

C/Co/C 纳米颗粒膜的制备及特性 *

孙会元^{1,2} 封顺珍¹ 聂向富¹ 孙玉平²

(1. 河北师范大学 2. 中国科学院固体物理研究所材料物理重点实验室)

摘 要 应用对靶磁控溅射法在玻璃基底上制备了类三明治结构 C/Co/C 纳米颗粒膜, 并进行了原位退火. 发现磁性层厚度对 C/Co/C 颗粒膜的微结构和磁特性有明显影响. 在 400 °C 退火的样品具有很好的六角密堆积结构, 磁矩很好的排列在膜面内. 随着磁性层 Co 层厚度的增加, 矫顽力 H_c 先增大然后减小, 粒径和磁畴簇略微增大, 样品的表面粗糙度 R_a 也减小到了 0.5 nm 左右.

关键词 无机非金属材料, 纳米颗粒膜, 磁控溅射, 矫顽力, 剩磁比, 原位退火

分类号 TB383

文章编号 1005-3093(2005)02-0165-05

Fabrication and properties of C/Co/C nanogranular films

SUN Huiyuan^{1,2**} FENG Shunzhen¹ NIE Xiangfu¹ SUN Yuping²

(1. College of Physics, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016,

2. Key Laboratory of Materials Physics, Institute of Solid State Physics,
Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)

* Supported by National Natural Science Foundation of China No.10274018, the Key Foundation of Hebei Normal University No.Z200102, and the Foundation of Hebei Provincial Education Department No.2002116.

Manuscript received April 9, 2004; in revised form September 30, 2004.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(0311)6268020,

E-mail: huiyuansun@126.com

ABSTRACT Nanogranular C/Co/C films were prepared by facing magnetron sputtering from C and Co onto glass substrates at room temperature and subsequent *in situ* annealing. The structure and magnetic properties of films strongly depend on the Co layer thickness. X-ray diffraction (XRD) shows that the majority of Co nanograins are formed as the hexagonal-close-packed (hcp) structure annealing at 400 °C. Vibrating sample magnetometer (VSM) measurements indicate that the magnetic moment lies well in the film plane. With increasing the Co layer thickness, coercivity (H_c) first increases and then decreases, the grain size and magnetic clusters slightly increase, and the value of roughness (R_a) is about 0.5 nm.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, nanogranular films, magnetron sputtering, coercivity, remanent squareness, *in situ* annealing

随着磁记录存储密度的不断提高, Co 基合金作为超高密度磁记录材料吸引了人们极大的注意. 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^[1~3]. 非磁性的母基包覆在

* 国家自然科学基金资助项目 10274018, 河北省教育厅基金 2002116, 河北师范大学重点基金 Z200102 资助项目.

2004 年 4 月 9 日收到初稿; 2004 年 9 月 30 日收到修改稿.

本文联系人: 孙会元, 教授, 石家庄市 050016, 河北师范大学物理学院

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,从而减小了介质噪音,使颗粒膜的微结构和磁特性有了明显改善^[1,4~6]. 钴碳化合物(Co_2C 和 Co_3C)为亚稳态,极易分解成 Co 和 C ^[7], C 在相邻的 Co 粒子之间起到了好的隔离作用,减小了 Co 粒子间交换耦合^[8]. 因此, Co-C 体系具有潜在的超高密磁记录性能. 同时,非磁性的 C 给磁性 Co 粒子也提供了保护作用,防止磁性粒子被氧化.

H.Wang等采用电弧沉积法制备 Co-C 膜,研究了非晶质 Co-C 膜的磁特性和结构演变^[9]; Delaunay等采用离子束沉积法制备了 Co-C 膜,分析了加热衬底和随后退火对样品的微结构和磁特性的影响^[10]; Konno等应用磁控溅射法制备了 Co-C 膜,研究了样品的结构特性及磁性能等^[11]. 这些方法的共同点是都采用 Co-C 共溅沉积. J.Shi等分别用离子束和化学蒸镀法制备了 Co-C 膜和 Co/C 多层膜,发现后退火多层膜样品的结构和磁特性明显优于 Co-C 共溅合成膜的结构和性能^[12]. 但是,用这些方法制备的样品的剩磁矩形比较低,且没有研究样品的表面粗糙度、形貌和磁畴结构对其磁性能的影响. 本文应用对靶磁控溅射法,使 Co 靶和 C 靶分层轮流溅射,制备了系列类三明治结构的 C/Co/C 颗粒膜,研究磁性层的厚度对样品的微结构和磁特性的影响.

