

磁記錄材料介紹

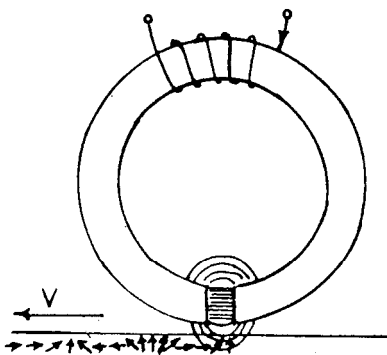
黃暉理 · 楊志信

所謂「磁記錄」，就是利用物體磁化的特性來貯存資料的方法。早在西元 1900 年就由丹麥人 Valdemar Poulsen 先生發明。到了西元 1939 年，氧化鐵顆粒發明以後，磁記錄就一直迅速發展，如今其前途仍是不可限量。做為貯存資料的工具，自有一些理由來說明其風行的原因：即便宜、傳真與可靠性，再者是原理簡單、可迅速的使用（讀、寫或擦拭），材料不會被破壞、可以重覆使用、資料可以永久保存。當然，其本身也有一些缺點，即需一定的就位時間，記錄是看不見的，輸出的信號水平低，複雜的力學驅動。但瑕不掩瑜，隨著材料的開發（見表一）與技術的進步，磁記錄在可預見的未來，對大量資料貯存仍居於獨占性地位。

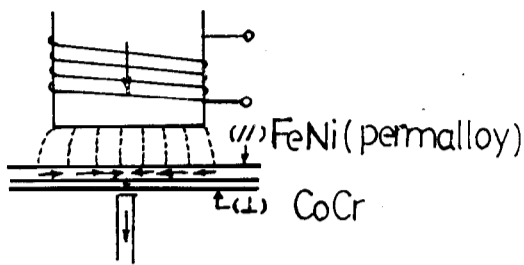
表一 磁記錄材料介紹圖解

順序	年代	磁帶材料的發展
1	1900	Poulsen 先生發明磁記錄 硬鋼（鋼琴鐵線直徑 0.02"）
2	1935	Cunife (20% Fe, 60% Cu, 20% Ni)
3	1938	Vicalloy (38% Fe, 52% Co, 10% V)
4	1939	等軸的 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粒子
5	1954	針狀的 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粒子 (Camras 公司)
6	1961	二氧化鉻粒子 (Du Pont 公司)
7	1967	SD 磁粉末 (TDK 公司)
8	1972	MO-2228 (Pfizer 公司)
9	1973	Avilyn-鈷吸附 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ (TDK 公司)
10	1978	金屬粉末

傳統上，磁記錄是利用通以訊號電流的環狀磁頭（ring type head，見圖 1）來磁化經過其旁的磁性媒體（magnetic media）。因經由磁頭開隙（gap）產生的磁場，其大部份分量在沿經（longitudinal）的方向，因此媒體經過磁化後遺留下的殘餘磁化量（remanent magnetization）方向大部份也是在沿經方向，因此我們稱此種記錄方式為沿經式或縱長式記錄（longitudinal recording）。在西元 1977 年日本人岩崎（Iwasaki）先生提出如圖 2 的磁頭構造，輔極（Auxiliary Pole）產生的磁場，經主極（ μ 很大）導引，其方向大都垂直於媒體表面，因而媒體大都沿垂直方向磁化，此種方式我們稱之為垂直式記錄（Perpendicular Recording）。



圖一 典型環狀磁頭；磁頭開隙（gap）逸出之磁場與媒體層之磁性材料交互作用，完成讀寫功能



圖二 日入岩崎 (S. Iwasaki) 發明之垂直磁化磁頭

為了使媒體中記錄的資料能安全地保存，將來讀取時能得到較大的訊號，作為磁記錄表面媒體之用的材料，須至少具備數百奧斯特 (Oe) 的矯頑磁力 (coercive force ，底下用 Hc 稱之)、高的磁滯特性環方度 (loop Squareness) S，各方異性 (anisotropy)。由於材料製造方法不同，可分為顆粒狀媒體 (particulate media) 與薄膜媒體 (thin film media)；又依不同的記錄方式，可分為沿經式記錄媒體與垂直式記錄媒體。由於歷史發展的過程及經濟的因素，媒體幾乎被伽瑪三氧化二鐵 ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) 所獨占。茲分述如下：

I、沿經式記錄媒體 (Longitudinal Recording Media)

一、顆粒狀媒體 (Particulate Media)

由於發展歷史悠久，對它的經驗較豐，其磁性易於控制。實際上在磁帶上其 Hc 約在 250 ~ 1200 Oe 之間，在磁碟片則在 250 ~ 600 Oe 之間。製造顆粒粒子時，要求①粒子 (particle) 應小 (其長度在 1000 Å ~ 1 μm 之間，並為單一磁域 (single domain) 的粒子) 以增加 Hc 值，減少雜訊。粒子的大小值應均等，以產生較窄的脈波及平滑的敷層表面 (coating surface)。②粒子外表應該是清潔的 (即沒有枝蔓 (dendrite) 及細孔)，能均勻彌散。粒子的表面和黏附物應能相容。③較大的表面積，增加

