

Co 有序大孔阵列的制备及孔间距对磁性的影响

祁洪飞¹, 刘大博¹, 郝维昌², 王天民²

(1. 北京航空材料研究院, 北京 100095)

(2. 北京航空航天大学, 北京 100083)

摘要:以聚苯乙烯胶体晶体为模板,通过调制溅射功率和溅射时间制备了相同厚度、不同孔间距的 Co 有序大孔阵列。利用扫描电子显微镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)、X 射线衍射(XRD)和振动样品磁强计(VSM)考察了样品的结构和磁学特性。发现 Co 有序大孔阵列的矫顽力和剩磁比最大达到 175.02×10^{-4} T 和 0.76,分别为 Co 薄膜的 2.2 倍和 2.5 倍,并且随孔间距的增大逐渐降低。结合理论分析结果表明,Co 有序大孔阵列本身的形状各向异性是其取得优良磁学性能的原因,孔洞形状各向异性和薄膜本身磁晶各向异性的竞争机制是造成其磁性发生变化的物理本质。

关键词: Co 有序大孔阵列; 溅射功率; 孔间距; 磁性

中图分类号: TG 111.92

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2012)10-1824-04

信息技术和 IT 产业的发展对磁记录材料的要求日益提高,通过周期性有序结构的构筑提高磁记录密度成为该领域的重要方向和研究热点,例如:磁性纳米线阵列、磁性颗粒点阵、磁环有序阵列以及磁性大孔阵列等^[1-4]。有序大孔阵列不仅克服了“超顺磁效应”的限制^[5],保持了连续薄膜的主要优点,而且独特的磁各向异性使其具有矫顽力大、高剩磁比和高存储密度等优势^[6,7],基于此,有序大孔阵列成为极具应用潜力的新型高密度磁记录材料。

Co 的磁学性质优异,具有很强的单轴各向异性,其磁晶各向异性常数(室温可达 4.61×10^5 J/m³)和居里温度(可达 1043 K)远高于 Fe 和 Ni,这使得 Co 在高密度磁记录材料的研究和应用领域备受重视^[8]。

利用聚苯乙烯(Polystyrene, PS)胶体晶体模板技术,采用磁控溅射工艺,通过调节溅射功率和溅射时间,成功制备出一系列不同孔间距的 Co 有序大孔阵列结构。结合原子力显微镜(AFM)、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、振动样品磁强计(VSM)等手段对 Co 有序大孔阵列的结构和磁性进行了表征。该磁性有序结构取得了远高于 Co 薄膜结构的矫顽力和剩磁比,且制备工艺简单,结构稳定可控。在此基础上,详细论述了孔间距对其磁学性能的影响规律。

1 实验

直径为 1.8 μ m 的单分散聚苯乙烯(PS)微球,按照文献[9]的方法制备;石英基底,尺寸为 1 cm \times 1 cm \times 1

mm; Co 靶尺寸为 $\phi 60$ mm \times 3 mm,纯度为 99.99%;四氢呋喃,分析纯。

按照文献[10]的方法在石英基底上组装粒径为 1.8 μ m 的单层 PS 胶体晶体模板。Co 有序大孔阵列的制备流程图参见文献[11],具体过程如下:采用磁控溅射在纯 Ar 气氛中向 PS 微球模板表面喷镀 Co,Ar 气流量为 20 cm³/min,通过变换溅射功率调制大孔阵列的孔间距,根据溅射功率选择适当的溅射时间,以确保样品的厚度相同,溅射时间均为 5~10 min。随后将样品放入四氢呋喃溶液中超声 10 min 去除 PS 模板,依次经过丙酮、去离子水超声漂洗最终制得一系列相同厚度、不同孔间距的 Co 有序大孔阵列。保持其它参数不变,在 80 W 溅射功率、7 min 溅射时间的条件下,在石英基底上制得相同厚度的 Co 薄膜作为对比样品。

利用 FEI-SIRION 型扫描电子显微镜(SEM)和 CSPM4000 型原子力显微镜(AFM)观测 Co 有序大孔阵列的表面形貌。使用 X'Pert Pro 型自动 X 射线衍射仪(XRD)分析样品的相结构,其中,辐射光源为 Cu 靶的 K α 射线,扫描步长为 0.02 $^\circ$ /s。上述样品的磁性由 Lake Shore-7410 型振动样品磁强计(VSM)测定,测试温度均为室温(25 $^\circ$ C)。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌

图 1 给出了孔间距分别为 380、470、550、650、780 nm 的 Co 有序大孔阵列的 SEM 照片。可见,该工艺下

收稿日期: 2011-11-16

基金项目: 国家自然科学基金(50732004)

作者简介: 祁洪飞,男,1978 年生,博士,工程师,北京航空材料研究院,北京 100095,电话: 010-62496842, E-mail: qhf@ss.buaa.edu.cn

制备的大孔阵列在较大范围内具有良好的有序性, 每个孔周围均匀密排着 6 个孔, 孔径大小一致, 呈近似六方形结构, 孔中心为裸露的石英基底, 经能谱分析确定图中网状骨架为 Co。随着孔间距的增加, 相同排列方向上的两列孔洞由交错排列(图 1a)变为相切排列(图 1c), 最后变为近似的平行排列(图 1e), 孔洞排列逐渐变得疏松。

图 2 给出了孔间距为 650 nm 样品的 AFM 照片和孔阵列高度。可见, 经线扫描测试, 样品在石英基底上的高度为 44.6 nm。进一步对其它孔间距样品进行了

测量分析, 上述样品的孔阵列高度基本相同, 均为 45 ± 2 nm。结果表明, 通过对溅射功率和溅射时间的调制, 成功制备了具有相同厚度、不同孔间距的 Co 有序大孔阵列。

图 3 为厚度 45.1 nm Co 薄膜样品的 XRD 图谱。从衍射图上可以看到主要有 Co(002) 和 Co(110) 2 个衍射峰, 其中以属于 hcp 结构的 Co(002) 在 2 个峰中占主导。结果表明该工艺制备的 Co 薄膜和 Co 有序大孔阵列具有良好的结晶取向。

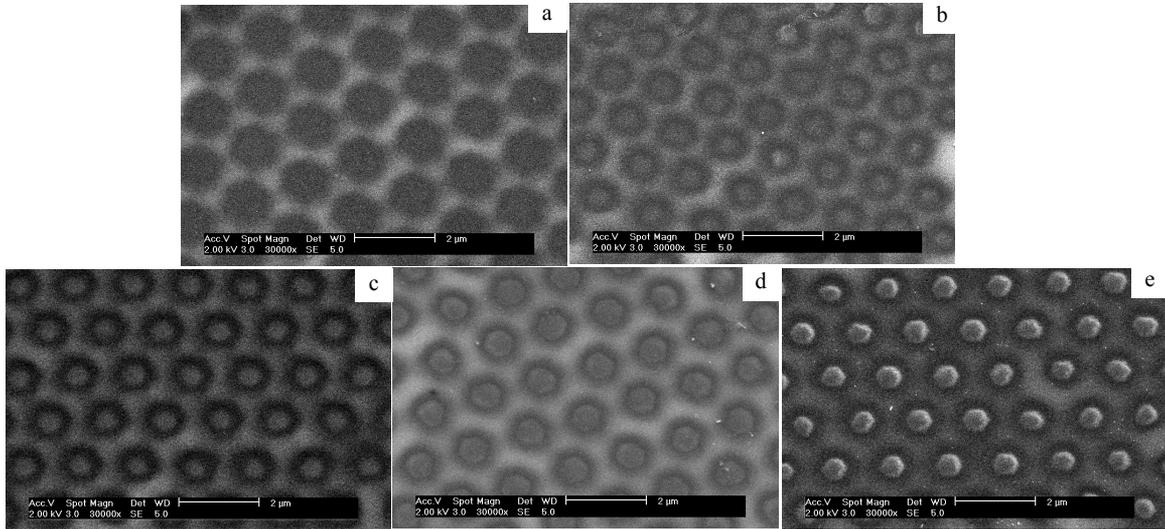


图 1 Co 有序大孔阵列的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of Co ordered macroporous arrays with different microgrid spacings: (a) 380 nm, (b) 470 nm, (c) 550 nm, (d) 650 nm, and (e) 780 nm

