

Si₃N₄/FePd/Si₃N₄ 薄膜的晶体结构和磁性能研究

周鑫¹, 马垒^{1,2}, 刘涛¹, 郭永斌¹, 王岛¹, 董培林¹

(桂林电子科技大学 1. 材料科学与工程学院; 2. 广西信息材料重点实验室, 桂林 541004)

摘要: 采用磁控溅射的方法制备了 Si₃N₄/FePd/Si₃N₄ 三层膜, 研究了非磁性材料 Si₃N₄ 作为插入层对磁记录 FePd 薄膜结构与磁性能的影响。结果表明, 热处理后 Si₃N₄ 分布在 FePd 纳米颗粒之间, 抑制了 FePd 晶粒的生长, 与纯 FePd 薄膜相比, Si₃N₄/FePd/Si₃N₄ 薄膜的颗粒明显得到细化; 通过添加 Si₃N₄ 层, FePd 薄膜的晶体学参数 c/a 从 0.960 减小到 0.946, 表明 Si₃N₄ 可以有效促进 FePd 薄膜的有序化进程, 同时提升了矫顽力和剩磁比, 分别提高到 249 kA/m、0.86; 随着 600℃ 退火时间的进一步延长, 添加 Si₃N₄ 的薄膜磁性没有迅速下降, 在较宽的热处理时间范围内磁性能保持在比较高的水平, 提高了抗热影响的能力。Si₃N₄ 作为插入层对 FePd 薄膜的磁性能具有较大的提升作用, 这对磁记录薄膜的发展具有重要意义。

关键词: Si₃N₄/FePd/Si₃N₄; FePd 薄膜; 晶体结构; 磁性能

中图分类号: TM27 文献标识码: A

Crystal Structure and Magnetic Property of Si₃N₄/FePd/Si₃N₄ Thin Films

ZHOU Xin¹, MA Lei^{1,2}, LIU Tao¹, GUO Yong-Bin¹, WANG Dao¹, DONG Pei-Lin¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China;
2. Guangxi Key Laboratory of Information Materials, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: Si₃N₄/FePd/Si₃N₄ trilayer films were prepared by magnetron sputtering. The effect of Si₃N₄ insert as a non-magnetic material on structure and magnetic properties of FePd films was investigated. The results show that Si₃N₄ particles distribute between the FePd nanoparticles after heat treatment, which inhibit the growth of FePd grains. Compared with pure FePd films, the grains of Si₃N₄/FePd/Si₃N₄ thin films are obviously refined. By adding Si₃N₄ insert, the crystallographic parameters c/a of FePd films decrease from 0.960 to 0.946, indicating that Si₃N₄ content could effectively promote the ordering process of FePd films and improve the coercivity and remanence ratio. The coercivity and remanence ratio are increased to 249 kA/m and 0.86, respectively. With the further increase of the annealing time at 600℃, the magnetic property of the Si₃N₄-doped FePd thin films does not decrease rapidly, and its relatively high magnetic properties maintain over a wide range of annealing time, which indicate that the thermal resistance of FePd thin films are obviously improved. Si₃N₄ insert plays a great role in promoting the magnetic properties of FePd thin films, which is significant for the development of magnetic recording film materials.

Key words: Si₃N₄/FePd/Si₃N₄; FePd film; crystal structure; magnetic properties

收稿日期: 2017-11-03; 收到修改稿日期: 2017-12-20

基金项目: 广西自然科学基金(2016GXNSFAA380030, 2016GXNSFGA380001); 国家自然科学基金(51461012); 桂林电子科技大学研究生教育创新计划资助项目(2018YJXC84); 优秀学位论文培养项目(16YJPYSS32)
Guangxi Natural Science Foundation (2016GXNSFAA380030, 2016GXNSFGA380001); National Natural Science Foundation of China (51461012); Innovation Project of GUET Graduate Education (2018YJXC84); GUET Excellent Graduate Thesis Program (16YJPYSS32)

作者简介: 周鑫(1993-), 男, 硕士. E-mail: 1184304554@qq.com.