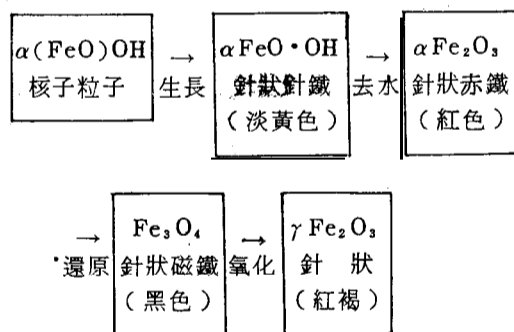
物理季刊 (七卷二 ~ 四期) 1985 年 72

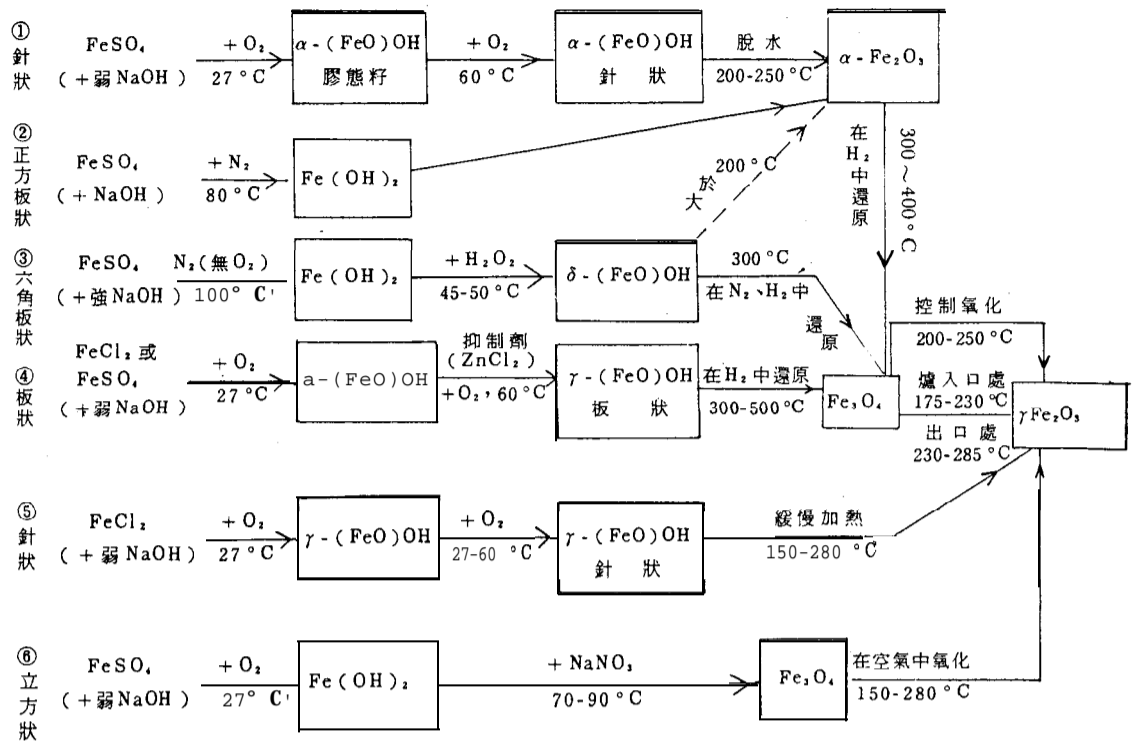
添入黏附物中粒子數目。合適的粒子有：

1. 氧化鐵 ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 與 Fe_3O_4)

自然出現的 Fe_3O_4 與 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的顆粒通常是等軸的，其 Hc 值低，磁結晶各方異性 (magnetocrystalline anisotropy) 會隨溫度呈顯著變化，不適合磁記錄使用；因此配製的顆粒，其形狀大多是針狀的 (acicular)，其各方異性多由形狀造成的，對溫度而言是穩定的。雖然 Fe_3O_4 的飽和磁化強度 (Saturation magnetization) M_s 高於 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的約 20%，且 Fe_3O_4 的 Hc 值高於同大小，同形狀的 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 約 15%，但由於① Fe_3O_4 在大氣中易氧化成 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ (反鐵磁性物質)，② Fe_3O_4 的調適效應 (Accommodation) (註 1) 較 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 顯著，③由 Fe_3O_4 製成的磁帶易感受透磁 (print-through) (註 2)，因此幾乎現今市場上的氧化鐵類記錄表面概由 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粒子製成。當粒子被配製為長約 0.1 ~ 0.7 μm，縱橫比 (Aspect ratio) 為 3 : 1 ~ 10 : 1 的針狀形體時，形狀各方異性提供範圍在 250 ~ 400 Oe 間的 Hc 值。

配製氧化鐵的主要方法如圖 3 所示，典型的過程是：





圖三 氧化鐵主要配製方法及反應過程方塊圖

假如使 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 再還原為 Fe_3O_4 ，然後在溫度 200°C 下再氧化成 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，則可得到較好的磁性，如 H_c 值增到 400 Oe 、改變起始原料 (starting material)，或反應過程的條件，可得到不同特性的氧化鐵，如 $\gamma-(\text{FeO})\text{OH}$ 製成的針狀的 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ (暫稱 $\gamma\text{-L}$ ，有別於由 $\alpha-(\text{FeO})\text{OH}$ 所製成的，後者暫稱 $\alpha\text{-G}$) $\gamma\text{-L}$ 粒子外形呈現針狀，較少的枝蔓，並具有較高的 H_c 值，而且比 $\alpha\text{-G}$ 更易於彌散、排列取向 (orientation) $\sigma_r(\parallel) / \sigma_r(\perp) \geq 3.3$ 。由 $\delta(\text{FeO})\text{OH}$ 製成的 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ (板狀)，其 H_c 據稱可達 500 Oe (粒子平均大小為 $0.6\mu\text{n}$)。最先使用在磁記錄的氧化鐵是立方形粒子，其 H_c 在 $75\text{-}150\text{ Oe}$ ，對現今而言是太低了！但若用鈷離子來代替 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$

