

# Co 反点阵列薄膜的制备及形貌对其磁性的影响

祁洪飞, 王锦鹏, 刘大博

(北京航空材料研究院, 北京 100095)

**摘要:** 采用胶体晶体模板方法, 通过变换聚苯乙烯 (PS) 微球粒径和溅射时间制备了相同厚度的孔径 1~5  $\mu\text{m}$  的 Co 反点阵列薄膜。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 反点阵列薄膜的矫顽力和剩磁比最大达到  $253.18 \times 10^{-4} \text{T}$  和 0.85, 分别为 Co 薄膜的 3.4 和 2.3 倍, 并且随孔径的增大逐渐降低。结合理论分析结果表明, Co 反点阵列薄膜本身的形状各向异性是其取得优良磁学性能的原因, 孔径和孔间距这两种形状因素造成的形状各向异性的变化是其磁性发生变化的物理本质。

**关键词:** Co 反点阵列; 聚苯乙烯微球; 孔径; 磁性

中图分类号: TG111.92

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2014)04-0862-04

信息技术和 IT 产业的发展对磁记录材料的磁学性能提出了更高的要求。通过构筑周期性有序结构以提高磁性材料的磁记录密度成为该领域的重要方向和研究热点之一, 例如磁性纳米线、磁环以及磁性点阵等有序结构<sup>[1-3]</sup>。但是上述结构体系存在“超顺磁效应”的限制, 难以保持稳定的磁性, 甚至导致存储失效, 这是其无法避免的缺陷。磁性反点阵列薄膜是新近发展的一种磁性有序结构, 其通过对模板阵列的反向复制而获得。因此磁性反点阵列薄膜不仅克服了“超顺磁效应”的限制<sup>[4]</sup>, 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以及高剩磁比和存储密度高等优势<sup>[5-7]</sup>。基于此, 反点阵列薄膜成为极具应用潜力的新型高密度磁记录材料。但是, 磁性反点阵列薄膜的磁性在很大程度上受制于其采用模板的有序程度和形貌, 大范围内高度有序的磁性反点阵列薄膜的制备仍然是制约其发展的瓶颈技术。而且, 磁性反点阵列薄膜的形貌亟待丰富, 形貌对其磁性的影响规律有待系统研究。金属 Co 具有优异的磁学性质, 其单轴各向异性较强, 磁晶各向异性常数 (室温可达  $4.61 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ ) 和居里温度 (可达 1043 K) 远高于 Fe 和 Ni, 因此 Co 在高密度磁记录材料的研究和应用领域颇受重视<sup>[8]</sup>。

本工作利用聚苯乙烯 (Polystyrene, PS) 胶体晶体模板技术, 采用磁控溅射工艺, 通过变换 PS 微球的粒径, 制备出一系列相同厚度、不同形貌的大范围高度有序的 Co 反点阵列薄膜。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 反点阵列薄膜的结构和磁性进行了表征, 同时, 制备了相同厚度的 Co 薄膜结构作为对比研究, 并讨论了孔径对于其磁学性能的影响规律。

## 1 实验

单分散聚苯乙烯 (PS) 微球, 直径分别为 1.2、2.5、3.5、4.8、5.8  $\mu\text{m}$ , 按照文献[9]的方法制备; 石英基底, 尺寸为  $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 1 \text{ mm}$ ; Co 靶尺寸为  $\Phi 60 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ , 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分别将上述粒径的 PS 微球组装成相应的单层胶体晶体模板。Co 反点阵列薄膜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  $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ , 溅射功率均为 70 W。溅射时间为 7~15 min, 并且随模板中 PS 微球粒径的增大而减小, 以确保样品具有相同的厚度。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、不同形貌的 Co 反点阵列薄膜。保持其它溅射参数不变, 溅射时间为 5 min, 在石英基底上制备相同厚度的 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 反点阵列薄膜的表面形貌。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

收稿日期: 2013-04-05

基金项目: 北京航空材料研究院创新基金项目 (KF53090315)

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

Cu 靶的  $K\alpha$  射线, 扫描步长为 0.02 %。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 °C)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面形貌

图 1 给出了孔径分别为 1.0、2.1、3.0、4.1、5.0  $\mu\text{m}$  的 Co 反点阵列薄膜的 SEM 照片。可见, 本实验制备的反点阵列薄膜在较大范围内高度有序, 每个孔周围均匀密排着 6 个孔, 孔径大小一致, 呈规则的圆形结构, 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。另外, 随着所用胶体晶体模板中 PS 微球直径的增大, 样品的孔径和孔间距也随之增大。经 SEM 测试, 上述样品的孔间距与孔径成正比, 约为相应孔径尺寸的 1/6。

