

# FePt-AlN 納米粒子磁性記錄薄膜之研製

計畫編號：NSC 90-2216-E-002-036

執行期限：90/8/1 - 91/7/31

主持人：郭博成 台灣大學材料研究所 教授

計畫參與人員：陳勝吉、沈智榮、郭書廷、華瑞慈 台灣大學材料研究所

## 一. 中文摘要

以直流與射頻磁控共鍍 FePt 及 AlN 靶，製作納米粒子  $(\text{FePt})_{100-x}-(\text{AlN})_x$  薄膜 (其中  $x = 0-50 \text{ vol.}\%$ )。初鍍膜在真空中施以不同溫度之退火熱處理後再以  $0^\circ\text{C}$  之冰水淬火。探討膜厚、 $\text{AlN}_x$  體積分率、退火溫度對薄膜之微結構與平行及垂直膜面之磁性質的影響。由 TEM 分析及磁性量測結果顯示，初鍍之 FePt-AlN 薄膜結構為顆粒狀的 FePt 散佈於非晶質的 AlN 基地之中，其中 FePt 之結構為軟磁相的 fcc  $\gamma$ -FePt，且初鍍膜之磁性質為平行膜面異向性。初鍍膜經過適當之溫度及時間的退火處理後，軟磁性的  $\gamma$ -FePt 相將轉變為 fct 結構的硬磁相  $\gamma_1$ -FePt，AlN 則維持非晶質結構；FePt 晶粒尺寸則隨著退火溫度的上升而變大，但隨著 AlN 含量的增加而變小。其中厚度為 100 nm 之  $(\text{FePt})_{70}-(\text{AlN})_{30}$  薄膜經  $750^\circ\text{C}$ ，30 分鐘退火熱處理後，其平行膜面之頑磁力可達 8 kOe，角形比  $S$  約為 0.8， $M_s$  約為  $400 \text{ emu/cm}^3$ ，FePt 之平均粒徑則約為 60 nm。

關鍵詞：磁控共鍍、 $(\text{FePt})_{100-x}-(\text{AlN})_x$  薄膜、磁性質

## Abstract

Nanoparticle  $(\text{FePt})_{100-x}-(\text{AlN})_x$  thin films ( $x=0\sim 50 \text{ vol.}\%$ ) were prepared by magnetron co-sputtering FePt and AlN targets. The as-deposited film was annealed in vacuum

at various temperatures then quenched in ice-water. Effects of film thickness, AlN volume fraction, and annealing temperature on the microstructure and magnetic properties which parallel and perpendicular to the film plane were investigated. From TEM and magnetic property analysis, the as-deposited film consists of granular FePt particles embedded in amorphous AlN matrix and the structure of FePt particle is soft magnetic fcc  $\gamma$ -FePt phase. The magnetic anisotropy of the as-deposited film is parallel to the film plane. After annealing at suitable temperature and time, the soft magnetic fcc  $\gamma$ -FePt phase will transform to hard magnetic fct  $\gamma_1$ -phase but AlN still keeps at amorphous state. The Particle size of FePt in annealed film increased with the annealing temperature and film thickness but decreased with increasing AlN content. The maximum in-plane coercivity  $H_{c//}$  of the film occurred at a film composition of  $(\text{FePt})_{70}-(\text{AlN})_{30}$  with thickness of about 100 nm after annealing at  $750^\circ\text{C}$  for 30 min. The in-plane coercivity is 8 kOe, squareness  $S$  is about 0.8 and  $M_s$  is about  $400 \text{ emu/cm}^3$ . Average grain size of FePt in this film is about 60 nm.