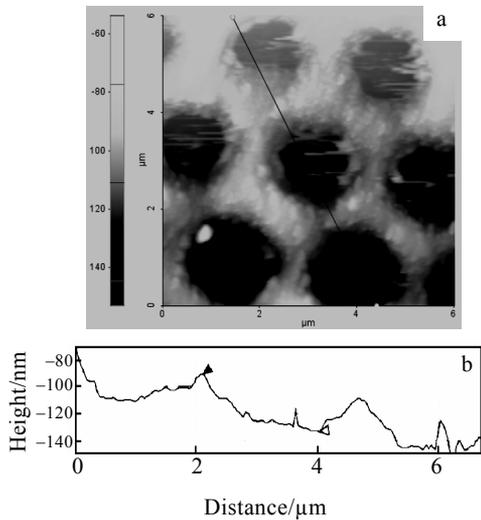


图 2 650 nm 孔间距样品的 AFM 分析

Fig.2 AFM analysis of Co ordered macroporous arrays with 650 nm microgrid spacing: (a) AFM image and (b) the height of microgrid

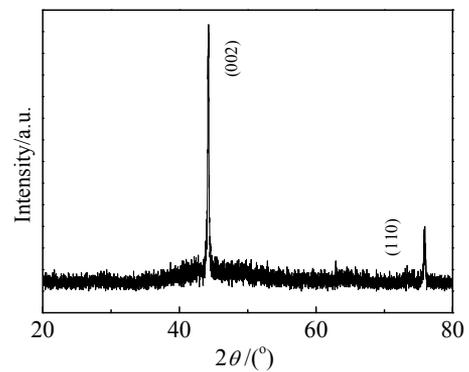


图 3 Co 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of Co films

在一定的溅射功率下, Co 原子到达 PS 模板表面时, 由于受到 PS 微球的阻挡, 会在微球缝隙间发生绕射现象。图 4 为不同溅射功率下 Co 原子在 PS 微球缝隙间的绕射示意图。溅射功率不同时, Co 原子出射的能量不同, 出射能量较大的 Co 原子在绕射时具有较大

的动量，绕射轨道的弧度较大，可以沉积在距离 PS 微球与衬底接触点很近的地方，从而制备的大孔阵列具有较小的孔间距(图 4a)；溅射功率较低时，Co 原子的绕射弧度较小，只能沉积在距离 PS 微球与衬底接触点较远的地方，因此形成较大孔间距的 Co 有序大孔阵列(图 4b)。

2.2 孔间距对磁性的影响

图 5 给出了孔间距为 550 nm 样品在不同磁化方向上的磁滞回线。外场平行大孔阵列膜面时测得矫顽力约为 133.2×10^{-4} T，磁场很容易达到饱和；当外场垂直膜面时的矫顽力为 380.7×10^{-4} T，很难磁化到饱和。表明 Co 有序大孔结构具有较强的宏观磁各向异性，且其易磁化方向为平行于膜面方向。

对不同孔间距 Co 有序大孔阵列及 Co 薄膜样品进行了 VSM 测试，外场方向均为易轴方向。图 6 为样品孔间距对剩磁比与矫顽力的影响。可见，孔间距为 380 nm 的样品具有最大的矫顽力和剩磁比，分别为 175.02

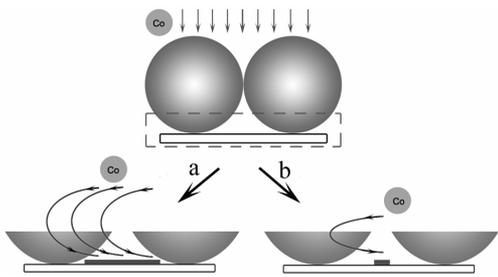


图 4 不同溅射功率下 Co 原子在 PS 微球缝隙间绕射示意图
Fig.4 Sketch map of Co round between the gaps of PS particles with different sputtering powers: (a) large power and (b) small power