中 Fe^{2+} 離子的部份，則有較大的 H_c 值。這是由於鈷所導入的磁結晶各方異性使然。

2. Berthollide 氧化物 ($\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{O}_3$)

當 Fe_3O_4 不完全氧化成 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 時便產生 Berthollide 化合物。其成分介於 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 之間，是現今商業上氧化鐵中 H_c 值最高的粒子。其製法之一是把 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粒子彌散於硫酸亞鐵溶液中，抽掉空氣，加熱到 90°C ，得到一種 $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 0.23:1$ 的氧化鐵，其 $H_c = 420\text{ Oe}$ ， $\sigma_r = 87\text{ emu/g}$ 。Bethollide 氧化物提高 H_c 的來源至今仍未盡明瞭，有人認為是 Fe_3O_4 核被一層 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 包圍所致；另一值得一提的現象是其 H_c 值隨時間而增加。

3. 鈷代氧化鐵 (Cobalt - Substituted iron oxide)

氧化鐵的 H_c 值最大約在 400 Oe 左右，如以短的波長記錄時，須找尋具有較高 H_c 的粒子以抵抗去磁作用 (Demagnetization)。其途徑有二，一是提高粒子的針狀率，另一是在氧化鐵中添加某些元素以改變其性質。實驗數據告訴我們，如在氧化鐵中添加金屬鈷，即可提高粒子的 H_c 值。在配製氧化鐵時，混合鐵鹽與鈷鹽溶液作為起始材料，所製成的氧化鐵 (Fe_3O_4 或 γFe_2O_3) 中有部份鐵離子被鈷離子取代 (就是 B 位址 (site) 上的鐵)，因此稱為鈷代氧化鐵。用此方法製成的粒子多傾向於小的且是等軸的，因此其各方異性是由磁結晶所引起的，此磁結晶各方異性能提高粒子的 H_c ，甚至高達 800 Oe 以上。其來源是鈷離子的電子結構與在立方反尖晶石結構 (Inverse Spinel Structure) 中 B 位址上的結晶場交互作用，此交互作用給予電子自旋一個和位址的局部幾何有關的優先方向 (preferred direction)。交換作用使鈷離子的自旋與鐵離子的自旋耦合，因此給氧化物結構增加了磁結晶各方異性。由於氧化鐵晶格的立方對稱性，鈷離子能任意地分佈在 B 位址上的粒子將有某些磁化優先軸 (preferred axes)，這多軸各方異性可使樣品中任意取向的 (randomly oriented) 粒子的磁方度 (squareness) 大幅提高，有時超過 0.8 以上。(此一特性，可使此類粒子作為高密度似垂直記錄 (quasi-perpendicular recording) 材料用，見下面)。鈷代氧化鐵雖然具有上述優點，作為記錄材料，仍有其缺點。由實驗可知，鈷代四氧化三鐵的第一階各方異性常數 K_1 會隨鈷含量與溫度而改變；鈷含量增加時， K_1 快速地會由負值轉為正值， H_c 隨之升高。因此藉含鈷量之改變，可配製所要的各種 H_c 值的粒子。再者溫度升高時， K_1 (H_c 跟着) 不幸地急速減少，而殘餘磁化強度 M_r 減小的速率卻比 H_c 來得小。 M_r 大小和去磁作用場成正比， H_c 代表抗拒去磁作用能力，因而輸出訊號 (正比於媒體上的 M_r 值) 和溫度密切有關，解決此一問題可藉添加 Zn、Mg、Ca 或 Cd 以增加 M_r 的溫度相依性配合 H_c 的溫度相依性來達成。

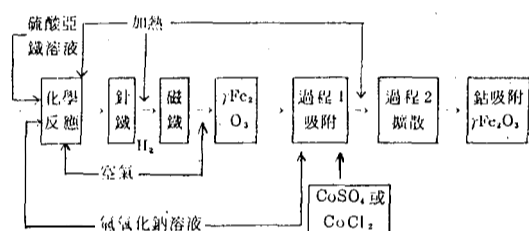
鈷代氧化鐵可藉不同的起始原料及反應過程來製成不同的 $Co_x Fe_{3-x} O_4$ 或 $\gamma (Fe_{1-x} Co_x)_2 O_3$ ，如混合氯化鐵和氯化鈷的溶液可製成 $CoFe_2O_4$ 鈷鐵滲氧磁物 (Cobalt-Ferrite)。而氯化鐵和硝酸鈷可製成含鈷量在 0.2~0.3% 間的 $\gamma (Fe_{1-x} Co_x)_2 O_3$ ，硫酸鐵及硝酸鈷可製成二價鐵被部份取代的 $Co_x Fe_{3-x} O_4$ 。若氧化鐵的成份是 Berthollide，則配製成的鈷代氧化物據說其 H_c 值超過 1000 Oe。

4. 鈷注入式 γFe_2O_3 (Cobalt-Impregnated γFe_2O_3)

