB₄C 介质薄膜, 薄膜的有序度较高, 薄膜的最大矫顽力高达 12.6 kOe, 拥有热辅助垂直磁记录介质应用的潜力。结果表明随着单元层厚度的减小, 薄膜的生长模式有随机生长转变为(001)择优生长模式, 薄膜的矫顽力也随之降低。沉积的单层 Fe 与 Pt 较薄时, 薄膜的取向度明显提高, 积分强度比最高达 54.7, 而摇摆曲线半高宽最小为 1.207°。

关键词: 垂直磁记录 磁控溅射 FePt 薄膜 矫顽力

Abstract

In this research, the method of magnetron sputtering system has been used to prepare FePtAg FePt/B₄C thin film for perpendicular magnetic recording. Ag buffer layer were used to induce the orientated growth of the film. B₄C and (001) FePt were compounded as a novel perpendicular recording media with a good application prospect. The influences of Ag buffer thickness, FePt unit layer thickness, Fe concentration on the growth mode, structure and magnetic properties were studied with the assistance of VSM, PPMS, XRD, TEM, RBS.

The results indicate that the main phase of the alloy is FePt₃ while the Fe concentration is low in non-doped FePt film. L10 phase was formed when the concentration of Fe increased, the coercivity of parallel direction was up to 7.2 kOe without perpendicular magnetic crystal anisotropy while the Fe and Pt deposition time ratio is 27:14, the atoms ratio of Fe and Pt is 50.9:40.1 for this sample. (001) orientated alloy was fabricated with the Ag buffer, the ordering degree reached a maximum value; the grain size reached a minimum value and coercivity ratios of the 2 directions increased while the Ag buffer layer thickness increased. The maximum coercivity was up to 5.6 kOe. The orientation degree and ordering degree were enhanced in Fe riched samples. $I(001)/I(111)$ was 10.14 for Fe riched sample.

(001) orientated FePt/B₄C media was fabricated successfully by sputtering method, the ordering degree was enhanced and coercivity reached up to 12.6 kOe, the media is a novel heating-assistant recording media. While the unit layer thickness decreased, the growth mode tended to (001) orientation mode from random mode. By reducing the Fe and Pt layer could enhance the orientation degree. The ratio of XRD intensity reached up to 54.7 and FWHM of rocking curve was 1.207°

Keywords: perpendicular recording, magnetron sputter, FePt, thin film, coercivity

湖北大学学位论文原创性声明和使用授权说明

原创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在导师的指导下独立进行研究所取得的研究成果。除了文中特别加以标注引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写的成果作品。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

论文作者签名：莫琦
日期：2008年6月6日

学位论文使用授权说明

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，即：

按照学校要求提交学位论文的印刷本和电子版本；学校有权保存并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，并提供目录检索与阅览服务；学校可以允许采用影印、缩印、数字化或其它复制手段保存学位论文；在不以赢利为目的的前提下，学校可以公开学位论文的部分或全部内容。（保密论文在解密后遵守此规定）

作者签名：莫琦
指导教师签名：王峰
日期：2008年6月6日
日期：2008年6月6日

1 绪论

1.1 引言

自 1898 年丹麦人浦尔生(Poulsen)制造了第一台磁记录仪器开始,磁记录的发展已有 100 多年的历史,21 世纪,随着计算机技术的飞速发展,其突出表现是信息总量和信息交换速度的剧增,因此,发展高密度存储技术日趋重要。近年来,传统存储记录技术的性能越来越高,新型存储记录技术不断涌现,信息存储已经成为当前信息技术中最活跃的领域之一。作为一门传统的存储记录技术,磁记录设备在消费电子领域和专业应用领域均有着广泛的应用。尽管光记录技术的崛起和固体存储技术的发展打破了磁记录技术一统天下的局面,但由于在记录介质、读写磁头、数字信道等技术方面不断取得突破性进展,磁记录技术迄今依然焕发着盎然生机。随着性能的不断提高,磁记录技术的应用领域越来越广。在当今的各种信息存储技术中,磁记录技术仍然是最重要的存储记录技术^[1]。

1956 年世界上第一台磁盘驱动器——容量为 5MB(2 Kb/in^2)的 IBM RAMAC 350 诞生后,硬磁盘面记录密度(即单位面积的记录位数)就得到了突飞猛进的增长,硬盘面记录密度已较 1956 年的第一个硬盘提高了 2500 万倍:上世纪七十至八十年代,硬盘存储密度以每年 25~40%的速度增长^[2, 3];随着 1991 年 IBM 公司将薄膜磁阻磁头(magnetoresistive, MR)技术应用于磁记录领域,硬盘记录密度以每年 60%的增长速度向上增长^[4];1998 年 IBM 公司将自旋阀巨磁阻(giant magnetoresistive, GMR)磁头技术在硬盘产品中推向应用,更使得硬盘存储密度以惊人的每年 100%的速度增长^[5, 6]。最近,日本富士通公司应用 SFM(Synthetic Ferromagnetic Media)技术成功制得了面密度高于 100 GB/in^2 ^[7]的磁记录介质并已用于实际硬盘生产中,他们将在明年推出面密度高于 200 GB/in^2 的磁记录硬盘样机^[8];美国的 NSIC(National Storage Industries Consortium)机构和 IBM 公司也于早些时候联合提出了面密度为 1 TB/in^2 的硬磁盘的设计方案^[9]。通过优化磁头和磁记录介质结构设计和应用新的技术如: SFM、pattern media 和光磁混合存储技术等,硬磁盘的面密度和容量还将得到进一步提高。

1.2 硬盘磁记录信息存储近况

当今世界已经进入了信息化时代。信息量的爆炸式增长对信息存储技术提出了越来越

越高的要求。提高存储容量，高数据存取速度，高性能价格比存储设备不断增长的需求进一步推进了存储记录技术的发展。近年来，传统存储记录技术的性能越来越高，新型存储记录技术不断涌现。信息存储已经成为当前信息技术中最活跃的领域之一。^[10]

作为目前最重要的磁记录设备，硬盘的面记录密度正借助着新技术的应用急剧提高。实验室的面密度已达到约421Gbit/平方英寸(Seagate)，商业硬盘的面密度也高达178Gbit~180Gbit/平方英寸(Seagate与TOSHIBA)，容量为TB量级的产品不断出现。但是要想进一步提高记录密度，就必须同时考虑记录介质与磁头技术问题。硬盘记录介质的优劣直接关系到硬盘的面记录密度和使用寿命。高密度硬盘磁记录对磁介质的要求是：1) 减薄磁性层厚度；2) 提高矫顽力并保持高的剩磁；3) 磁性能和其它性能均匀、稳定。^[11]

1.3 磁记录硬盘对记录介质的要求

硬盘的面记录密度包括位密度和道密度两方面。磁性介质矫顽力 H_c 、剩磁 M_r 以及厚度 δ 对提高位密度起关键作用。试验研究表明，高密度记录要求介质有高的矫顽力，高矫顽力有利于减少干扰，提高信号的分辨率。而矫顽力不能无限制地提高，太高可能造成磁头缝隙磁化场的记录磁化翻转困难。磁性层厚度和剩磁本身与信号读出灵敏度有关。要提高磁记录介质的道密度，必须缩小记录磁迹的宽度、减少磁道之间的间隔。高密度磁记录要保证足够的信号读出强度，磁迹宽度不能太窄。磁迹宽度、磁道间隔的大小与磁头驱动装置的定位精度有关，越小对机械传输系统、定位系统的要求就越高。

高密度硬盘还要求记录介质表面光洁度高，磁头与磁介质间具有很小的飞行高度，有时造成材料间的磨损，降低使用寿命，因而要求硬盘片具有优良的表面质量。记录介质表面光洁度、介质膜的晶粒尺寸、记录磁头的磁场梯度等均直接影响介质膜的信噪比(S/N)。^[11]

1.4 磁记录硬盘的基本结构及发展状况

现在商业硬盘的介质膜结构大致为：润滑层(lubricant)/碳覆层(carbon overcoat)/磁性层(magnetic layer)/缓冲层或底层(underlayer)/基片(substrate)。基本结构模型如图1-1所示。^[11]

润滑层	如：全氟聚醚(PFPE)
保护层	如：SiO ₂ 、Carbon
磁性层	如：CrCoTa、CoNiPt、CrCoPtTa
底层 (underlayer)	如：Cr、Ag层
附加层 (additional layer)	如：NiP
基片	如：Al、AlMg、Si、玻璃

图1-1 现用硬盘的基本结构模型

表 1-1 近年来硬磁盘面记录密度的主要进展

时 间	公 司	面密度 (Gb/in ²)	数传率(Mb/s)	线密度 (kbp <i>i</i>)	道密度 (kbp <i>i</i>)	矫顽力 (kA/m)
1998/9	Read-Rite	13.5	195	427	31.3	225.2
1999	Fujiitsu	20				
1999/5	Read-Rite	20.9	175	480	43.5	198.9
1999/7	Seagate	23.8				
1999/8	Read-Rite	26.5	230	504	52.6	198.9
1999 秋	IBM	35.3				389.9
1999/11	Read-Rite	36.0	173	511	70.4	254.6
2000/3	Read-Rite	50.2	140	552	90.9	292.0
2000/10	Read-Rite	63.2	160	600	105.3	310.4
2000/4	Fujiitsu	56		680	82	
2000	IBM	103		406	254	296.0
2001/8	Fujiitsu	106.4	128.8	750	141.9	316.1
2002/4	Read-Rite	130				>318.3
2002/5	Fujitsu	300				垂直记录
2002/11	Seagate	100				垂直记录

1.5 高密度记录技术发展的几个方向

1.5.1 反铁磁耦合介质 (AFC, Anti-Ferromagnetically Coupled media)

反铁磁耦合介质是由两层（或多层）被非磁耦合层相隔离的磁性层构成的，上磁性层为主记录层{ML}，下次性层为稳定层{SL}。由于铁磁稳定层的反铁磁耦合作用，复

合介质的总面磁矩 $M_{rt}=(M_{rt})_{ML}-(M_{rt})_{SL}$ 。这表明, 在没有降低主磁层厚度或磁化强度的条件下减小了复合磁层的总的 M_{rt} , 从而降低了退磁场, 增加了记录信息的稳定性, 同时也提高了介质的信噪比。由于主磁性和稳定层之间的交换耦合作用, 也提高了复合系统的有效体积。与单层介质相比, 在不提高各向异性常数 K 的条件下, 提高了晶粒的稳定性参数, 从而使介质的热稳定性和写入性能获得改善。

1.5.2 热辅助记录技术 (Heat-Assisted Magnetic Recording)

所有磁性材料都具有一个居里点温度, 当磁性材料被加热到该温度时, 材料的矫顽力降为零。介质材料的矫顽力较低时, 容易记录, 但信号不稳定; 相反, 当介质材料的矫顽力较高时, 记录信号稳定, 介质要求记录磁头具有强度更高的记录磁场, 采用传统磁头几乎不可能完成记录。对于高矫顽力介质, 在记录过程中, 如果采用激光照射等手段将记录介质上一个非常小的区域瞬时加热, 使其温度达到居里点附近, 由于介质的矫顽力降低, 容易用记录磁场相对较低的磁头在该位置记录一位信息。当热源除去以后, 随着记录区域的冷却, 该记录区域将很快恢复到原来的高矫顽力状态, 所以该记录位将是非常稳定的。采用这种方法既可以克服高矫顽力介质记录的困难, 又能改善信息位的热稳定性, 从而获得非常高的面记录密度。

1.5.3 垂直记录技术

从1975年日本东北大学的岩崎俊一教授提出垂直记录技术以来, 已经经历了近三十多年的发展。由于近年来记录密度的不断提高, 记录位单元的尺寸越来越小, 磁记录材料所面临的热稳定性或超顺磁极限问题越来越突出。与传统的纵向记录技术相比, 垂直磁记录技术在克服这些问题方面具有明显的优势, 所以近来更加引起人们的重视。

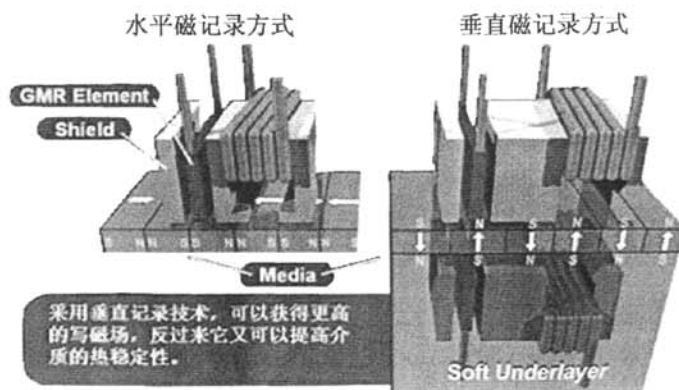


图1-2 磁记录方式示意图

垂直记录与纵向记录之间具有互补的关系。根据电磁理论,在纵向记录介质中,记录密度越高,记录波长越短,而相邻位之间的退磁场 H_d 随着波长的缩短而逐渐增强。退磁场将使磁化过渡区之上的磁化强度减小,从而导致输出信号幅度的降低。在垂直记录介质中,退磁场是随着记录波长的缩短而逐渐减弱的,而且退磁场有助于提高磁化过渡区相邻记录位的磁化强度。因此,与纵向记录的情况不同,如图 1-2,在垂直记录的情况下,可以采用比较厚的介质厚度,适中的介质矫顽力 H_c ,较高的介质饱和磁化强度 M_s ,获得较高的记录密度。此外,在纵向记录中,过渡区相邻位之间相互排斥,在高密度条件下,将使记录信号出现致命的热衰减,而垂直记录介质中相邻位之间相互吸引,磁化稳定性非常高。为了提高磁记录介质的热稳定性,介质中的磁性颗粒应该具有足够大的各向异性和有效体积。对于垂直记录介质而言,由于介质膜可以相对较厚,所以记录密度很高,也就是柱状晶粒的直径很小的情况下,仍然可以具有较大的颗粒体积,从而使记录位单元具有良好的热稳定性。另外,垂直磁记录介质本身就有方向性很好的易磁化轴方向(而面内磁记录介质方向是在面内随机的),这能导致更为紧密的开关场分布和使得写入过渡区展宽更窄,因而在取向良好的介质中就更容易获得更高的信号量和更低的噪声。

1.5.4 新型记录/读出磁头

上世纪 90 年代初磁电阻读出磁头在硬磁盘驱动器中的应用,大大推进了硬磁盘驱动器性能的提高,使其面记录密度达到了 Gb/in^2 级。10 几年来,磁电阻磁头已从当初的各向异性 AMR 磁头发展到巨磁电阻 GMR 磁头和隧道型 TMR 磁头等性能更高的品种。

1.5.5 图形化介质

图形化介质中,介质是由非磁母体隔离的纳米级岛状单畴磁性斑点阵列组成的,每位信息存储在一个单畴磁斑上。这既避免了与连续介质相关的噪声,又可使单畴颗粒的尺寸增加几百位,从而大大提高了记录信息的温度稳定性。随着纳米制造技术的发展,近年来提出了多种制备图形化介质的方法,如冲压法(Stamping),离子束刻蚀法(Ion beam etching),光刻法(Lithography),自组装法(self-assembling),在阳极化铝模板电镀法(Plating in anodized aluminum pores)等方法。^[11]

1.6 FePt 薄膜材料基本性质以及研究进展

如表 1-2 所示,现今几种常见的磁记录材料中,当前研究的高 Ku 材料主要集中在

Co 基合金, $L1_0$ 相的 3d-4d,3d-5d 金属间化合物和稀土-过渡族化合物。对于 Co 基合金: 代表性材料是 hcp-Co, 化学有序的 Co_3Pt 和 $CoPtCrX$ ($X=B,Ta$) 颗粒合金。这些材料是众所周知的硬磁材料, 据文献报道通过合适的衬底材料选择和恰当的底层/种子层的配合总可以控制磁化易轴平面取向或是垂直方向取向; 而 $L1_0$ 相合金和 RE-TM 化合物, 其典型代表是 Fe(or Co)Pt 和 Co_5Sm 合金, 他们的 K_u 都在 10^8 erg/cc 的范围。以及最近有人报道的四方结构的 $Fe_{40}Co_{60}$, 其各向异性也和他们在同一个数量级^[12,13]。

表 1-2 高磁各向异性材料列表^[14]

Alloy system	Materials	K_u	M_s (emu)	D_p (nm)
Co alloy	CoPtCr	0.2	298	10.4
	Co	0.45	1400	8.0
	Co_3Pt	2.0	1100	4.8
	FePd	1.8	1100	5.0
$L1_0$ phases	FePt	6.6-10	1140	3.3-2.8
	CoPt	4.9	800	3.6
	MnAl	1.7	560	5.1
Rare-earth	$Fe_{14}Nd_2B$	4.6	1270	3.7
Transition metals	$SmCo_5$	11-20	910	2.7-2.2

1.6.1 $L1_0$ FePt 高各向异性材料

完全有序化的 $L1_0$ FePt 的晶体结构示意图如图 1-3。这个示意图表示的是 Fe 原子和 Pt 原子在(001)平面上交替的堆积。在合金状态下, Fe 原子有磁偶极矩, 而 Pt 是非磁性的, 但是它们表现出 Stoner 增强顺磁磁化。在 $L1_0$ 的晶体结构里, Pt 和那些具有诱导磁矩的 Pt 原子结合在一起。Pt 原子的偶极磁矩由极化效应诱导产生的。这个效应是由传导电子和 Fe 原子直接交换耦合所导致的。Pt 原子的外壳层电子的自旋-轨道耦合相互作用导致了 $L1_0$ 材料的高磁晶各向异性。^[15,16]

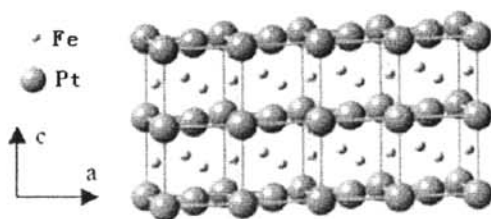


图1-3 FePt合金晶体结构示意图

图 1-4 是 FePt 的相图。我们可以发现，在临界温度 T_c 处，A1 相到 L10 相的转变是通过一阶相变完成的。高于 1350 °C，FePt 是无序的，而且是 fcc 的晶体结构。低于 1350 °C 时，FePt 具有 L1₀ 结构，在低于居里温度的地方，它的 c 轴是易磁化轴，而且 c 轴向晶格参数小于 a (=b) 轴长度。