1 实验方法

在室温下应用对靶磁控溅射法制备了 C/Co/C 颗粒膜. 先后将 Co 磁性层和 C 保护层沉积在以非晶质的 C 为衬底的玻璃基片上,基片的尺寸为 $25\text{ mm}\times 25\text{ mm}\times 1\text{ mm}$. C 层和 Co 层分别采用射频溅射和对靶直流溅射模式制备,通过调节溅射时间和功率来控制其厚度. 衬底层和保护层的 C 层厚度为 30 nm ,磁性层 Co 层的厚度在 $14\sim 34\text{ nm}$ 范围内变化.

溅射室本底真空度高于 $1.2\times 10^{-5}\text{ Pa}$,以高纯 Ar 气作为溅射气体,溅射时 Ar 气压约 3.5 Pa . 溅射完成后,在高真空条件下(真空度高于 $1\times 10^{-5}\text{ Pa}$)对样品原位退火,退火温度为 $400\text{ }^\circ\text{C}$,时间 30 min .

用 $\theta-2\theta$ X射线($\text{Cu-K}\alpha$)衍射仪(XRD)分析样品的晶体结构,用7310型振动样品磁强计(VSM)测量室温下样品的面内和垂直于膜面的矫顽力 $H_c(\parallel)$ 、 $H_c(\perp)$,在Nano IV型扫描探针显微镜(SPM)下观测样品的表面形貌和磁畴结构.

2 结果与讨论

由图1可见,在未退火样品中衍射峰较少,峰的强度弱,不足以判别此样品真实组成成分. 可以判断,图中强度较高的衍射峰应该对应HCP- Co 相的(002)结构,其它两个较弱的衍射峰对应(100)、(101)结构. 这表明未退火的薄膜中已经有部分HCP- Co 形成,呈现出一定的磁性,与磁性测量的结果一致. 在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 退火时,薄膜中大多数的相为 Co_2C ^[13]. 随着退火温度

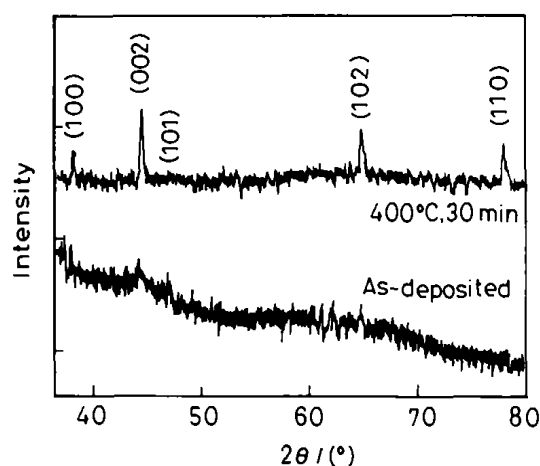


图1 Co 层厚度为 20 nm 的 C/Co/C 膜未退火和 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 30 min 的X射线衍射谱

Fig.1 XRD patterns of C/Co/C films (Co layer thickness: 20 nm) as-deposited and annealed at $400\text{ }^\circ\text{C}$ for 30 min

的升高, Co_2C 开始分解, 趋向于 HCP-Co 微晶. 在退火温度为 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 形成更多的 HCP-Co 晶粒, Co_2C 已完全分解. 在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 30 min 出现了强的 $\text{Co}(002)$, (102) , (110) 峰, 而 $\text{Co}(101)$ 峰减弱, 表明在薄膜中存在更多择优取向的 HCP-Co 晶粒, 使磁记录介质的性能提高.

