

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

近場光學寫入與磁通量讀取的單層 CoTbPt 記錄薄膜之研製

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2216-E-002-019-

執行期間：92年08月01日至93年07月31日

執行單位：國立臺灣大學材料科學與工程學研究所

計畫主持人：郭博成

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93 年 8 月 23 日

# 近場光學寫入與磁通量讀取的單層 CoTbPt 記錄薄膜之研製

計畫編號：NSC 92-2216-E-002 -019

執行期限：92/8/1 - 93/7/31

主持人：郭博成 台灣大學材料研究所 教授

計畫參與人員：李昭德 張倫耀 沈智隆 台灣大學材料研究所

## 一. 中文摘要

此研究係研製單層 CoTbPt 薄膜以應用於近場光學寫入與磁通量讀取的記錄媒體。採用直流磁控濺鍍，在玻璃基板上製備  $\text{Co}_{77.52-x}\text{Tb}_{22.5}\text{Pt}_x$  合金薄膜，其中  $x = 0 - 14$  at.%；並以射頻磁控濺鍍在薄膜上下各濺鍍一層 SiNx 保護層，避免其氧化。探討非磁性元素 Pt 之添加對 CoTb 薄膜之微結構及磁性質的影響。X-ray 繞射及 TEM 電子繞射結果顯示所有的薄膜均為非晶質，實驗結果顯示  $\text{Co}_{77.5}\text{Tb}_{22.5}$  合金薄膜中以非磁性元素 Pt 取代少量 Co，可提高其飽和磁化量  $M_s$ 、垂直膜面之殘留磁化量  $M_{r\perp}$  及垂直膜面頑磁力  $H_{c\perp}$ 。其中  $\text{Co}_{75.3}\text{Tb}_{22.5}\text{Pt}_{2.2}$  薄膜在室溫的  $M_s$  值約為  $245 \text{ emu/cm}^3$ ， $H_{c\perp}$  值為  $2100 \text{ Oe}$ 、垂直膜面之角形比  $S_{\perp}$  約為  $0.8$ ， $M_{r\perp}$  值為  $190 \text{ emu/cm}^3$ ，可供巨磁阻 (GMR) 磁頭的讀取，具有應用於近場光學寫入與磁通量讀取的記錄媒體之潛力。

關鍵詞：磁控濺鍍、CoTbPt 薄膜、非晶質薄膜、磁性質

## Abstract

This work presents a single-layer CoTbPt film for near-field optical write and magnetic flux detection recording medium application.  $\text{Co}_{77.52-x}\text{Tb}_{22.5}\text{Pt}_x$  films with  $x = 0 - 14$  at.% are fabricated on glass substrate by dc magnetron sputtering. The magnetic film is sandwiched between SiNx protective layers to

prevent oxidization. The effects of non-magnetic element Pt content on the magnetic properties and microstructure of the film are investigated. X-ray diffraction and transmission electron microscope diffraction patterns revealed that all the films are amorphous. It shows that substituting a small amount of Co for the nonmagnetic element Pt will increase the saturation magnetization  $M_s$ , the perpendicular remanence  $M_{r\perp}$ , and the perpendicular coercivity  $H_{c\perp}$  of the  $\text{Co}_{77.5}\text{Tb}_{22.5}$  film. It is found that the saturation magnetization  $M_s$  of the  $\text{Co}_{75.3}\text{Tb}_{22.5}\text{Pt}_{2.2}$  film is about  $245 \text{ emu/cm}^3$ , the perpendicular squareness  $S_{\perp}$  is about  $0.8$ , perpendicular coercivity  $H_{c\perp}$  is about  $2100 \text{ Oe}$  and the perpendicular remanence  $M_{r\perp}$  is  $190 \text{ emu/cm}^3$  at room temperature. It is a promising candidate for near-field optical write and magnetic flux detection recording media.