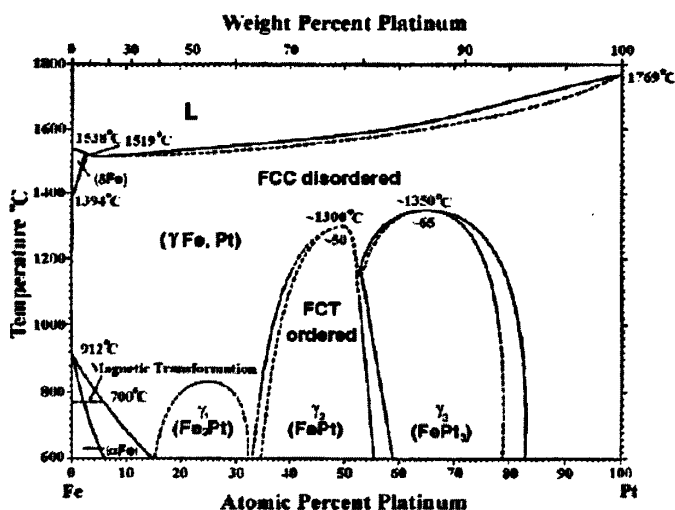


图1-4 FePt二元合金相图

图 1-5 是合金的一阶相变图，它描述了一个不稳定温度，这个温度低于开始自发而且连续相转变的温度。平衡态下长程有序参数随着温度增加而降低，一直连续到临界温度，然后在 T_{cr} 处不连续的降低到 0。在体材料合金里， η 值大约为 0.8，刚好低于 T_{cr} 。而对于非等原子比例成分，将导致原子有序度最大值降低。对于 L1₀ FePt 材料，在完成有序之后，微结构是孪晶结构组成的。据报道，非平衡 c/a 比例驱动孪晶结构形成。相变应力和压力在获得多卵晶态之后完全被释放出来，而且 c/a 比例达到了平衡值。理解基于相变动力学的微结构进化过程是非常有意义。应力能对于一个相来说，它贡献了成核激活能势垒 dG^* 。因此，相变动力学可能会因两相之间很高的激活能势垒而变化。和单独直接相变相反，一个系统可能经历中间的亚稳相去克服更低势垒而形成亚稳相。在相变过程中，弹性应力能可以写为式 1-1:

$$E_s = \frac{E(\varepsilon^v)^2}{1 - \nu} \quad (1-1)$$

其中 E 是杨氏模量， ν 是 Poisson 比， ε^v 是有序参数的一个函数，弹性应力能可以展开为泰勒级数。考虑系统效应之后，单位体积的应力能可以表示为式 1-2:

$$E_s = \frac{E}{1-\nu} \left(\frac{\partial^2 \varepsilon_{11}}{\partial \eta^2} + \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial^2 \varepsilon_{33}}{\partial \eta^2} \right)^2 \cdot \eta^4 \quad (1-2)$$

$$E_s = \phi \cdot \eta^4 \quad (1-3)$$

其中 η 是长程有序参数，它可以看作是晶格弹性应力能随着它以四次方变化。当有序度增加，弹性应力能很快的上升，对平衡相成核的激活势垒有贡献。在这一点上，相变动力学将会选择朝着更低能量势垒方向有序化，而且 $L1_0$ 对称的亚稳结构以及非平衡的有序参数、 c/a 的比例都导致了相变以更快速度进行，这样的转变途径导致更低的应力和更低的驱动力。这和相分离的非经典成核很类似。在最后的阶段，随着颗粒长大，颗粒之间的弹性相互作用和最终多孪晶形成释放了应力能，此时 c/a 比例逐渐达到了平衡值。

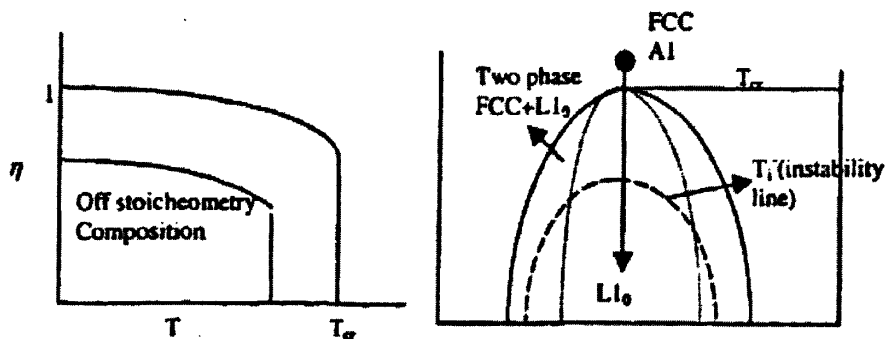


图 1-5 有序参数对温度依赖关系和 $L1_0$ 有序材料相图的示意图

下面列举 FePt 有序合金的一些基本特征：

(a) 磁各向异性性能比退磁场能高一个量级，如果磁化易轴沿膜面法线取向，对稳定的垂直磁化有利。

(b) 满足热稳定的条件，超顺磁临界尺寸为 3 nm （球形晶粒），制作极小的晶粒尺寸有望用于高密度磁记录。超顺磁临界尺寸可由下式(式1-4)确定。

$$D_p = (150k_B T / \pi K_u)^{1/3} \quad (1-4)$$

其中， k_B 为玻尔兹曼常数， T 为环境温度， K_u 为磁晶各向异性常数。

(c) 磁畴壁狭窄，因此粒界的小缺陷都能起到对畴壁的钉扎作用，磁畴限制在小的尺寸。畴壁厚度 δ 与 K_u 的平方根成反比（式1-5）。

$$\delta \sim \pi(A/K_u)^{1/2} \quad (1-5)$$

其中， A 为交换作用常数， K_u 为磁晶各向异性常数。

(d) 大的饱和磁化强度, 可以实现更小的单畴颗粒直径, 使磁畴更进一步细分。有利于提高再生信号强度。单畴颗粒临界尺寸 D_S 由下式(式1-6)给出。

$$D_S = 9\gamma / (4\pi M_S)^2 \quad (1-6)$$

其中, γ 为畴壁能密度, M_S 为饱和磁化强度。

1.6.2 $L1_0$ FePt垂直磁记录介质研究进展

目前国内外对FePt垂直磁记录介质的研究主要集中于

(1)使用单晶 MgO 或 $SrTiO_3$ 衬底^[17,18]

T.Goto等人在(200) MgO 单晶衬底上成功制备了高度垂直取向的 $L1_0$ FePt薄膜, 研究了FePt薄膜的厚度对薄膜磁性及磁化机理的影响, 并获得了垂直矫顽力高达54 kOe的垂直磁记录介质, 指出了薄膜的磁化行为很大程度上是受到薄膜微观结构的影响。Y.F. Ding等人则使用单晶的 $SrTiO_3$ 衬底成功制备了完美(001)择优生长的 $L1_0$ FePt合金薄膜, 分别讨论了薄膜在150℃, 250℃, 350℃热处理后薄膜的晶体生长情况, 发现薄膜在250℃时已经能很好的相变并且呈现为(001)择优生长模式, 衬底与薄膜的外延关系是FePt (0 0 1) $\langle 100 \rangle$ || $SrTiO_3$ (1 0 0) $\langle 10 0 \rangle$ 。

(2) Au, Ag, CrRu (Mo) 等金属层对薄膜进行诱导^[19-20]

Z. L. Zhao等人在(100) MgO 单晶衬底上使用Ag的插入层成功的在400℃退火条件下制备得到了24 kOe垂直矫顽力的(001)择优FePt合金。J. S. Chen等人发现当 CrRu 底层的厚度在30nm到80nm范围内时, 薄膜出现很明显的(001)择优生长, 薄膜的矫顽力为3 kOe左右。

(3)在不使用外延及诱导技术下, 通过优化薄膜沉积条件的到垂直生长^[21]

H. Zeng, M. L. Yan,小组通过对直接沉积在Si衬底上FePt,CoPt合金进行厚度、成分与退火条件的控制, 成功获得了高度取向的FePt,CoPt合金介质, 研究表明薄膜的退火时间对薄膜的生长模式有很大的影响。

1.7 本文研究的内容及意义

垂直磁记录薄膜材料介质的研究是一个很有意义的研究课题, 在垂直磁记录方式已经完全取代水平磁记录方式的今天, 垂直磁记录介质的结构与性能的研究对于目前硬盘技术的发展和数据存储有着极其重要的意义。本文以此作为硕士学位的研究课题, 采用磁控溅射的方法制备了一系列非磁性基质掺杂的具备垂直磁晶各向异性的 FePt 纳米薄

膜,并结合垂直磁记录方式及生产、实用化对记录介质性能的要求,提出了新的思路,成功制备了具备垂直各向异性的 FePt 介质薄膜,研究了 FePt 基垂直磁记录薄膜的结构与性能。本文的研究内容主要为以下两个方面:

(1) FePtAg 垂直磁记录介质的研究

在这个部分,作者采用磁控溅射多层膜先驱体结合真空退火的方法制备了垂直磁记录薄膜,并研究了不同银底层厚度以及 FePt 合金中 Fe 的含量对薄膜结构与性能的影响。研究表明,在没有添加 Ag 底层的样品中,薄膜呈现随机或(111)面择优生长模式水平和垂直方向的矫顽力差别较小,当添加了 Ag 底层时,薄膜随着 Ag 底层厚度的增大逐步呈现出一定的(001)择优生长情况,并且薄膜的有序度在 Ag 底层沉积时间为 10 s 时达到最大值,薄膜的水平矫顽力随着 Ag 底层厚度的增大而下降,介质垂直矫顽力大小高达 5.6 kOe。此外薄膜的有序度在一定范围内还随着薄膜中 Fe 的含量增大而提高。介质基本呈现了(001)择优生长,表现出来明显的垂直磁晶各向异性。

(2) FePtB₄C 多功能垂直磁记录介质的研究

在这个部分,作者首次提出了在 B₄C 基上使用多层膜的方式制备垂直磁记录介质的方法,使用磁控溅射结合真空退火方法成功得到了垂直取向的 FePtB₄C 纳米复合膜,薄膜的最大矫顽力高达 12.6 kOe,拥有热辅助垂直磁记录介质应用的潜力。另外,从多个角度就薄膜单元层厚度对薄膜结构与性能的影响做了细致的研究。为了进一步提高薄膜的取向度,作者通过优化薄膜的沉积条件成功的改善了薄膜的(001)择优情况,分析了薄膜磁性与结构、成分间的关系。

2 薄膜的制备及表征

在这章里,将会介绍本论文里用到的仪器和实验方法,实验主要有四部分组成:薄膜沉积、厚度成分测定、结构、微结构分析和磁性能测量,下面将分别介绍。

2.1 薄膜的制备

薄膜的制备薄膜的制备方法通常可以分为:物理气相沉积、化学气相沉积、化学液相沉积、等离子体气相沉积等几种,其中物理气相沉积包括:蒸发镀膜溅射镀膜、分子束外延、离子束沉积等。他们的共性是靶的材料以原子或是离子的形式沉积到基片上,他们的区别主要在于原子或是离子所携带的能量不同,因此用不同方法制备的薄膜与基片之间的附着力是不同的,其中,溅射的优点是薄膜附着力好,沉积速率高,工艺稳定易控制,这对薄膜的制备很有吸引力。

磁控溅射系统的高电压激发 Ar 的等离子体包含电子和带正电的 Ar^+ 离子,因为靶是接地的,所以 Ar^+ 离子就朝着靶方向被加速,然后它和靶表面发生碰撞,使得动量从入射离子转移到靶材料,如图 2-1 所示,从 Ar^+ 离子轰击中获得足够能量的原子就从靶材脱离开来作为溅射原子,这些逸出的溅射原子将会经受和其他原子,离子碰撞后才到达衬底,其中一些原子由于和近邻原子有很强的结合,进而形成薄膜。而另一些原子由于很弱的键合能,所以又被溅射出去。溅射是一个动量转移的过程,所以薄膜的织构和微结构对入射离子的能量和方向有强烈的依赖关系,通常可以通过调解气的气压、溅射功率和衬底温度来控制为离子的能量和方向,因此,薄膜的微结构和织构也就随着工作气压、溅射功率和衬底温度的改变而改变。

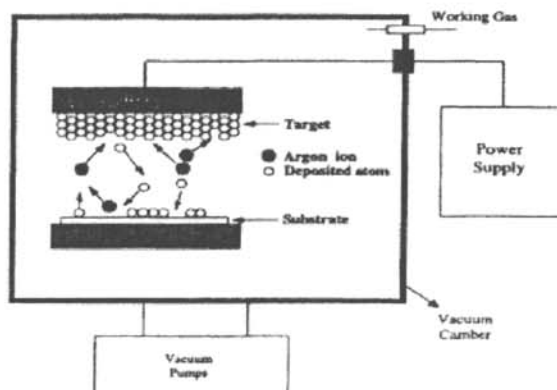


图 2-1 磁控溅射原理示意图

本文所制备的薄膜使用沈阳科学仪器厂生产的中科院沈阳科学仪器研制中心生产的 JGP560 型高真空多功能磁控溅射系统,其极限真空为 $6 \times 10^{-6} \text{Pa}$,溅射气体为 99.9% 的高纯 Ar 气,靶材为 99.9% 的高纯金属靶和陶瓷靶。另外还使用了一台有日本真空公司生产的 4 靶超高真空磁控溅射机台,其极限真空为 $2 \times 10^{-6} \text{Pa}$,两套系统都使用计算机控制,能够灵活方便的设计多层膜结构工艺表。他们由几个基本的部分构成:真空腔体、抽真空系统、溅射电源和气路系统、冷却系统、溅射枪和靶材部分,以及测量各种参数的仪器和控制的元件,比如质量流控制器、控制动作的计算机等等,本论文里主要使用的设备图见图 2-2 所示。

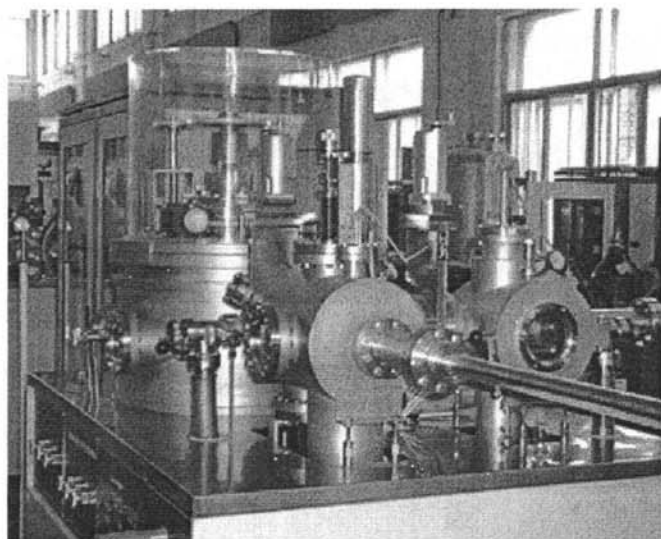


图 2-2 JGP560 型高真空多功能磁控溅射系统

该设备共有两个腔体室,主溅射室和快进样室"主溅射室中共有 5 个靶,其中两个靶为电磁励磁靶,可以应对较厚的磁性靶材,一个射频电源,四个直流电源,样品架置于主腔体的顶部,它可以匀速的旋转,样品转盘由计算机自动控制,其转速可精确控制,因而可以制备多层薄膜,精确控制膜层厚度和多层膜周期数,从而可以非常方便的制备出具有良好调制周期的各类多层膜。

溅射使用的工作气体是高纯 Ar 气,通常气在溅射中的气压为 0.5Pa 。实验中采用的衬底经过热氧化的(100)单晶硅片,氧化层的厚度约为 100 nm 。这些基片通常用丙酮、酒精、去离子水超声清洗数次,最后在清洁的环境里用氮气吹干或是用红外灯直接烘干备用。

2.2 薄膜的表征

2.2.1 结构和微结构的表征手段^[22-24]

薄膜的结构主要通过 X 射线(θ - 2θ 模式, ω 扫描模式, Cu 的 $K\alpha$ 线)衍射仪扫描和高分辨率的透射电子显微镜,本论文中使用的 X 射线衍射仪为 Bruker advance D8(图 2-3),几何配置示意图如图 2-4 所示,通过扫描可以得到晶体的基本结构信息。根据射线衍射峰,不但可以得到材料的晶体类型,还可以得到晶面之间的面间距以及晶粒的大小,由布拉格衍射公式可计算面间距,用 d_{hkl} 表示晶面指数为 hkl 的晶面之间的面间距,则 $d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin(\theta)}$,

其中为 θ 布拉格衍射角, λ 为使用的射线波长, n 是衍射的级数,同时使用 X 射线衍射结果可以估算薄膜的晶粒尺寸,假设晶粒的大小为 D ,衍射峰的半高宽为 B ,则晶粒的大小由谢乐(Scherrer)公式给出 $D = \frac{K\lambda}{B \cdot \cos(\theta)}$, 其中 K 为谢乐常数,与结构因子和测量的方法有关,其取值一般为 0.89。

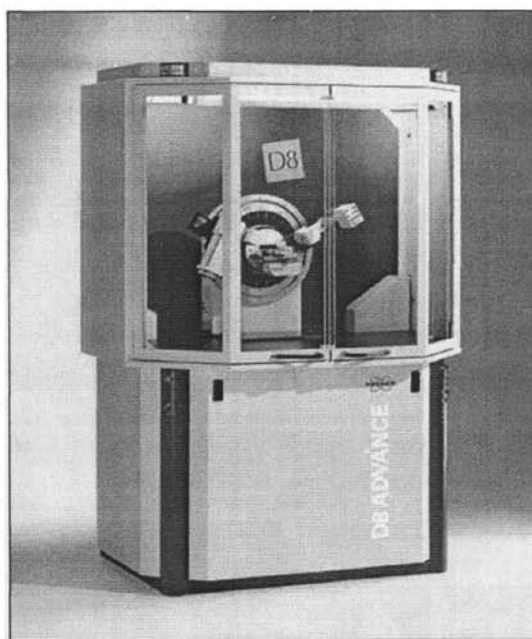


图 2-3 Bruker 公司的 D8 advance XRD 测试系统

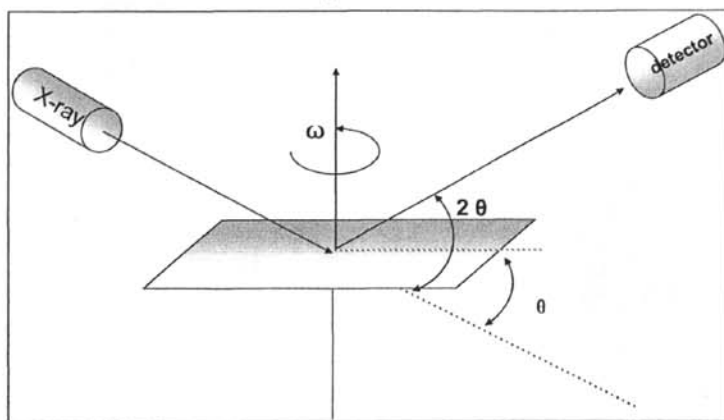


图 2-4 X 射线衍射仪几何配置示意图

高分辨率的透射电子显微镜是研究薄膜微结构和结构的主要手段,透射电子显微镜具有分辨率高并能给出直观图像的优异的结构分析功能,它的系统和操作非常复杂,但其基本原理和光学显微镜是相同的,如图 2-5 所示,具有 120~200 keV 的电子束通过物镜聚焦到被观察的样品上,那些平行于入射电子束的晶面散射电子束而形成衍射花样在背面观察的物镜上,通过成像系统将衍射花样放大成像,通常犯样品用离子减薄到一定的厚度,然后才能用几观察,而且制样的好坏对观测的结构有着直接影响。

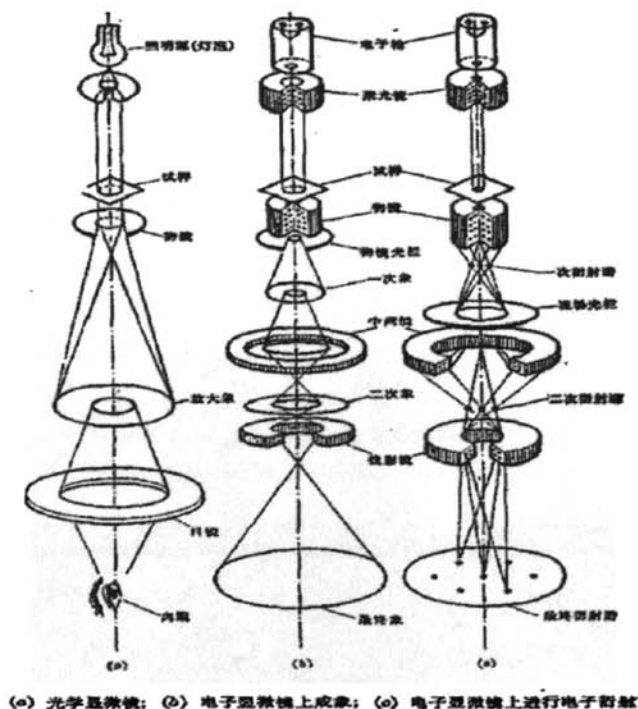


图 2-5 电子显微镜和光学显微镜的比较

2.2.2 薄膜成分的测试

本论文里使用了光荧光系统(XRF)、能量散射谱(EDS)仪器来检测薄膜的化学成分,其原理是用通过光或是高能量高速的电子束来轰击样品,通过光电效应来激发原子内的内壳层电子,当外壳层的电子回到空的内壳层时将发射元素特征光,特征荧光的强度可以用来计算每种元素在合金态里的浓度或是原子比,这里主要有随机软件自动计算。