图 2 给出了孔径为 1.0  $\mu\text{m}$  样品的 AFM 照片和阵列高度。经线扫描测试可见, 样品在石英基底上的高度为 57.8 nm。继而对其余孔径样品进行了测量分析, 发现上述样品的阵列高度基本相同, 均在  $56\text{ nm} \pm 2\text{ nm}$  范围。结果表明, 通过变换 PS 微球粒径和对溅射参数的控制, 制备了具有厚度近似相同、孔径不同的 Co 反点阵列薄膜。

对于本实验采用的胶体晶体模板方法, 由于溅射中利用较强的电压加速  $\text{Ar}^+$  轰击 Co 靶面, 会产生具有较

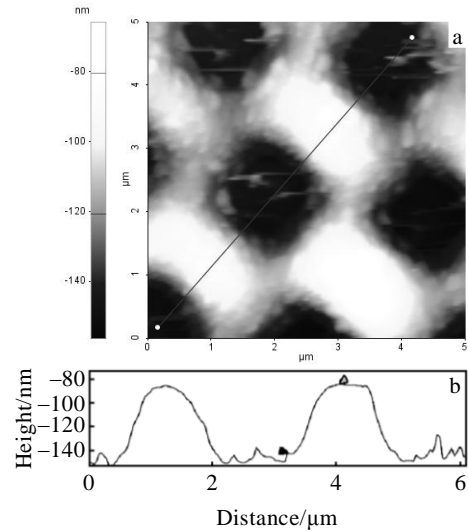


图 2 孔径 1.0  $\mu\text{m}$  样品的 AFM 分析

Fig.2 AFM analysis of Co antidot arrays with 1.0  $\mu\text{m}$  microgrid diameter: (a) AFM image and (b) the height of microgrid

高动量的 Co 原子, 其在穿越微球模板缝隙时会发生绕射现象。绕射使 Co 原子在模板缝隙间发生沉积, 形成 Co 反点阵列薄膜。粒径较大的 PS 微球之间存在更大的缝隙, 这使 Co 原子有更大的绕射空间, 会在基底表面沉积的更宽、更厚。也就是说, 所形成的反点阵列薄膜的孔间距与厚度均应与其孔径成正比。因此, 需要通过调节溅射时间进行调制以确保样品的厚度近似相同。

图 3 为厚度 56.7 nm Co 薄膜样品的 X 射线衍射图谱。可以看到图中只在  $44.26^\circ$  和  $75.94^\circ$  位置出现了衍射峰, 其中以 Co 的 (002) 衍射峰最强, 结果表明本实验制备的 Co 薄膜和反点阵列薄膜有良好的结晶取向。

### 2.2 孔径对磁性的影响

图 4 给出了孔径为 1.0  $\mu\text{m}$  样品在不同磁化方向上的磁滞回线。外场平行反点阵列膜面时测得矫顽力约为  $253.18 \times 10^{-4}\text{ T}$ , 磁场很容易达到饱和; 当外场垂直膜面时的矫顽力为  $472.36 \times 10^{-4}\text{ T}$ , 很难磁化到饱和。表

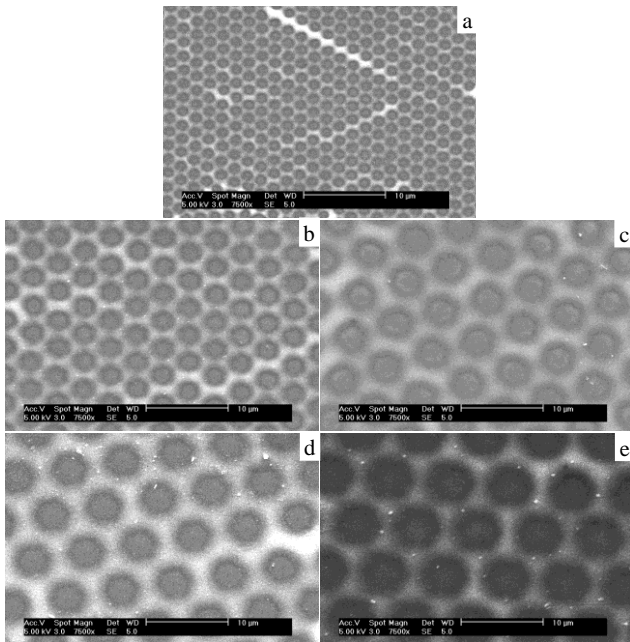


图 1 Co 反点阵列薄膜的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of Co antidot arrays with different microgrid diameters: (a) 1.0  $\mu\text{m}$ , (b) 2.1  $\mu\text{m}$ , (c) 3.0  $\mu\text{m}$ , (d) 4.1  $\mu\text{m}$ , and (e) 5.0  $\mu\text{m}$