未退火的 C/Co/C 膜主要为非晶态相, 在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 退火后粒子晶化 (图 2). 图 2 表明, 未退火样品的粒子尺寸约 25 nm , 表面平均粗糙度 R_a 大于 0.7 nm ; 退火样品的平均粒径明显减小, 粒子尺寸在 $12\sim 16\text{ nm}$, 表面的平均粗糙度 R_a 也减小到 0.5 nm 左右. 这与 Hayashi 等的结果很接近^[8]. 这表明退火使样品的颗粒细化且大小均匀, 提高了样品表面的平滑度^[5].

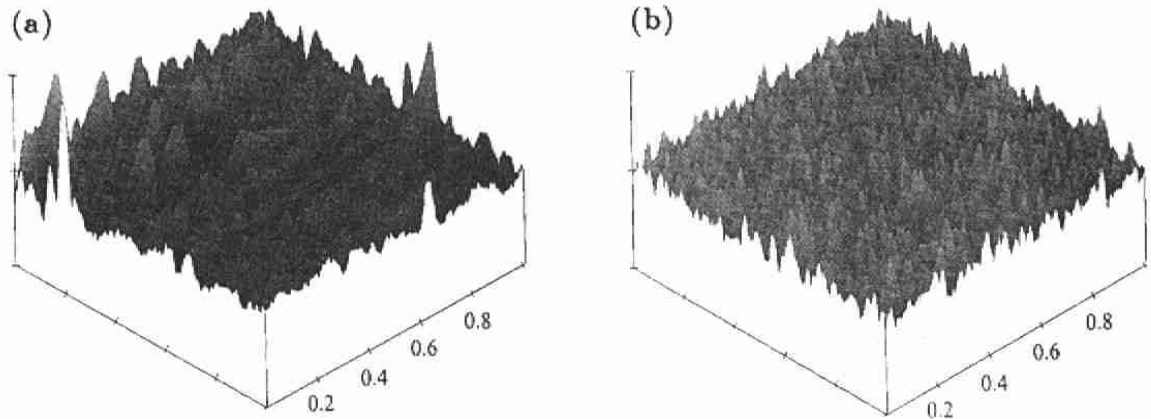


图 2 C/Co/C 膜的扫描探针显微 (SPM) 表面形貌 (AFM) 图 (Co 层厚度为 20 nm)

Fig.2 AFM images of C/Co/C films (Co layer thickness: 20 nm), (a) as-deposited; (b) annealed at $400\text{ }^\circ\text{C}$ for 30 min

从图 3 可以看出, 退火对磁性粒子簇的分布和尺寸有显著的影响. 沉积的未退火样品具有明显的磁畴, 而且磁畴粒子之间相互贯通, 没有明确的边界. 在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 退火后, 样品中的磁性粒子簇的磁畴结构比未退火的样品明显变好, 磁畴呈颗粒状且粒子边界比较清晰, 尺寸也减小了很多.

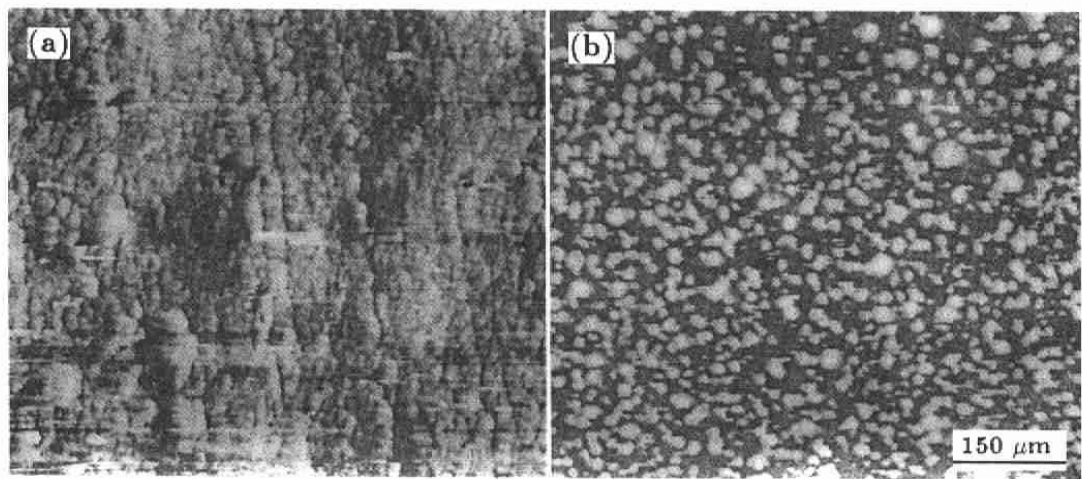


图 3 C/Co/C 膜的 SPM 扫描畴结构图 (MFM) 图 (Co 层厚度为 20 nm)