通讯作者: 马垒, 副教授. E-mail: malei@guet.edu.cn

具有面心四方有序相的 $L1_0$ -FePd 合金, 因具有较大的饱和磁化强度、高的居里温度 ($T_C=450\sim 500^\circ\text{C}$)、高的单轴磁晶各向异性性和较大的矫顽力 (H_c), 在 300 K 温度下单轴磁晶各向异性常数为 $Ku=1.7\times 10^6\text{ J/m}^3$, 因而它作为超高密度磁记录介质材料在电子信息产业中有较广泛的应用^[1-4]。在室温沉积下得到的 FePd 薄膜是无序的面心立方结构 (fcc), 经过后续热处理可以得到有序的面心四方结构 (fct)^[5]。从实用角度来看, 磁记录介质还需要有比较低的无序-有序相转变温度和较弱的晶间耦合作用, 前人对此进行了很多研究, 比如制备成多层膜结构、掺杂、磁场退火等。Wu 等^[6]在玻璃基片上制备 $[\text{Fe}/\text{Pt}/\text{Fe}]_n$ 多层膜的结构, 获得了 172.29 kJ/m^3 的磁能积, 剩磁比达到 0.7258, 远高于同性磁体的剩磁比 0.5, 多层膜结构获得了较好的剩磁增强效应。Tokuoka 等^[7]在 FePd 中添加少量的 Ag 元素, 因 FePd 和 Ag 的晶格类型相匹配, 在 Ag 晶格上生长的 FePd 晶粒可以促进 FePd 晶胞收缩, 降低有序化温度。另外, Shen 和 Jeon 等^[8-11]以 CrX ($X = \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Ti}$) 做底层, 利用底层与 FePt 晶格的错配产生的晶格应变促进 FePt 的晶格收缩, 当基片温度为 $250\sim 300^\circ\text{C}$ 时, 薄膜就开始有序化。Wang 等^[12]利用在强磁场下退火提高畴壁钉扎的密度, 从而促进薄膜的有序化, 改善薄膜的磁性能。Liu 等^[13]在 FePt 薄膜中加入 Si-N 非金属元素, 有效提高了薄膜的矫顽力, 达到 1218 kA/m 。Ma 等^[14]在 FePt 薄膜中加入适当配比的 Si-N 非金属元素可以有效抑制 FePt 薄膜的粒径增长, 获得了高矫顽力。

本课题组在 FePd 薄膜的有序化和磁性能方面也进行了相关研究, 如刘涛等^[15]发现 FePd 原子比例为 1:1 时, 薄膜的磁性能最好, 并发现在单层薄膜中掺杂非金属元素 Si_3N_4 对薄膜的晶体结构和磁性能有很大的改善。本工作采用磁控溅射的方法制备 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{FePd}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 三层膜结构, 探究 Si_3N_4 层对 FePd 结构和磁性能的影响。

1 实验方法

室温下, 利用直流与射频相结合的方法制备 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{FePd}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 三层膜, 衬底为石英玻璃。Fe、Pd 靶材放置在永磁靶位上, 其布局为长方形的 Fe 片 ($15\text{ mm}\times 5\text{ mm}\times 0.5\text{ mm}$) 均匀对称地放置在直径为 60 mm 的圆形 Pd 靶材上; 直径为 60 mm 的 Si_3N_4 化合物靶放置在射频靶上。腔体的背底真空度优于 $6.0\times 10^{-5}\text{ Pa}$, 工作气体为 Ar 气。在溅射过程中, Ar 溅射气压、气体流速分别保持在 1.5 Pa 和 24 sccm。溅射过程中, 保持 FePd 膜厚约为 50 nm, 上下层的

Si_3N_4 膜厚约为 10 nm。沉积后在 600°C 的高真空中 ($\sim 6.0\times 10^{-3}\text{ Pa}$) 退火 0~10 h。

由 X 射线衍射仪 (XRD, $U/I=45\text{ kV}/40\text{ mA}$, Cu 靶 $\text{K}\alpha_1$ 辐射, 波长 $\lambda=1.54056\text{ nm}$) 测定样品的晶体结构和物相组成, 由原子力显微镜 (AFM, BRUKEER DIIInnova) 和扫描电子显微镜 (SEM, FEI Quanta 450 FEG) 观察薄膜的表面形貌, 采用 (EDS, Oxford instruments X-Max20) 测量薄膜的成分, 图 1 为 FePd 层中 Fe、Pd 的原子比, 实际含量分别为 50.86at% 和 49.14at%, 为方便起见统称为 FePd 膜。采用振动样品磁强计 (VSM, PPMS-9T 的磁选件模块) 测量磁性能, 实验测定薄膜样品的磁滞回线和磁化曲线时, 外加磁场平行膜面, 大小为 0~3 T。