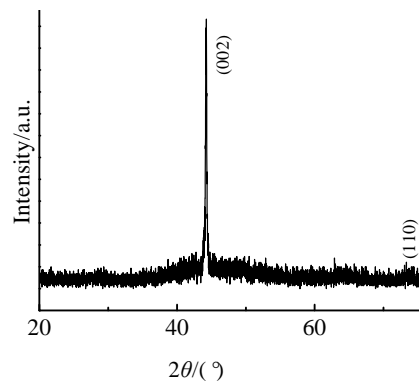


图 3 原 56.7 nm Co 薄膜的 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of Co films with the thickness of 56.7 nm

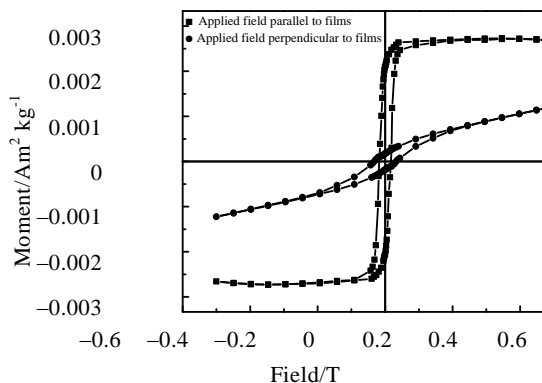


图 4 孔径为 1.0 μm 样品的平行及垂直薄膜方向的 VSM 图谱

Fig.4 Magnetization curve of Co antidot arrays with 1.0 μm microgrid diameter

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。

测试了其它孔径 Co 反点阵列薄膜在不同磁化方向上的磁滞回线，其易磁化方向均为平行于膜面方向。图 5 给出了反点阵列薄膜孔径对剩磁比和矫顽力的影响。可见，孔径为 1.0 μm 的样品具有最大的矫顽力和剩磁比，分别为  $253.18 \times 10^{-4}$  T 和 0.85。随着孔径的增大，样品矫顽力和剩磁比均呈现出明显的下降趋势，并且下降幅度迅速增大。孔径为 5.0 μm 时矫顽力和剩磁比最小，分别为  $152.64 \times 10^{-4}$  T 和 0.54。此外，测试了 Co 薄膜样品在平行于膜面方向上的矫顽力和剩磁比，分别为  $73.95 \times 10^{-4}$  T 和 0.37。Co 反点阵列薄膜的矫顽力和剩磁比远高于其薄膜样品，其中，孔径为 1.0 μm 样品的矫顽力和剩磁比分别为 Co 薄膜的 3.4 倍和 2.3 倍。

由于样品具有近似相同的厚度，因此，其磁性变化主要由孔径的变化引起。孔径对 Co 反点阵列磁性影响的机理模型如图 6 所示，其中小箭头方向代表磁畴中磁

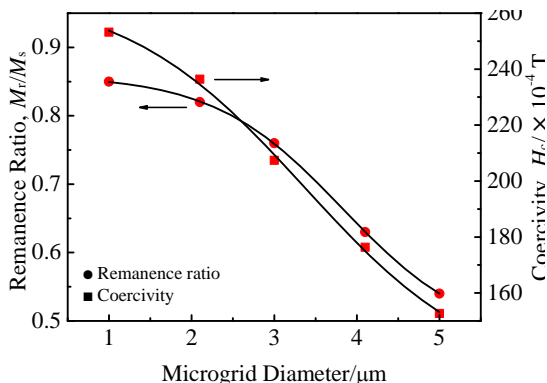


图 5 剩磁比及矫顽力与孔径之间的关系

Fig.5 Relations between magnetic properties and microgrid diameter for Co antidot arrays

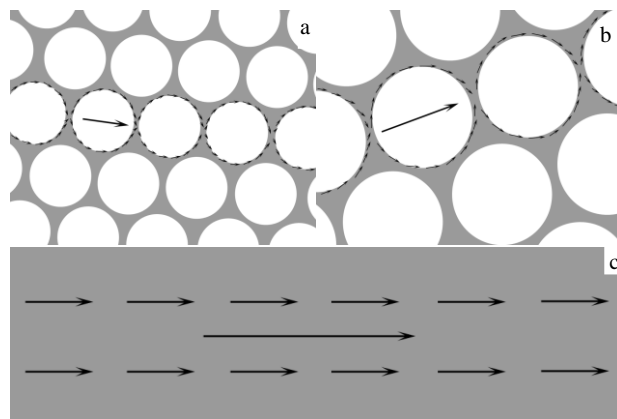


图 6 孔径对 Co 反点阵列薄膜磁性的影响机理模型

Fig.6 Influencing mechanism of microgrid spacing on magnetic properties of Co ordered macroporous arrays: (a) small microgrid diameter, (b) large microgrid diameter and (c) Co films