由上一節知道在起始材料中加入鈷鹽，粒子的針狀率 (acicularity) 大為減少，其磁性和溫度有極大的關聯，我們又知道由粒子形狀所造成的各方異性顯然和溫度只有些微的關係 (因形狀不隨溫度變化做太大的改變)，因此我們可另闢一條配製含鈷金屬而仍維持 γFe_2O_3 的針形粒子的途徑，以鈷化物和鐵的氧化物或氫氧化物接觸，再加熱使鈷逐漸從粒子表面擴散進去，此粒子就是鈷注入式 γFe_2O_3 。此粒子內部鈷的分佈是不均勻的 (有別於鈷代氧化鐵，其鈷在粒子內部的分佈是均勻的)，大部份集中在粒子表面層，越往內層，鈷含量越少，因此這類粒子可保有形狀各方異性 (由 γFe_2O_3 提供) 與由含鈷區域得來的磁結晶各方異性，只需要少量的鈷就可得到一定量的總各方異性，比鈷代型氧化鐵呈現較少的溫度敏感性。在配製時，可以鈷化物 (如 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$) 塗於針形 γFe_2O_3 粒子上可得鈷注入型 γFe_2O_3 粒子，其 H_c 值隨 Co 含量急速上升，在 Co 佔 17.5% 時 H_c 達 850 Oe；或者塗鈷化物於 αFe_2O_3 成 $\alpha - (FeO)OH$ ，可製得鈷含量為 0~8% 的氧化鐵，其 H_c 值在 235~560 Oe 之間。而用以擴散 Co 或 CoO 進入氧化鐵表面所需溫度應控制在 250~450°C 間，因太高的溫度會破壞粒子的針狀。此外也可添加 Zn，其量等於或大於鈷量 (3.5% 含 Zn 量是最佳值)，此方法可用以穩定 M_r 及 H_c 的時間、溫度相依性。此穩定效應來自鈷的結晶各方異性減少，再者添加氫化亞銅於鈷鹽中，可提升熱的穩定性。注入鈷的氧化

鐵亦難免蒙受溫度及應力的不穩定性，因此有人嘗試使鈷局限於粒子表面附近，使針形的核心氧化鐵之外圍包以一層鈷代氧化鐵，如此鈷代氧化鐵的各方異性和針形氧化鐵的形狀各方異性一致，提升 Hc 值，更重要地減低 σ_r 及 Hc 對溫度的敏感性。此類粒子又稱爲鈷吸附式氧化鐵 (Co-absorbed iron oxide)

鈷吸附式粒子除了沒有鈷代或注入型氧化鐵的缺點外，另外具有高的 Hc 值，好的取向，及與溶劑及黏附物具有好的弄濕性 (Wetting)。由 TDK 公司所製成的 Avilyn 粒子 (鈷吸附 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) 正廣泛地應用在各種類型的磁記錄媒體上。在日本，此型材料已取代二氧化鉻材料。配製的方法主要有兩種：一是氧化鐵懸浮於含 Co^{2+} 離子的溶液，加入鹼液，如 NH_4OH 或 NaOH ，再對此混合物加熱，但溫度不到使鈷擴散進入氧化鐵的程度。在此情況下沒有鈷進入氧化鐵內部而能防止因鈷移動引起的不穩定性。第二主要方法是加 Co^{2+} 和 Fe^{2+} (通常在約 1:2) 於 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粒子的懸浮液中，增加 pH 值到鹼性液的水平，再加熱，如此一層近於鈷鐵滲氧磁物 (CoFe_2O_4) 長在表面處，擁有一單軸各方異性，增強了核心粒子的各方異性。



圖四：配製鈷吸附式氧化鐵的流程

通常以 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 而不是 Fe_3O_4 作為起始材料，因該樣品的熱穩定性較佳；當鈷含量增加時，Hc 隨之增加，到鈷含量為 2% 左右爲止。其 Hc 值約在 500 ~ 600 Oe 之間。

5. 二氧化鉻 (Chromium dioxide)

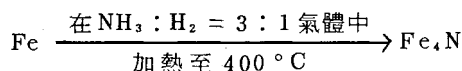
二氧化鉻 (CrO_2) 是商業上第一個可用的高 Hc (大於 450 Oe) 的粒子，在 1960 年代中期引入，首先用在數位 (計算機) 磁帶上，然後在音頻磁帶上使用，現在應用在視頻錄影機及資料記錄磁帶上 (其地位僅次於 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，但漸受鈷吸附氧化鐵的威脅)。其粒子爲完美的針形，外表乾淨，沒有枝蔓及空隙，大小均稱，塗佈 (coating) 時，較能均勻彌散，容易排列取向，產生極佳的高密度 (短波長) 記錄行爲。然而①由於製造過程需要高溫高壓，因此價格較貴 (約爲氧化鐵的三倍，但跟鈷吸附氧化鐵約相近)，②粒子本身較硬，產生較高的磨損率，且③二氧化鉻並非自然的產物易和大氣或黏附物起化學反應，因此比 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粒子不穩定，④其居里溫度 (只有 119°C 左右) 在較高溫情況下使用時，可靠性較差。配製二氧化鉻粒子的方法主要有四種：① $\text{CrO}_2\text{-Cl}_2$ 的熱分解，②在氧氣壓力下，純 CrO_3 的熱分解，③ CrO_3 水溶液的分解，④ CrO_2Cl_2 的蒸氣沈積。商業上最常用的方法是等莫耳的 CrO_3 和水在氧氣壓力中起熱分解。若在反應過程中添加如 Sb、Te、Fe 等可改變反應條件及物理性質，加 Sb_2O_3 時，反應溫度及壓力可降至 300°C 及 50 kg/cm²，粒子 Hc 值增加，大小減小， σ_r 降低。加 2% Te 時，居里溫度升高 20°C，加 5% P 減小 Hc 及居里溫度。加 S 及 Te，可減低磨損率。加 Rh 及 Ir 增加 Hc，減少 σ_r ，但可增加方度，再者適當的表面處理及黏附物的選擇，可增加粒子的穩定性及減少磨損率。

6. 金屬粒子 (Metal Particles)

金屬粒子的特點在於其可製成較高的磁化強度與矯頑磁力。鐵、鈷及其合金的高飽和磁化強度使薄塗層仍維持高訊號水平並提高鑑別率成爲可能，高的 Hc 對於位元長度或記錄波長減小時，愈爲重要的去磁作用，產生抗拒力。但不幸地，金屬微粒化性活潑，因此須利用某些穩定模式，使其表面化性鈍態化，但這相對地減少其殘餘磁化量 (仍約爲氧化鐵的二倍)。