2.2.3 薄膜厚度的测量

为了获得材料的沉积速率,我们需要对薄膜的厚度进行精确的测量,然后将厚度除以沉积时间即可得到沉积速率。台阶仪的结构如图 2-6 所示,它采用直径很小的触针滑过被测薄膜的表面,同时记录下触针在垂直方向的位移,触针的头部一般用金刚石磨成半径约为一群的圆弧后做成,在触针上加有一的可以调节的压力,垂直位移被放大几千倍甚至一百万倍,因而垂直位移的分辨率最高可达到 1nm。

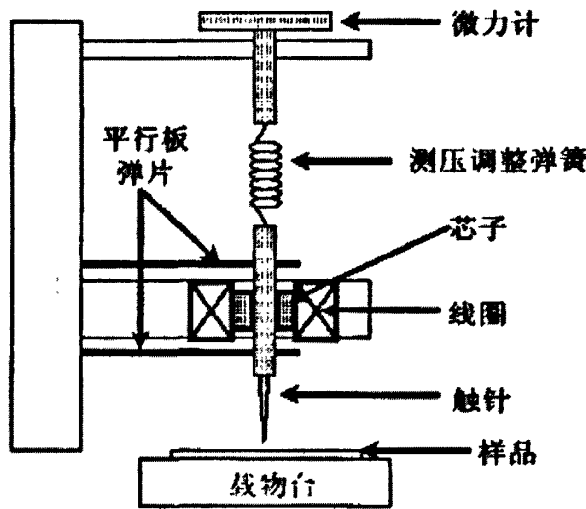


图 2-6 台阶仪工作原理

2.2.4 薄膜磁性的测量^[25-34]

振动样品磁强计(VSM)是测量材料磁性的重要手段之一,能给出样品磁性质相关参数,诸如矫顽力、饱和磁化强度、剩磁等,还可以利用 VSM 测量样品的微磁滞回线,分析样品的矫顽力机制。

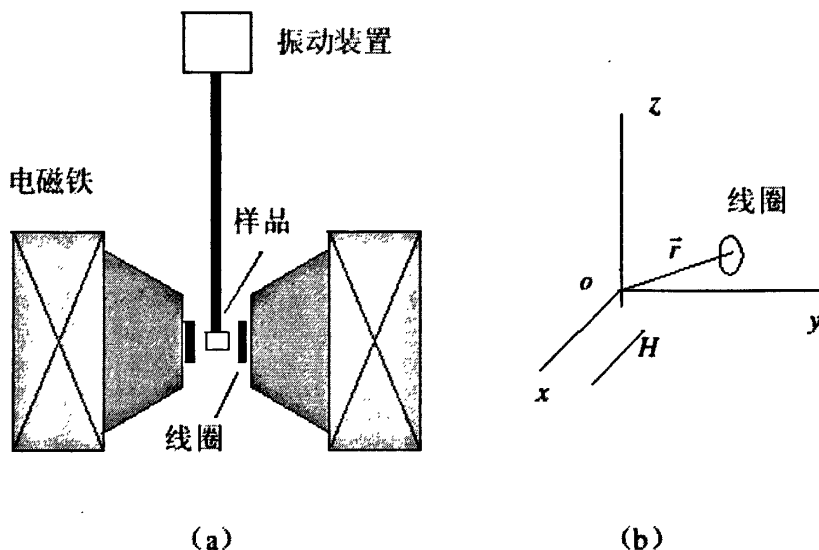


图 2-7 振动样品磁强计结构示意图

图 2-7 (a) 给出 VSM 的结构示意图。VSM 的测量原理是将一个小尺度的样品放在磁场中，可以视为一个磁偶极子，使它在均匀恒定的磁场中作等幅振动，利用电子信号放大系统，将处于上述偶极场中的检测线圈中的感生电压进行放大，再根据感生后的电压和磁矩之间的关系求出被测样品的磁矩。

如图 2-7 (b) 所示，设磁场的方向沿 x 轴，样品沿 z 轴振动，在 r 处放置一个匝数为 N 面积为 S 的检测线圈。则感生电压可以表示为：
$$\varepsilon(t) = -\frac{d\phi}{dt} = -\frac{3M}{4\pi} a_0 \omega \cos(\omega t) K,$$
 其中 a_0 为样品振幅， ω 为样品振动的频率， K 为与检测线圈的大小、形状、匝数和方位有关的常数。当我们固定样品的振幅和频率，固定线圈的匝数、大小、形状和位置后，则感生电压只和样品的总磁矩成正比。每次测量时，利用标准样品进行定标，根据感生电压的大小就可以直接获得样品的总磁矩值。

本文中用的是南京大学产 VSM 系统，最大测试场为 1.5T,分辨率为 $1 \cdot 10^{-5} \text{emu}$ 。

3 FePtAg 垂直磁记录介质的制备与表征

3.1 引言

为提高硬磁盘面记录密度,作为磁记录的最小单元单畴磁性颗粒尺寸必须减小,但过小的颗粒会由于超顺磁效应而失去记录的信息,同时过小的颗粒尺寸又会影响薄膜的相变。有序的 $L1_0$ -FePt 合金薄膜具有非常高的磁晶各向异性性能 ($7 \times 10^6 \text{ J/cm}^3$),预计在晶粒尺寸小于 5 nm 时仍具有非常好的热稳定性^[34]。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,因此研究有序的 $L1_0$ -FePt 合金薄膜的垂直取向成为近年来一个热点^[35,36,37]。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 $L1_0$ -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,例如: Ag^[38]、 Al_2O_3 、BN^[39]、C 等,形成 FePt 颗粒膜,可以降低或^[38]消除晶粒间的磁耦合作用。采用 MgO(100)单晶基片,有利于 FePt 有序化过程中形成共格生长,从而可以控制 FePt 有序结构的[001]晶轴垂直于膜面。因此通常采用 MgO(100)单晶基片,在热基片上外延生长 Fe/Pt 多层膜或超薄 FePt 薄膜,但往往需要很高的基片温度 ($>500^\circ\text{C}$)^[39]。Yang 等采用脉冲激光沉积方法在室温 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。但得到的薄膜矫顽力比较低^[40-41]。

本章利用磁控溅射精确控制 FePt 层的成分,在非晶(热氧化 SiO_2)层上沉积的 FePt/Ag 多层膜,再经真空热处理获得了高矫顽力、垂直取向的 FePt/Ag 纳米复合薄膜,并对薄膜的结构进行分析。

3.2 无掺杂 FePt 成分的确定与制备

由于只有原子比约为 50:50 的 $L1_0$ FePt 合金才有较大的磁晶各向异性, 满足磁记录的而要求, 所以要先沉积制备出原子比正确, 性能符合要求的无掺杂 FePt 合金, 下面主要在多层膜工艺基础上通过调节薄膜中 Fe 的沉积时间来制备不同 Fe 含量的样品。

3.2.1 实验方法

本实验采用中科院沈阳科学仪器研制中心生产的 JGP560 型高真空多功能磁控溅射系统, 溅射气体为 99.9% 的高纯 Ar 气, 靶材为 99.9% 的 Fe 靶、Pt 靶以及 Ag 靶, 溅射气压为 0.5Pa, 基片为表面有一层约 100 nm 厚的 SiO_2 的 Si (100) 单晶硅片(SiO_2 通过干法热氧化得到)。首先我们通过台阶测厚仪测得工艺条件下 Fe 的沉积速率为 0.1778 nm/s, Pt 的沉积速率为 0.2889 nm/s。接着我们采用 $[Pt/Fe]_5$ 薄膜结构通过固定 Pt 的沉积时间, 改变 Fe 的沉积时间来调整薄膜组分, 沉积时间如表 3-1 所示, 然后在 6×10^{-4} Pa 的真空条件下 600 ℃退火 15 分钟得到无掺杂的 FePt 薄膜。用 Bruker D8 X 射线衍射仪 (XRD) 对晶体结构进行表征(Cu-K α), 使用日本岛津公司的 X 射线荧光光谱仪对薄膜的成分进行了初步的测定, 用南京大学产振动样品磁强计(VSM)对样品的磁性进行了测试。

表 3-1 无掺杂 FePt 合金薄膜沉积时间表及相应样品号

样品编号	Pt 的沉积时间 (秒)	Fe 的沉积时间 (秒)
06-04-26-#1	14	14
06-04-26-#2	14	18
06-04-26-#3	14	23
06-04-26-#4	14	27
06-04-26-#5	14	31
薄膜结构:	$[Pt/Fe]_5$	

3.2.2 结果与讨论

图 3-1、3-2 及 3-3 分别是 $Fe_{50}Pt_{50}$ 合金的标准谱与样品退火后的 XRD 图谱, 从图谱中可以发现当 Fe 的沉积时间为 14s 时, 薄膜在 33.1 度、40.43 度和 47.42 度出现明显的衍射峰, 与 $FePt_3$ 的标准谱对照可以大致判定, 在 Fe 的沉积时间为 14s 时, 薄膜主要存在的是 fcc 相的 $FePt_3$, 随着 Fe 的含量增大, 样品的 40.43 度左右的峰位向高角度移

动, 即逐渐趋向与 fct 相 $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ 合金的 (111) 峰, 特别的是在 Fe 为 18s 时, 薄膜出现了 fct 相的 (001) 超晶格特征峰, 同时如图 3-4 所示, 随着薄膜中 Fe 含量的增大 (001) 特征峰逐渐向高角度移动, 表明薄膜的 C 轴随着薄膜中 Fe 含量的增大而缩短。当 Fe 的沉积时间为 27s 时, 薄膜 47.6 度峰位发生明显的展宽, 表面衍射峰中已经出现少量的 (002) 峰信号, 随着薄膜 Fe 的含量进一步增大, 样品中已经能够清晰的分辨 (200) 与 (002) 两个特征峰, 基本表明薄膜相变程度增大, 有序度提高, 通过计算样品 c 轴的长度, 从图 3-4 可以看到, 正是在 Fe 的沉积时间达到 27s 时, 薄膜 c 轴的长度与标准卡中的值最为接近。

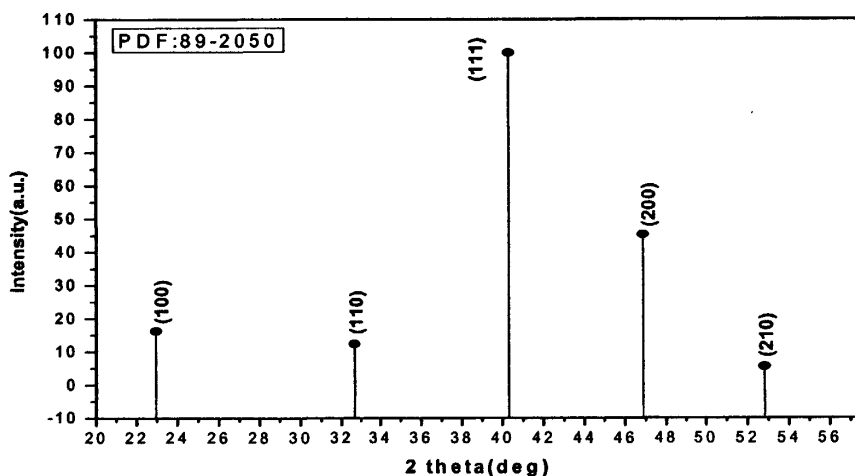


图 3-1 FePt_3 的标准 X 射线衍射图谱

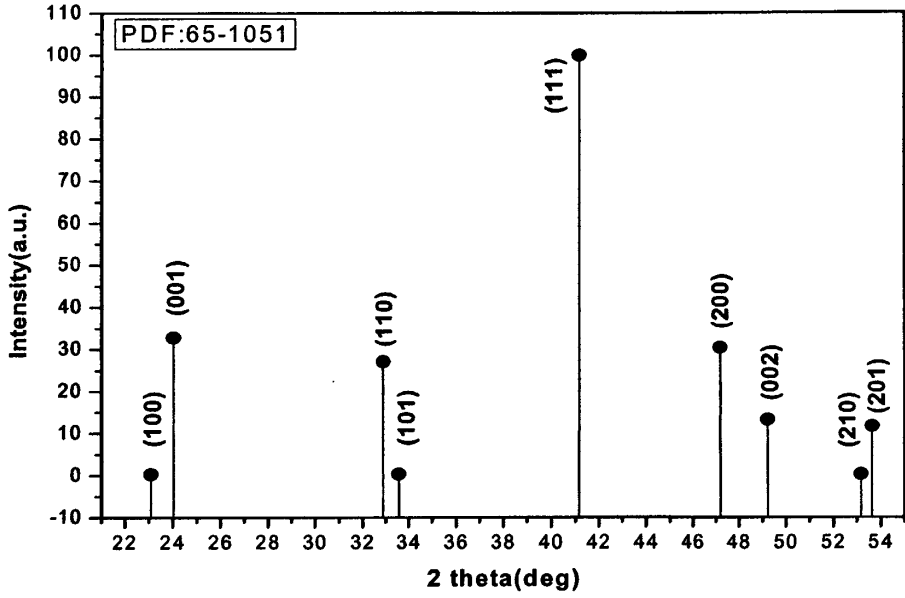


图 3-2 fct 相 $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ 合金标准 X 射线衍射图谱

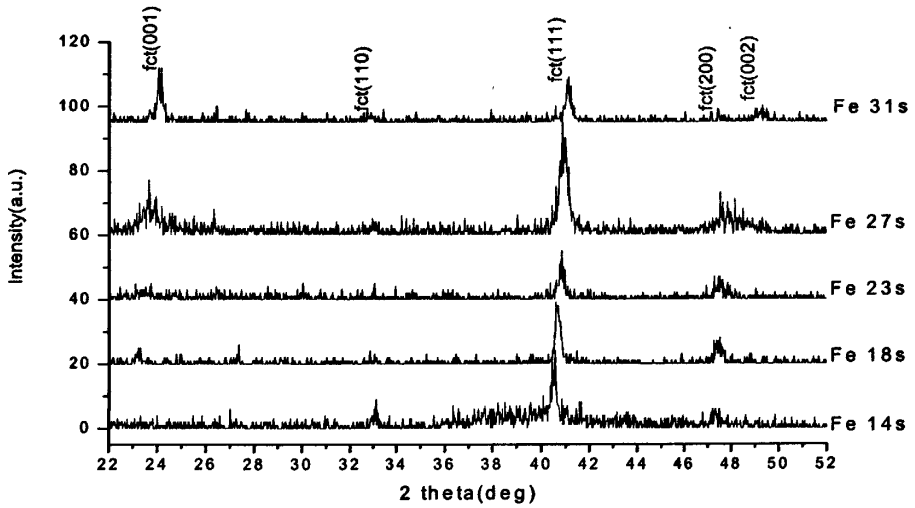


图 3-3 不同铁沉积时间无掺杂 FePt 合金在 600°C 退火 15 分钟的 XRD 图谱

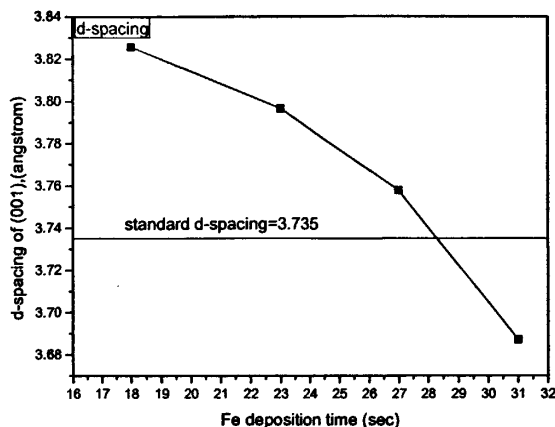


图 3-4 不同铁沉积时间无掺杂 FePt 合金在 600℃退火 15 分钟的 c 轴长度

从上述薄膜结构分析中可以初步确定无掺杂 FePt 合金合适的沉积时间比, 然后我们对薄膜进行振动样品磁强计的测量来获得薄膜的 M-H 磁滞回线, 在图 3-5-(a)-(c) 中我们看到了明显的抗磁信号, 说明薄膜中的矫顽力和磁矩都较小, 而从上述薄膜的 XRD 分析可以知道薄膜主要的相是 FePt_3 相和少量的 FePt 相, 而 FePt_3 的居里温度只有 255 K^[42], 室温 (300 K) 下基本没有铁磁性, 因此薄膜的信号都较弱, 而衬底则是大量抗磁的 Si, 因此表现出了明显抗磁型磁滞回线, 通过进一步增大薄膜中 Fe 的含量, 薄膜中 Fe 和 Pt 原子的比例逐渐接近与 50:50, 薄膜的矫顽力和饱和磁化强度都有很大的提升 (图 3-6), 如图最后获得了 7.2 kOe 和 8.6 kOe 的矫顽力, 而在上述分析的几个可能存在的相中只有 fct 相的 $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ 合金拥有如此大的磁晶各向异性, 而这正好与 XRD 中的分析相吻合。此外对于 Fe 的沉积时间为 27s 的样品, 我们对垂直膜面与水平于膜面两个方向做了 M-H 测试, 如图 3-7, 结合薄膜的 XRD 图谱, 可以看到薄膜 (001) 特征峰积分面积与 (111) 特征峰积分面积基本相当, (002) 特征峰不明显, M-H 回线中两个方向的磁性能基本相当, 水平方向的矫顽力略大于垂直方向, 表明薄膜处于一种取向不受控的生长模式, 所以在没有掺杂和薄膜结构设计的 FePt 合金中, 薄膜的生长主要是随机生长。