Keyword: magnetron sputtering, CoTbPt film, amorphous thin films, magnetic properties

## 二、計畫緣由與目的

最近有一種結合熱磁寫入和磁通量讀取的新型記錄方式被提出來，以提升磁碟片的記錄密度，稱為“混合記錄” (hybrid recording) [1-3]。這種方法是以類似磁光記錄的熱磁記錄方式，將資料儲存在非晶質薄膜的垂直 domains，然後用很敏感的 GMR 或 TMR 磁頭來讀取其 flux。在“混合記錄”，如果要進一步提升磁碟片的記錄密度，必須將 recording domain 的尺寸縮小，而“近場光學”的方法則

可用來縮小雷射光點，因此，若將“近場光學”和“混合記錄”結合起來成為“近場光學寫入與磁通量讀取”，將可進一步大幅提升磁碟片的記錄密度。本研究將尋找一種可應用於這種“近場光學寫入與磁通量讀取”的單層記錄薄膜，以取代目前應用於“混合記錄”的雙層薄膜。因為雙層薄膜經過不斷的熱磁寫入後，須考慮到二層薄膜之間的 interdiffusion 及熱穩定性，而單層薄膜則無這方面的問題。

### 三、實驗方法

以直流磁控濺鍍方式，在純 Co 靶上貼上片狀 Tb 及 Pt 形成複合靶，於常溫之下在玻璃基板上製備純 CoTb 薄膜及  $\text{Co}_{77.5-x}\text{Tb}_{22.5}\text{Pt}_x$  薄膜 ( $x = 0 \sim 14 \text{ at.}\%$ )；背景真空控制在  $5 \times 10^{-7}$  Torr 以下，控制氬氣流量為  $80 \text{ cm}^3/\text{sec}$ ，氬氣分壓為  $4 \times 10^{-3}$  Torr。並以射頻磁控濺鍍，採用  $\text{Si}_3\text{N}_4$  靶在 CoTb 及 CoTbPt 磁性層上下各濺鍍一層  $300 \text{ \AA}$  的  $\text{SiN}_x$  保護層，避免其氧化。

薄膜厚度是以  $\alpha$ -step 測量，以能量散佈光譜儀 (SEM/EDS) 和感應耦合電漿原子發射光譜分析儀 (ICP-AES) 分析薄膜成分，磁性質則以試片振動式測磁儀 (VSM) 來量測，最大外加磁場為  $13 \text{ kOe}$ 。

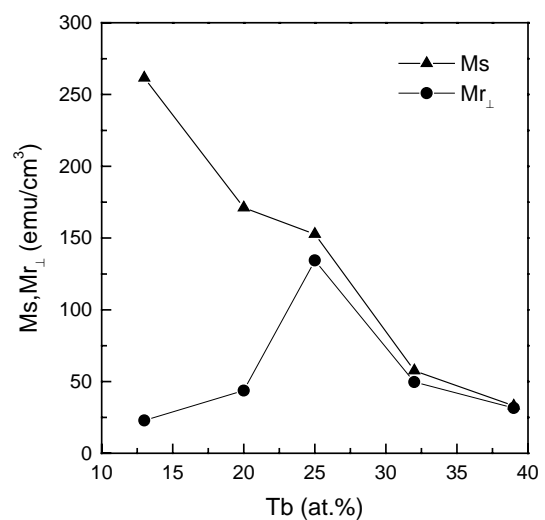
### 四、結果與討論

圖一為  $\text{Co}_{100-y}\text{Tb}_y$  薄膜 ( $y = 13 \sim 39 \text{ at.}\%$ ) 之 Tb 含量和  $M_s$ 、 $M_{r\perp}$  及  $H_{c\perp}$  值的關係圖。由圖可看出，其  $M_s$  值是隨著 Tb 含量的增加而急速下降，這是因為 Tb 原子和 Co 原子的磁矩排列為反向平行排列 [4]，當 Tb 含量增加時，Tb 之磁矩會抵銷掉 Co 之磁矩，導致其  $M_s$  值之下降。在  $\text{Tb} = 13 \text{ at.}\%$  時， $M_s$  值約為  $260 \text{ emu/cm}^3$ ，當 Tb 含量增加到  $39 \text{ at.}\%$  時， $M_s$  值則下降至  $30 \text{ emu/cm}^3$  左右。而 Tb 含量超過  $39 \text{ at.}\%$  時，其居里溫度低於室溫，因此在室溫下不具有磁性質 [5]。在 Tb 含量為  $13 \sim 25 \text{ at.}\%$  範圍內， $M_{r\perp}$  值是隨著 Tb 含量的增加而上升，在