製造的方法有下列五種：(1)氧化物、氫氧化物、草酸在氫氣中還原。(2)在硼氫化物或次磷酸鹽水溶液中還原。(3)有機金屬化合物之分解。(4)真空蒸鍍及濺

鍍 (Sputtering)。(5)電鍍等方法 (見圖 5)。其中以硼氮化合物還原鐵鹽的方法最為有效,但是最貴。商業上最常用的是氧化物、草酸鹽、氫氧一氧化物還原,若在反應過程中加入磁場可減小粒子的大小及增加其 Hc 及 S 值。其粒子是由一串由幾十個圓球所連成。各圓球的半徑約在 $100 \sim 800 \text{ \AA}$ 之間,圓球半徑增加, Hc 減少,由此方法所得 Hc 可達 400 到 1000 Oe 以上。在鐵中加鈷或鎳,可以改變 Hc,鈷含量增加時 Hc 先增加,然後減少,在鈷含量為 30 at % 時最大 (約在 1250 Oe 左右)。增加 Ni 時先減小後增加,然後再減小。



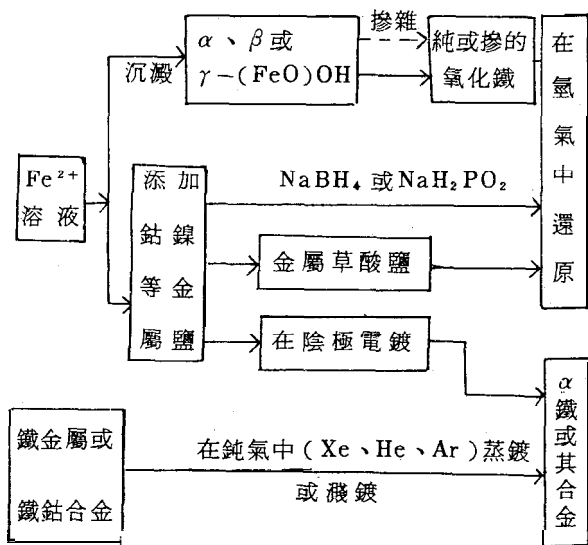
Fe_4N 粒子大小約在 $200 \sim 400 \text{ \AA}$ 之間, Hc 在 400 ~ 800 Oe 之間, $\sigma_s = 120 \text{ emu/g}$ 而其化學穩定性比金屬粒子為佳。有關粒子媒體的磁性可參看表二。

二、薄膜類媒體 (Thin Film Media)

沿經磁記錄在位元密度增高時,訊號的擁擠 (crowding) 現象顯著,造成訊號峰值相位偏移,訊號水平降低,因而導致失誤。解決的辦法就是使訊號寬度變窄,亦即要求較窄的磁化轉遞長度,降低飛行高度,減小敷層厚度及增加磁化強度等。而粒子媒體敷層,受制於粒子本身的大小,非磁性黏附物及為了減少與磁頭磨擦所塗上的一層潤滑劑,磁塗層很難薄於 $1 \mu\text{m}$,而真實飛行高度亦難再降低,磁化強度無法升高,且由於粒子媒體的磁滯曲線 (Hysteresis curve) 在 Hc 點附近的斜率不陡,在寫訊號時,會造成一不算窄的轉遞長度,因此在往高密度發展時須找尋滿足上述條件的媒體,即金屬及氧化鐵等薄膜類媒體。

1. 金屬薄膜 (Metal Films)

金屬薄膜有近於長方形的磁滯曲線 (可減小轉遞長度,雖然這會增大去磁場,但在此較著重訊號寬度),可製成薄到幾百埃的膜層 (厚度小,去磁因子 (Demagnetizing factor) 減小,訊號寬度減小) 及平滑的表面 (可降低磁頭與磁性媒體的距離) 及相當高的磁化強度 (因媒體層是 100 % 磁性,磁化強度也不能太高,而產生惱人的去磁作用,須視所欲訊號水平及 Hc 值而定) 與 Hc (須高足以保護訊號免受外來磁場的擦拭並足以抗拒去磁場,但也不能太高使得寫、擦拭時磁頭無法轉變其磁化方向)。



圖五 鐵及其合金製造流程

製造金屬粒子算是容易,但防止其受到大氣與黏附物 (binder) 的腐蝕卻是一大挑戰,這也可說明金屬粒子直到最近才廣為使用的理由。保護的方法有:(1)粒子表面層故意氧化,其氧化體積約佔 10%,(2)以無機化合物 (如鉻) 或有機化合物塗於表面。(3)仔細選擇黏附物,如納粒子於多元酯膜內。(4)金屬鐵粒換成氮化鐵 (Fe_4N) 的形式。其過程為