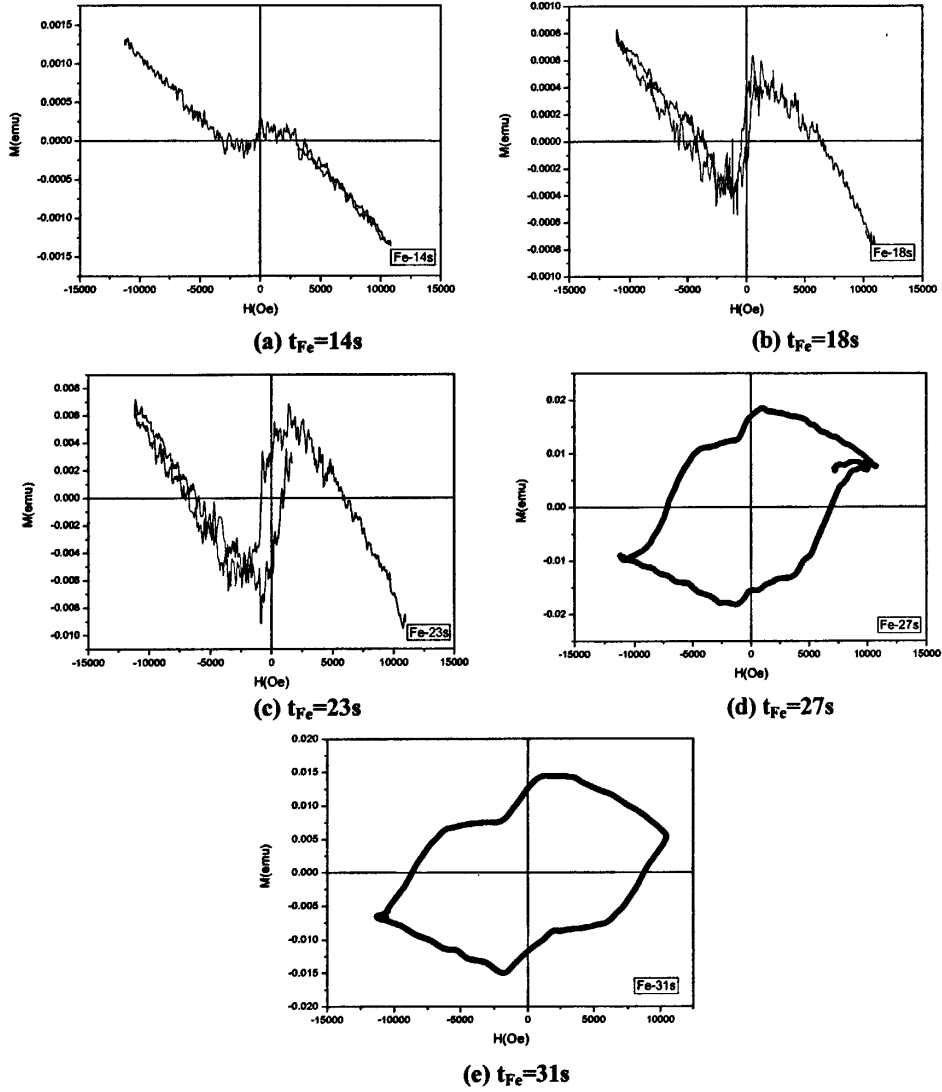


图 3-5 不同铁沉积时间无掺杂 FePt 合金在 600℃退火 15 分钟的磁滞回线

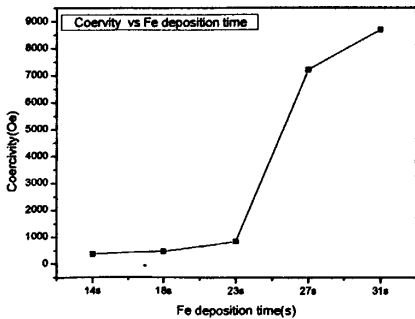


图 3-6 矫顽力同 Fe 沉积时间的关系

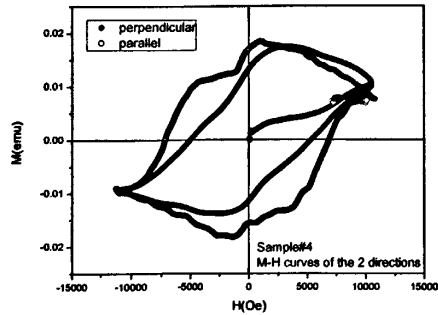


图 3-7 Fe 的沉积时间为 27s 并 600℃ 退火 15 分钟后薄膜水平方向和垂直方向的 M-H 回线

图 3-8 为 Fe 沉积时间为 27s 样品的 X 射线荧光光谱, 通过图谱分析分析来测定它的 Fe 与 Pt 的原子比率为 50.94:49.06, 与 $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ 合金的成分比非常接近, 进一步确认了沉积薄膜所用的沉积时间比为 $\text{Fe}=27\text{s}\sim 31\text{s}$, $\text{Pt}=14\text{s}$, 时间比为 1.93~2.2

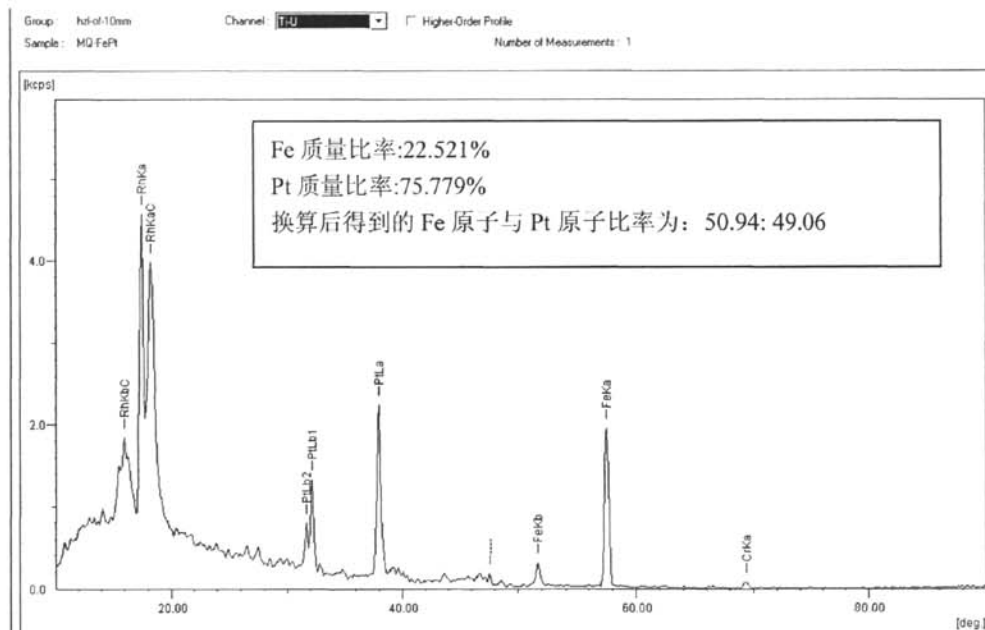


图 3-8 Fe 的沉积时间为 27s 并 600℃ 退火 15 分钟样品的 XRF 图谱

3.2.3 小结

本节主要设计薄膜机构与配比来制备出原子比为 50 比 50 的无掺杂 FePt 合金并研究薄膜在 600℃ 真空退火条件下 Fe 的含量对薄膜结构与性能的影响。研究表明: 在本工艺条件下, 当 Fe 含量较少时, 薄膜主要形成的是居里温度较低的 FePt_3 , 薄膜在室温宏观不显示磁性, 随着薄膜中 Fe 的含量增大, 薄膜主要生成 L_{10} 结构的 FePt 合金相, 薄膜的有序度提高, c 轴长度逐渐接近标准长度, 磁晶各向异性明显增大, 当 Fe 的沉积时间为 27s, Pt 的沉积时间是 14s 时, 薄膜的水平方向矫顽力为 7.2 kOe, 此时薄膜中的 Fe 与 Pt 的原子比率为 50.9:40.1, 薄膜没有表现出明显的 (001) 择优与垂直磁晶各向异性。

3.3 FePtAg 薄膜的制备

本节主要通过沉积 FePt 合金前先沉积不同厚度的 Ag 底层来研究 Ag 底层的厚度对薄膜结构与性能的影响，然后在此基础上通过小范围内变化薄膜的 Fe 与 Pt 的原子比来研究薄膜的晶体结构、取向及性能。

3.3.1 实验方法

通过台阶测厚仪我们得到了在第一节工艺条件下 Fe、Pt 和 Ag 的典型沉积速率约为 0.1778 nm/s、0.2889 nm/s 和 0.8 nm/s，其中 Ag 是在 0.5 Pa 的工作气压，40 W 直流溅射的沉积条件下进行的。

我们采用的薄膜结构是：Ag 底层/[Pt 10s/Fe 22s]₅/Ag 盖帽层，盖帽层的沉积时间是 5s，薄膜在 600℃下退火 15 分钟，工艺参数在表 3-9 给出，Ag 的底层由 5s 逐步增大到 30s，估算厚度由 4 nm 增大到 24 nm。

表 3-2 FePtAg 纳米薄膜样品工艺表

样品编号	Ag 底层沉积时间	估算 Ag 厚度
06-4-27-#1	5s	4 nm
06-4-27-#2	10s	8 nm
06-4-27-#3	20s	16 nm
06-4-27-#4	30s	24 nm
薄膜结构:		Ag 底层/[Pt 10s/Fe 22s] ₅ /Ag 盖帽层

3.3.2 结果与讨论

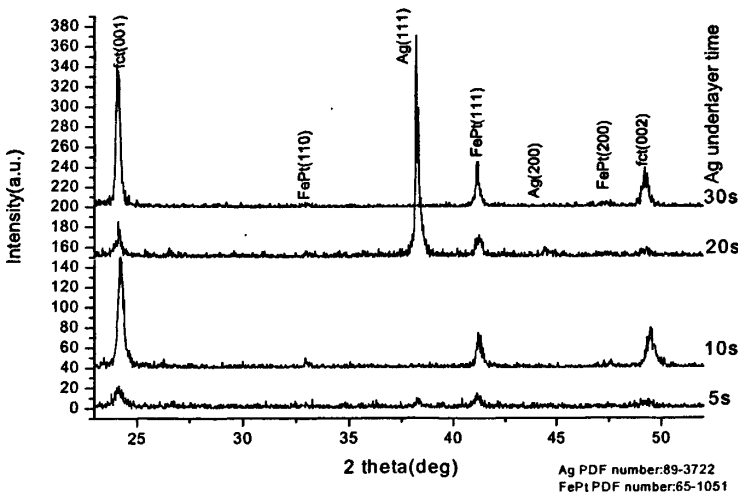


图 3-9 不同 Ag 底层厚度的 FePt 薄膜在 600℃退火 15 分钟后的 XRD 图谱

我们对制备的样品进行了 XRD 扫描, 如图 3-9 所示, 在所有的图谱中都能够清晰的发现 fct 相的 FePt 特征峰, 因为通常制备态的 FePt 合金是无序的面心四方(fcc)相, 所以说明所有的样品在经过 600℃ 真空退火 15 分钟后都由无序面心立方相(fcc)转变为了有序的面心四方相(fct), 为了考察薄膜的有序化程度, 我们计算了 c 轴长度为 3.694 Å, 3.670 Å, 3.682 Å, 3.691 Å, 进而计算得到薄膜的 c/a 的值, 图 3-10 中的结果显示薄膜的 c 轴与 a 轴比值在 Ag 沉积时间为 10s 约 8nm 时有最小值, 这表明薄膜此时的有序度较高。根据图 3-9 的半高宽数据通过谢乐(Scherrer)公式计算得颗粒尺寸分别为 29.6 nm, 25.9 nm, 21.2 nm, 51.9 nm, 表明在 Ag 的底层厚度小于 16 nm 时薄膜的颗粒尺寸随着 Ag 底层厚度的增大而被抑制。通常对薄膜两个物相含量的测定大多使用两者的特征峰积分强度比值, 从图 3-9 中的(001)峰与(111)峰得到的强度比 $I(001)/I(111)$ 依次为 2.2、3.8、1.3、3.7。(001)峰与(111)峰的积分强度比能够比较直观地反映薄膜中两个方向生长颗粒的体积比, 进而体现薄膜的取向程度, 如果 $I(001)/I(111)$ 值越大, 说明薄膜沿(001)取向越明显。这表明薄膜呈现出了较好的(001)择优生长。

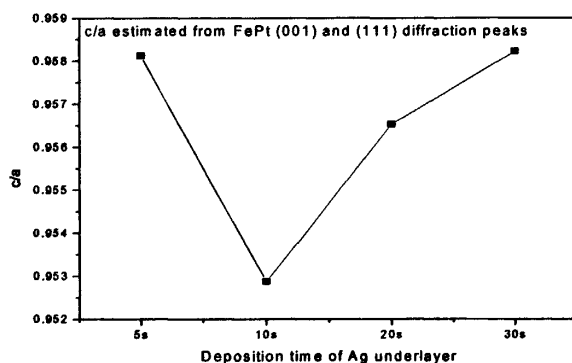


图 3-10 不同 Ag 底层厚度时 FePt 薄膜的 c/a 值

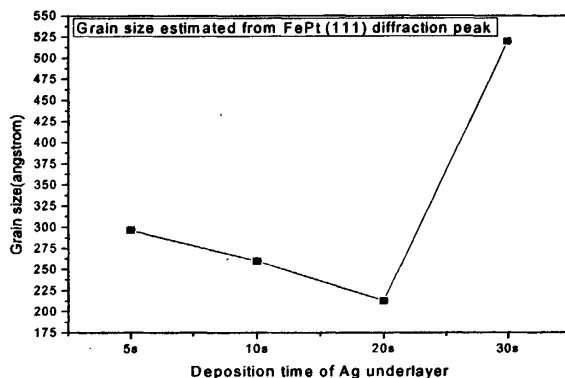


图 3-11 不同 Ag 底层厚度时薄膜的颗粒尺寸

我们使用振动样品磁强计分别对 Ag 底层为 5s,10s,30s 的样品进行了 M-H 测试,得到如图 3-12(a)-(c)三组磁滞回线图,从图中可以发现当 Ag 的底层较薄时,薄膜呈现了随机生长模式,水平和垂直方向的剩余磁化强度 M_r 和矫顽力 H_c 以及磁能积的差别不大,当 Ag 底层进一步增大后,薄膜水平方向和垂直方向磁滞回线发生了明显的变化,水平方向矫顽力显著降低呈现软磁特性,而垂直方向矫顽力显著提高呈现硬磁特性,由于薄膜中的矫顽力主要是由 fct 相 FePt 合金所贡献,而软磁的 fcc 相并不具备高的磁晶各向异性,无法提供如此大的矫顽力,所以这说明薄膜中,当 Ag 的底层约 8 nm 到 16 nm 时,薄膜的易磁化轴基本垂直于薄膜表面,水平方向为难轴,这正与上部分的 XRD 分析相吻合,由于 fct 相 FePt 合金的易轴是平行于 c 轴即<001>晶向,所以薄膜表现为较好的垂直磁各向异性。

另一方面,我们可以看到水平方向的磁滞回线仍然有较大的磁矩,垂直方向也出现了所谓的台阶现象,这是由于薄膜中并不仅存在 fct 相,同样存在 fcc 相,而 fcc 相是软磁相,在图中出现低矫顽力的回线,而又由于 fcc 相在 XRD 图谱中的峰位除了超晶格峰外,其他的峰与 fct 相的峰位非常的接近,因此无法从 XRD 中准确判定 fcc 相的存在及含量,只能通过磁性测量来推断。从 M-H 回线中我们得到了三个样品的矫顽力,列在表 3-3 中,并计算了水平与垂直方向矫顽力的比值,作图 3-12-(d),可以发现薄膜的垂直各向异性随着 Ag 层厚度的增大而加强。

无序的 FePt 相是 fcc 结构的,它的晶格常数是 $a=c=0.381\text{ nm}$,而 L10 相的 FePt 晶格常数 $a=0.386\text{ nm}$, $c=0.371\text{ nm}$,而对于 Ag,它的 fcc 相晶格常数是 0.407 nm ,稍大于 FePt 的 a 轴,这样 Ag 的(100)面与 L10 相 FePt 的(100)面匹配较好,能够诱导薄膜的取向生长,另一方面,少许的晶格失配能够对晶格产生一个张应力,这样会使得薄膜在相变时有利于晶体 c 轴的下降,这点能够在薄膜 c 轴的长度上得到验证,如上节提到的那样,有银底层薄膜 c 轴长度普遍比无掺杂薄膜的 c 轴长度要小。

表 3-3 不同 Ag 底层 FePt 合金的垂直及水平矫顽力

Ag 底层沉积时间	平行膜面方向矫顽力($H_{c\parallel}$)	垂直膜面方向矫顽力($H_{c\perp}$)
5s	1345 Oe	1100 Oe
10s	671 Oe	5602 Oe
30s	336.4 Oe	4724.9 Oe

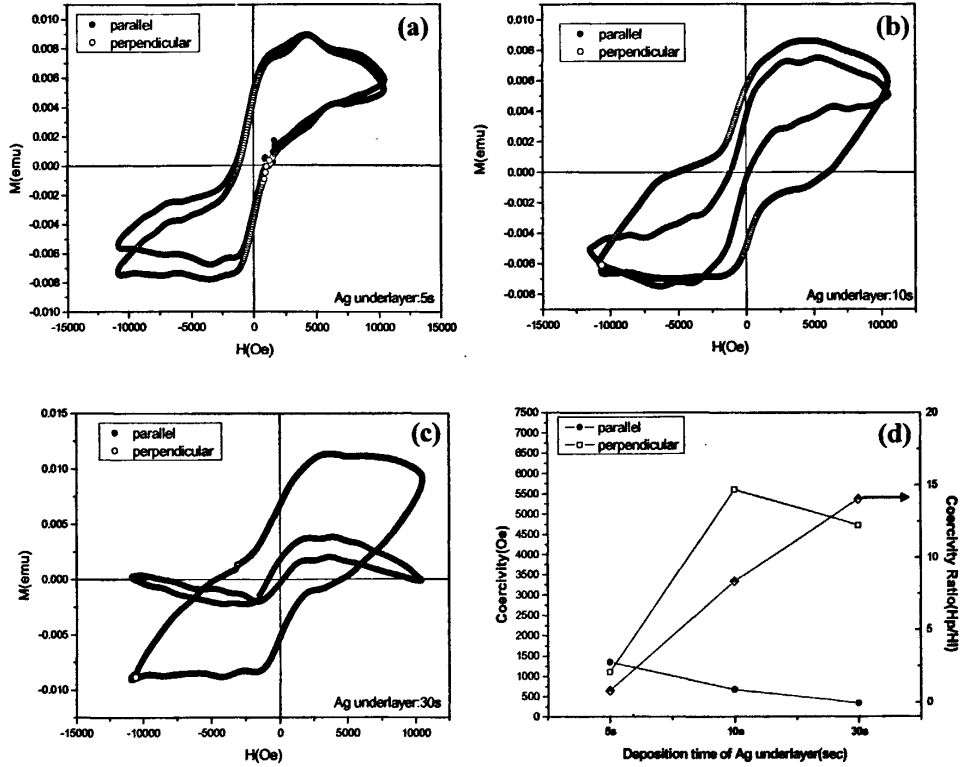


图 3-12 Ag 底层沉积时间分别为(a)5 s, (b)10 s, (c)30 s 样品的垂直及水平方向磁滞回线图; (d)为垂直矫顽力 H_{c1} 、水平矫顽力 H_{c2} 及二者的比值

3.3.3 小结

本节中，我们主要通过引入 Ag 底层来研究 Ag 底层厚度对薄膜生长模式与磁性能的影响。结果表明，当引入 Ag 的底层后， $L1_0$ 相 FePt 的生长模式由随机取向变为(001)择优生长，主要原因可能是 Ag 的晶格给薄膜带来的晶格失配使得 FePt 各个晶面的表面能发生了变化。随着薄膜中银底层厚度的增大，薄膜的有序度在 Ag 底层厚度约为 8nm 时达到最大值，颗粒尺寸在 Ag 底层厚度为 16nm 时达到最小值。薄膜的取向较好， $I(001)/I(111)$ 值最大为 3.8，垂直与水平方向矫顽力比值随着 Ag 底层厚度的增大而增大，薄膜的最大矫顽力为 5.6 kOe，满足大多数垂直磁记录的要求。

3.4 Fe 的含量对 FePtAg 薄膜结构的影响

为了能够进一步优化 FePtAg 的取向生长，我们进一步对薄膜的成分与薄膜结构间的关系进行了研究，期望能得到结构与性能更优的 FePtAg 薄膜。这里主要是在上节中沉积 30s Ag 底层的基础上通过改变 Fe 的沉积时间来改变薄膜中铁的含量。

3.4.1 实验方法

这里的沉积工艺条件与上节中相同，我们采用的薄膜结构是：Ag 底层/[Pt M s/Fe N s]/Ag 盖帽层，Ag 的盖帽层沉积时间是 5s,Ag 底层的沉积时间是 30s,具体的工艺表见表 3-4:

表 3-4 不同 Fe 与 Pt 沉积时间比样品参数

样品编号	Fe 与 Pt 沉积时间比(N:M)
06-4-27-#5	25s:10s
06-4-27-#4	22s:10s
06-4-28-#3	19s:10s
薄膜结构	Ag30s/[Pt:M s/Fe:Ns]/Ag 5s
退火条件	真空 600℃退火 15 分钟

3.4.2 结果与讨论

我们使用X射线衍射仪对三个样品进行了扫描，图3-13显示了他们的衍射图谱，从图中可以发现三个样品都出现了(001)超晶格峰，对于时间比率为2.2与2.5的样品，薄膜的取向明显，积分强度比 $I(001)/I(111)$ 分别为1.83, 3.47, 10.14，因此薄膜的取向程度随着薄膜中Fe含量的增多，薄膜(001)择优程度增强，特别是对于沉积时间比率为2.5:1的样品，其表现出了很好的(001)择优生长。从薄膜的磁性能来看，如图3-15，薄膜垂直方向的矫顽力都远高于水平方向的矫顽力，同时在Fe的沉积时间高于22 s时，薄膜水平方向的饱和磁化强度和剩余磁化强度都明显下降，矫顽力进一步提高，根据上节中提到的，当Fe的沉积时间为19s时Fe与Pt原子比率已经很接近1:1,所以此时薄膜应该处于富铁的状态，矫顽力的提高和水平方向磁矩的下降一方面因该归因于薄膜有序度的进一步提高，这一点从图3-14中显示的c/a值就可以看到，少量的富铁能够使得c/a的值下降，薄膜有序度提高；另一方面应该归因于前面所提到的薄膜取向度的提高(积分强度比值提高)，而薄膜取向程度提高的原因现在还没有定论，但有H.Zeng等人认为，这主要是由于多余的Fe或Co原子与Pt原子相互替代，这样会使得各个晶面的表面能发生变化以及使得晶格常数发生变化^[43]，进而使得薄膜的生长模式由(111)择优模式转变为(001)生长择优模式，

同时增强了薄膜的矫顽力。最后，在Fe的沉积时间增大到25s时，薄膜获得了高达7.6 kOe的垂直矫顽力，同时薄膜水平方向的矫顽力被降到489 Oe，取得了良好的性能，非常适合于作为垂直磁记录介质与热辅助磁记录介质，达到了优化工艺参数的目的。

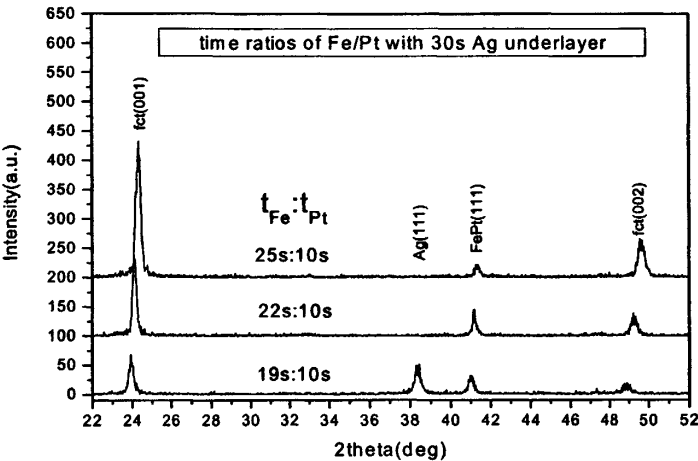


图 3-13 不同 FePt 比率样品的 XRD 衍射图谱

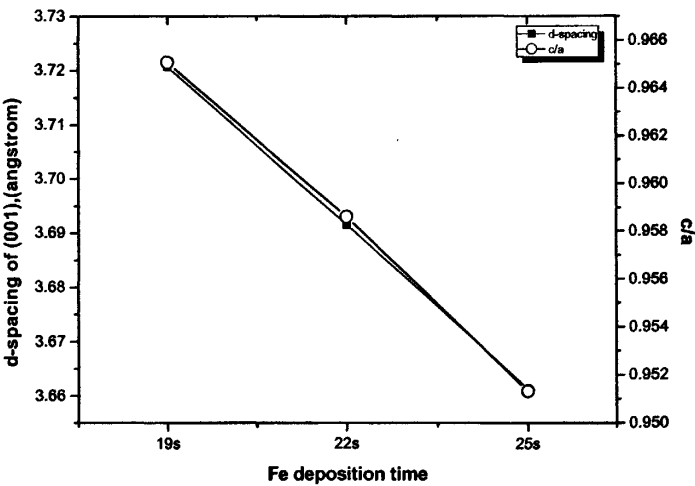


图 3-14 不同 FePt 比率样品的 c 轴长度及 c/a 值

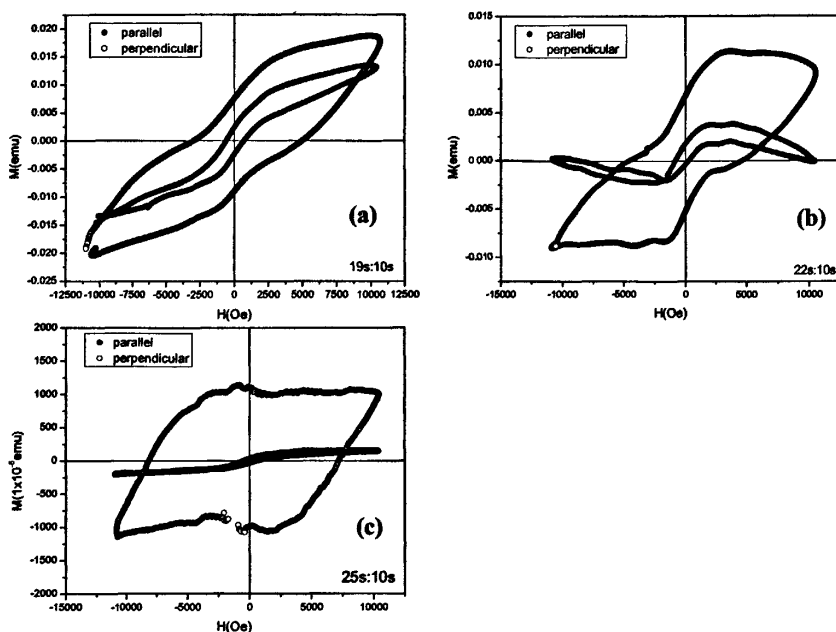


图 3-15 不同 Fe 含量样品的 M-H 回线

表 3-5 不同 FePt 沉积时间比率样品矫顽力统计表

FePt 沉积时间比率	平行膜面方向矫顽力($H_{c\parallel}$)	垂直膜面方向矫顽力($H_{c\perp}$)
1.9	665 Oe	4027 Oe
2.2	523 Oe	4600 Oe
2.5	489 Oe	7636 Oe

3.4.3 小结

为了优化 FePtAg 垂直磁记录薄膜的择优生长, 我们通过调整 Fe 与 Pt 的沉积时间比来改变薄膜中 Fe 的含量, 使得薄膜分别富铁与富铂, 研究成分对于薄膜结构与性能的影响。结果表明, 随着薄膜中 Fe 含量的增大, 薄膜的有序度明显增强, 薄膜的择优情况也被改善, 富铁薄膜的 $I(001)/I(111)$ 达到 10.14, 与之相应的薄膜的磁晶各向异性也有所提高, 水平方向矫顽力受到抑制而垂直方向矫顽力得到提高。出现择优生长改善的原因可能是薄膜中 Fe 与 Pt 的替代作用使得晶面表面能改变或晶格常数发生变化。

4 FePtB₄C 薄膜的制备与表征

4.1 引言

4.1.1 非磁性基质研究进展

M. Daniil, P.A. Farber 等^[39]研究了 FePt/BN 薄膜的性质,发现 BN 的加入会导致相变温度升高,并且通过调节 BN 层的厚度可以控制矫顽力的大小,中间的 BN 会将 FePt 晶粒隔离开。还有很多小组^[44-52]研究了 FePt/C 的结构与磁性,碳这种非磁性基体会包裹磁性颗粒,可以控制磁性颗粒的大小,矫顽力的大小不仅与碳的含量有关,而且还和 FePt/C 的层结构有关。C. P. Luo, D. J. Sellmyer^[53]和 Takeshi Saito, Osamu Kitakami, Yutaka Shimada^[54]分别研究了在 FePt 中掺入 SiO₂ 的结构与磁学性能,发现晶粒尺寸和矫顽力由退火温度和 SiO₂ 的含量决定。C. P. Luo, S. H. Liou and L. Gao^[55]研究了纳米结构 FePt:B₂O₃ 薄膜的垂直磁各向异性性能,在合适的条件下, B₂O₃ 母基中的 FePt 颗粒具有很高的各向异性性能,晶粒尺寸和矫顽力的大小同样由 B₂O₃ 层的厚度决定。Chih-Ming Kuo and P. C. Kuo^[56]研究了 FePt-Si₃N₄ 纳米复合薄膜的微结构与磁性能,在合适的退火温度下, FePt 纳米颗粒可以获得很高的各向异性性能,控制退火温度和 Si₃N₄ 的含量可以控制薄膜的矫顽力大小及 FePt 的晶粒尺寸。

4.1.2 磁记录对介质的多种要求

磁记录技术中,日益增高的记录密度促进了高矫顽力超薄型连续介质的硬磁盘的广泛使用。为了防止介质的氧化、腐蚀和使用中头盘频繁接触、碰撞面导致磨损,硬盘保护是必不可少的,也是磁记录技术中的关键技术之一。首先要求硬盘保护膜薄,一般 $\leq 50\text{nm}$,以保证记录密度不因保护膜增加头盘间隙而降低。其次,硬盘保护面临的是苛刻而特殊的超薄固体薄膜的摩擦学问题。因此,寻求新的保护膜材质和成膜工艺,是硬磁盘发展的重要方面。

4.1.3 B₄C 的特点

碳化硼具有一系列优良的性能,如密度低,理论密度仅为 $2.52 \times 10^3 \text{kg/m}^3$;硬度高,莫氏硬度为 9.3,显微硬度为 55-67 GPa,室温下是仅次于金刚石和立方 BN 的最硬材料;化学性质稳定,在常温下不与酸、碱和大多数无机化合物反应,仅在氢氟酸-硫酸、氢氟酸-硝酸混合物中有缓慢的腐蚀,是化学性质最稳定的化合物之一;碳化硼还有很强

的吸收中子的能力；同时碳化硼具有很好的机械稳定性和很低的热膨胀系数。基于这些优良的特性，碳化硼在许多领域得到了广泛的应用。

4.1.4 B₄C 的结构

碳化硼存在着许多稳定的同分异构体，含碳量从 8%到 20%。最稳定的碳化硼结构是具有斜方六面体结构的 B₁₃C₂，B₁₂C₃，B₄C 和其它接近于 B₁₂C₃ 的相。此外还存在一些亚稳态相的碳化硼结构，以及还有一些目前不能确定的相。

碳化硼的斜方六面体结构中包括 12 个二十面的原子团簇，这些原子团簇通过共价键相互连接，并在斜方六面体的对角线上有一个三原子链，多硼的十二面体结构位于斜方六面体的顶点，如图 4-1 所示。

硼原子和碳原子可以在二十面体内和原子链上互相替代，这也是碳化硼具有如此众多同分异构体的主要原因。最为广泛接受的 B₄C 结构就是具有一个 B₁₁C 二十面体和一条 C-B-C 原子链，如图 4-2 所示。^[57]

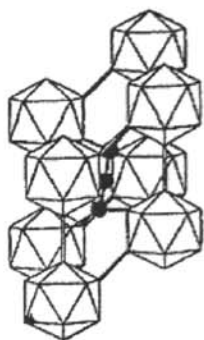


图 4-1 碳化硼的斜方六面体结构

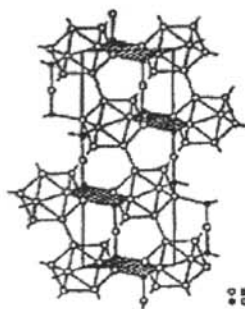


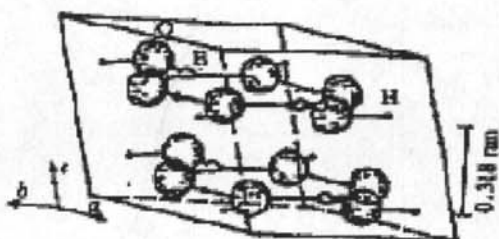
图 4-2 碳化硼的 B₄C₂ 环的结构

4.1.5 B₄C 的性能

B₄C 材料具有诸多卓越的性能，特别是其强度高、硬度大、而磨损小、低的静摩擦因数、抗卡性、自润滑性和自抛光性好等，B₄C 在耐磨、减摩材料方面具有很大的潜力，可广泛应用于航空、航天、导弹、汽车等领域。此外，传统的固体润滑剂不能应用于恶劣的环境条件，如高载、高温、高湿、高速等，为了适应现在和未来减摩材料发展的需要，急需研究新的固体润滑剂。由于 B₂O₃ 和 H₃BO₃ 作为固体润滑剂能够适应高温和潮湿空气的工作条件，因此受到了人们的广泛注意。有研究表明，硼酸具有很好的润滑作用，在一些情况下其摩擦因数低于 0.1。

4.1.6 H₃BO₃ 的结构与性能

B₄C 材料获得超低摩擦因数的原因是表面上生成了一层 H₃BO₃ 薄膜 (大约 10nm), H₃BO₃ 薄膜的超低摩擦因数机制可解释如下: 硼酸晶体具有层状的三斜晶体结构。原子层由 B、O、H 原子组成, 且其取向与其准平面平行。这些原子层紧密排列并通过共价键、离子键和氢键牢固地粘结在一起, 然而原子层间有较大的空间并通过微弱的力和范德华力吸引在一起, 如图 4.3 所示。在机械学中, 设想在一种剪切力的作用下, 使得层状晶体结构的硼酸的原子层与相对运动方向平行排列, 因而它们之间极易滑移并形成超低摩擦因数。[58]



$$\alpha = 92.58^\circ, \quad a = 0.7039 \text{ nm}; \quad \beta = 101.17^\circ, \quad b = 0.7053 \text{ nm}; \quad \gamma = 119.33^\circ, \quad c = 0.5378 \text{ nm}$$

图 4.3 H₃BO₃ 的层状三斜晶体结构, 层间粘结力为范德华力

产生这一现象的原因是: 根据硼的价电子层结构, 每个硼原子以 sp^2 杂化轨道与氧原子结合成平面三角形结构, 每个氧原子在晶体内又通过氢键联成层状结构, 层与层之间以微弱的分子间力联系在一起, 2 层之间相距 0.318nm。因此, H₃BO₃ 具有层状晶体结构, 且其键合特性与固体润滑剂 MoS₂ 和石墨的非常相似。

H₃BO₃ 同层原子由强键联合在一起, 但层与层之间由微弱的范德华力连接, 在剪切力 (摩擦力) 的作用下, 片层状的原子层可调整方向使之与相对滑行的运动方向平行。层与层之间由于抗剪切作用弱, 相对滑行较易进行, 因而具有较低的摩擦化学反应, 因而具有较低的摩擦因数。[59]我们正是利用 B₄C 优良的机械性能及其在表面能生成摩擦系数低的 H₃BO₃ 的特殊性质, 将其作为我们实验研究的非磁性材料。

4.1.7 本章研究思路及研究意义

由非磁性母基包覆磁性粒子的纳米颗粒膜成为当前研究的热点。非磁性的母基包覆在磁性颗粒边界, 充分隔离磁性颗粒减小了粒子间的交换耦合作用, 从而减小了介质噪声, 使颗粒膜的微结构和磁特性有了明显改善。本小组研究表明^[60], 将 B₄C 引入 FePt 合金薄膜有助于减小薄膜的颗粒尺寸, 并且当 B₄C 的厚度约 2 nm 时, B₄C 几经足够将

FePt 合金层很好的分隔开了，这就为我们灵活设计铁铂层厚度来制备(001)择优 FePt 合金提供了新的思路。同时，由于 B₄C 非常好的机械性、化学稳定性及抗腐蚀性，可以作为磁性层很好的保护层；还由于在 B₄C 的表面会生成 H₃BO₃，而 H₃BO₃ 具有非常好的自润滑性，使薄膜的表面摩擦系数非常地低，因此可以作为硬盘盘面的润滑层。这样，将硬盘的磁性层、保护层及润滑层综合在一起为一层，这样便可以减小薄膜的整体厚度，降低磁头的飞行高度，提高记录密度。

这里我们首次将 B₄C 引入到 FePt 垂直磁记录介质中，研究这个系统下的薄膜结构和性能，希望能制备一种新的复合垂直磁记录介质。根据大多数文献提到的，FePt 的厚度对于薄膜的生长模式起到了重要的作用，因此在这里我们讨论了在加入 B₄C 隔离层时不同的 FePt 厚度以及不同的 B₄C 厚度对于薄膜结构与性能的影响。

4.2 FePt/B₄C 多层薄膜的制备与表征

这里我们主要研究了在加入 B₄C 隔离层后，通过改变 FePt 的沉积时间来调整 FePt 单元层厚度，从而研究在不同的 FePt 单元层厚度下薄膜的结构与性能的变化。

4.2.1 实验方法

使用 JGP-560 型溅射仪制备 FePt/B₄C 多层薄膜。溅射使用靶材为纯度为 99.99% 的 Fe 靶、Pt 靶、B₄C 陶瓷靶。本底真空优于 4×10^{-4} Pa；Fe、Pt 使用直流溅射，工作气压为 0.5 Pa，功率均为 22 W，B₄C 使用射频溅射，工作气压为 0.5 Pa，功率为 75 W。衬底在制备过程中不加温，然后对制备态的样品进行 600 °C 真空退火处理 15 分钟。使用振动样品磁强计(VSM)和多功能物理性质测量系统(PPMS)对样品的磁性能进行了表征，并用 Bruker Advanced D8 型 X 射线衍射仪及高分辨透射电子显微镜(HRTEM)对样品的结构进行了表征。薄膜的成分由 X 射线荧光光谱(XRF)及卢瑟福背散射(RBS)进行测定。

首先我们使用台阶测厚仪测定了典型条件下以下材料的沉积速率，参数列在表 4-1 中：

表 4-1 典型条件下材料的沉积速率

材料名称	工作气压	沉积功率	靶位及方式	沉积速率
Fe	0.5 Pa	22 W	电磁靶 DC	0.1778 nm/s
Pt	0.5 Pa	25 W	电磁靶 DC	0.2889 nm/s
B ₄ C	0.5 Pa	75 W	永磁靶 RF	0.0133 nm/s
Ag	0.5 Pa	40 W	永磁靶 DC	0.8000 nm/s

我们采用的薄膜结构如下：{[Fe/Pt]_n/B₄C}_m，Fe 的沉积时间采用 5 s，Pt 的沉积时间

为 11 s, B₄C 为 150 s,控制整个 FePt 薄膜的厚度约为 60 nm,控制 B₄C 的厚度为 2 nm。详细的工艺参数列在表 4-2 中,样品都经过 600℃退火 15 分钟处理。

表 4-2 不同 FePt 单元层 FePt/B₄C 多层薄膜工艺参数表

样品编号	[Fe/Pt] _n 单元层	预计单元层厚度	B ₄ C 沉积时间	FePt 合金层估算总厚度 m
06-10-1-#1	[5s/11s] ₃	11.23 nm	150s	m=5; 56nm
06-10-1-#2	[5s/11s] ₄	14.97 nm	150s	m=4; 59nm
06-10-1-#3	[5s/11s] ₅	18.71 nm	150s	m=3; 56nm
06-10-1-#4	[5s/11s] ₈	29.95 nm	150s	m=2; 59nm
06-10-1-#5	[5s/11s] ₁₀	37.43 nm	150s	m=2; 74nm
薄膜结构	{[Fe/Pt] _n /B ₄ C} _m		退火条件:	600℃,15 分钟