Keyword: magnetron co-sputtering,  $(\text{FePt})_{100-x}-(\text{AlN})_x$  thin films, magnetic properties

## 二、計畫緣由與目的

目前硬碟使用最廣的水平式記錄，其記錄媒體為 Co 基金屬薄膜系統，它是連續性的金屬薄膜，在未來更高記錄密度的需求下，金屬薄膜之晶粒間的磁交換耦合所產生的雜

訊一直是一個極須克服的問題[1]。

顆粒狀薄膜媒體是種極為特殊之人造系統，它包含微細的磁性顆粒，內嵌在絕緣性基地如氧化物或氮化物中[2]。由於它是獨立不連通之磁性顆粒散佈在非磁性絕緣物基地中，因此可減少磁性晶粒之間耦合所產生的雜訊。

FePt 合金因為具有非常高的磁晶異向性常數( $K_u \cong 7 \times 10^7$  ergs/cm<sup>3</sup>)，且具有高居里溫度( $T_c \cong 466^\circ\text{C}$ ) [5] 與穩定性佳等優異性質，故適合作為顆粒狀薄膜媒體中之磁性顆粒。早在 1970 年代 J. I. Gittleman 等人[3]就已開始研究以 Ni 為磁性顆粒散佈在非晶質絕緣物 SiO<sub>2</sub> 及 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基地中之顆粒狀薄膜，量測其磁光的性質，其結果顯示顆粒狀薄膜之性質受非磁性相之分量影響很大。

本研究係以表面自然氧化的(100)面矽晶圓為基板，在室溫下濺鍍顆粒狀 FePt-AlN<sub>x</sub> 磁性薄膜。並探討 AlN<sub>x</sub> 體積分率、膜厚、退火溫度和退火時間對薄膜之磁性質的影響以及它在高記錄密度之磁記錄薄膜應用的可行性。實驗發現初鍍膜之 FePt 為軟磁性的 fcc  $\gamma$ -FePt 相，約經過 700°C 退火處理後，FePt 則會相變為硬磁性的 fct  $\gamma_1$ -FePt 相，而 AlN<sub>x</sub> 基地則始終維持在非晶質狀態。

### 三、實驗方法

利用直流與射頻磁控共鍍，以表面自然氧化的(100)面矽晶圓為基板在室溫下濺鍍顆粒狀 FePt-AlN<sub>x</sub> 薄膜；FePt 靶是以高純度的鐵靶(99.99%)為底，貼上高純度(99.99%)的鉑片而成的複合靶，非磁性物則採用高純度(99.95%)的 AlN 燒結靶，共鍍時先預抽真空到  $5 \times 10^{-7}$  Torr，然後通入高純度氬氣，氬氣

壓力固定為 7 mTorr，經由改變射頻功率可以得到不同 AlN<sub>x</sub> 體積分率之 FePt-AlN<sub>x</sub> 薄膜組成。薄膜厚度為 10 nm - 100 nm。初鍍膜再放入石英管中抽真空到  $1 \times 10^{-6}$  Torr 做退火熱處理 30 分鐘後以 0 °C 之冰水淬火。

薄膜的磁性質是以 VSM 和 SQUID 在常溫下量測，最大外加磁場分別為 13 kOe 和 50 kOe。薄膜的微結構是以 JOEL 100CX 電子顯微鏡(TEM)及 X-ray 繞射儀來分析，FePt 晶粒大小則從 TEM 明視野照片計算獲得。薄膜的成份組成是以 EDX 及 ESCA 來分析，膜厚則以  $\alpha$ -step 量測。