Fig.3 MFM images of C/Co/C films (Co layer thickness: 20 nm), (a) as-deposited; (b) annealed at $400\text{ }^\circ\text{C}$ for 30 min

Co 颗粒尺寸近于单畴, 原因可能是在退火过程中非磁性的 C 原子扩散到磁性层中, 对磁性的 Co 颗粒起到了充分的隔离作用^[14].

随着磁性层厚度的增加, 粒径和磁畴簇都略有增大. 由图 4 可看出, 在 400 °C 退火 30 min 后样品的表面均呈颗粒状, Co 层厚度为 24 nm 的样品比 Co 层厚度为 20 nm 的样品表面粒径略有增大, 颗粒状的磁畴尺寸增加较明显且排列紧密. 这可能是由于非磁性的 C 原子没有充分包覆磁性 Co 颗粒, 磁性粒子间的交换相互作用较强.

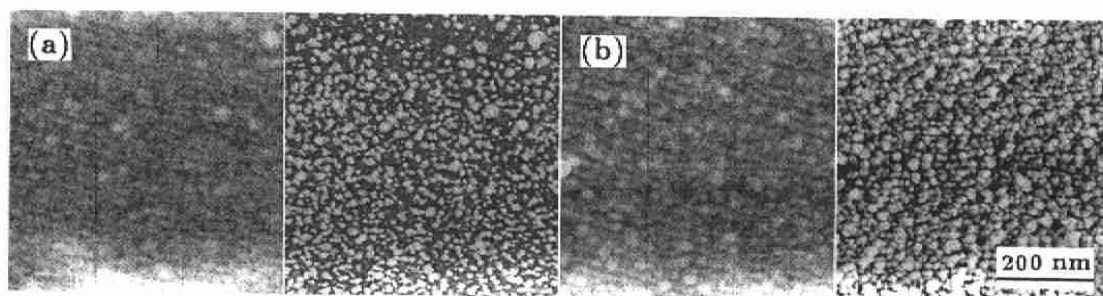


图 4 在 400 °C 退火 30 min Co 层厚度分别为 20 nm(a) 和 24 nm(b) 的 C/Co/C 膜的扫描探针显微形貌 (左) 和磁畴 (右) 图

Fig.4 Morphology (left) and domain (right) of C/Co/C films annealed at 400 °C for 30 min. Co layer thickness: (a) 20 nm, (b) 24 nm

磁性层的厚度对矫顽力有重要的影响. 退火后的样品在室温下是磁各向异性的, 平行膜面剩磁 ($M_r \parallel$) 比垂直膜面剩磁 ($M_r \perp$) 大得多, 说明磁矩主要排列在膜面内, 平行膜面方向为易磁化方向. 图 5 显示, 矫顽力随着磁性层厚度的增加呈先增大后减小的趋势. 磁性层厚度为 20 nm 时, 矫顽力达到峰值 212.02 kA/4 π m. 磁性层厚度增大到 24 nm 后, 矫顽力大幅度下降. 表明此时磁性颗粒体积已达到临界值, 颗粒之间开始互相接触呈网状结构, 形成多畴颗粒, 产生了强的交换耦合作用^[13]. 这与对磁畴结构的分析结果是一致的.

从图 5 还可看到, 剩磁比 (S) 在磁性层厚度为 17 nm 处有显著的增大, 之后随磁性层厚度的增加变化不大. 在磁性层厚度大于 17 nm 的 C/Co/C 膜中剩磁比接近 1, 在 Co 层厚度为 20 nm 时, 剩磁比为 0.81, 这对于提高磁记录材料的性能是很重要的.