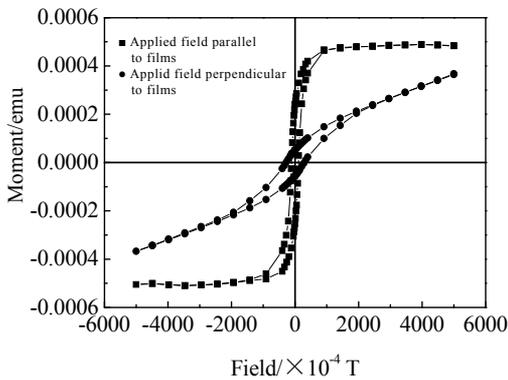


图 5 孔间距 550 nm 样品的平行及垂直薄膜方向的 VSM 曲线
Fig.5 Magnetization curve of Co ordered arrays with 550 nm microgrid spacing

$\times 10^{-4}$ T 和 0.76。随着孔间距的增大，样品矫顽力和剩磁比均呈现出明显的下降趋势，且变化趋于平缓。孔间距为 780 nm 样品的矫顽力和剩磁比最小，分别为 125.01×10^{-4} T 和 0.46。另外，测试表明，Co 薄膜样品的矫顽力和剩磁比分别为 78.21×10^{-4} T 和 0.31。Co 有序大孔阵列显示出远高于薄膜样品的矫顽力和剩磁比，380 nm 孔间距样品分别为 Co 薄膜的 2.2 倍和 2.5 倍。

图 7 给出了孔间距对 Co 有序大孔阵列磁性影响的机理模型。小箭头方向代表磁畴中磁矩取向，大箭头方向为外场方向。连续薄膜的矫顽力是由磁晶各向异性决定的，磁矩会沿着磁化易轴排列，当磁化达到饱和后，磁矩很容易向着外场方向(图 7c)。在 Co 有序大孔阵列膜中，磁晶各向异性使磁矩沿其易轴方向排列，而孔洞

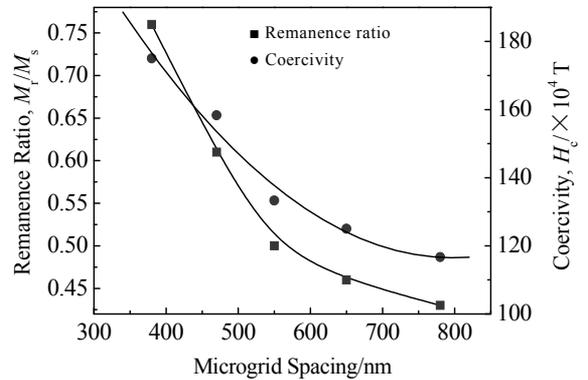


图 6 剩磁比及矫顽力与孔间距之间的关系
Fig.6 Relations between magnetic properties and microgrid spacing for Co ordered macroporous arrays

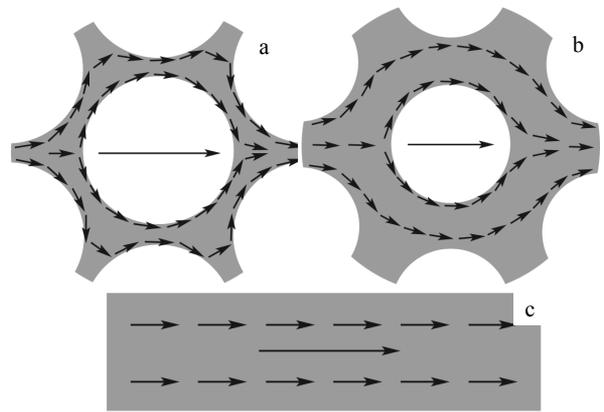


图 7 孔间距对 Co 有序大孔阵列磁性的影响机理模型
Fig.7 Influencing mechanism of microgrid spacing on magnetic properties of Co ordered macroporous arrays: (a) small microgrid spacing, (b) large microgrid spacing, and (c) Co films

形状各向异性的引入降低了退磁能,迫使磁矩沿着孔洞边缘排列,从而产生孔洞的“钉扎效应”^[12,13](图 7a、7b)。因此在磁化反转过程中,外场必须克服较大的孔洞钉扎效应及局部偶极场作用,导致了矫顽力增加。另外,当外场消失后,其形状各向异性使得孔洞边缘各磁畴的磁矩无法在最靠近磁场的易磁化方向排列,而是被迫沿着孔洞边缘方向排列,使磁矩排列保留了较多磁化饱和时的方向,导致其具有较高的剩磁比。