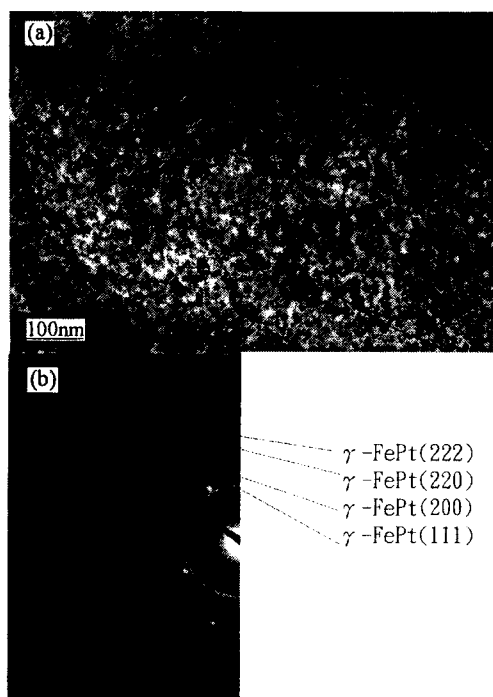
### 四、結果與討論

以下我們將探討顆粒狀 FePt-AlN<sub>x</sub> 薄膜之組成、膜厚和退火溫度對薄膜磁性質的影響。

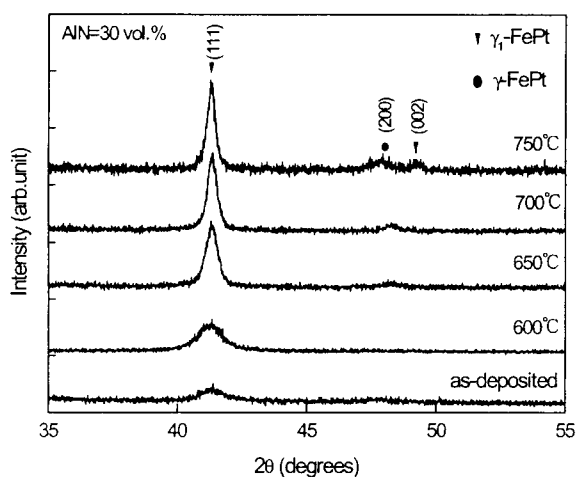
#### A. 薄膜結構

圖一為 (FePt)<sub>70</sub>-(AlN<sub>x</sub>)<sub>30</sub> 初鍍薄膜之 TEM 明視野照片及其電子繞射圖。由圖一可看到初鍍膜為多晶結構，FePt 晶粒尺寸約在 5nm 以下；由圖一(b)之電子繞射圖分析得知此薄膜只有軟磁性 fcc  $\gamma$ -FePt 相的繞射環，並無其他繞射環出現，可知初鍍膜中 AlN<sub>x</sub> 為非晶質狀態。圖二為初鍍以及經過各種不同溫度退火處理之 (FePt)<sub>70</sub>-(AlN<sub>x</sub>)<sub>30</sub> 薄膜的 XRD 繞射圖形，可看出初鍍膜之 FePt 為 fcc 之  $\gamma$ -FePt 相，其繞射峰有明顯寬化現象，顯示剛沈積之薄膜的 FePt 結晶顆粒十分細小。初鍍膜經過 750°C 退火 30 分鐘後可以看到超晶格之繞射峰，經由 JCPDS 鑑定分析，薄膜的結構為硬磁性的 fct  $\gamma_1$ -FePt 結構。相較於純 FePt 單層薄膜在 550°C 退火 30 分鐘即可發現超晶

格繞射峰[4]，顯示 FePt 薄膜加入  $\text{AlN}_x$  後會提高  $\gamma$ -FePt  $\rightarrow$   $\gamma_1$ -FePt 的相變態溫度。