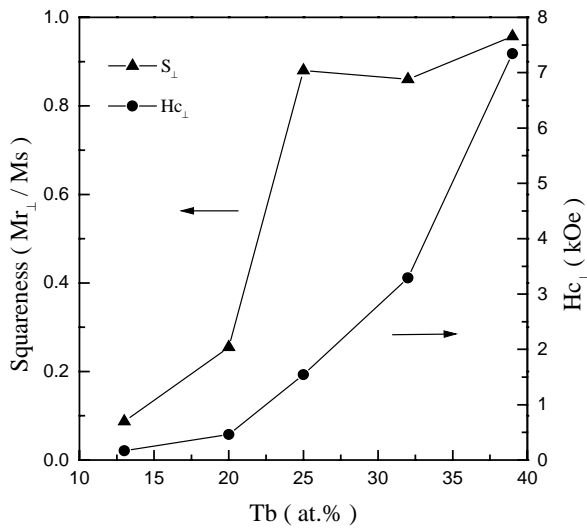
Tb 含量  $25 \text{ at.}\%$  時，達到最大之  $M_{r\perp}$  值約  $130 \text{ emu/cm}^3$ 。但是當 Tb 含量大於  $25 \text{ at.}\%$  時， $M_{r\perp}$  值則是隨著 Tb 含量的增加而下降。此外，由圖可看出，Tb 含量在  $13 \sim 25 \text{ at.}\%$  範圍內， $M_{r\perp}$  值皆低於  $140 \text{ emu/cm}^3$ 。

圖二為  $\text{Co}_{100-y}\text{Tb}_y$  薄膜之 Tb 含量和垂直膜面角形比  $S_{\perp}$  及  $H_{c\perp}$  的關係圖。由圖可看出，其  $S_{\perp}$  是隨著 Tb 含量的增加而急速上升，當 Tb 含量超過  $25 \text{ at.}\%$  時， $S_{\perp}$  皆大於  $0.8$ 。而  $H_{c\perp}$  值也是隨著 Tb 含量的增加而急速上升，當  $\text{Tb} = 13 \text{ at.}\%$  時， $H_{c\perp}$  約為  $160 \text{ Oe}$ ，而當 Tb 含量增加到  $39 \text{ at.}\%$  時， $H_{c\perp}$  值則高達  $7.2 \text{ kOe}$ 。

綜合以上之結果，當 Tb 含量為  $25 \text{ at.}\%$ ，Co 含量為  $75 \text{ at.}\%$  即薄膜組成為  $\text{Co}_{75}\text{Tb}_{25}$  時，可獲得不錯的磁性質，其  $M_{r\perp}$  約  $130 \text{ emu/cm}^3$ 、 $H_{c\perp}$  為  $1500 \text{ Oe}$ 、 $S_{\perp}$  為  $0.88$ 。雖然此薄膜具有垂直膜面磁異向性，然而  $H_{c\perp}$  只有  $1500 \text{ Oe}$ ，資料不易保存； $M_{r\perp}$  為  $130 \text{ emu/cm}^3$ ，無法供 GMR 磁頭讀取，並不適合應用於熱寫磁讀記錄媒體。因此，以下我們將 Tb 及 Co 含量分別固定在  $25 \text{ at.}\%$  及  $75 \text{ at.}\%$  左右，然後添加 Pt 以改善其磁性質。