另外,孔间距的增大,使得有序大孔阵列的形状各向异性减小(图 7a、图 7b),其最终结果导致更多磁矩从“钉扎效应”的束缚中解脱出来,削弱了有序大孔阵列的形状各向异性对其磁矩排列的影响。此时,磁矩的排列体现出更多连续薄膜的性质。因此,随着孔间距的增大,其矫顽力和剩磁比逐渐降低,且趋势趋于平缓。

3 结 论

1) Co 有序大孔阵列的矫顽力和剩磁比随孔间距增大逐渐降低,最大达到 175.02×10^{-4} T 和 0.76,分别为 Co 薄膜的 2.2 倍和 2.5 倍。

2) Co 有序大孔阵列造成的形状各向异性是其取得优良磁学性能的原因。孔间距的增大导致孔洞形状各向异性减弱,薄膜本身磁晶各向异性增强,使得矫顽力和剩磁比降低。

参考文献 References

[1] Chen M, Pica T, Jiang Y B *et al.* *J Am Chem Soc*[J], 2007,

129(20): 6348

[2] Weekes S M, Ogrin F Y, Murray W A *et al.* *Langmuir*[J], 2007, 23(3): 1057

[3] Nie Y, Li W, An L *et al.* *Colloid Surface A*[J], 2006, 278 (1-3): 229

[4] Zhukov A A, Goncharov A V, de Groot P A J *et al.* *J Appl Phys*[J], 2005, 97(10): 10J701

[5] Martyanov O N, Yudanov V F, Lee R N *et al.* *Phys Rev B*[J], 2007, 75(17): 174 429

[6] Torres L, Lopez-Diaz L, Alejos O. *J Appl Phys*[J], 2000, 87(9): 5645

[7] Zhukov A A, Ghanem M A, Goncharov A V *et al.* *J Magn Mater*[J], 2004, 272-276 (2) : 1621

[8] Zhu R, Pang Y T, Feng Y S *et al.* *Chem Phys Lett*[J], 2003, 368(5-6):696

[9] Qi H F, Hao W C, Xu H Z *et al.* *Colloid Polym Sci*[J], 2009, 287(2): 243

[10] Qi Hongfei(祁洪飞), Hao Weichang(郝维昌), Zhang Junying(张俊英)*et al.* *Journal of Functional Materials(功能材料)*[J], 2008, 39(11): 1912

[11] Qi Hongfei(祁洪飞), Hao Weichang(郝维昌), Wang Tianmin(王天民). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)* [J], 2009, 38(6): 1080

[12] Xiao Z L, Han C Y, Welp U *et al.* *Appl Phys Lett*[J], 2002, 81(15): 2869

[13] Martyanov O N, Yudanov V F, Lee R N *et al.* *Phys Rev B*[J], 2007, 75(17): 174 429

Preparation of Co Ordered Macroporous Arrays and the Effect of Microgrid Spacing on Magnetic Properties

Qi Hongfei¹, Liu Dabo¹, Hao Weichang², Wang Tianmin²

(1. Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

(2. Beihang University, Beijing 100083, China)

Abstract: Co ordered macroporous arrays with different microgrid spacing and the same thickness were prepared via sputtering Co into the gaps of PS colloidal crystal templates by adjusting sputtering power and sputtering time. The structure and magnetic properties of the Co ordered macroporous arrays were characterized by SEM, AFM, XRD and VSM, respectively. Results show that the coercivity and remanence ratio of the Co ordered macroporous arrays are up to 175.02×10^{-4} T and 0.76, which are 2.2 and 2.5 times of those of Co films, respectively. Moreover, with the increase of the microgrid spacing, the coercivity and the remanence ratio decrease gradually. The results of theoretical analysis indicate that the excellent magnetic characteristics come from the shape anisotropies induced by the structure itself, and the competition between the shape anisotropies and the magnetocrystalline anisotropy results in the change of the magnetic properties.

Key words: Co ordered macroporous arrays; sputtering power; microgrid spacing; magnetic properties

Corresponding author: Qi Hongfei, Ph. D., Engineer, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, P. R. China, Tel: 0086-10-62496842, E-mail: qhf@ss.buaa.edu.cn