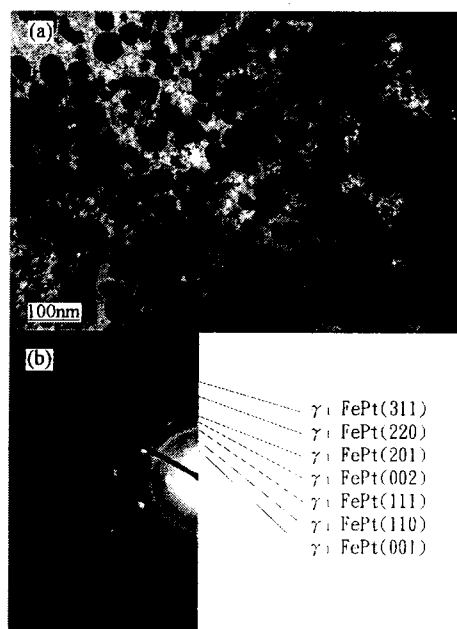


圖一、 $(\text{FePt})_{70}-(\text{AlN}_x)_{30}$  初鍍膜之(a)TEM 明視野照片及(b)TEM 電子繞射圖。

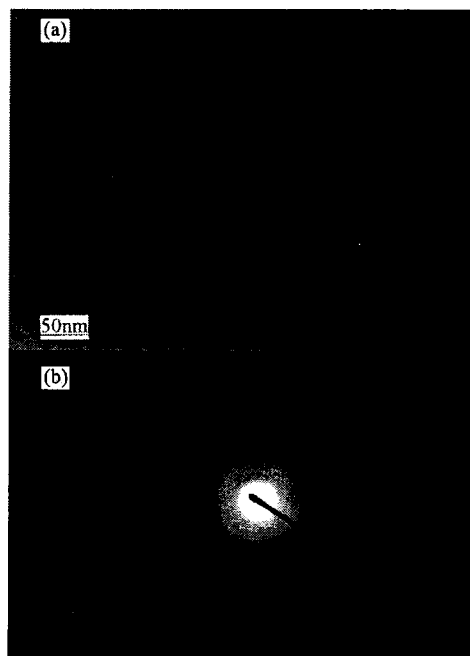


圖二、 $(\text{FePt})_{70}-(\text{AlN}_x)_{30}$  薄膜經過不同溫度退火 30 分鐘後之 XRD 繞射圖，膜厚為 100nm。

圖三(a)與(b)為  $750^\circ\text{C}$  退火後  $(\text{FePt})_{70}-(\text{AlN}_x)_{30}$  薄膜之 TEM 明視野照片與電子繞射



圖三、 $(\text{FePt})_{70}-(\text{AlN}_x)_{30}$  薄膜經  $750^\circ\text{C}$ ，30 分鐘退火後之(a)TEM 明視野照片及(b)TEM 電子繞射圖。

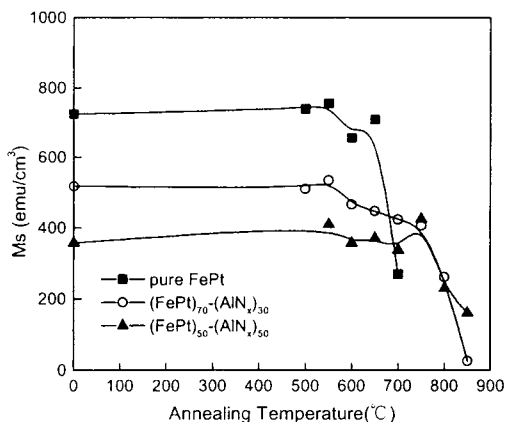


圖四、 $800^\circ\text{C}$  退火 30 分鐘後純  $\text{AlN}_x$  薄膜之(a)TEM 明視野照片及(b)TEM 電子繞射圖。

圖。可看出此薄膜為顆粒狀之 FePt 散佈於非晶質  $\text{AlN}_x$  基地中，且 FePt 顆粒為硬磁性的  $\gamma_1$ -FePt 相，晶粒大小約為 60 nm，相較於純 FePt 薄膜[4]，在 650°C 退火後晶粒尺寸即達 80 nm，可知  $\text{AlN}_x$  有抑制 FePt 顆粒成長，增加 FePt 晶粒間距離，降低 FePt 顆粒間之耦合作用的效果。圖四為純  $\text{AlN}_x$  薄膜在 800°C 退火處理後之 TEM 照片與電子繞射圖，其膜厚為 50 nm 可明顯看出其仍為非晶質結構。

### B. 薄膜磁性質

圖五為經過不同溫度退火後之  $(\text{FePt})_{1-y}-(\text{AlN}_x)_y$  ( $y = 0, 30, 50 \text{ vol.}\%$ ) 薄膜之飽和磁化量和退火溫度的關係。當薄膜中  $\text{AlN}_x$  所佔體