表二 粒子材料的磁性質

	σ_s (emu/g)	θ_c (°C)	K_1 (erg/cc)	ρ (g/cc)	H_c (Oe)	$S =$ (σ_r/σ_s)	形狀及大小 (μm)	
γFe_2O_3	74	590	-4.64×10^7	5.07 (bulk)	75-150	0.46	立方 0.05 ~ 0.03	
				4.60 (particles)	250-320	0.50	針狀 $l \approx 0.2-0.7$ $l/w \approx 7$	
					350-375	—	板狀 $l/w \approx 10$ $w/t \approx 4$	
$Fe_2O_3 - Fe_3O_4$	~ 80	590	-3.0×10^7		300-450	- 0.5	針狀 $l \approx 0.2-0.7$ $l/w \approx 7$	
Fe_3O_4	92 (bulk) 84 (particles)	585	-1.1×10^8	5.197 (bulk)	≈ 300	—	立方 ≈ 1	
				4.9-5.1 (particles)	305-335	0.5	針狀 $l \approx 0.2-0.7$ $l/w \approx 7$	
					350-450	—	板狀 $l \approx 1$ $l/w \approx 10$ $w/t \approx 4$	
$Co_x Fe_{3-x} O_4$ x = 0.1 1.0	87 65	580 520	1.0×10^8 1.8×10^8	— —	100 980	~ 0.51 ~ 0.51	立方 0.2 立方 1.0	
	$\gamma - Co_x Fe_{2-x} O_3$ x = 0.04 0.06 —	70 62 80.2	525 — 525	$\sim +1.0 \times 10^8$ — $\sim +1.0 \times 10^8$	4.67 — 4.67	400 515-600 480	- 0.5 - 0.5 0.58	立方 0.05-0.08 立方 0.05-0.08 針形 $l \approx 0.2-0.5$ $l/w \approx 7$
鈷注入式 $\gamma (Fe_{1.96}Co_{0.04})_2 O_3$		73	—	Ku - $+ 1.5 \times 10^8$	—	470-550	0.49	針狀 $l \approx 0.2-0.5$ $l/w = 7$
$(Co, Fe)_2 O_3$ $-(Co, Fe)_3 O_4$		60	—	—	—	580-700	0.50	—
CrO_2	73 72	117 117	$+2.5 \times 10^5$ $+2.5 \times 10^5$	4.88 — 4.95 4.88 — 4.05	470 650	0.49 0.49	針狀 $l \approx 0.28$ $l/w \approx 10$ 針狀 $l \approx 0.48$ $l/w \approx 17$	
	Fe 70 Fe - 30 Co Fe, N	178 150 80.5 120	770 8175 —	$+4.4 \times 10^5$ $+1.0 \times 10^5$ —	7.9 a.0 —	1030 1100 1250 400-800	- 0.50 — - 0.50 —	針狀 — 針狀 $l \approx 0.3$ $l/w \approx 10$ 針狀圓球直徑 300 Å — 圓球直徑 200-400 Å

註： σ_s —飽和磁化強度； θ_c —居里溫度； K_1 —第一階各方異性能； ρ —粒子的密度； H_c —矯頑磁力； S —環方度； l —粒子的長度； w —寬度； t —厚度。

遺憾地，金屬薄膜也有其缺點：(1)金屬化性活潑，易和大氣作用，遭致腐蝕，(2)質地較氧化鐵類柔軟，且與塑膠材料基片附着力差，不適於接觸式的讀寫系統。(3)高品質薄膜較昂貴，因此只適用於硬式磁碟片上。

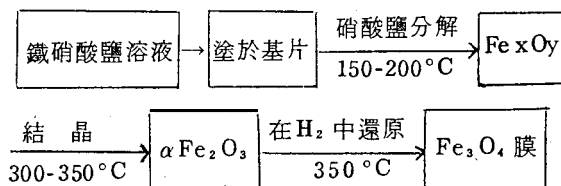
製造的方法有(1)電鍍法，(2)真空蒸鍍法，(3)化學沉積法 (Chemical deposition)，(4)濺鍍法。商業上較常用的媒體是真空蒸鍍的鈷合金及用在電視立即播放的鈷—鎳—磷合金。(1)電鍍法的過程是連續的，花費也低。假如兩種金屬的沈積電位相近，可同時鍍兩種金屬離子。由於鈷鎳電位相近，因此工業界較喜歡用鈷鎳膜，調整鈷鎳比例，改變媒體層的磁性。由經驗可知鈷含量多時， H_c 較高，所以高 H_c 的膜之鈷含量多在 60~95%，而鎳的存在可增加膜的抗拒腐蝕能力；另外也常添加磷，超過膜的固溶度 (Solubility) 極限，用以決定微晶 (Crystallite) 的大小，而磷含量增加， H_c 亦增加。通常所鍍薄膜的性質和使用的基片、池 (bath) 的成份、pH 值、溫度、電流密度、添加物和擾動等有關。其結果事先極難預知，僅能靠經驗而得。膜的 H_c 和厚度有關，較厚的膜，其 H_c 較低，有時先鍍一底層 (Under layer) 決定微晶的大小及取向，可得較高 H_c 的膜。(2)真空蒸鍍法：使用歷史最久，技術最熟悉，其基片可藉着增加與 Source 的距離得以保持低溫。製成的鐵磁性元素膜是連續的，高導電性的， H_c 值小於 100 Oe，但太小無法作為記錄表面，增加膜的 H_c 方法有斜角度蒸鍍，或垂直蒸鍍複合層膜 (Composite layer film)。用斜角蒸鍍時，入射角愈大，其 H_c 也隨之增大，因此可製得高 H_c 的媒體。鈷鎳複合層膜，是先鍍一層鎳膜在基片上，接着鍍鈷膜在鎳膜上，鎳膜的存在是使鈷在磁域區生長，就像單磁域 (single domain) 粒子，而變化鈷層的厚度，可得到不同的 H_c 值。(3)化學沉積法：利用自動催化作用 (Autocatalytic)，把所要的金屬沉積在金屬或非金屬基片上。此種方法常製成含磷量 2~5% 的鈷—磷膜，而沉積 Co—Ni—P 膜，其 H_c 比 Co—P 膜高。所製成的膜，其 H_c 和膜的厚度與反應池的條件 (如 pH 值、溫度) 有關，(此種方法可以用來配製金屬粒子)。(4)濺鍍法：可同時允許來自不同靶 (target) 的不同元素之沉積，和基片的附着力較好，也

可配製高熔點的金屬或合金。其缺點是加工速度不夠快，不利於市場競爭。通常所製的金屬薄膜須要一層保護層—上敷層 (over coats) 來增加磨損抗拒力，如 SiO_2 、Rh 或多元酯材料，或在磁性膜和基片間置一層活潑 (active) 層，如 Ag、Al、Cu、Ni、Cr 或 W 等元素也可增加黏附力。

