

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

添加 Ag 之 CoTbFe 薄膜應用於單層近場光學寫入磁通量讀  
取之記錄媒體的可行性探討  
研究成果報告(精簡版)

計畫類別：個別型

計畫編號：NSC 95-2221-E-002-115-

執行期間：95年08月01日至96年07月31日

執行單位：國立臺灣大學材料科學與工程學系暨研究所

計畫主持人：郭博成

計畫參與人員：博士班研究生-兼任助理：方彥翔

碩士班研究生-兼任助理：鄭乃文、徐上林、林百勵

處理方式：本計畫可公開查詢

中華民國 96年09月23日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫  成果報告  
 期中進度報告  
(計畫名稱)

添加 Ag 之 CoTbFe 薄膜應用於單層近場光學寫入磁通量讀取之  
記錄媒體的可行性探討

計畫類別： 個別型計畫  整合型計畫

計畫編號：NSC 95-2221-E-002-115

執行期間：95 年 8 月 1 日至 96 年 7 月 31 日

計畫主持人：郭博成 台灣大學材料研究所 教授

共同主持人：

計畫參與人員：鄭乃文、方彥翔、林百勵、徐上林

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告  完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、  
列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年  二年後可公開查詢

執行單位：國立臺灣大學材料科學與工程學研究所

中 華 民 國 96 年 9 月 18 日

# 添加Ag之CoTbFe薄膜應用於單層近場光學寫入磁通量讀取之記錄媒體的可行性探討

計畫編號：NSC 95-2216-E-002-115

執行期限：95/8/1 - 96/7/31

主持人：郭博成 台灣大學材料研究所 教授

計畫參與人員：鄭乃文、方彥翔、林百勵、徐上林 台灣大學材料研究所

## 一. 中文摘要

本實驗採用直流磁控濺鍍，於表面自然氧化的 Si(100) 矽晶圓基板上製備  $\text{Co}_{58.94-x}\text{Tb}_{19.05}\text{Fe}_{22.01}\text{Ag}_x$  合金薄膜，其中  $x=0 \sim 18.51$  at.%；並以射頻磁控濺鍍在薄膜上下各濺鍍一層  $300 \text{ \AA}$  的  $\text{SiN}_x$  保護層，避免其氧化。探討非磁性元素 Ag 之添加對 CoTbFe 合金薄膜之磁性質、熱磁性質和微結構的影響。經 X 光繞射和穿透式電子顯微鏡分析，初鍍  $\text{Co}_{58.94-x}\text{Tb}_{19.05}\text{Fe}_{22.01}\text{Ag}_x$  合金薄膜 ( $x=0 \sim 18.51$  at.%) 均為非晶質結構。實驗結果顯示，當氬氣分壓為 3 mTorr，薄膜厚度為  $500 \text{ \AA}$ ，濺鍍功率為  $2.96 \text{ Watts/cm}^2$ ，薄膜組成為  $\text{Co}_{55.75}\text{Tb}_{19.05}\text{Fe}_{22.01}\text{Ag}_{3.19}$  時，可獲得較佳之垂直膜面的磁性質。在室溫，其垂直膜面矯頑磁力  $H_{c\perp}$  為 2058 Oe、飽和磁化量  $M_s$  為  $268 \text{ emu/cm}^3$ 、垂直膜面角形比  $S_{\perp}$  為 0.94。

關鍵詞：磁控濺鍍、CoTbFeAg 薄膜、非晶質薄膜

## Abstract

$\text{Co}_{58.94-x}\text{Tb}_{19.05}\text{Fe}_{22.01}\text{Ag}_x$  alloy films ( $x=0 \sim 18.51$  at.%) are prepared by dc magnetron sputtering on nature oxidized Si(100) silicon wafer substrate. The magnetic film is sandwiched between two  $300 \text{ \AA}$   $\text{SiN}_x$  protective layers to prevent oxidization. The effects of non-magnetic element Ag content on the magnetic properties, thermal magnetic