2 结果与讨论

图 2 为纯 FePd 薄膜 (a) 和 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{FePd}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 薄膜 (b) 在 600°C 下热处理不同时间的 XRD 图谱, 可以看到当热处理时间为 1 h 时, 纯 FePd 薄膜和 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{FePd}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 三层复合膜都出现了 (110) 衍射峰, 并且 (200) 峰分裂成了小角度的 (200) 峰和大角度的 (002) 峰, 这意味着晶格参数 c 轴缩小、 a 轴拉伸, 晶体结构开始由 fcc 相向 fct 相转变, 薄膜中形成了大量的 $L1_0$ 有序结构。通过计算, 添加 Si_3N_4 前后 FePd 薄膜的 c/a 平均值从 0.960 降为 0.946。随着热处理时间延长, 薄膜有序相的 (001) 和 (002) 衍射峰的峰强并没有明显提高。但是从图 2 可以观察到 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{FePd}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 的整体峰强比纯 FePd 薄膜的高, 有序化特征峰和 (111) 峰也相对较强, 并且出现了 (001) 特征衍射峰, 说明在同样条件下, $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{FePd}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 薄膜的有序化程度更高。另外, 在 XRD 谱线中均没有出现 Si_3N_4 化合物的衍射峰, 表明 Si_3N_4 以非晶形式分布在 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{FePd}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 薄膜中。这些现象说明加入 Si_3N_4 可以促进薄膜的有序化转变, 但是不会影响

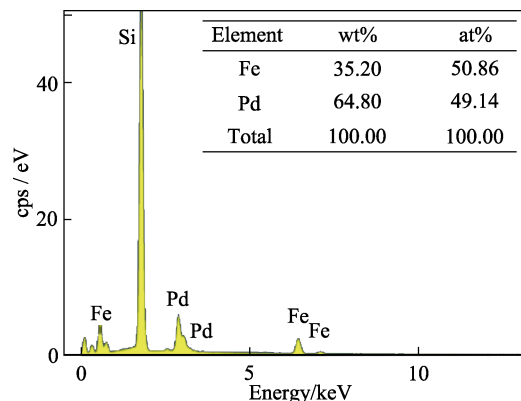


图 1 FePd 层的 EDS 分析结果

Fig. 1 EDS analysis results of FePd layer

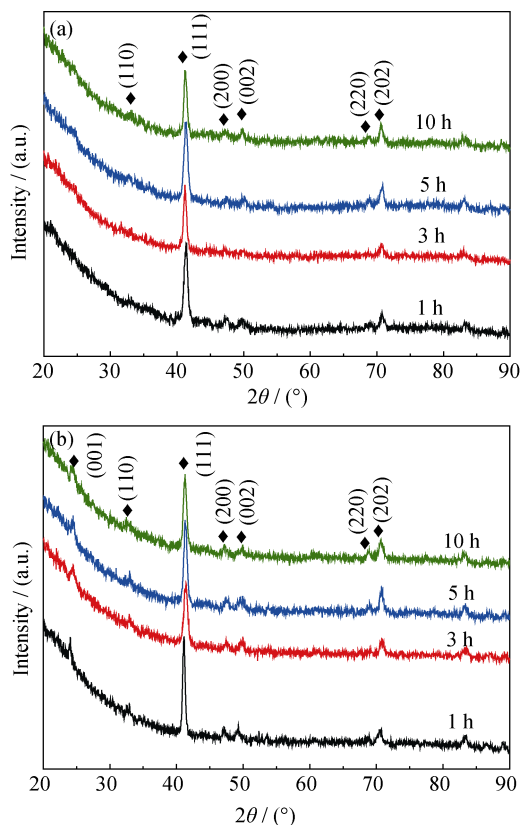


图 2 FePd(a)薄膜和 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{FePd}/\text{Si}_3\text{N}_4$ (b)薄膜经 600°C 热处理不同时间后的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of FePd (a) films and $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{FePd}/\text{Si}_3\text{N}_4$ (b) films annealed at 600°C for different time