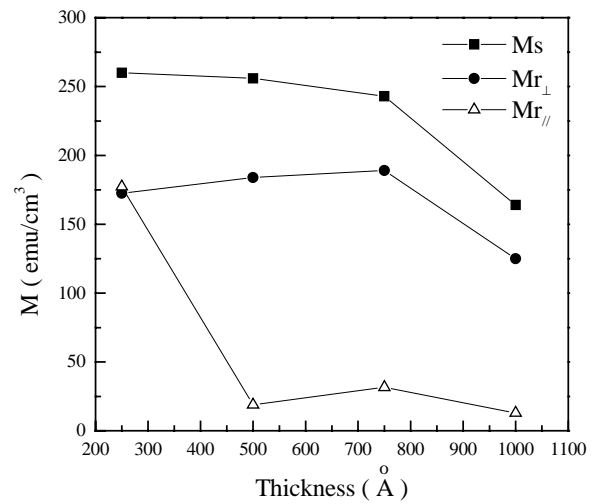
圖一、膜厚  $1000 \text{ \AA}$  之  $\text{Co}_{1-y}\text{Tb}_y$  薄膜的  $M_s$  及  $M_{r\perp}$  和 Tb 含量的關係；。



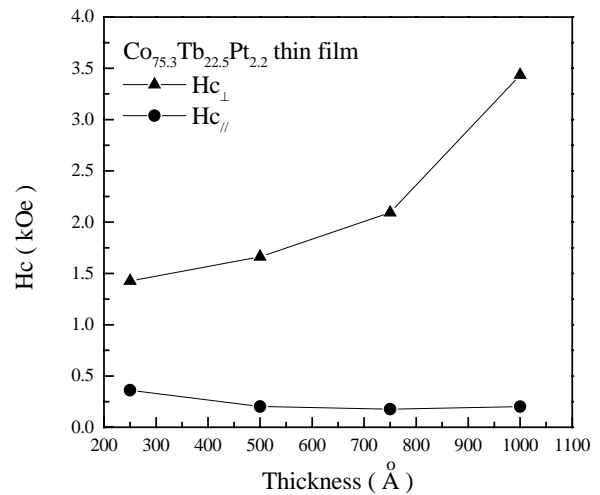
圖二、膜厚 1000Å 之  $Co_{1-y}Tb_y$  薄膜的 S 及 Hc 和 Tb 含量的關係。

圖三為添加 2.2 at.%Pt 之  $Co_{75.3}Tb_{22.5}Pt_{2.2}$  薄膜的厚度和  $M_s$ 、 $Mr_{\perp}$  及平行膜面之殘留磁化量  $Mr_{//}$  的關係圖。由圖可看出， $M_s$  及  $Mr_{\perp}$  值均隨著薄膜厚度的增加而逐漸下降，薄膜厚度為 250 Å 時， $M_s$  值為  $260 \text{ emu/cm}^3$ ，當膜厚增加到 1000 Å 時， $M_s$  值則降到  $164 \text{ emu/cm}^3$ 。這是因為當薄膜厚度增加時，Ar 氣體分子殘留在薄膜裡面的機率增加，造成薄膜單位體積內之原子磁矩下降而使得  $M_s$ 、 $Mr_{\perp}$  值降低[6]。除了薄膜厚度為 250Å 時， $Mr_{//}$  值為  $170 \text{ emu/cm}^3$  略高於  $Mr_{\perp}$  值之外； $Mr_{//}$  值都很小皆低於  $50 \text{ emu/cm}^3$ 。

圖四則為  $Co_{75.3}Tb_{22.5}Pt_{2.2}$  薄膜之厚度和  $Hc_{\perp}$  及平行膜面頑磁力  $Hc_{//}$  的關係圖。其  $Hc_{\perp}$  是隨薄膜厚度之增加而急速上升，當膜厚為 1000 Å 時，其  $Hc_{\perp}$  可達 3.4 kOe，而平行膜面之  $Hc_{//}$  值則大致不改變，皆低於 500 Oe。根據 H. Wan 等人的研究[7]，發現 CoDy 薄膜之垂直膜面的頑磁力也會隨著薄膜厚度的增加而增加，這是因為膜厚增加時，垂直膜面之磁異向性亦變大之故。



圖三、 $Co_{75.3}Tb_{22.5}Pt_{2.2}$  薄膜之膜厚和  $M_s$ 、 $Mr_{\perp}$  及  $Mr_{//}$  值的關係。