properties, and microstructure of the film are investigated. It shows that the as-deposited  $\text{Co}_{58.94-x}\text{Tb}_{19.05}\text{Fe}_{22.01}\text{Ag}_x$  alloy films ( $x=0 \sim 18.51$  at.%) are amorphous from the analysis of XRD and TEM. It is found that good perpendicular magnetic properties of the film can be obtained when the composition of the film is  $\text{Co}_{55.75}\text{Tb}_{19.05}\text{Fe}_{22.01}\text{Ag}_{3.19}$ , film thickness is 500 nm, sputter power density is  $2.96 \text{ Watts/cm}^2$ , and Ar pressure is 3 mTorr. The perpendicular coercivity of the  $\text{Co}_{55.75}\text{Tb}_{19.05}\text{Fe}_{22.01}\text{Ag}_{3.19}$  film is about 2500 Oe, the saturation magnetization is  $115 \text{ emu/cm}^3$ ; and perpendicular squariness is 0.81, at room temperature.

Keyword: magnetron sputtering, CoTbFeAg films、amorphous thin films

## 二、計畫緣由與目的

傳統水平磁記錄中，記錄密度提升到很高時，記錄位元之尺寸將變得很小而導致超順磁現象<sup>[1]</sup>，將影響記錄位元的穩定性，但若要增加記錄媒體的熱穩定性，記錄材料便須具有更高的矯頑磁力 (coercivity) 才能使記錄磁區穩定，但也造成了感應式磁頭必須提供更大寫入磁場的困難，限制了記錄密度的提升；而磁光記錄在“讀 (reading)” 的方面，是偵測反射光的克爾轉角 (Kerr angle) 來讀取訊號，但是當碟片的記錄密度很高時，也就是記錄的磁域很小時，克爾效應會隨著偵測面積的縮小而減弱，反射光便很弱導致無法讀取訊號。近年來發展出結合熱磁寫入和磁通量讀取的新型記錄方式，稱為“混合記錄” (hybrid recording)。<sup>[1, 2]</sup>

混合記錄與傳統磁記錄相較之下，可獲得較高的記錄密度及較好的訊雜比。

一般常見的磁光碟片記錄層的材料，多為非晶質亞鐵磁性 (ferrimagnetic) 的稀土-過渡金屬合金薄膜，沒有因晶界所引起之雜訊，且具有良好的垂直磁異向性，但非晶質 CoTbFe 合金薄膜在室溫下的  $M_s$  很小，小於  $100 \text{ emu/cm}^3$  [3] 無法提供足夠大的磁通量予 GMR 磁頭讀取。本研究將探討非磁性元素 Ag 之添加對 CoTbFe 合金薄膜之磁性質、熱磁性質和微結構的影響及其應用於混合記錄的可行性。

### 三、實驗方法

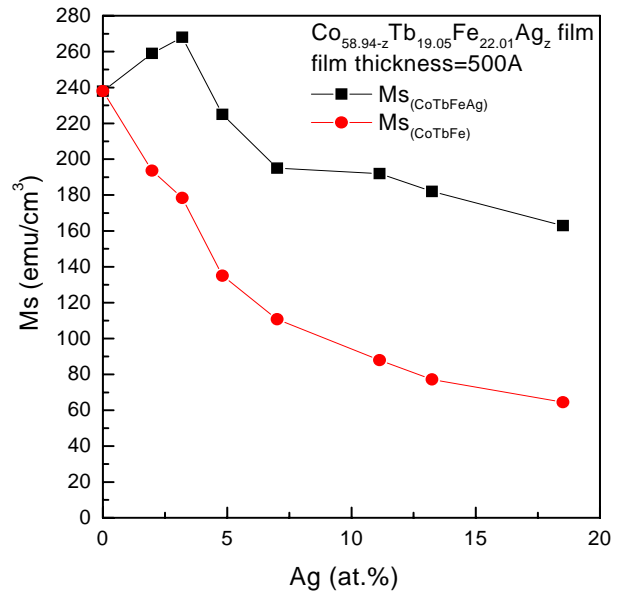
本實驗在  $5 \times 10^{-7}$  torr 以下的背景真空，以直流磁控濺鍍，於表面自然氧化的(100)矽晶圓基板上製備 500Å 之 CoTbFeAg 磁性薄膜；濺鍍時 Ar 壓力固定為 3 mTorr。並以射頻磁控濺鍍在薄膜上下各濺鍍一層  $300 \text{ \AA}$  的  $\text{SiN}_x$  保護層，避免其氧化。