4.2.2 结果与讨论

图 4-4 为不同 FePt 单元层厚度 FePt/B₄C 薄膜真空退火后的 X 射线衍射图谱,从图中可以看到当 FePt 的单元层厚度在 29 nm 以上时,薄膜主要出现的是 fct 相 Fe₅₀Pt₅₀ 合金的(111)特征峰,也存在强度较弱的 fct 相的(001)与(002)特征峰,这表明在单元层厚度较大时,薄膜呈现的是随机生长或(111)择优生长模式,薄膜中主要存在的是(111)面平行与薄膜表面的晶粒,但是随着薄膜中 FePt 单元层厚度的减小,薄膜明显已经从随机生长模式转变为(001)择优生长模式,我们对单元层厚度为 11.2 nm 的样品进行了摇摆曲线(Rocking curve)扫描,结果如图 4-5 所示,(001)峰摇摆曲线的半高宽约为 2.22°,小于大部分报道的(001)择优 FePt 薄膜(5°),表现出了良好的(001)择优生长特性。此外可以发现,在(001)与(002)特征峰两侧都对称出现了强度递减的卫星峰,这主要是由于薄膜晶体质量较好,形成了较好质量的超晶格结构和周期结构,使得 X 射线在主峰的两侧出现强度对称分布^[61]。

通过对薄膜的 c/a 值计算,可以从图 4-6 中看到,随着多层膜中 FePt 单元层厚度的提高,薄膜的 c/a 值近似线性增大,所以薄膜的有序度不断下降。此外这些样品中的 c/a 值全部都比标准块材的 c/a 值要小,表明 FePt 的晶格可能受到了较大的压应力的影响,对于应力来源我们需要进一步进行分析。

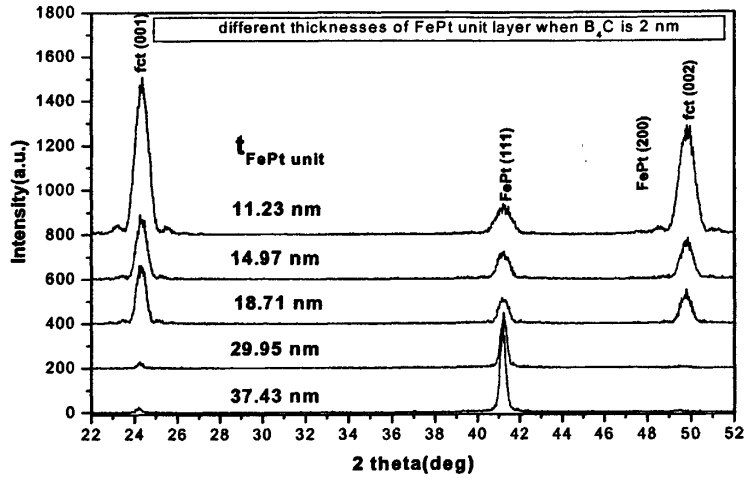


图 4-4 不同 FePt 单元层厚度 FePt/B₄C 薄膜真空退火后的 X 射线衍射图谱

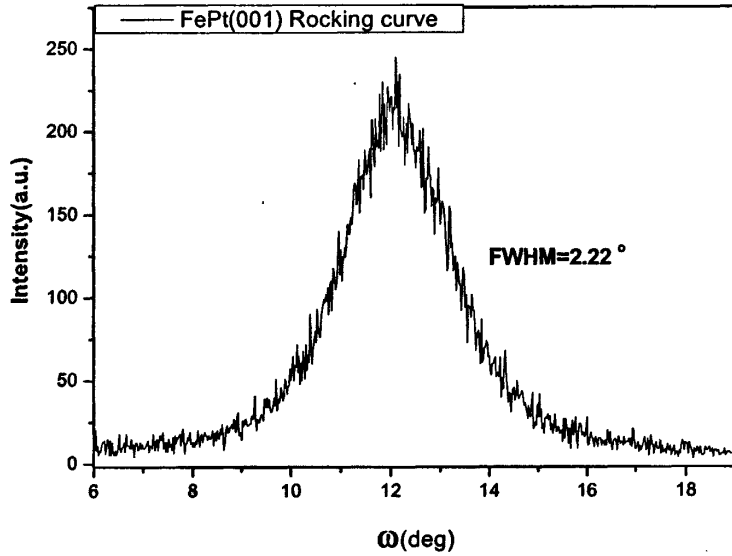


图 4-5 单元层厚度为 11.2 nm 样品经过 600℃ 真空退火后的 (001) 峰摇摆曲线

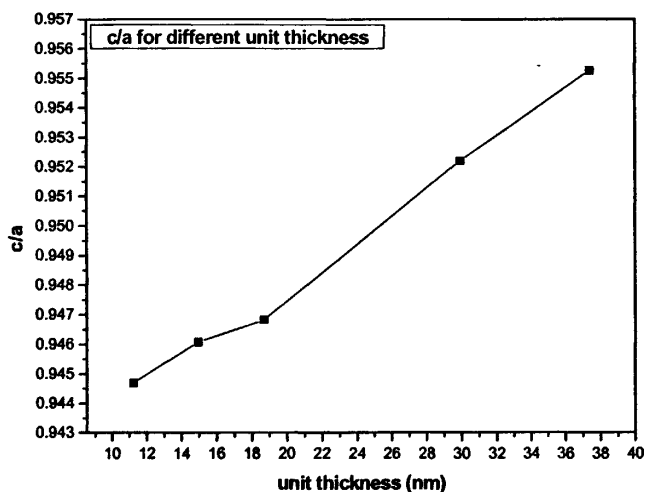


图 4-6 不同 FePt 单元层厚度 FePt/B₄C 薄膜真空退火后的 c/a 值

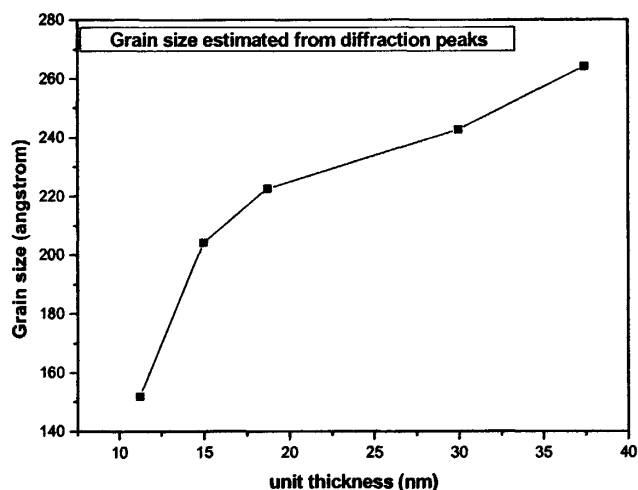


图 4-7 不同 FePt 单元层厚度 FePt/B₄C 薄膜真空退火后的颗粒尺寸估算值

我们还根据谢勒公式估算了薄膜的颗粒尺寸，数据图为图 4-7，我们发现随着薄膜单元层厚度的减低，薄膜的颗粒尺寸加速下降，一方面是由于薄膜厚度对颗粒尺寸产生了抑制作用，另一方面也可能是由于 B₄C 对颗粒长大的抑制所用。

为了更加深入的了解薄膜的微观结构,我们对单元层厚度为 11.23 nm 并 600°C 真空退火 15 分钟后的薄膜样品进行了透射电子显微镜分析,图 4-8 为该样品的低分辨形貌图,图中黑色部分为 FePt 合金层,白色部分为 B_4C 层,可以发现 FePt 的合金层完全被 B_4C 层阻隔开,出现了分层的结构。

然后我们对多个单元层中的一层进行了高分辨透射电镜分析,如图 4-9 所示,单元层中薄膜连续完整;并没有出现被 B_4C 分隔成颗粒薄膜的情况, B_4C 的厚度为 2 nm , FePt 单元层的厚度为 11 nm , FePt 与 B_4C 间有明显的界面层。

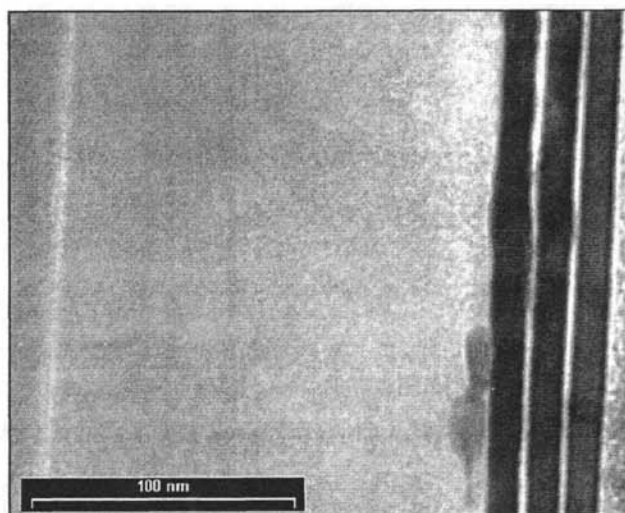


图 4-8 单元层厚度为 11.2 nm 样品经过 600°C 真空退火后透射电子显微镜形貌图

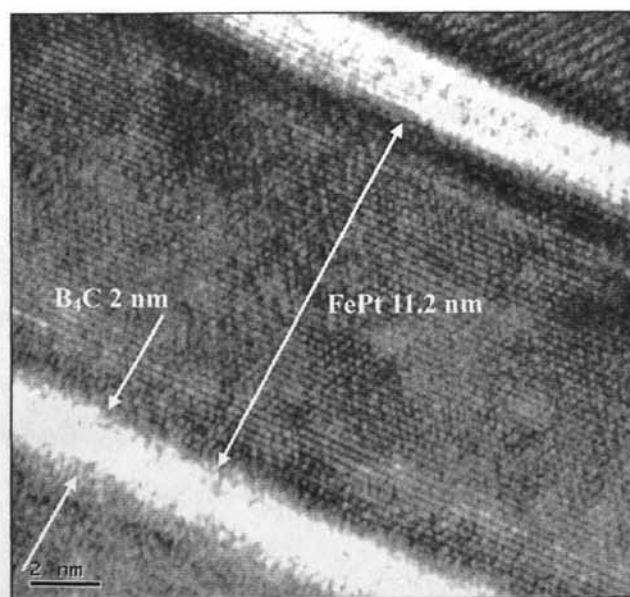


图 4-9 单元层厚度为 11.2 nm 样品经过 600°C 真空退火后透射电子显微镜高分辨照片

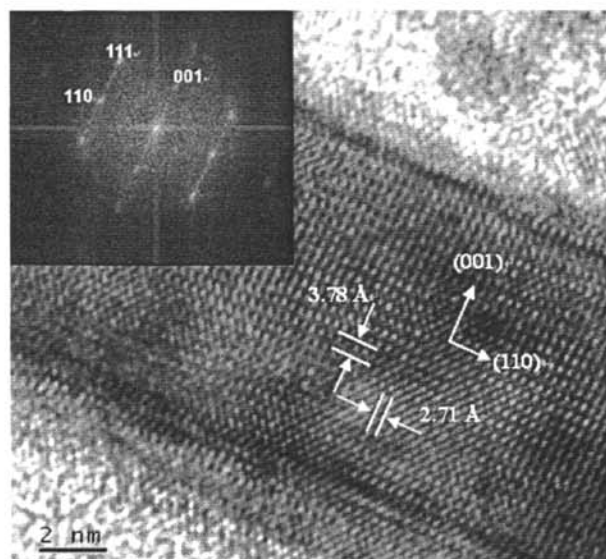


图 4-10 单元层厚度为 11.2 nm 样品经过 600℃真空退火后高分辨照片晶体结构分析示意图，插入图为区域内的傅立叶变换谱

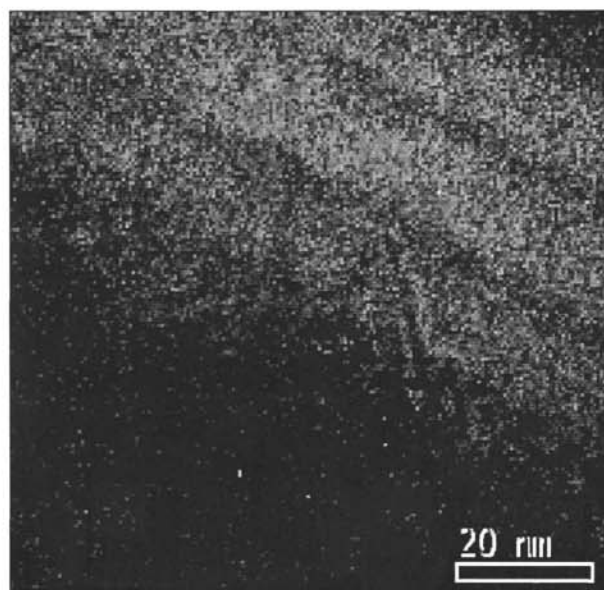


图 4-11 单元层厚度为 11.2 nm 样品经过 600℃真空退火后薄膜 Fe 元素的 mapping 图

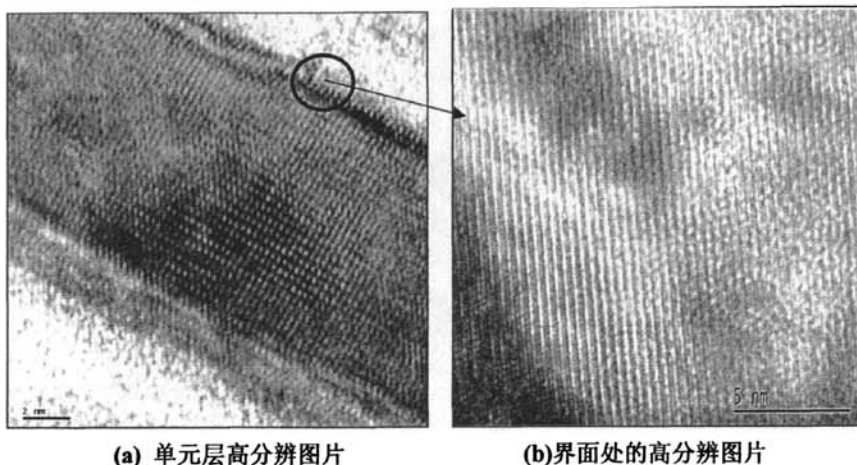


图 4-12 对单元层厚度为 11.2nm 样品 FePt/B₄C 界面的高分辨照片,面间距为 0.383 nm

图 4-10 为单元层厚度为 11.2 nm 样品经过 600℃真空退火后的高分辨透射电镜照片,插入图是其傅立叶变换(FFT)谱。由 4-10 的 FFT 图得到薄膜的结构为 Fe₅₀Pt₅₀的 fct 相,入射带轴为[-1 1 0],对 HRTEM 图像中各个区域做 FFT 变换得到的花样都相同,证明单元层中各区域的晶体都具有相同的结构。由 HRTEM 图像以及 FFT 点阵测得平行于膜面的晶面间距为 3.78 Å,垂直于膜面的晶面间距为 2.71 Å,它们分别与 Fe₅₀Pt₅₀ fct 相(001)面及(110)面的晶面间距基本一致,说明图像中晶体为 fct 相 Fe₅₀Pt₅₀并且其 c 轴方向垂直于膜面。在这幅图中可以在 B₄C 层中也发现了极少量的 Fe、Pt 或 FePt 的颗粒,结合图 4-11 对 Fe 元素的 mapping 分析,可以发现尽管 Fe 元素主要分布在单元层中,B₄C 层中也会有分布,上述结果表明在合金化扩散时尽管 B₄C 良好的阻隔作用,层间的扩散作用很弱或可以忽略,主要形成单元层内的扩散,单元层内薄膜的生长都有独立的行为,但是薄膜中仍然可能出现 Fe 的扩散与偏析。

如图 4-12,我们在薄膜界面处拍摄了高分辨图片,可以发现一些晶体结构,其晶面间距为 0.383 nm,且方向与薄膜表面成约 45 度角,与 Pt₃Fe 相和 FePt 相的(100)晶面间距(0.3849 nm)非常接近,这说明薄膜在界面处的生长可能出现了变化,可能是在界面处薄膜成分出现了偏析导致 Pt₃Fe 相出现,也可能是由于在界面处出现界面能的变化导致薄膜生长取向发生变化。

为了讨论单元层中 FePt 合金的确切组分,我们对薄膜进行了能量散射谱分析(EDS),图谱为图 4-13,图谱显示薄膜中 Fe 与 Pt 的组分为 Fe₄₂Pt₅₈,薄膜为富铂。同时我们对薄膜进行了卢瑟福背散射试验,拟合图谱如图 4-14,拟合得到的 B 与 C 的原子比例是 4.18,

FePt 的原子比是 25.4: 21.6, 薄膜的成分是: Fe_{25.4}Pt_{21.6}B_{42.8}C_{10.2}。基本符合薄膜设计的成分比例。

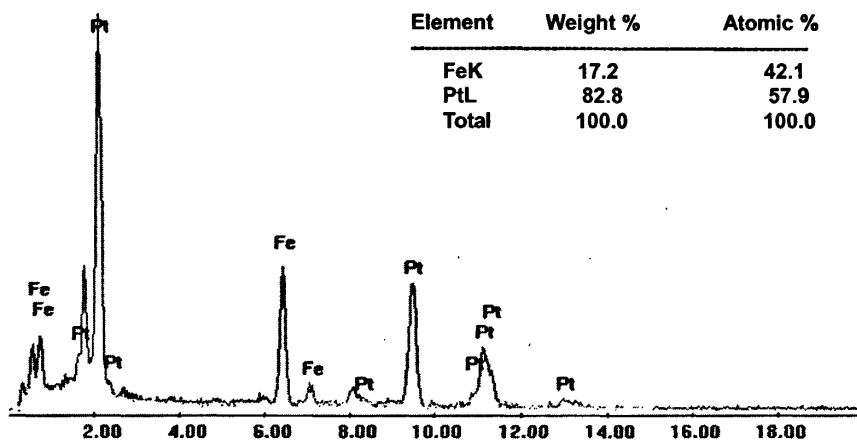


图 4-13 单元层厚度为 11.2 nm 样品经过 600°C 真空退火后薄膜的 EDS 谱

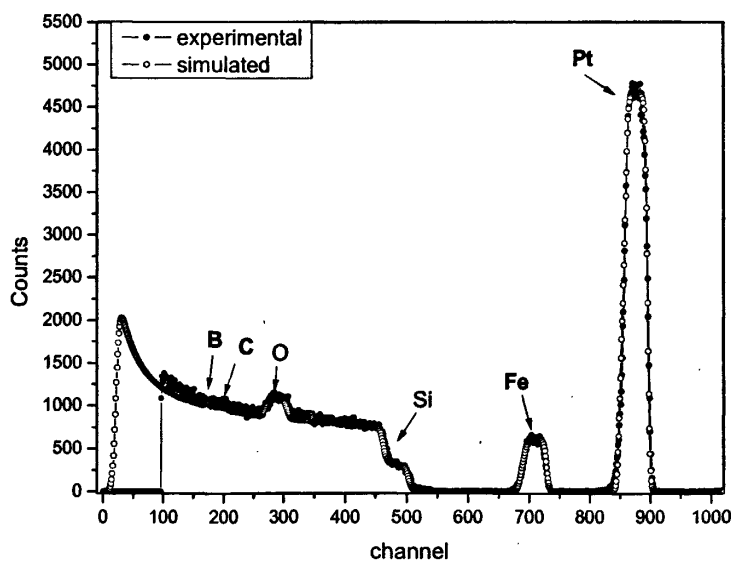


图 4-14 单元层厚度为 11.2 nm 样品经过 600°C 真空退火后薄膜的 RBS 谱

我们使用了振动样品磁强计对 FePt 单元层厚度为 11.2 nm 样品进行了 M-H 扫描, 曲线由图 4-15-(a) 给出, 垂直膜面方向的磁滞回线显示出明显硬磁性, 矫顽力为 3.8 kOe, 而水平方向上样品的矫顽力较小且表现出一定顺磁行为, 表明薄膜有较好的垂直