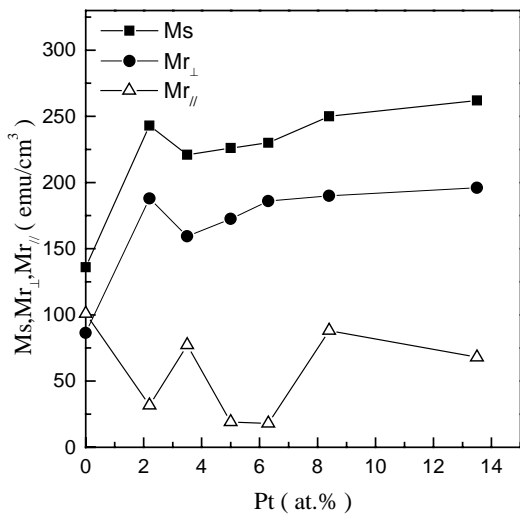


圖四  $Co_{75.3}Tb_{22.5}Pt_{2.2}$  薄膜之膜厚和  $Hc$  及  $Hc_{//}$  值的關係。

圖五為  $Co_{77.5-x}Tb_{22.5}Pt_x$  薄膜(  $x = 0 \sim 14$  at.%)之  $M_s$ 、 $Mr_{\perp}$  及  $Mr_{//}$  值和 Pt 含量的關係圖，薄膜厚度為 750Å。  $Co_{77.5}Tb_{22.5}$  薄膜之  $M_s$  值為  $136 \text{ emu/cm}^3$ 、 $Mr_{\perp}$  值約為  $86 \text{ emu/cm}^3$ ，當 Pt 含量增加時， $M_s$  及  $Mr_{\perp}$  值皆會隨 Pt 含量的增加而上升。當添加 2 at.% 以上之 Pt 後，CoTbPt 薄膜之  $M_s$  值皆維持在  $200 \text{ emu/cm}^3$  以上， $Mr_{\perp}$  值則大於  $150 \text{ emu/cm}^3$ 。在  $Mr_{//}$  值方面，Pt 的添加對  $Mr_{//}$  的影響並不大，不論 Pt 含量多少， $Mr_{//}$  值皆低於  $100 \text{ emu/cm}^3$ 。由圖也

可看出，添加 Pt 於 CoTb 薄膜中，其垂直膜面之  $Mr_{\perp}$  值皆遠大於平行膜面之  $Mr_{//}$  值。

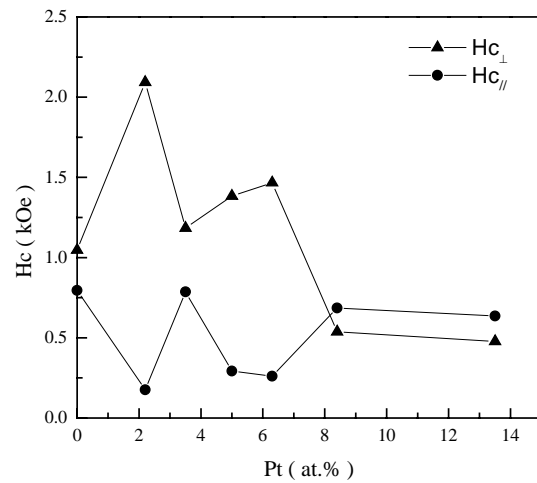
非磁性之 Pt 的添加，有助於  $M_s$ 、 $Mr_{\perp}$  值的提升，這是因為 Co 原子之 3d 軌域具有 3 對未成對之電子，其個別原子之磁矩為  $1.72 \mu_B$ ；重稀土元素 Tb 之原子磁矩則很大為  $9 \mu_B$ ，而 Pt 原子則為非磁性。在  $Co_{77.5-x}Tb_{22.5}Pt_x$  薄膜中隨著 Pt 含量的增加，Co 原子含量亦逐漸減少，Tb 原子所佔的比例則保持不變，因為 Co 和 Tb 之磁矩為反向排列，以致於當 Pt 含量增加時，Co 和 Tb 原子之淨磁矩 (net moment) 的差距愈來愈大，導致了  $M_s$ 、 $Mr_{\perp}$  值會隨著 Pt 含量的增加而增加。另外，根據 H. Hamouda 等人[8]的研究發現，當 Pt 添加於 TbFeCo 非晶質之合金薄膜時，也會使其  $M_s$  值增加，這是因為 Pt 的添加，會誘發 Co 原子之 sublattice 產生磁矩之故。