利用 X 光繞射分析儀 (XRD) 及穿透式電子顯微鏡 (TEM) 來鑑定薄膜的微結構，薄膜的組成是以能量散佈光譜儀 (SEM/EDX) 和微區的成份測定 (TEM/EDX) 來分析。薄膜的元素縱深分佈以歐傑電子能譜儀 (AES) 來觀察，磁性質則以試片振動測磁儀 (VSM) 量測。

### 四、結果與討論

圖一為膜厚 500Å 之  $\text{Co}_{58.94-x}\text{Tb}_{19.05}\text{Fe}_{22.01}\text{Ag}_x$  薄膜 ( $x=0\sim 18.51 \text{ at.}\%$ ) 的飽和磁化值  $M_s(\text{CoTbFeAg})$ 、 $M_s(\text{CoTbFe})$  和 Ag 含量的關係。其中  $M_s(\text{CoTbFeAg})$  為薄膜整體的磁化強度， $M_s(\text{CoTbFe})$  則為假設薄膜中非磁性原子 Ag 僅為稀釋 CoTbFe 之  $M_s$  值的效應。從圖中可看出 Ag 含量在  $0\sim 3.19 \text{ at.}\%$  之間時， $M_s(\text{CoTbFeAg})$  值是隨著 Ag 含量的增加而上升，當 Ag 含量約大於  $3.19 \text{ at.}\%$  後， $M_s(\text{CoTbFeAg})$  則隨著 Ag 含量的增加而下降，而  $M_s(\text{CoTbFe})$

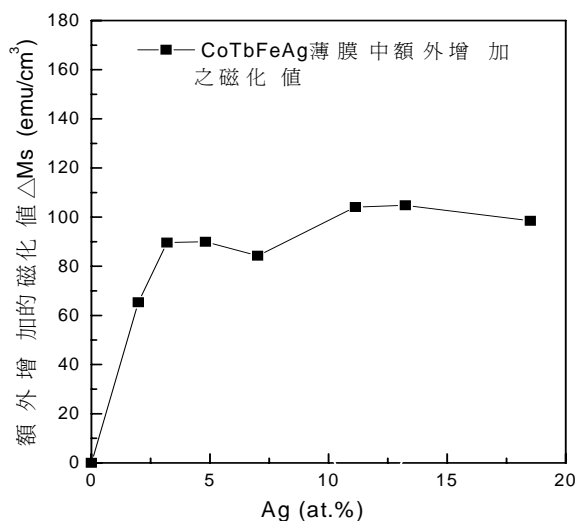
則是隨著 Ag 含量的增加而下降。



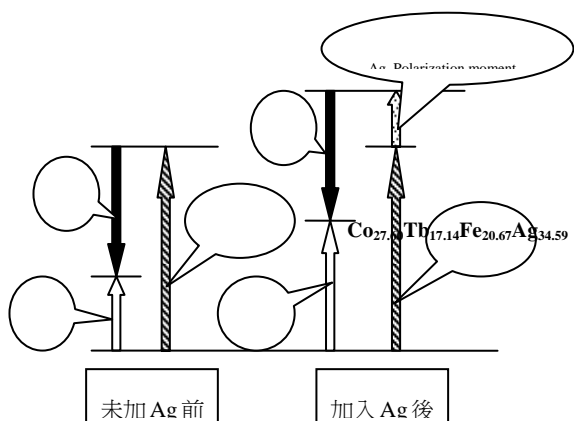
圖一、 $\text{Co}_{58.94-x}\text{Tb}_{19.05}\text{Fe}_{22.01}\text{Ag}_x$  薄膜 ( $x=0\sim 18.51 \text{ at.}\%$ ) 之  $M_s(\text{CoTbFeAg})$  值、 $M_s(\text{CoTbFe})$  值和 Ag 含量的關係圖。