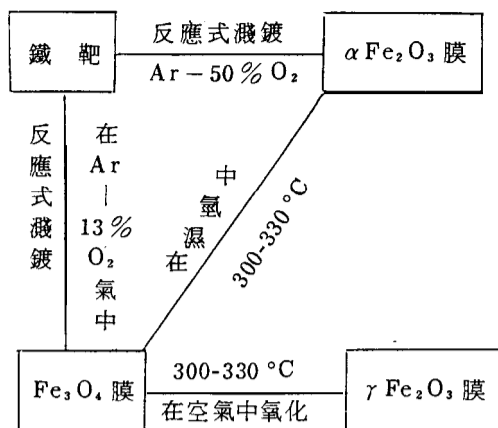
2. 氧化物膜 (oxide films)

由鐵磁性金屬的氧化物製成的連續薄膜是不活潑不引起反應的，因此其磁性比金屬膜穩定，但配製時常涉到高溫，因此不適於大部份的軟式基片，然而對於金屬、玻璃、陶器却附着得相當好。比氧化鐵粒子所製的敷層更薄，但因載負 (loading) 是 100%，犧牲了膜厚度增加波形鑑別率及減少膜的去磁作用卻不犧牲磁矩 (Magnetic moment)。

製造氧化鐵薄膜的方法有四種：(1)鐵膜的真空蒸鍍再伴以氧化。(2)鐵化合物的化學沉積，然後氧化。(3)氧化物的化學蒸鍍。(4)反應式濺鍍等。(1)鐵膜的真空蒸鍍：改變真空壓力，或鍍上的鐵膜再經過處理，可得厚度與磁性不同的膜。(2)鐵化合物的化學沉積：其配製方法如下：



利用此方法所製成的膜可薄至 $0.1 \mu m$ ， H_c 值在 300 到 600 Oe 間，S 值約為 0.82，居里溫度為 $585^\circ C$ 。(3)化學蒸鍍法：對鐵的有機化合物粉末加熱到 $150^\circ C$ ，使其變成蒸汽沉積於玻璃陶器或金屬基片上，再熱到 $450^\circ C$ ，使其分解而形成鐵膜，最後使其氧化而成 Fe_3O_4 膜。(4)反應式濺鍍：主要流程如下：



所製成的 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 膜， H_c 在 500 Oe 左右， S 在 0.75 左右。若摻入鈷 (2%)、銅 (3%) 元素時， $H_c \approx 600 \text{ Oe}$ 、 $S \approx 0.79$ 、 $M_s \approx 240 \text{ emu/cc}$ ，位元密度可達 1140 BPMM。若摻入 Ti (2.5%) 及 Co (2%) 元素時 $H_c = 700 \text{ Oe}$ ， $B_r/B_s = 0.80$ 。若摻入 Co (2%)、Ti (2%) 及 Cu (1.5%) 等元素，據說 H_c 可達 1000 Oe， $B_r/B_s = 0.88$ 。有關薄膜媒體的些物理性質可參考表三。

表三 磁性薄膜的磁性質

金屬	σ_s (emu/g)	$S =$ (σ_s/σ_s)	H_c (Oe)	膜厚度
電鍍法 Co, 2% P	100	0.5	400	1-30 μm
Co, 3.5% P	99	0.5	1300	1-30 μm
自動催化 Co, 2-3% P	112	0.8	小於 300	小於 300 Å ~ 500 Å
真空蒸鍍 Fe	200	0.85-0.90 0.90-0.95	270 大於 800	~ 500 Å ~ 500 Å
濺鍍法 Co, 13% Cr	60	0.90	1500	8000 Å
氧化鐵 Fe_2O_3 ($\text{Fe}_{0.88}\text{Co}_{0.01}\text{Al}_{0.11}$) $_2\text{O}_3$	41-68 58-73	0.80-0.82 0.75	500-588 550-600	000-1500 Å 0.6-1.5 μm

II、垂直式記錄媒體 (Perpendicular Recording Media)

在沿經記錄中當位元密度增加時，去磁作用變得很嚴重，因而限制了磁化轉遞長度的極限，促使我們

對垂直磁記錄發生興趣，因為它提供了位元密度和去磁作用不耦合的可能性。這類媒體的磁化方向垂直於媒體表面，位元密度增加時去磁因子反而減少，因此理論上，位元密度可達極高值。利用此一磁化模式的媒體主要是薄膜媒體。最近的研究報告指出顆粒媒體，經過特殊處理過程，亦可達到似垂直磁化 (Quasi-perpendicular Magnetization) 的效果。

三、薄膜媒體 (Thin Film Media)

1968 年，Brownlow 把鋁基片置於熱硫酸中作陽極處理，此基片便生成含有從表面延伸至內部的毛孔的氧化鋁 (Al_2O_3) 再將鈷離子電鍍進入毛孔中，便得到取向垂直於基片平面的鈷粒子，其長軸垂直於基片。其 H_c 在 500-1100 Oe 之間，位元密度可達 14000 BPI (= 550 BPMM)。選擇鈷金屬的理由，大概是鈷結晶是 HCP 結構，容易沿 C 軸磁化，且是單軸的，因此只要能控制鈷生長時，C 軸垂直於基片，就能把磁化方向侷限於垂直媒體表面方向。1977 年日本人岩崎利用濺鍍方法製造鈷鉻合金膜，就是利用鈷具有大的磁結晶各方異性能，可用以發展垂直各方異性膜 (控制 C 軸垂直於基片，即可達成)。合金膜中添加鉻是因純鈷的磁化強度所產生最大去磁場 $4\pi M_s$ 大於各方異性場 H_k (= $2K_u/M_s$) 因此酌加鉻元素減少磁化強度 M_s ，使 $H_k > 4\pi M_s$ ，或 $K_u > 2\pi M_s^2$ 的條件能滿足。所製成鈷鉻膜，其 H_c (垂直於膜表面) 達 1500 Oe，其位元密度可達 100,000 BPI (= 4,000 BPMM) 以上。由於垂直磁化可免除去磁作用，不需要減少膜的厚度，而使訊號損失 (loss)，但由於濺鍍過程非常緩慢，且須較大的資本投資，因此較不利於商業競爭。