圖五、膜厚 750Å 之  $Co_{77.5-x}Tb_{22.5}Pt_x$  薄膜的  $M_s$ 、 $Mr_{\perp}$  及  $Mr_{//}$  值和 Pt 含量的關係。

圖六則為  $Co_{77.5-x}Tb_{22.5}Pt_x$  薄膜之  $H_{c\perp}$  及  $H_{c//}$  值和 Pt 含量的關係圖，薄膜厚度為 750Å。當 Pt 添加量為 2.2 at.% 時之  $Co_{75.3}Tb_{22.5}Pt_{2.2}$  薄膜，其  $H_{c\perp}$  值最大約為 2100 Oe，但隨著 Pt 含量再增

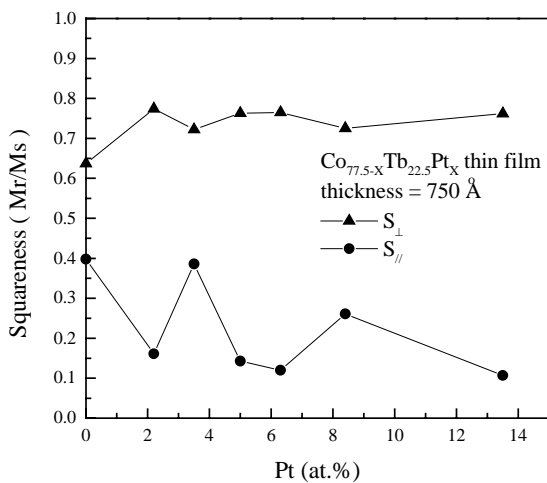
加， $H_{c\perp}$  值則隨著 Pt 含量的增加而下降。而平行膜面之  $H_{c//}$  值則不論 Pt 含量多少，其  $H_{c//}$  值皆低於 1000 Oe。但是當 Pt 含量超過



圖六 膜厚 750Å 之  $Co_{77.5-x}Tb_{22.5}Pt_x$  薄膜的  $H_{c\perp}$  及  $H_{c//}$  值和 Pt 含量的關係。

8.4at.% 時，平行膜面之  $H_{c//}$  會略大於垂直膜面 0.78 之  $H_{c\perp}$  值。圖七則為  $Co_{77.5-x}Tb_{22.5}Pt_x$  薄膜之  $S_{\perp}$  及平行膜面之角形比  $S_{//}$  和 Pt 含量的關係；薄膜厚度為 750Å。由圖可看出，純的  $Co_{77.5}Tb_{22.5}$  薄膜之垂直膜面的 S 值為 0.65。當添加 Pt 之後，垂直膜面之 S 值皆比平行膜面之  $S_{//}$  值高很多。不論 Pt 含量多少，垂直膜面之 S 皆維持在 0.7 以上，而平行膜面之  $S_{//}$  值則皆在 0.4 以下。在 Pt 含量為 2.2 at.% 時之  $Co_{75.3}Tb_{22.5}Pt_{2.2}$  薄膜，其垂直膜面之 S 約為 0.85。圖八則為膜厚 1000Å 之  $Co_{77.5-x}Tb_{22.5}Pt_x$  薄膜的  $M_s$ 、 $Mr_{\perp}$  及  $S_{\perp}$  和 Pt 含量的關係。由圖可看出，隨著 Pt 含量的增加，其  $M_s$  值及 Mr 值也跟著增加 在任何 Pt 含量，其  $M_s$  值皆保持在  $150 \text{ emu/cm}^3$  以上，Mr 值則皆維持在  $120 \text{ emu/cm}^3$  以上。在 Pt 含量為 5 at.% 時， $M_s$  值約為  $185 \text{ emu/cm}^3$ ，Mr 值則為  $155 \text{ emu/cm}^3$ 。此外，純的  $Co_{77.5}Tb_{22.5}$  薄膜之垂直膜面的 S 值約為 0.8，當添加 Pt 之後，不論 Pt 含量多少，垂直膜面之 S 變化並不大皆維持在 0.7 以上。在 Pt 含量為 5 at.% 時之  $Co_{72.5}Tb_{22.5}Pt_5$  薄膜，其