圖二為  $\text{Co}_{58.94-x}\text{Tb}_{19.05}\text{Fe}_{22.01}\text{Ag}_x$  薄膜 ( $x=0\sim 18.51 \text{ at.}\%$ ) 之  $M_s(\text{CoTbFeAg})$  扣除  $M_s(\text{CoTbFe})$  後，薄膜所額外增加之磁化值  $\Delta M_s$  和 Ag 含量的關係圖。由圖二可看出，當 Ag 含量大於  $3.19 \text{ at.}\%$  後，薄膜額外增加的磁化值約維持定值。推測 Ag 加入 CoTbFe 合金薄膜後，會使得非磁性之 Ag 原子產生極化 (polarization) 效應 [4]，而此效應於 Ag 含量大於  $3.19 \text{ at.}\%$  後達到飽和，如圖三所示，左圖為未加 Ag 前 CoTbFe 薄膜的 subnetwork 之磁矩和薄膜之淨磁矩的關係，右圖為加入 Ag 後之情形，產生的 Ag 極化效應之磁矩是和 TM-subnetwork 磁矩同向。

為了瞭解 Ag 含量大於  $3.19 \text{ at.}\%$  後，Ag 極化效應達到飽和的原因，進一步的去做兩個成份組成， $\text{Co}_{40.43}\text{Tb}_{19.05}\text{Fe}_{22.01}\text{Ag}_{18.51}$  和  $\text{Co}_{55.75}\text{Tb}_{19.05}\text{Fe}_{22.01}\text{Ag}_{3.19}$  的 TEM 試片之微區 EDX 成分分析。如圖四和圖五所示，當薄膜中 Ag 整體含量在  $18.51 \text{ at.}\%$  時，微區成份分析可看出 Ag 含量有高到  $38.44 \text{ at.}\%$  (b 區)，也



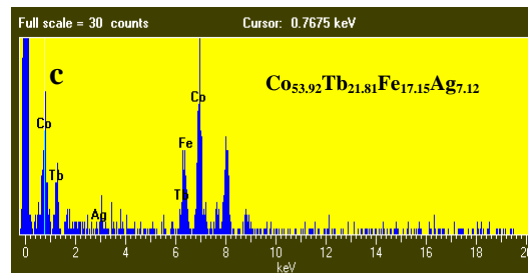
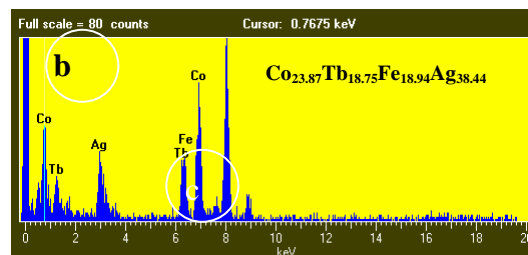
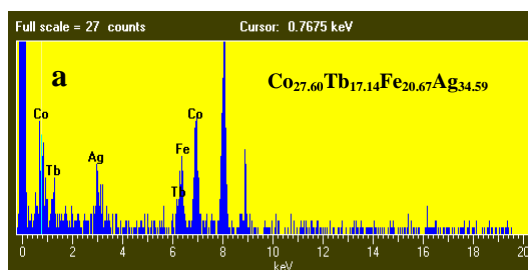
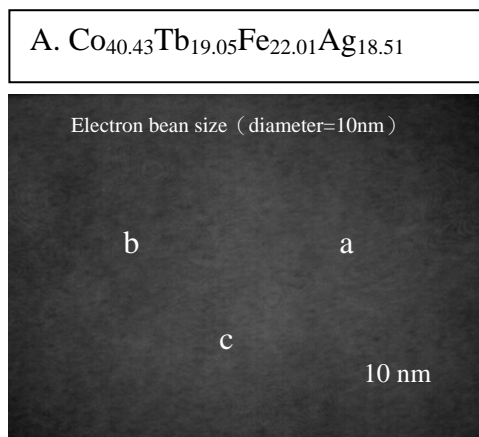
圖二、 $\text{Co}_{58.94-x}\text{Tb}_{19.05}\text{Fe}_{22.01}\text{Ag}_x$  薄膜 ( $x=0\sim 18.51$  at.%) 中額外增加之磁化值和 Ag 含量的關係。



圖三、模擬  $\text{Co}_{58.94-x}\text{Tb}_{19.05}\text{Fe}_{22.01}\text{Ag}_x$  薄膜 ( $x=0\sim 3.19$  at.%) 中 Ag 對 CoTbFe 之淨磁矩的增加之可能狀況。