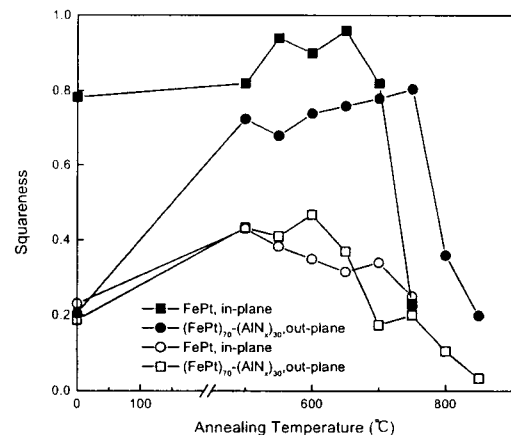


圖五、不同溫度退火後之  $(\text{FePt})_{1-y}-(\text{AlN}_x)_y$  ( $y = 0, 30, 50 \text{ vol.}\%$ ) 薄膜之飽和磁化量和退火溫度的關係。

積分率增加時， $M_s$  值隨之降低，這是由於非磁性的  $\text{AlN}_x$  稀釋了薄膜的  $M_s$  之故。當退火溫度增加到 650°C 之後，純 FePt 的  $M_s$  急速下降，這是由於 Si 基板與薄膜發生化學擴散之故，而 FePt- $\text{AlN}_x$  薄膜的  $M_s$  值則在退火溫度

超過 750°C 之後才會下降，顯示  $\text{AlN}_x$  對 FePt 晶粒具有隔絕保護作用，所以比純 FePt 薄膜更能抵抗高溫的擴散反應，熱穩定性更佳。

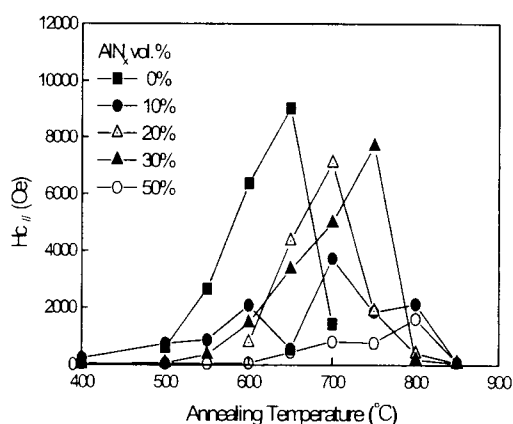
圖六為  $(\text{FePt})_{1-y}-(\text{AlN}_x)_y$  ( $y = 0, 30 \text{ vol.}\%$ ) 薄膜之角形比 S 對和退火溫度  $T_{\text{an}}$  之關係。其中純 FePt 薄膜之平行膜面的角形比  $S_{//}$  略高於  $(\text{FePt})_{70}(\text{AlN}_x)_{30}$  薄膜，垂直膜面的角形比  $S_{\perp}$  則較為接近，當  $T_{\text{an}}$  低於 700°C 時，純 FePt 之  $S_{//}$  皆大於 0.8， $(\text{FePt})_{70}(\text{AlN}_x)_{30}$  之  $S_{//}$  值則略低於純 FePt，其  $S_{//}$  約在 0.6-0.8 之間，當  $T_{\text{an}}$  大於 750°C 後，兩者之  $S_{//}$  皆急速下降。至於  $T_{\text{an}} < 750^\circ\text{C}$  時，兩者之  $S_{\perp}$  都只有 0.4 左右，當  $T_{\text{an}} > 750^\circ\text{C}$  後，其  $S_{\perp}$  值亦急速下降。 $(\text{FePt})_{70}(\text{AlN}_x)_{30}$  在退火溫度為 750°C 時有一最大值約為 0.8。由圖中之  $S_{//}$  皆大於  $S_{\perp}$  可知 FePt- $\text{AlN}_x$  薄膜為水平磁異向性。