FePd 薄膜开始发生相转变所需要的热处理时间。

根据样品的 XRD 图谱, 利用数据分析软件 Jade 6.0 结合谢乐公式可以计算出样品的平均晶粒尺寸。图 3 为 FePd 薄膜和 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{FePd}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 多层复合膜经 600°C 热处理不同时间后晶粒尺寸的变化情况, 从图中可以观察到, $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{FePd}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 三层膜的晶粒尺寸明显比 FePd 薄膜小, 晶粒最大达到 20.7 nm,

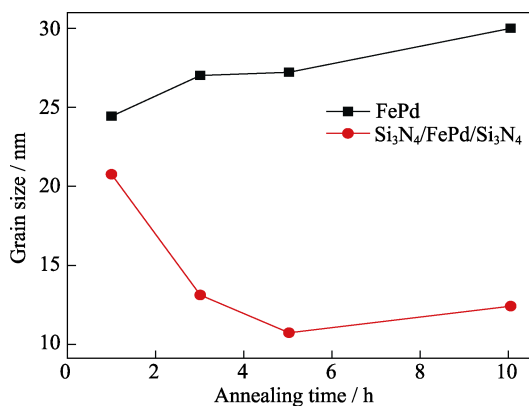


图 3 600°C 热处理的 FePd 和 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{FePd}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 薄膜的晶粒尺寸随热处理时间的变化

Fig. 3 Grain sizes of FePd and $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{FePd}/\text{Si}_3\text{N}_4$ films versus annealing time at 600°C

对应薄膜的热处理时间为 1 h; 晶粒最小为 10.6 nm, 对应薄膜的热处理时间为 5 h。热处理在 1~5 h 之间时, 随着热处理时间的延长, 晶粒尺寸逐渐减小, 说明插入的 Si_3N_4 层明显有利于限制 FePd 颗粒的生长, 并降低颗粒间的耦合作用, 类似现象在自组装 FePd-SiN 复合颗粒膜中也出现过^[16]。这是由于 Si_3N_4 非晶颗粒分布在 FePd 纳米晶之间, 一些 Si_3N_4 颗粒扩散进入 FePd 薄膜的晶界处, 阻碍了 FePd 颗粒的长大。当热处理时间增至 10 h, 薄膜的晶粒尺寸随之增大到 12.3 nm。这是因为薄膜的热处理时间过长, FePd 颗粒经长时间加热又重新聚集长大, 表明热处理时间为 5 h 时晶粒最细小。

图 4 为 FePd (a)、(c)和 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{FePd}/\text{Si}_3\text{N}_4$ (b)、(d)薄膜的 AFM 和 SEM 形貌。从图 4(a)和(b)中可以看出制备态的 FePd(a)和 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{FePd}/\text{Si}_3\text{N}_4$ (b)颗粒都比较均匀、致密, 其中 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{FePd}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 的颗粒相对于 FePd 的颗粒较为细小, 没有出现大颗粒, 而 FePd 薄膜中出现了大颗粒。 600°C 下退火 3 h, 薄膜的颗粒都比较均匀一致, 如图 4(c)和(d)所示, 其中 FePd 薄膜中出现了大量的孔洞, 这是因为 FePd 薄膜在扩散和重结晶的过程中 FePd 颗粒发生重聚, 或因薄膜与石英玻璃的热膨胀系数不同, 且与界面处的晶体结构也不同, 经过后续热处理时应力得到释放, 导致薄膜产生孔洞。而 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{FePd}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 薄膜相对孔洞较少, 膜面更加完整连续, 这说明加入 Si_3N_4 层有利于改善 FePd 薄膜的微观形貌。

图 5 为 FePd (a)和 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{FePd}/\text{Si}_3\text{N}_4$ (b)薄膜及经