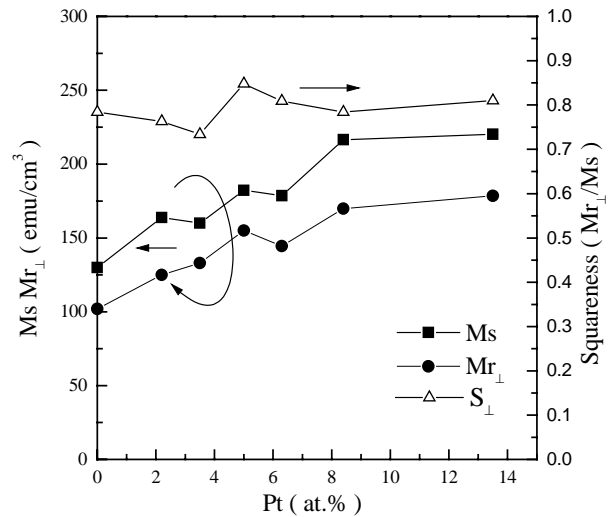
垂直膜面之  $S$  約為 0.85。圖九則為膜厚  $1000\text{\AA}$  之  $\text{Co}_{77.5-x}\text{Tb}_{22.5}\text{Pt}_x$  薄膜的  $H_{c\perp}$  及  $H_{c\parallel}$  值和 Pt 含量的關係。由圖可看出，在 Pt 含量為 2.2 at.% 左右時，其  $H_c$  值最大約為 3440 Oe。而當 Pt 含量超過 2.2 at.% 時， $H_c$  值則隨 Pt 含量的增加而下降。在 Pt 含量為 5 at.% 時， $H_c$  值已降至 1850 Oe。至於  $H_{c\parallel}$  皆很小，並不會隨著 Pt 含量的改變而有所變化，其  $H_{c\parallel}$  皆低於 800 Oe。當 Pt 含量超過 8.4 at.% 時， $H_{c\parallel}$  值則逐漸接近  $H_{c\perp}$  值。



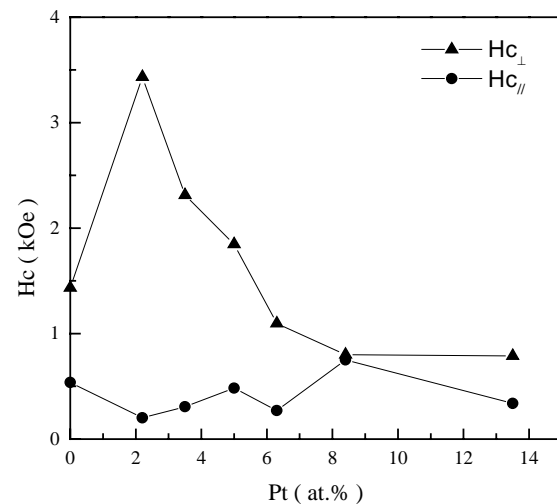
圖七、膜厚  $750\text{\AA}$  之  $\text{Co}_{77.5-x}\text{Tb}_{22.5}\text{Pt}_x$  薄膜的  $S_{\perp}$  及  $S_{\parallel}$  值和 Pt 含量的關係。

據 R. W. Cochrane 等人[9]的研究，缺陷 (defects) 的存在會釘住 domain wall 的移動，使得磁矩的反轉受到抑制，必須施加更大之磁場，才能使磁矩反轉。如圖六及圖九所示，當添加少量 Pt (2.2 at.%) 時其  $H_{c\perp}$  值皆很大。由於 CoTbPt 合金薄膜為非晶質的結構，且 Pt 為非磁性之原子，故所有磁性質之來源完全由 Co 及 Tb 之磁矩所貢獻。當 Pt 含量為 2.2 at.% 左右時，Pt 原子會釘住 Co、Tb 原子的磁矩，產生拖曳的作用，使得 Co、Tb 原子之磁矩在外加磁場下不易反轉，故其  $H_{c\perp}$  值在 Pt 含量為 2.2 at.% 左右時皆很大。當 Pt 含量較多時，Pt 原子將均勻散佈在 Co 及 Tb 原子磁矩的兩端，其 drag force 彼此互相抵銷，Pt 原子釘住 Co