圖六、 $(\text{FePt})_{1-y}-(\text{AlN}_x)_y$  ( $y = 0, 30 \text{ vol.}\%$ ) 薄膜之角形比 S 對和退火溫度  $T_{\text{an}}$  之關係。

圖七為不同  $\text{AlN}_x$  體積分率之  $(\text{FePt})_{1-y}-(\text{AlN}_x)_y$  ( $y = 0, 10, 20, 30, 50 \text{ vol.}\%$ ) 薄膜退火後的平行膜面頑磁力  $H_{c//}$  與退火溫度  $T_{\text{an}}$  之關係，膜厚為 100 nm。當  $\text{AlN}_x$  體積分率為 0 vol.%，即純 FePt 薄膜，其  $H_{c//}$  隨退火溫度上升而上升，當  $T_{\text{an}} > 500^\circ\text{C}$  後  $H_{c//}$  急速上升，這是由於軟磁性之  $\gamma$ -FePt 轉變為硬磁性  $\gamma_1$ -FePt 之故，其  $H_{c//}$  於 650°C 時達到最大值 9kOe，當

$T_{an} > 650^\circ\text{C}$  後，其  $H_{c//}$  值又急速下降。這是由於  $T_{an}$  高於  $650^\circ\text{C}$  時，FePt 會和矽基板起擴散化學反應所致[8]。而  $y \neq 0$  的薄膜之  $H_{c//}$  相對於  $T_{an}$  之曲線也都有類似之趨勢，不過其最大  $H_{c//}$  值出現的  $T_{an}$  會隨  $\text{AlN}_x$  含量的增加而上升。 $\text{AlN}_x$  體積分率大於 30 vol.% 之薄膜的最大  $H_{c//}$  均出現在  $T_{an} > 700^\circ\text{C}$ ，亦對應了圖五中  $\text{AlN}_x$  對 FePt 晶粒具有保護作用的結果。

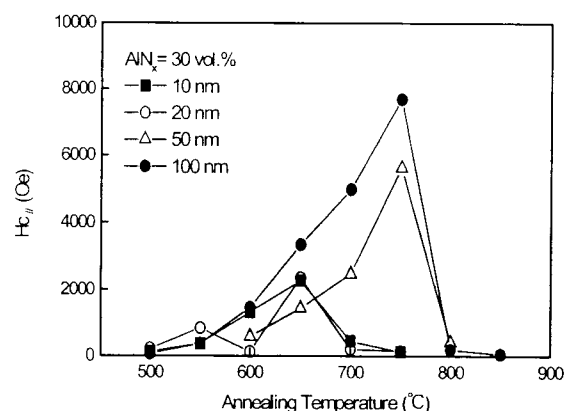


圖七、不同  $\text{AlN}_x$  體積分率  $(\text{FePt})_{1-y}-(\text{AlN}_x)_y$  ( $y = 0, 10, 20, 30, 50$  vol.%) 薄膜退火後的  $H_{c//}$  值與退火溫度  $T_{an}$  之間的關係，其中退火時間  $t_{an}$  為 30 分鐘而膜厚為 100nm。

在顆粒狀 FePt- $\text{AlN}_x$  薄膜中，膜厚對  $H_c$  有顯著影響。一般而言，在相同的  $\text{AlN}_x$  體積分率之下膜厚降低， $H_c$  也跟著降低，如圖八所示。尤其當膜厚降低至 10 nm 或 20 nm 時，其  $H_{c//}$  值大約只有 2.3 kOe，純 FePt 薄膜亦有相同現象[4,5]，這是由於膜厚較薄時晶粒變小的緣故。依 Kittel[6] 之 paper，單磁域顆粒的臨界尺寸  $D_c$  可由下式得到：