四、顆粒狀媒體—似垂直記錄媒體 (Perpendicular Particulate Media)

此類媒體由粒子組成，而能維持大部份垂直磁化。粒子配製的方法和傳統沿經式材料一樣，所使用的磁頭與媒體介面不需換新，所以費用較薄膜類垂直媒體為低，在短期內較有發展及市場競爭的可能。合適的媒體有三種：

1. 均方性、高方度的媒體 (Isotropic, High Square Media)

均方性高方度的媒體是利用具有多軸 (最可能是立方) 的各向異性，而此各向異性是來自結晶的各向異性，此方法最成功的應用是利用似米狀鈷或鈷代氧化鐵粒子，其長度約為 $0.2 \mu\text{m}$ ，縱橫比為 2:3，在三個互相垂直的方向具有完全的均方性， H_c 值約在 800 Oe 左右。此類媒體能保持似垂直磁化的機構如下：當位元密度高時，由環狀磁頭 (開隙 $0.25 \mu\text{m}$ 左右) 寫下的位元，其轉遞長度變小，造成很大的沿經去磁場，因而使沿經磁化量被抵消，而留下主要的殘餘垂直磁化量，其位元密度可達到 10,000 BPMM。主要問題是其 H_c 和磁致伸縮 (Magnetostriction) 和溫度有關 (室溫時溫度每升一度， H_c 減少 10-14 Oe)，解決的方法是鈷離子選擇性的配置在氧化鐵的反尖晶石結構的某些位址上，或改變其成份。

2. 垂直取向，結晶各向異性顆粒媒體

此媒體是利用單軸結晶各向異性粒子在塗佈時，使取向垂直於基片。鋇鐵滲氧磁物 (Ba-ferrite)，其形狀為盤形 (Platelet) 易磁化方向 (easy direction) 垂直於底平面，似乎很理想，藉着降低粒子大小或 H_c ，此媒體才能在高密度記錄使用。摻入鈷及鈦，其粒子直徑為 800 Å， H_c 近 900 Oe，要得到所要的垂直取向，可以在垂直方向施加一定磁場 (4,000 Oe) 下，烘乾數層。這種媒體的 H_c 也有隨溫度變化的棘手難題 (在室溫時，溫度每升高 1°C ， H_c 增加 5-7 Oe)。

3. 垂直取向，形狀各向異性顆粒媒體

利用形狀各向異性的小針形粒子在塗佈時施加一合適的磁場，使其易磁化軸垂直於基片。媒體如是針形的 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 其長度為 $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ ，縱橫比為 7:1， $H_c = 360 \text{ Oe}$ ， $\sigma_s = 69 \text{ emu/g}$ ， $S = 0.45$ 。如為鈷吸附 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，其 $H_c = 1,450 \text{ Oe}$ ， $\sigma_s = 74 \text{ emu/g}$ ， $S = 0.5$ 。使用具有形狀各向異性的粒子的好處是粒子容易取得， H_c 隨溫度的變化較小。缺點是好的取向及好的表面光滑度較難得到。

後 記

有關磁記錄的文獻可以說是汗牛充棟，本文只就較常見的材料予以提綱契領的介紹。有興趣的讀者如需要更詳細的或其它資料請查閱下列參考文獻即可找到有關較詳盡的資料。

附 註：

- 註 1：調適效應 (Accommodation effect) —— 第一次將磁場由零加到某一最大值然後減到負的某最大值，再減為零值的循環場後通常得不到一穩定的磁滯環 (Stable hysteresis loop)。磁場循環若干次後才逐漸得到一可重複產出的磁化強度值。這意謂只使用一交流磁場讓它漸次減少到零很難達到完全消磁效果。
- 註 2：透磁 (print through) —— 繞在捲軸上的磁帶與它鄰近層的磁帶上的記錄資料只相隔基片 (substrate) 的厚度 (通常 $25 \sim 38 \mu\text{m}$)，各記錄圖案、資訊可能感受到來自鄰近層的磁場影響而改變了原有圖案資訊的磁化狀態

參考文獻

1. M. P. Sharrock and R. E. Bondar, J. Appl. Phys. 57(1), 3919, 1985.
 2. D. E. Speliotis, IEEE Trans Magn. Vol-20, 669, Sept 1984; 75, Jan. 1984.
 3. G. Bate, J. Appl. Phys. 52(3), 2447, 1981.
 4. A. R. Corradi, IEEE Trans. Magn Vol-14, 655, 1978.
 5. G. Bate, IEEE Trans. Magn Vol-14, 136, 1978.
 6. G. Bate, "Recording Materials" Chap 7 in "Ferromagnetic Materials", Vol.2, Ed. E. P. Wohlfarth, North-Holland, Amsterdam, (1980).
 7. G. Bate, "Oxides for Magnetic Recording" Chap 12 in "Magnetic Oxides" part II, D. J. Craik, Wiley-Interscience 1975.
- (黃暉理 1968 年美國馬里蘭大學物理博士，現為台大物理系教授。楊志信 1981 年台大物理系理學士，現為台大物理所博士班研究生)