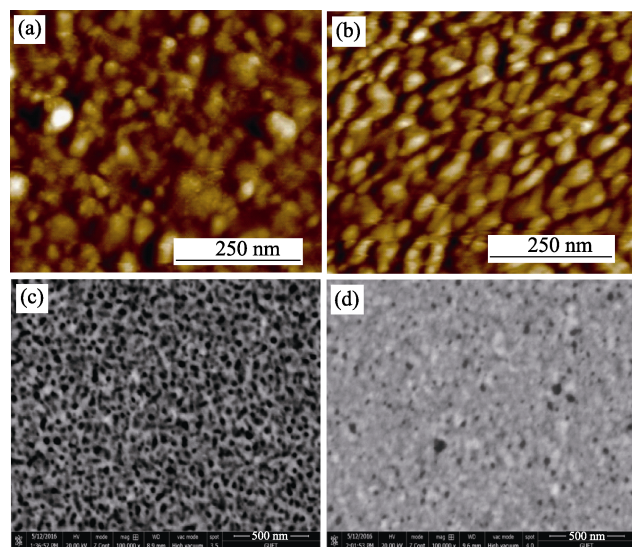


图 4 FePd (a)、(c)和 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{FePd}/\text{Si}_3\text{N}_4$ (b)、(d)薄膜的 AFM 和 SEM 形貌

Fig. 4 AFM and SEM images of FePd (a, c) and $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{FePd}/\text{Si}_3\text{N}_4$ (b, d) films