$$D_c = 18 \sigma_w \mu_o / M_s^2$$

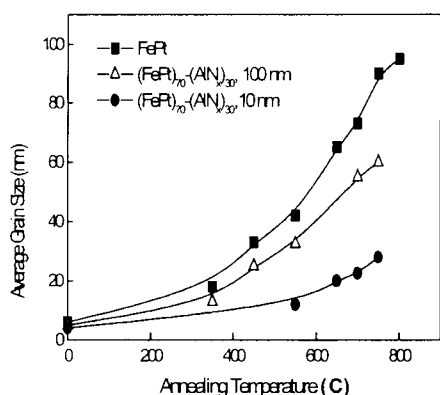
其中  $\sigma_w$  為 domain wall energy，而  $\mu_o$  為真空中的 permeability。Watanabe 等人[5]根據此式預測  $\gamma_1$ -FePt 單磁域顆粒的臨界直徑為 600 nm，而發生超順磁行為的粒徑則為 3 nm，但由實驗數據推測，C. M Kuo and P. C. Kuo [7] 則認為  $\gamma_1$ -FePt 單磁域顆粒的臨界直徑大約為 90 nm，因粒子直徑  $D > 90$  nm 後  $H_c$  便急速下降。由圖九可看出  $(\text{FePt})_{70}-(\text{AlN}_x)_{30}$  薄膜之晶粒大小是隨著膜厚的降低而變小，這是由於  $\text{AlN}_x$  限制了 FePt 晶粒的生長，因此使 FePt- $\text{AlN}_x$  薄膜之 FePt 晶粒皆小於純 FePt，再加上膜厚的效應，膜厚 10 nm 之薄膜，其 FePt 晶粒大小僅有約 20 nm。



圖八、不同膜厚  $(\text{FePt})_{70}-(\text{AlN}_x)_{30}$  薄膜之  $H_{c//}$  與退火溫度  $T_{an}$  的關係。

因此當晶粒尺寸  $D < D_c$ [7] 時，由於熱效應之緣故會造成  $H_c$  之下降 ( $H_c \sim [1 - (D_c/D)^{3/2}]$ )，故當膜厚降至 10 nm 時，由於大部分 FePt 晶粒皆小於 20 nm，因此造成  $H_c$  普遍不高。

圖十(a)為純 FePt 薄膜在  $600^\circ\text{C}$  退火 30 分鐘後以冰水淬火的連續小磁滯曲線 (Minor loops)[8]，顯示其硬磁化機制為磁壁拴固機制。圖十(b)為  $(\text{FePt})_{70}-(\text{AlN}_x)_{30}$  薄膜在  $750^\circ\text{C}$  退火 30 分鐘後以冰水淬火的連續小磁滯曲線 (Minor