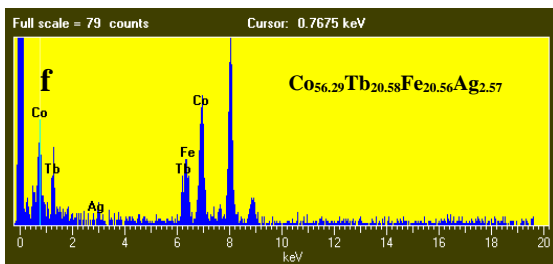
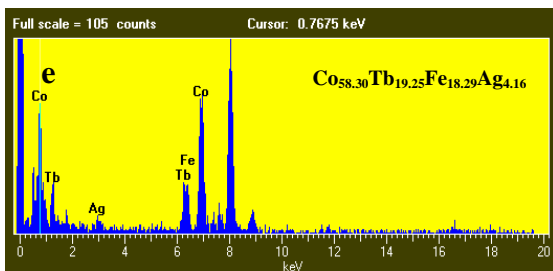
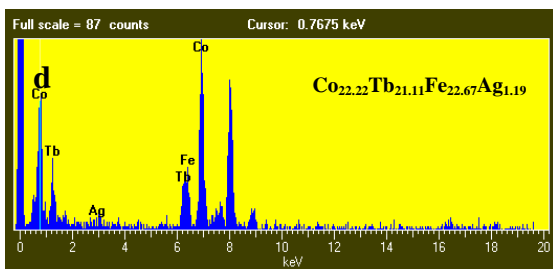
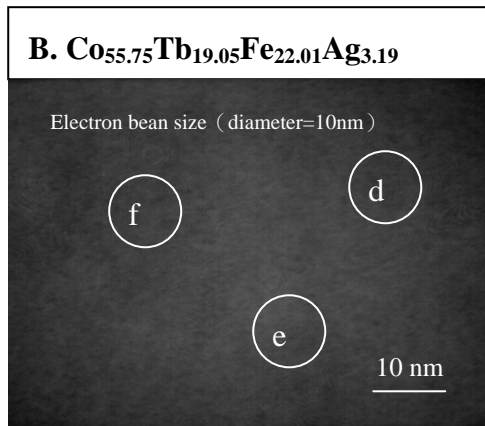
有低到 7.12 at.% (c 區) 的地方，所以推測在 Sample A 中，Ag 會有叢聚的現象，而形成類似 Ag cluster。相對的在圖五中，當 Ag 整體含量在 3.19 at.% 時，微區成份分析可看出 Ag 含量在 d 區為 1.19 at.% 和在 e 區為 4.16 at.，所以 Ag 叢聚的效應比 Sample A 來的小，推測在 Sample A 中，因為 Ag 在薄膜中分佈的不均勻，所以會造成 Ag cluster 的現象，而 Ag 極化的效應推測只有在 Ag 和 CoTbFe 接觸很

短的距離內，才會發生，所以當 Ag 含量大於一定量後，因 Ag cluster 較大其內部的 Ag 原



圖四、 $\text{Co}_{40.43}\text{Tb}_{19.05}\text{Fe}_{22.01}\text{Ag}_{18.51}$  薄膜的 TEM 試片之微區 EDX 成分分析。

子沒有和磁性相 CoTbFe 接觸所以沒有極化的效應，當 Ag 含量繼續增多時，因 Ag cluster 內部沒有極化效應，而只有非磁性 Ag 原子對薄膜 Ms 的稀釋作用，導致 Ag 在大於某一含