(a, b) As-deposited; (c, d) Annealed at 600°C for 3 h

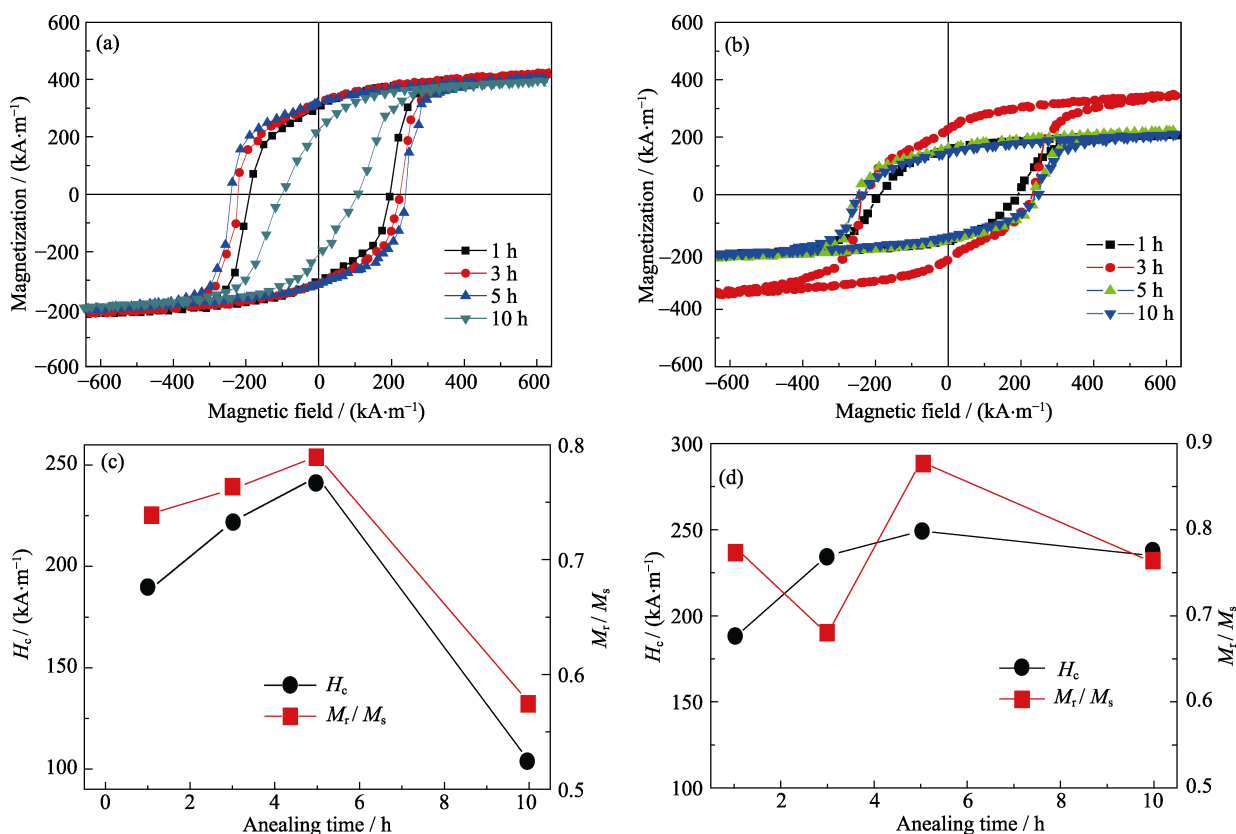


图 5 FePd (a)和 Si₃N₄/FePd/Si₃N₄ (b)薄膜经 600°C 热处理不同时间后的磁滞曲线以及 FePd (c)和 Si₃N₄/FePd/Si₃N₄ (d)薄膜的 H_c 和 M_r/M_s 与热处理时间的关系曲线

Fig. 5 Hysteresis loops of FePd (a) and Si₃N₄/FePd/Si₃N₄ (b) films annealed at 600°C for different time, and the relationship between H_c , M_r/M_s and heat treatment time of FePd (c) and Si₃N₄/FePd/Si₃N₄ (d)

600°C 热处理不同时间的磁滞回线($M-H$), 以及 FePd (c)和 Si₃N₄/FePd/Si₃N₄ (d)薄膜的 H_c 和剩磁比 M_r/M_s 与热处理时间的关系曲线。从图 5(c)~(d)可以看出, 当热处理时间为 1 h 时, FePd 和 Si₃N₄/FePd/Si₃N₄ 薄膜的 H_c 约为 187 kA·m⁻¹, 较高的矫顽力说明薄膜的 fcc-fct 相转变程度已经很高。随着热处理时间延长到 5 h, FePd 和 Si₃N₄/FePd/Si₃N₄ 的 H_c 是呈类线性逐渐升高的, 但是, Si₃N₄/FePd/Si₃N₄ 经过 3 h 热处理, 在获得较高 H_c 和 M_s 的前提下, 薄膜的 M_r/M_s 突然降低, 且磁滞回线中有峰腰(台阶)出现, 如图 5(b)和(d)所示。这是因为经过 3 h 热处理的样品中有软磁相 α -Fe 析出, 而 α -Fe 本身又具有较高的磁化强度, 因此导致磁化强度明显增大。在析出的 α -Fe 软磁相和 FePd 硬磁相共存条件下, 磁滞回线中会伴随着峰腰出现。Liu 等^[13]研究也发现峰腰的现象。当热处理时间达到 5 h 时, Si₃N₄/FePd/Si₃N₄ 和 FePd 薄膜的 H_c 均增至最大值, 且 Si₃N₄/FePd/Si₃N₄ 的 H_c 比 FePd 薄膜的略高, 约为 249 kA·m⁻¹, 这是由于 Si₃N₄ 非金属成分分布在 FePd 纳米颗粒中间, 限制了纳米颗粒的长大, 保持了较好的微观形貌, 从而提高薄膜的 H_c 。当热处理时间升至 10 h 时, FePd 薄膜的 H_c 突然

减小, 而 Si₃N₄/FePd/Si₃N₄ 的 H_c 几乎没有发生明显变化, 磁滞回线也没有峰腰(台阶)出现, 表明样品中软磁相消失, 这是因为随着热处理时间的延长, 促使析出的少量 α -Fe 又重新固溶到 FePd 相中, 故呈现出较好的硬磁性能。这说明添加 Si₃N₄ 可以使薄膜在一个较长的热处理时间下仍然保持比较好的磁性能。

3 结论

利用磁控溅射仪中直流和射频联合溅射的方法成功制备了 Si₃N₄/FePd/Si₃N₄ 多层膜, 研究发现, 加入 Si₃N₄ 使得 FePd 薄膜的 XRD 整体峰强提高; Si₃N₄ 分布在 FePd 纳米颗粒周围, 通过阻碍原子的互相扩散和混合, 有效抑制了 FePd 纳米颗粒的长大, 使 FePd 颗粒的平均尺寸由 25 nm 减小到 10.5 nm, 并保持了薄膜均匀一致的微观形貌。随着热处理时间的延长, Si₃N₄/FePd/Si₃N₄ 样品的 H_c 呈先增大后减小的趋势, Si₃N₄ 层在降低 FePd 颗粒间耦合作用方面表现出明显的效果, 不仅将 H_c 和 M_r/M_s 分别提高到 249 kA/m 和 0.86, 而且在较宽的热处理时间范围内