矩取向，大箭头方向为外场方向。

连续薄膜的矫顽力由磁晶各向异性决定，磁矩会沿着易轴方向排列，磁化饱和后，磁矩很容易向着外场方向（图 6c）。Co 反点阵列薄膜中，磁晶各向异性使磁矩沿易轴方向排列，而孔洞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”（图 6a、图 6b）<sup>[12,13]</sup>。在随后的磁化反转过程中，外场必须克服较大的孔洞钉扎效应及局部偶极场作用。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，而是保留了较多磁化饱和时的方向。因此，所制备的 Co 反点阵列薄膜的矫顽力和剩磁比远高于其薄膜样品。

反点阵列孔径的增大，使得在相同面积中包含的周期排列数目减少，从整体上降低了反点阵列的形状各向异性，使其连续薄膜的性质逐渐增强。因此，随着孔径的增大，由孔洞引起的形状各向异性对磁畴中磁矩造成的钉扎效应逐渐减弱，使得矫顽力逐渐降低。而且，当磁场强度减到零后，较大孔洞边缘处各磁畴中的磁矩更容易在最靠近磁场的易磁化方向上排列，这使得磁矩排列保留了较少的磁化饱和时的方向。因此，随着孔径增大，剩磁比逐渐降低。另外，随着孔径增大，孔间距也在增加，这同样使其形状各向异性减小，最终导致有更多的磁矩从钉扎效应中解脱出来，削弱了形状各向异性对磁矩排列的影响。正是孔径和孔间距这两种形状因素造成的形状各向异性的变化共同导致了矫顽力和剩磁比随着 Co 反点阵列孔径的增大而降低。

### 3 结 论

1) 利用聚苯乙烯 (PS) 胶体晶体模板技术, 通过变化 PS 微球的直径和对溅射参数的调制, 制备了孔径 1~5  $\mu\text{m}$  的大范围高度有序的 Co 反点阵列薄膜。

2) 反点阵列薄膜的矫顽力和剩磁比远高于其薄膜样品, 最大达到  $253.18 \times 10^{-4}$  T 和 0.85, 分别为 Co 薄膜的 3.4 倍和 2.3 倍。反点阵列薄膜的形貌对其磁性影响显著, 随孔径增大, 矫顽力和剩磁比逐渐降低。

3) Co 反点阵列薄膜的形状各向异性是其取得优良磁学性能的原因。孔径的增大使孔间距随之增大, 孔径和孔间距这两种形状因素造成的形状各向异性的变化共同导致其形状各向异性减弱, 使矫顽力和剩磁比降低。

#### 参考文献 References

- [1] Su Yikun(苏轶坤), Tang Jiaoning(汤皎宁), Li Junqin(李钧钦). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(7): 1189
- [2] Li Y, Wang T X. *J Magn Magn Mater*[J], 2010, 322(18): 2773
- [3] Yan Z J, Takahashi S, Hasegawa T *et al. J Magn Magn Mater* [J], 2012, 324(22): 3737
- [4] Martyanov O N, Yudanov V F, Lee R N *et al. Phys Rev B*[J], 2007, 75(17): 174 429
- [5] Tripathy D, Vavassori P, Porro J M *et al. Appl Phys Lett*[J], 2010, 97(4): 042 512
- [6] Paz E, Cebollada F, Palomares F J *et al. J Appl Phys*[J], 2012, 111(7): 073 908
- [7] Fettar F, Cagnon L, Rougemaille N. *Appl Phys Lett*[J], 2010, 97(19): 192 502
- [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 Antidot Arrays and the Effect of Morphology on Magnetic Properties

Qi Hongfei, Wang Jinpeng, Liu Dabo

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

**Abstract:** Highly ordered Co antidot arrays with different pore diameters (1.0, 2.1, 3.0, 4.1, 5  $\mu\text{m}$ ) and the same thickness were prepared via sputtering Co into the gaps of PS colloidal crystal templates with different sputtering time. The structure and magnetic properties of Co antidot arrays were characterized by SEM, AFM, XRD and VSM. It is found that the coercivity and remanence ratio of Co antidot arrays are up to  $253.18 \times 10^{-4}$  T and 0.85, respectively, and they are 3.4 and 2.3 times larger than those of Co films, respectively. Moreover, with the increase of the pore diameter, 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 change of the shape anisotropies caused by pore diameter and pore spacing results in the change of the magnetic properties.

**Key words:** Co antidot arrays; polystyrene microsphere; pore diameter; magnetic properties

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