磁化性能, 易磁化轴基本为垂直薄膜方向, 由于 fct 相的 $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ 的易磁化轴为 c 轴^[62], 因此 M-H 曲线也印证了薄膜的 (001) 择优与 FePt 的 fct 结构。另外, 由于测试场不够大, 所以可以看到图中的磁滞回线远没有饱和, 因此实际的矫顽力应该远大于 3.8 kOe。所以接下来我们使用多功能物理性质测量系统 (PPMS) 在高场下对不同单元层厚度样品的垂直磁滞回线进行了扫描, 如图 4-15-(b), (c), (d), 得到他们的矫顽力分别是 9.73 kOe, 11.8 kOe, 12.6 kOe; 可以发现薄膜的矫顽力随着单元层厚度的增大而提高, 通常情况下, 薄膜的矫顽力与薄膜的有序度线性相关^[63, 64], 但是同样也强烈依赖于颗粒尺寸、磁畴结构、磁翻转类型^[65], 这里我们的薄膜有序度是随着薄膜厚度的增大而线性下降的, 而薄膜的颗粒尺寸有明显的增大, 所以可以推断薄膜矫顽力的提高可能是由于颗粒长大带来的。

磁性材料中的晶粒相互作用对材料的宏观磁性有决定性影响, 相互作用可分为晶粒之间的长程静磁相互作用(偶极相互作用) 和近邻晶粒之间的交换耦合相互作用, 晶粒交换耦合作用是指两个相邻晶粒直接接触时, 界面处不同取向的磁矩间产生交换耦合作用, 阻止其磁矩沿各自的易磁化方向取向^[66]。为了研究薄膜内的磁交换耦合作用, 这里我们利用 PPMS 测量了样品的等温剩磁曲线 $M_r(H)$ 和直流退磁曲线 $M_d(H)$, 由 Kelly-Henkel 公式 $\delta M = \frac{M_d(H)}{M_r(\infty)} - [1 - 2\frac{M_r(H)}{M_r(\infty)}]$ 计算得到 δM 曲线^[67]。图 4.16 给出了不同 FePt 单元层厚度 FePt/B₄C 薄膜 600℃ 真空退火 15 分钟 后的 δM 曲线。结果表明, 三个样品 δM 曲线中都出现一个较小正值峰, 说明 FePt 晶粒间存在较小的磁交换耦合作用, 出现交换耦合的原因是薄膜是连续的层状结构, 晶粒与晶粒仍然出现了接触, 但是由于 B₄C 的加入交换耦合的作用在一定程度上受到了抑制。

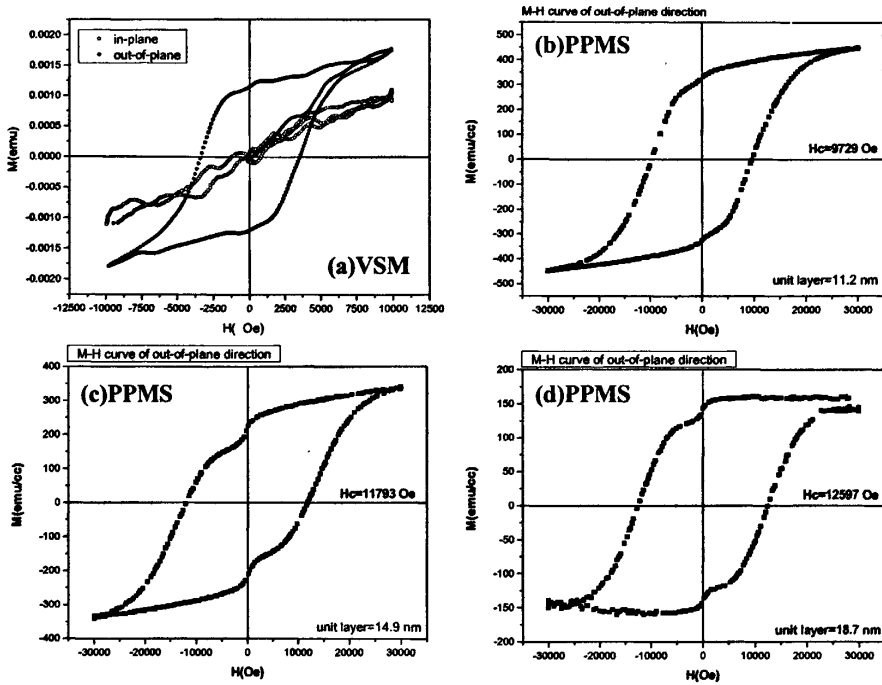


图 4-15 不同 FePt 单元层厚度 FePt/B₄C 薄膜真空退火后的 M-H 回线
(a)单元层厚度 11.2nm 样品垂直及平行与膜面的 M-H 回线; (b)、(c)、(d):使用 PPMS 测试单元层厚度分别为 11.2 nm,14.9 nm,18.7 nm 样品垂直方向的 M-H 回线

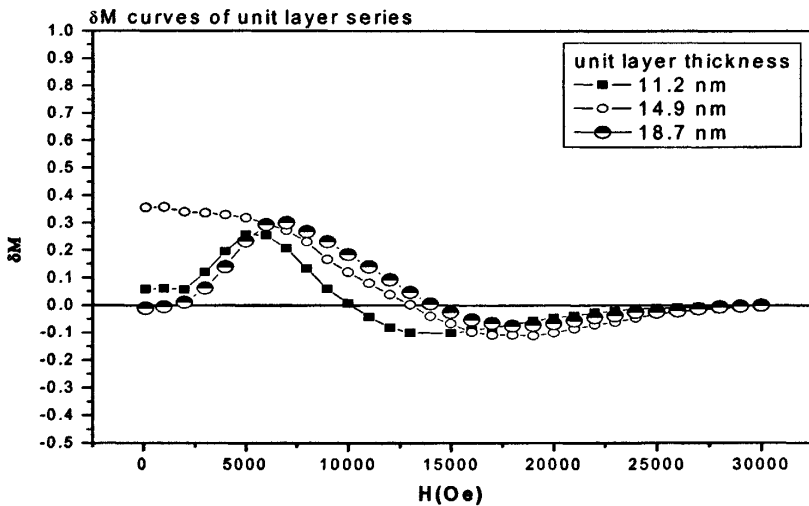


图 4-16 不同 FePt 单元层厚度 FePt/B₄C 薄膜真空退火后的 δM 曲线

4.2.3 小结

本节中, 我们首次提出了不使用诱导层和单晶衬底, 直接在 B₄C 基上生长 FePt 垂直磁记录层期望能获得具有抗氧化、抗腐蚀、自润滑和抑制交换耦合的复合垂直磁记录介质, 并研究了在 B₄C 层为 2nm 时, 薄膜的结构与性能随着 FePt 单元层厚度的变化关

系。上述研究主要得到了以下结论。

在单元层厚度较大时,薄膜呈现的是随机生长或(111)择优生长模式,但是随着薄膜中 FePt 单元层厚度的减小,薄膜转变为(001)择优生长模式,单元层厚度为 11.2 nm 样品的摇摆曲线显示其半高宽为 2.22° ,表明薄膜择优生长程度较高,质量较好。

从谢乐公式估算的样品颗粒尺寸显示,随着单元层厚度的减小,薄膜颗粒尺寸加速减小,即颗粒尺寸受到抑制,同时薄膜的有序度呈线性增大趋势。

从样品的透射电子显微镜照片中,我们发现 2 nm 的 B_4C 完全将 FePt 合金层阻隔开来,合金形成的是连续薄膜层而不是颗粒薄膜,高分辨照片说明样品中平行于薄膜表面的晶面为 L10 相的 FePt 合金(001)晶面,与 XRD 图谱中的结果一致。另外发现在界面处出现了晶面间距为 0.385nm 的可能偏析结构存在。

样品的 M-H 回线表明样品的易磁化轴基本垂直于薄膜表面,最大矫顽力高达 12.6 kOe,样品的 δ 曲线表明,薄膜存在较弱的交换耦合作用。

4.3 工艺参数优化下高度(001)择优 FePt 合金薄膜生长

在上节中,我们使用的 Fe 与 Pt 的单次沉积厚度分别是为 $11s * 0.17 \text{ nm/s} = 1.87 \text{ nm}$ 及 $5s * 0.28 \text{ nm/s} = 1.4 \text{ nm}$ 。在这种情况下研究了不同单元层厚度对薄膜结构与性能的影响,但是该工艺条件下在 XRD 中仍然能够探测到(111)晶粒的衍射峰,表明薄膜中的取向程度还有提高的空间,因此,在本节中重点就薄膜结构和沉积条件上进行优化,通过降低每次 Fe 和 Pt 沉积的厚度来改善薄膜的取向生长,成功制备出了高度(001)择优的 FePt 合金。

4.3.1 实验方法

本实验使用日本真空 ULVAC 产 ACS-4000-C4 型四靶超高真空溅射机台。溅射使用靶材为纯度为 99.99% 的 Fe 靶、Pt 靶、 B_4C 陶瓷靶。本底真空优于 $4 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 。衬底在制备过程中不加温,然后对制备态的样品进行 600°C 真空退火处理 15 分钟。使用多功能物理性质测量系统 (PPMS) 对样品的磁性能进行了表征,并用 Bruker Advanced D8 型 X 射线衍射仪及高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 对样品的结构和成分进行了表征。

我们通过沉积速率的计算,设计薄膜沉积时每次 Fe 沉积的厚度为 0.75 nm, Pt 的沉积厚度也为 0.75 nm。这样 Fe 的沉积时间应该是 8s,而 Pt 的沉积时间为 17s。然后我们制备了单元层厚度为 36nm 的 FePt/ B_4C 薄膜以及单元层厚度为 3,6,9,12nm 的两个样品,如

图 4-17 所示。具体工艺参数在表 4-3 中列出。

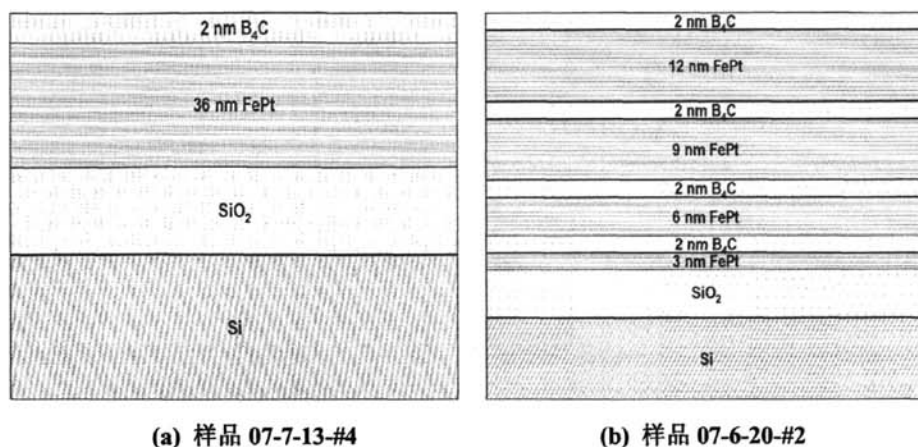


图 4-17 薄膜结构示意图

表 4-3 参数优化实验参数表

样品编号	[Fe/Pt] _n 单元层	预计单元层厚度	B ₄ C 沉积时间	FePt 合金层估算总厚度 m
07-6-20-#2	[8s/17s] _{2,4,6,8}	3,6,9,12 nm	300s	m=1; 30nm
07-7-13-#4	[8s/17s] ₁₈	36 nm	300s	m=1; 36nm
薄膜结构: {[Fe/Pt] _n /B ₄ C} _m				
退火条件: 600 °C 真空退火处理 15 分钟				

4.3.2 结果与讨论

如图 4-18 所示, 07-6-20-#2 样品的 XRD 图谱中发现了强度很高的(001)和(002)超晶格峰, 而 fct 相(111)的衍射峰已经很难探测到了, 他们的积分强度比高达 $I(001)/I(111)=2286.2/41.8=54.7$, 说明薄膜中(111)面平行于膜面的晶粒已经非常少, 然后我们对(001)峰进行了摇摆曲线扫描, 结果如图 4-19, 摇摆曲线的半高宽已经达到了 1.25° , 比 4.2 节中制备的 FePt/B₄C 薄膜摇摆曲线半高宽减小了近 1° 。同样我们对单元层厚度为 36nm 的薄膜进行了 XRD 扫描, 图 4-20 为其衍射图谱, 可以发现, 薄膜同样表现出了很好的(001)择优生长特点, 它的积分强度比 $I(001)/I(111)$ 高达 $849.02:23.96=35.434$, 在主峰的两侧出现了非常明显的卫星峰, 表明薄膜拥有非常良好的超晶格结构与周期结构, 从图 4-21 所示的摇摆曲线图可以计算的薄膜的 RC 半高宽仅为 1.207° 。以上结果很好的表明我们的工艺参数成功的在多层膜上取得了高度(001)择优的 FePt/B₄C 薄膜, 并能在单元层较厚时也能取向生长。

对于薄膜在较薄的 Fe 或 Pt 沉积厚度下出现强烈择优生长的原因, 现在还有很多的争论, 有人认为^[68]一种原因是较薄的工艺厚度相当于改变了薄膜沉积初始层的表面能, 如

图4-22所示, L10结构的FePt合金(001)面的表面能最大, 不易形成(001)择优, 合适的工艺一定程度上降低了(001)面的界面能, 另一种原因是较薄的工艺厚度使得薄膜类似于外延薄膜形成层状生长, 使得薄膜元素混合更为均匀, 更容易相变形成超晶格结构。

表 4-4 L1₀ FePt 合金各个晶面的表面能^[68]

	Surface energy (erg/cm ²) ^a
(1 1 1)	2198
(1 0 1)	2714
(1 1 0)	2650
(1 0 0)	2719
(0 0 1)	2740

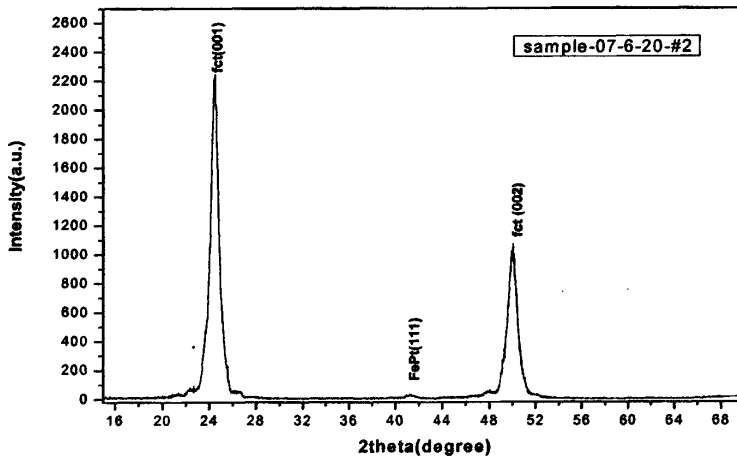


图 4-18 600 °C真空退火后样品 07-6-20-#2 的 X 射线衍射谱

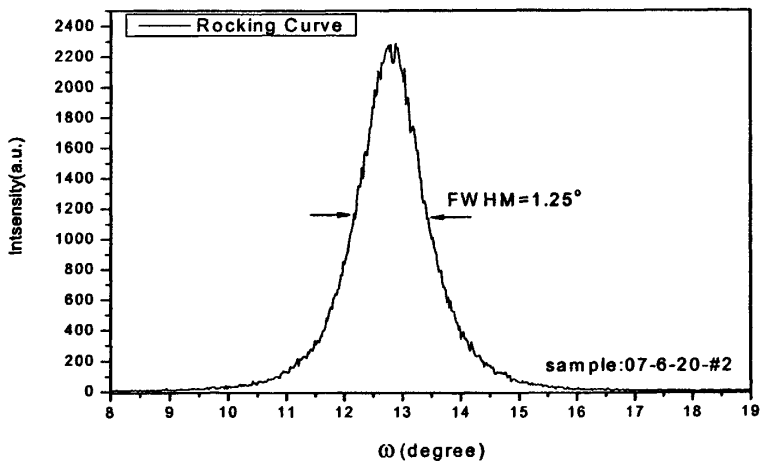


图 4-19 600 °C真空退火后样品 07-6-20-#2 的(001)峰摇摆曲线

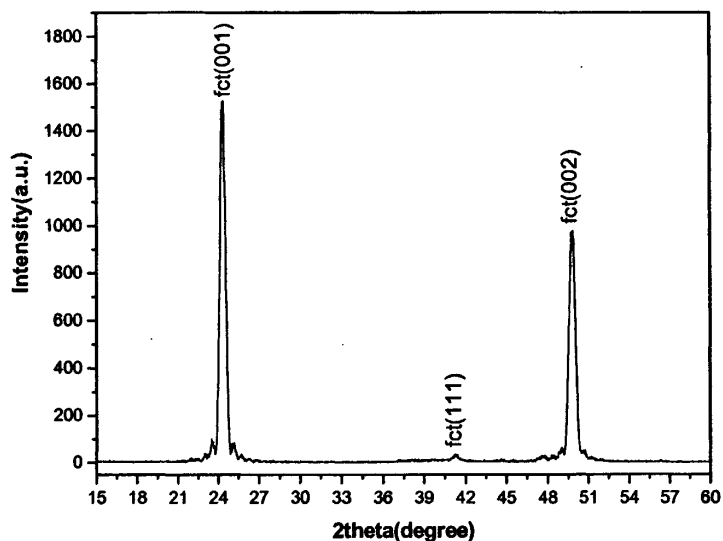


图 4-20 600 °C 真空退火后样品 07-7-13-#4 的 X 射线衍射谱

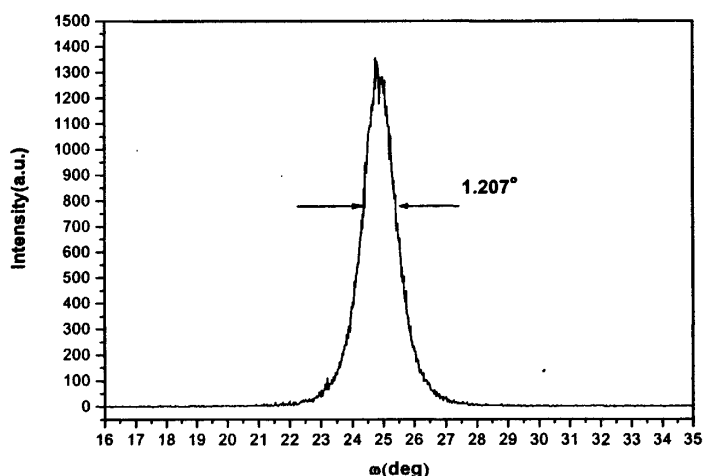


图 4-21 600 °C 真空退火后样品 07-7-13-#4 的(001)峰摇摆曲线

图 4-22 与图 4-23 为 600 °C 真空退火后两个样品磁滞回线, 回线表明薄膜具备很好的垂直性能, 如表 4-5 所示矫顽力统计, 两个样品的水平矫顽力已经控制到非常低的水平, 垂直矫顽力基本满足现阶段磁头的写入要求。其中存在的问题是薄膜的出现很明显的蜂腰状回线, 07-7-13-#4 样品是由于同时存在硬磁与软磁相引起, 而 07-6-20-#2 样品是由于同时存在硬磁与超顺磁相引起, 使薄膜整体矫顽力降低并出现垂直方向磁滞回线在磁场过零处快速的反转与较高的饱和场。