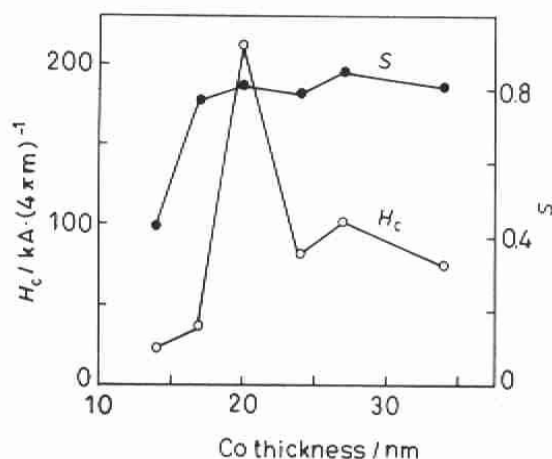


图 5 400 °C 退火的 C/Co/C 膜平行膜面方向的矫顽力 (H_c)、剩磁比 (S) 与磁性层厚的关系

Fig.5 Relationship of in-plane H_c and S vs magnetic layer thickness for C/Co/C films annealed at 400 °C

3 结 论

用对靶磁控溅射法制备的类三明治结构 C/Co/C 纳米颗粒膜, 磁性层厚度和退火对其微结构和磁特性有重要的影响. 退火使 C 充分扩散到磁性颗粒边界, 粒子间交换耦合作用显著减弱. 随着磁性层厚度的增加, 矫顽力呈先增大后减小的趋势. 磁性层厚度为 20 nm 时, 矫顽力达到峰值. 适当退火后, 颗粒膜中的晶粒多数呈六角密排结构, 平均颗粒尺寸为 13 nm, 表面平均粗糙度减小到 0.5 nm 左右, 磁矩很好地排列在膜面内.

感谢高凤菊、于红云、潘成福在 VSM 测量及 SPM 测量中给予的支持和帮助.

参 考 文 献

- 1 J.-J.Delaunay, T.Hayashi, M.Tomita, S.Hirono, S.Umemura, Appl. Phys. Lett., **71**(23), 3427(1997)
- 2 C.P.Luo, D.J.Sellmyer, Appl. Phys. Lett., **75**(20), 3162(1999)
- 3 Yingfan Xu, Z.S.Shan, Jian Ping Wang, Chong Tow Chong, J. Magn. Magn. Mater., **232**, 103(2001)
- 4 I.Panagiotopoulos, S.Stavroyiannis, D.Niarchos, J.A.Christodoulides, G.C.Hadjipanayis, J. Appl. Phys., **87**(9), 4358(2000)
- 5 Yingfan Xu, Jian Ping Wang, Ying Su, J. Appl. Phys., **87**(9), 6971(2000)
- 6 Michael F. Toney, Ernesto E.Marinero, Mary F. Doerner, Philip M.Rice, J. Appl. Phys., **94**(6), 4018(2003)
- 7 T.J.Konno, R.Sinclair, Acta. Metall. Mater., **42**, 1231(1994)
- 8 T.Hayashi, S.Hirono, M.Tomita, S.Umemura, Nature(London), **381**(6585), 772(1996)
- 9 H.Wang, S.P.Wong, W.Y.Cheung, N.Ke, J. Appl. Phys., **88**(8), 4919(2000)
- 10 J.-J.Delaunay, T.Hayashi, M.Tomita, S.Hirono, J. Appl. Phys., **82**(5), 2200(1997)
- 11 T.J.Konno, K.Shoji, K.Sumiyama, K.Suzuki, J. Magn. Magn. Mater., **195**, 9(1999)
- 12 J.Shi, M.Azumi, O.Nittono, Appl. Phys., **A73**, 215(2001)
- 13 M.Yu, Y.Liu, D.J.Sellmyer, J. Appl. Phys., **85**(8), 4319(1999)
- 14 Zuoyi Li, Long You, Zhen Li, Xiaofei Yang, Xiaomin Cheng, Fang Jin, Gengqi Lin, J. Magn. Magn. Mater., **280**, 419(2004)