圖九、純 FePt 薄膜與不同厚度 $(\text{FePt})_{70}-(\text{AlN})_{30}$  薄膜之 FePt 晶粒大小與退火溫度的關係。

loops)，相較之下，可看出其硬磁化機制是混合了磁區孕核和磁壁拴固兩種機制。

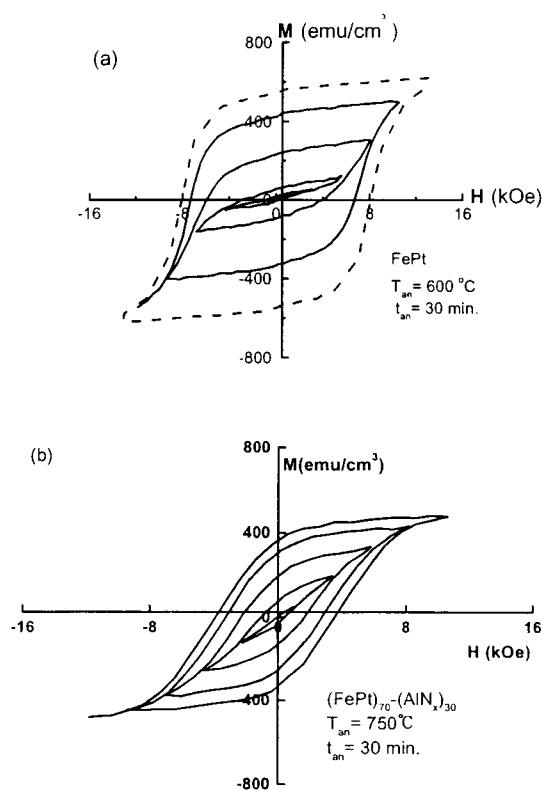
純 FePt 薄膜的高頑磁力主要來自於具有高磁晶異向性常數( $K_u \cong 7 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ )的 fct  $\gamma_1$ -FePt 相及不完美之 fct  $\gamma_1$ -FePt 相所導致的磁壁拴固效應所致。但大部分的 FePt- $\text{AlN}_x$  薄膜在高於  $\gamma \rightarrow \gamma_1$  相變態溫度的退火溫度下以冰水淬火後卻沒有發展出令人期待的高頑磁力，可能是因為它們擁有完美的  $\gamma_1$ -FePt 相，以致於拴固點大量減少之故。

## 五、結論

本研究探討了顆粒狀 $(\text{FePt})_{1-y}-(\text{AlN}_x)_y$  ( $y = 0-50 \text{ vol.}\%$ ) 薄膜在不同退火溫度熱處理後的磁性質及其顯微結構。以厚度為 100 nm 的 $(\text{FePt})_{70}-(\text{AlN}_x)_{30}$  薄膜而言，其最大  $H_{c//}$  值出現在 750°C 真空退火 30 分鐘後，其平行膜面的頑磁力可達 8kOe。從 TEM 電子繞射圖的分析可知此退火後的薄膜為 fct  $\gamma_1$ -FePt 相，而從 TEM 明視野照片計算得到的平均晶粒大小約為 60 nm。

而由純 FePt 薄膜和 FePt- $\text{AlN}_x$  顆粒狀薄

膜的小磁滯曲線之比較可看出，純 FePt 薄膜



圖十、退火後純 FePt 及 $(\text{FePt})_{70}-(\text{AlN}_x)_{30}$  薄膜之 VSM 小磁滯曲線，其磁場為平行膜面：(a) 經 600°C，30 分鐘退火後之純 FePt 薄膜，其膜厚為 200 nm (b) 經 750°C 退火 30 分鐘後之 $(\text{FePt})_{70}-(\text{AlN}_x)_{30}$  薄膜，膜厚為 100 nm。

之硬磁化機制為磁壁拴固機制而 FePt- $\text{AlN}_x$  薄膜則為磁區孕核和磁壁拴固兩者混合。在相同  $\text{AlN}_x$  體積分率下，其  $H_{c//}$  值隨著膜厚及退火溫度之增加而增大，直到薄膜與 Si 基板發生相互擴散之溫度前達到一個最大值，然後隨著退火溫度之繼續增加而急速下降。

## 六、參考文獻

[1] Jian-Gang Zhu, IEEE Trans. Magn. MAG-

- 29, no.1, 195 (1993)
- [2] C.L Chien, Gang Xiao, S.H. Liou, J.N. Taylor, and A. Levy, J. Appl. Phys., **61** (8), 3311 (1987).
- [3] J. L. Gittleman, Y. Goldstein, and S. Bozowski., Phys. Rev. B, **5**, no.9, 3609 (1972)
- [4] C. M. Kuo , P. C. Kuo, and H. C. Wu.,J. Appl. Phys., **85** (4), 2264.(1999)
- [5] M Watanabe et.al, JIM., **37**, 489 (1996).
- [6] C. Kittel, Phys. Rev., **70**, 965 (1946)
- [7] B. D. Cullity, "Introduction to Magnetic Materials", p.385 (1972)
- [8] C.M.Kuo and P.C.Kuo., J. Appl. Phys., 87(1), 419 (2000)