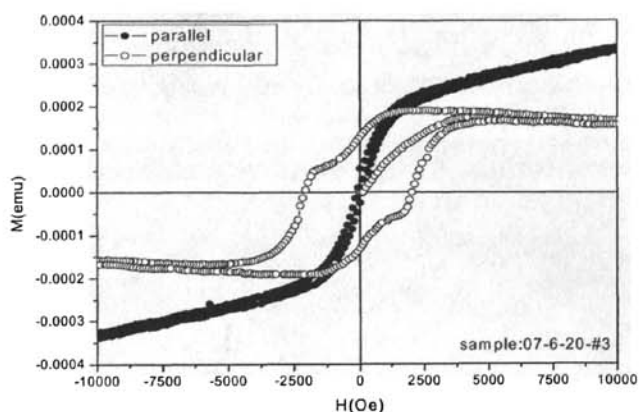


图 4-22 600 °C 真空退火后样品 07-6-20-#2 的 M-H 回线

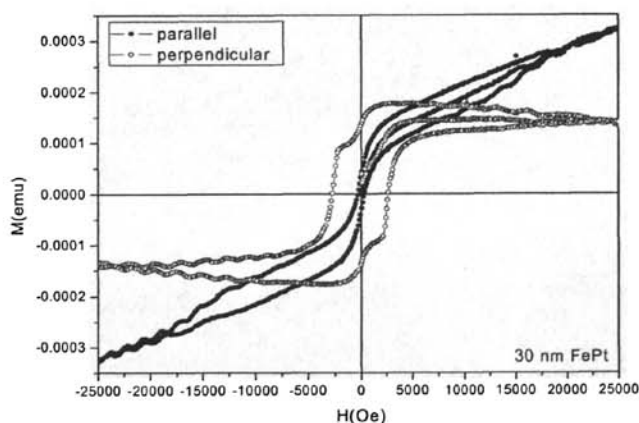


图 4-23 600 °C 真空退火后样品 07-7-13-#4 的 M-H 回线

表 4-5 工艺改进样品的矫顽力统计

单元层厚度	平行膜面方向矫顽力(parallel)	垂直膜面方向矫顽力(perpendicular)
30 nm	308	2720
混合厚度	105 Oe	2060 Oe

4.3.3 小结

我们采用了降低单次 Fe 与 Pt 沉积厚度的方法成功的提高了 FePt/B₄C 的取向程度, 工艺改进后的薄膜(001)峰摇摆曲线半高宽较第二节中样品的半高宽窄表明调整后的工艺对薄膜的取向度有较好的提升作用, 磁性结果也证实了这一点, 至此我们成功的在 B₄C 基上有效而稳定的实现了高度(001)择优的 FePt 合金工艺, 为下一阶段进一步深入研究介质的微磁学、力学和抗腐蚀等性能提够了条件。

5 总结与课题展望

5.1 总结

本课题讨论了 FePtAg 薄膜中 Ag 底厚度对薄膜晶体生长模式及磁性能的影响,结果表明在没有添加 Ag 底层的样品中,薄膜呈现随即或(111)面择优生长模式水平和垂直方向的矫顽力差别较小,当添加了 Ag 底层时,薄膜随着 Ag 底层厚度的增大逐步呈现出一定的(001)择优生长情况,并且薄膜的有序度在 Ag 底层沉积时间为 10 s 时达到最大值,薄膜的水平矫顽力随着 Ag 底层厚度的增大而下降,介质垂直矫顽力大小高达 5.6 kOe.此外薄膜的有序度在一定范围内还随着薄膜中 Fe 的含量增大而提高.介质基本呈现了(001)择优生长,表现出来明显的垂直磁晶各向异性。

接下来我们首次将 B₄C 引入到 FePt 垂直磁记录介质中,研究这个系统下的薄膜结构和性能,希望能制备一种工艺简化、具备自润滑性能、抗氧化、抗腐蚀等多重效果的复合型垂直磁记录介质。作者首次提出了在 B₄C 基上使用多层膜的方式制备垂直磁记录介质的方法,使用磁控溅射结合真空退火方法成功得到了(001)择优生长的 FePtB₄C 介质薄膜,薄膜的有序度较高,薄膜的最大矫顽力高达 12.6 kOe,拥有热辅助垂直磁记录介质应用的潜力。另外,研究表明薄膜单元层厚度对薄膜结构与性能有较大影响,随着单元层厚度的减小,薄膜的生长模式由随机生长转变为(001)择优生长模式,薄膜的矫顽力也随之降低。为了进一步提高薄膜的取向度,我们通过优化薄膜的沉积条件成功的改善了薄膜的(001)择优情况,研究表明沉积的单层 Fe 与 Pt 较薄时,薄膜的取向度明显提高,积分强度比最高达 54.7,而半高宽最小为 1.207°,薄膜磁性结果也映证了上述结果。

5.2 课题展望

本工作通过研究 FePt 合金的生长工艺一方面获得了高度(001)择优的 FePt 薄膜,另一方面还提出了种新型的复合垂直磁记录介质结构并得到了初步的结果,为以后更加深入的工作奠定了良好的试验和理论基础。下一步的工作主要为两个部分,一方面是对现有的结果进行更加详细的理论分析,从晶体结构、薄膜组分、层间耦合、层内耦合等多个方面对薄膜中薄膜取向生长的机理、薄膜磁晶各向异性改变的原因与磁滞回线的变形机理进行深入的研究,然后通过对相应工艺的改善从而获得性能更加优异的择优生长薄膜。另一方面,对薄膜的硬度、热膨胀系数、抗老化能力、自润滑能力进行系统的测试与分析,努力将技术实用化。

参考文献

- [1] 田民波. 磁性材料[M],北京: 清华大学出版社, 2000:20-130
- [2] White.R.L.The physical boundaries to high-density magnetic recording[J]. J. Magn. Magn. Mater, 2000, 209:1-5.
- [3] Moser.A.Magnetic recording:advancing into the future[J]. J.Phys.D: Appl.Phys,2002, 35:R157-R167.
- [4] Menon.A.K,Gupta.B.K.et al, A data storage perspective Nanostructured Materials[J].Nanotechnology, 1999, 11(8):965-986.
- [5] O. Grady. K, Laidler. H. The limits to magnetic recording media considerations[J], J. Magn. Magn. Mater. 1999, 200:616-633.
- [6] Johnson. K.E, Magnetic materials and structures for thin-film recording media[J], J.Appl. Phys, 2000, 87(9):5365-5370.
- [7] Acharya Ramamurthy B, Inomata Akihiro, Abarra Noel E. et al, Synthetic ferromagnetic media for over 100GB/in² longitudinal magnetic recording[J], J. Magn. Magn. Mater. 2003, 260:261-272.
- [8] Fujitsu,[web],<http://www.storage.fujitsu.com>,2003
- [9] Wood.R,The feasibility of magnetic recording at 1 terabit per square inch[J], IEEE Trans.Magn,2000, 36(1):36-42.
- [10] 孙维平. 磁记录技术的新发展[J]. 信息记录材料, 2004, 5(1): 34-44
- [11] 王翔. 发展中的硬盘磁记录介质[J]. 记录与介质, 2000, 1(3): 25-28
- [12] Till Burkert,Lays Nordstro,Olle Eriksson et al,Giant Magnetic Anisotropy in Tetragonal FeCo Alloys[J],Phys Rev. Lett, 2004, 93(2): 027203-1:4.
- [13] Gabriella Andersson,Till Burkert,Peter Warnicke,et al, Perpendicular Magnetocrystalline Anisotropy in Tetragonally Distorted Fe-Co Alloys[J], Phys.Rev.Lett, 2006,96: 037205-1
- [14] K.Z. Gao, H.N. Bertram. Transition fitter estimates in tilted and conventional perpendicular recording media at 1 Tb/in²[J]. IEEE Trans. Magn., 2002, 39:704-709.
- [15] Shick AB, Mryasov ON. Coulomb correlations and magnetic anisotropy in ordered Ll(0) Copt and Feet alloys[J], Phys Rev B, 2003, 67 (17): 172407

- [16] Ravindran P, Kjekshus A, Fjellvag H, et al. Large magnetocrystalline anisotropy in bilayer transition metal phases from first-principles full-potential calculations[J], Phys. Rev. B, 2001, 63 (14): 144409
- [17] Y.F.Ding,J.S.Chena,E.Liub,Epitaxial L1(0) FePt films on SrTiO₃(100) by sputtering[J],J. Crystal Growth 276 (2005):111-115
- [18] T. Goto, Y. Ide, H. Abe, K. Watanabe, J. Magn. Mater,1999, 198 (99):486-488
- [19] Z. L. Zhao, J. S. Chen, Fabrication and microstructure of high coercivity FePt thin films at 400 °C[J],Appl. Phys. Lett, 2006,88(052503):1-3
- [20] J. S. Chen, B. C. Lim, and J. P. Wang,Controlling the crystallographic orientation and the axis of magnetic anisotropy in L10 FePt films[J],Appl. Phys. Lett.,2002, 81(10):1848-1850
- [21] H. Zeng, M. L. Yan, N. Powers, Orientation-controlled nonepitaxial L10 CoPt and FePt films[J],Appl. Phys. Lett., 2002,80(13):2350-2353
- [22] 刘粤惠.X射线衍射分析原理方法与应用[M].北京:化学工业出版社, 1991:30-54
- [23] 黄孝瑛.透射电子显微学[M].上海:上海科学技术出版社, 1987:20-43
- [24] Warren B.E.,X-ray diffraction[M],New York:Dover,1990:208
- [25] 叶骏, 磁性超薄膜磁光效应的研究[D], 上海:复旦大学, 2001
- [26] Sangki Jeong, Structure and magnetic properties of polycrystalline FePt and Copt thin films for high density recording media[D],2002, PA:Carnegie Mellon University
- [27] 白建民.超高密度磁记录介质用磁性薄膜的研究[D].兰州:兰州大学, 2002
- [28] 单荣, 铁磁/反铁磁双层膜中矫顽力及磁性多层膜中垂直磁各向异性的研究 [D], 上海:复旦大学, 2005:
- [29] 吕斯骅, 朱印康. 近代物理实验技术(I). 北京: 高等教育出版社, 1991: 1~662
- [30] 黄阔. CoCr 基合金纳米多层膜的微结构和磁性研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2005:1-35
- [31] 周世昌. 磁性测量[M]. 北京: 电子工业出版社, 1994:1-175
- [32] 陆架和, 陈长彦. 现代分析技术[M]. 北京: 清华大学出版社, 1995:1-309
- [33] 孙伏明, 席光康. 固体的表面与界面[M]. 合肥: 安徽教育出版社, 1996: 1-539
- [34] 腾蛟. 铁磁反铁磁交换偏置和反铁磁层间交换作用的研究[D]. 北京: 北京科技大

学, 2003: 1-30

- [34] D.Weller,A.Moser,L.Folks,et al.,High Ku materials approach to 100Gb/in²[J]. IEEE Tran. Magn. 2000, 36(1):10
- [35] C.P.Luo,S.H.Liou. L. Gao, et al. Nanostructured FePt:B₂O₃ thin films with perpendicular magnetic anisotropy[J]. Appl. Phys. Lett. 2000,77(14):2225
- [36] T.Shima,K.Takanashi,Y.K.Takahashi,et al. Preparation and magnetic properties of highly coercive FePt films. Appl. Phys. Lett. 2002, 81(6):1050
- [37] F.Y.Xu,J.S.Chen,J.P.Wang.,In situ ordering of FePt thin films with face-centered-tetragonal (001) texture on Cr_{100-x}Rux underlayer at low substrate temperature[J]. Appl. Phys. Lett. 2002, 80(18):3325
- [38] D.H.Ping,M.Ohnuma,K.Hono, et al., Microstructures of FePt-Al-O and FePt-Ag nanogranular thin films and their magnetic properties[J]. J. Appl. Phys. 2001,90(9):4708
- [39] M.Daniil,P.A.Farber,H.Okumura. et al., FePt/BN granular films for high-density recording media[J]. J. Magn. Magn. Mater. 2002, 246:297
- [40] T.Yang,K. Kang,T.Suzuki.Structural and magnetic properties of (001) oriented FePt/Ag composite film[J]. J. Phys. D: Appl. Phys. 2002, 35:2897
- [41] T.Yang,E.Ahmad,T.Suzuki.,FePt-Ag nanocomposite film with perpendicular magnetic anisotropy[J]. J. Appl. Phys. 2002, 91(10): 6860
- [42] O.Margeat,M.Tran,M.Spasova,M.Farle., Magnetism and structure of chemically disordered FePt₃ nanocubes[J],Phys Rev B.2007,75:134410
- [43] H. Zeng, M. L. Yan, N. Powers, D. J. Sellmyer, Orientation-controlled non epitaxial L10 CoPt and FePt films[J], Appl. Phys. Lett, 2002,80(13):2350
- [44] Xiao-Hong Xu,Hai-Shun Wu, Xiao-Li Li,Fang Wang, FePt/C granular thin films for high-density magnetic recording[J], Mater. Chem. Phys. 2005, 90: 95-98
- [45] N.P. Barradas, E.Alves, D.Babonneau, Characterization of FePt nanoparticles in FePt/C multilayers[J], Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2004, 219-220: 919-922
- [46] Y.Zhang, J.Wan,M.J.Bonder et al. Formation of FePt nanoparticles in annealed FePt/C multilayers[J], J. Appl. Phys, 2003, 93:7175-7177
- [47] Y. C. Sui, J. Zhou, X. Z. Li et al. Growth and magnetism of FePt:C composites in

- nanoscale channels[J], J. Appl. Phys, 2004, 95: 6741-6743
- [48] Yingfan Xu, M. L. Yan, J. Zhou and D. J. Sellmyer, Magnetic properties of dilute FePt:C nanocluster films[J], J. Appl. Phys, 2005, 97: 10J320
- [49] Y.H. Lee, M.S. Guo, C.S. Wur, P.C. Lin and W.-H. Li, Magnetoresistance of FePt nanograins embedded in carbon matrix[J], J. Mag. Mag. Mat, 2005, 286: 113-118
- [50] Yingfan Xu, M.L. Yan, D.J. Sellmyer, Nanostructure and Magnetic Properties of FePt :C Cluster Films[J], TRANSACTIONS ON MAGNETICS, 2004, 40: 2525-2527
- [51] Xiao-Hong Xu, Hai-Shun Wu, Xiao-Li Li, Fang Wang and Jing-Fang Duan, Structure and magnetic properties of FePt and FePt/C thin films by post-annealing[J], Physica B, 2004, 348: 436-439
- [52] 王浩, 杨辅军, 薛双喜, 曹歆等, CoPt(FePt)-C 复合膜的结构与磁性[J], 物理学报, 2005, 54: 1415-1419
- [53] C.P.Luo, D.J. Sellmyer, Structural and magnetic properties of FePt:SiO₂ granular thin films[J], Appl. Phys. Lett. 1999, 75: 3162-3164
- [54] Takeshi Saito, Osamu Kitakami, Yutaka Shimada, Grain growth and L10 ordering in FePt - SiO₂ granular films[J], J. Mag. Mag. Mat, 2002, 239: 310-312
- [55] C.P.Luo, S.H. Liou, L. Gao, Nanostructured FePt:B₂O₃ thin films with perpendicular magnetic anisotropy[J], Appl. Phys. Lett., 2000, 77: 2225-2227
- [56] Chih-Ming Kuo and P. C. Kuo, Magnetic properties and microstructure of FePt-Si₃N₄ nanocomposite thin films[J], J. Appl. Phys, 2000, 87: 419-426
- [57] 吴高建, 刘胜利, 徐锡斌等, 探索新型高温超导材料碳化硼的研究[J], 低温物理学报, 2003, 25: 269-271
- [58] 方善锋, 王零森, 吴芳, B₄C 材料的摩擦特性研究[J], 稀有金属与硬质合金, 2000 年 12 月: 39-43
- [59] 吴芳, 王零森, 张金生等, 热压碳化硼表面自润滑膜的生成[J], 中南工业大学学报, 2001, 32: 78-80
- [60] Yang, F.J., Wang, H., Wang, H.B. Effect of interfacial diffusion on microstructure and properties of FePt/B₄C multifunctional multilayer composite films[J], Appl. Surf. Sci., 2008, 254(8): 2516-2520

- [61] 许振嘉,半导体的检测与分析(第二版)[M], 北京, 科学出版社, 2007:105-108
- [62] O.A.Ivanov,L.V.Solina,V.A.Demshina.[J].Phys.Met.Mettalogr., 1973, 35:81-85.
- [63] J.C.Shih,H.H.Hsiao,J.L.Tsai,T.S.Chin,Low-temperature in-situ growth of high-coercivity Fe-Pt films[J] ,IEEE Trans.Magn. 37 (2001):1280.
- [64] R.A.Ristau,K.Barnak,L.H.Lewis,et al.,On the relationship of high coercivity and L1(0) ordered phase in CoPt and FePt thin films[J],J.Appl.Phys.86(1999) 4527.
- [65] B.C.Lim,J.S.Chen,J.P.Wang ,Thickness dependence of structural and magnetic properties of FePt films[J] ,J.Magn.Magn.Mat,271(2004):159–164
- [66] WANG Fang ,XU Xiao hong, The Application of Vibrating Sample Magnetometer in Magnetic Recording Media,Information Recording Materials[J] 2004 ,5(4):46
- [67] P.E.Kelly, K. O.Grady, P. I.Mayo,Switching mechanisms in Cobalt-phosphorus thin films[J]. IEEE Trans. Mag. 1989,25(5):3881
- [68] Jae-Song Kim,Yang-Mo Koo,Byeong-Joo Leea,The origin of (001) texture evolution in FePt thin films on amorphous substrates[J],J. Appl. Phys. 2006,99, 053906:1

致 谢

本文是在导师王浩教授的精心指导和悉心关怀下完成的。本论文从选题、实验到撰写都始终得到王浩教授的无微不至的关怀和指导。王教授渊博的科学知识、严谨的治学态度、敏锐的学术观察力、精益求精的工作作风、虚怀若谷的高尚品德和爱岗敬业、献身科学、不断开拓进取的精神给我留下了非常深刻的印象，必将对我今后的学习、工作和生活产生深远的影响。学生取得的每一点进步都凝聚着导师的汗水和心血，值此论文完成之际，谨向导师致以最诚挚的敬意和最衷心的感谢！

特别感谢陈如山同学与段晓峰研究员在透射电子显微镜制样、测试、分析上的大力支持，感谢武汉大学纳米中心汪大海老师帮助完成了本文中所有样品的 XRD 表征，香港中文大学电子工程系及物理系协助完成了样品的 RBS 能表征及透射电镜的支持，天津大学理学系李志清老师给予 PPMS 测试的帮助，华中科技大学电科系李佐宜教授、程伟民博士在磁性测量等实验上指导与帮助以及汪汉斌、杨辅军老师在实验及管理上的支持，在此向他们表示衷心的感谢。

本人在攻读硕士学位的 3 年时间内，忠心感谢薛双喜、曹歆、王君安三位师兄以及张丛、张中艳、陈燕三位师姐，他们在实验技能、理论学习上给予了我极大的帮助，非常感谢张志鹏、周梦样同学平日中无私的帮助和思想的交流，感谢孔湘洁、曾静、王毅、汪宝元、何琼、叶芸、杨飘云、周蕾几位师弟师妹给予我思想、智慧的启迪，感谢同窗七年的尤晶、胡光同学对我无私的帮助，他们使我倍加珍惜同学情谊，在此向他们表示感谢。

感谢父母以及所有关心、帮助和支持我的人们。

莫琦

2008-5-4