保持着较高的 H_c 和 M_r/M_s 值。 Si_3N_4 层的插入对提高 FePd 磁记录薄膜的结构、微观组织和磁性能都表现出有益的促进作用。

参考文献:

- [1] KAINUMA R, IMANO Y, ITO W, *et al.* Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation. *Nature*, 2006, **439**(7079): 957–960.
- [2] SHIMA H, OIKAWA K, FUJITA A, *et al.* Lattice axial ratio and large uniaxial magnetocrystalline anisotropy in L_{10} -type FePd single crystals prepared under compressive stress. *Phys. Rev. B*, 2004, **70**(22): 155–163.
- [3] WEISHEIT M, FAHLER S, MARTY A, *et al.* Electric field-induced modification of magnetism in thin-film ferromagnets. *Science*, 2007, **315**(5810): 349–351.
- [4] SHUAI L, JU H, YANG L, *et al.* Exchange coupling between NiO and (Pt/Co) multilayer and control of multilayer's coercivity. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2015, **39**(1): 23–28.
- [5] YANG Y T, WEN J H, XIONG Y Q, *et al.* Electrical controlled magnetism in FePt film with the coexistence of two phases. *Appl. Phys. Lett.*, 2015, **106**: 082402–1–5.
- [6] WU X, WANG F, WANG C. Design and magnetic properties of L_{10} -FePt/Fe and L_{10} -FePt exchange coupled graded nanodots. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2015, **384**: 40–44.
- [7] TOKUOKA Y, SETO Y, KATO T, *et al.* Effect of Ag addition to L_{10} FePt and L_{10} FePd films grown by molecular beam epitaxy. *J. Appl. Phys.*, 2014, **115**: 17B716–1–4.
- [8] SHIROYAMA T, WANG J, FELICIA A, *et al.* Improved (001)-texture of FePt-C for heat-assisted magnetic recording media by insertion of Cr buffer layer. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2017, **432**: 129–134.
- [9] JEON S J, HINATA S, SAITO S. Amorphous Cr-Ti texture-inducing layer underlying (002) textured bcc-Cr alloy seed layer for FePt-C based heat-assisted magnetic recording media. *J. Magn.*, 2016, **21**(1): 35–39.
- [10] JEON S J, HINATA S, SAITO S, *et al.* Highly (002) textured large grain bcc $\text{Cr}_{80}\text{Mn}_{20}$ seed layer on $\text{Cr}_{50}\text{Ti}_{50}$ amorphous layer for FePt-C granular film. *J. Appl. Phys.*, 2015, **117**(17): 17A924–1–5.
- [11] CHEN J S, LIM B C, DING Y F, *et al.* Low-temperature deposition of L_{10} FePt films for ultra. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2006, **303**(2): 309–317.
- [12] WANG H Y, MAO W H, SUN W B, *et al.* High coercivity and small grains of FePt films annealed in high magnetic fields. *J. Phys. D Appl. Phys.*, 2006, **39**(9): 1749–1753.
- [13] LIU J, LIU Z W, YU H Y, *et al.* FePt-Si-N nano-granular thin films with improved structure and magnetic properties for high-density recording medium. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2013, **336**(336): 55–60.
- [14] MA L, LIU Z W, YU H Y, *et al.* High coercivity FePtSiN films with L_{10} -FePt nanoparticles embedded in a Si-rich matrix. *IEEE T. Magn.*, 2011, **47**(10): 3505–3508.
- [15] LIU T, MA L, ZHAO S Q, *et al.* Crystal structure and magnetic properties of $\text{Fe}_x\text{Pd}_{1-x}$ thin films annealed at 550°C . *J. Mater. Sci-Mater. El.*, 2016, **28**: 3616–3620.
- [16] MA L, ZHOU L, LIU T, *et al.* Microstructure and magnetic properties of self-assembled FePd – SiN films. *J. Mater. Sci-Mater. El.*, 2016, **27**(7): 7420–7424.