及 Tb 原子磁矩之效應隨著 Pt 含量的增加而逐漸的消失，使得 Co 及 Tb 原子之磁矩較容易反轉，故  $H_{c\perp}$  值會隨著 Pt 含量的增加而逐漸的下降，當 Pt 含量大於 8 at.% 時  $H_{c\perp}$  值會接近甚至於略小於平行膜面之  $H_{c\parallel}$  值。



圖八、膜厚  $1000\text{\AA}$  之  $\text{Co}_{77.5-x}\text{Tb}_{22.5}\text{Pt}_x$  薄膜的  $M_s$ 、 $M_{r\perp}$  及  $S_{\perp}$  和 Pt 含量的關係。



圖九、膜厚  $1000\text{\AA}$  之  $\text{Co}_{77.5-x}\text{Tb}_{22.5}\text{Pt}_x$  薄膜的  $H_{c\perp}$  及  $H_{c\parallel}$  值和 Pt 含量的關係。

## 五、結論

本研究探討了添加 Pt 對  $\text{Co}_{75}\text{Tb}_{25}$  合金薄膜之磁性質的影響，純 CoTb 合金薄膜雖具有良好的  $H_{c\perp}$  值，但其  $M_{r\perp}$  值均小於  $140\text{ emu/cm}^3$ 。

在 CoTb 合金薄膜中添加 Pt，有助於提升薄膜之  $M_s$ 、 $M_{r\perp}$  值，不過 Pt 含量超過 8.4at.% 時，薄膜之  $H_{c\perp}$  值則略小於  $H_{c//}$ 。

厚度 750 Å 之  $Co_{75.3}Tb_{22.5}Pt_{2.2}$  薄膜，其室溫下之磁性質分別為： $M_s \approx 250 \text{ emu/cm}^3$ 、 $H_{c\perp} \approx 2100 \text{ Oe}$ 、 $S_{\perp}$  約為 0.8， $M_{r\perp} \approx 190 \text{ emu/cm}^3$  可供巨磁阻 (GMR) 磁頭的讀取，具有應用於近場光學寫入與磁通量讀取的記錄媒體之潛力。

## 六、參考文獻

- [1] H. Saga, H. Nemoto, H. Sueda, and M. Takahashi, Jpn. J. Appl. Phys., 38, 1839 (1999).
- [2] J. J. M. Ruigrok, R. Coehoorn, S. R. Cumpson, and H. W. Kesteren, J. Appl. Phys., 87, 5398 (2000).
- [3] H. Sueda, H. Saga, H. Nemoto, Y. Itou, C. Haginoya, and T. Matsumoto, IEEE. Trans. Magn. 37, 1234 (2001).
- [4] P. Hansen, S. Klshn, C. Clausen, G. Mucch and K. Witter, J. Appl. Phys. vol. 69 (1991)
- [5] P. Hansen, "Handbook of Magnetic Materials: Magnetic Amorphous Alloys", ed. by K. H. J. Buschow, vol. 6, Elsevier Science Publisher, North-Holland (1991).
- [6] S. Klahn, H. Heitmann, M. Rosenkranz and H. J. Tolle, J. Appl. Phys., 67,1442 (1990)
- [7] H. Wan, A. Tsoukatos and G. C. Hadjipanayis, JMMM 125, pp.157-160 (1993)
- [8] H. Hamouda, H. Lassri, R. Krishnan and D. Saifaoui, Solid State Communications, Vol. 108, No. 7, pp. 451-455 (1998)
- [9] R. W. Cochrance, R. Harris and M. J. Zuckermann, Phys. Reports 48 (1978)