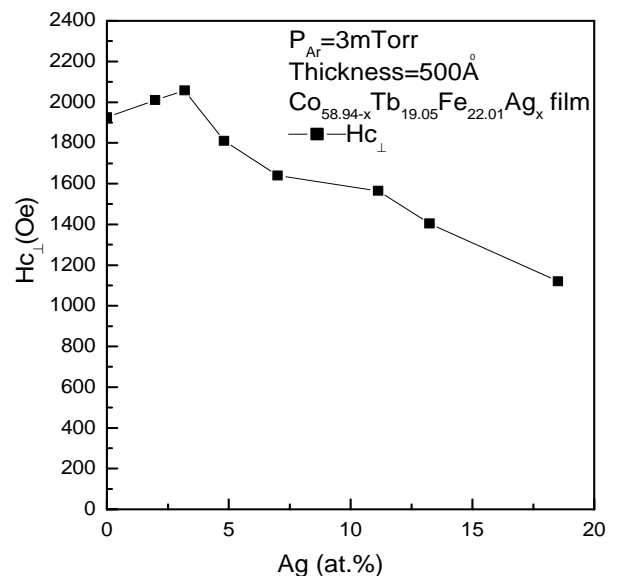


圖五、 $\text{Co}_{55.75}\text{Tb}_{19.05}\text{Fe}_{22.01}\text{Ag}_{3.19}$  薄膜的 TEM 試片之微區 EDX 成分分析。

量時，極化效應達到飽和之後，薄膜的  $M_s$  會隨著 Ag 含量的增加而下降。

圖六為  $\text{Co}_{58.94-x}\text{Tb}_{19.05}\text{Fe}_{22.01}\text{Ag}_x$  薄膜之 Ag 含量與垂直膜面頑磁力  $H_{c\perp}$  值的關係，從圖中可以看出在 Ag 含量 0 at.% 時  $H_{c\perp}$  值約為 1925 Oe，其  $H_{c\perp}$  隨著 Ag 含量的增加而上升，在 Ag

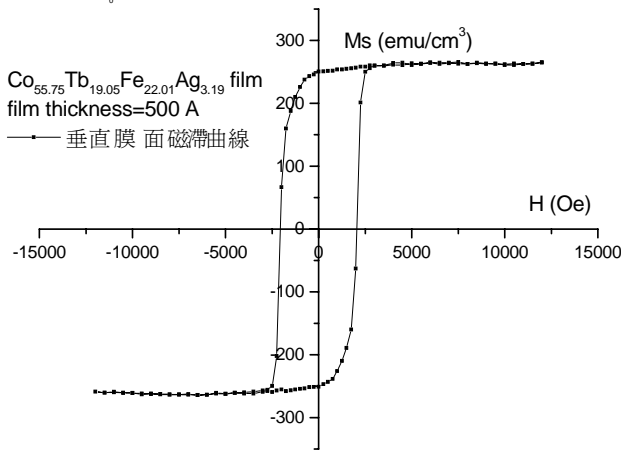
含量 3.19 at.% 時達到最大值約為 2060 Oe，當 Ag 含量大於 3.19 at.% 後  $H_{c\perp}$  值開始下降，在 Ag 含量 18.51 at.% 時已降到 1120 Oe。 $H_{c\perp}$  值隨 Ag 含量變化的原因，根據 R. W. Cochrane[5] 及 H. Wan[6] 等人的研究指出，在 TbFe 薄膜中，缺陷(defects)的存在會阻礙 domain wall 的移動，使得 magnetic moment 反轉受到抑制，此時必須施加更大的外加磁場，才可使 magnetic moment 朝外加磁場方向排列，所以薄膜的  $H_{c\perp}$  值將會增加。我們推測 CoTbFeAg 薄膜中，Ag cluster 會 pin 住 domain wall，使得 domain wall 在外加磁場下不易移動。這個效應將使得薄膜的  $H_{c\perp}$  值增加。H. Wan[6] 等人進一步研究發現，隨著 inclusion 或 cavities 體積的增加， $H_{c\perp}$  值並非無限制的上升，當 defect 大於某一體積之後， $H_{c\perp}$  值將開始下降。這是因為隨著 inclusion 或 cavities 體積的增加，所產生的 surface pole 愈多，所以當 inclusion 之直徑相對於 domain wall 厚度的比值增加時，消磁效應愈大，故  $H_{c\perp}$  值下降。



圖六、 $\text{Co}_{58.94-x}\text{Tb}_{19.05}\text{Fe}_{22.01}\text{Ag}_x$  薄膜 ( $x=0\sim 18.51$  at.%) 之  $H_{c\perp}$  和 Ag 含量的關係。

由圖一及圖六可看出加入少量 Ag 於  $\text{Co}_{58.94}\text{Tb}_{19.05}\text{Fe}_{22.01}$  薄膜有助於提升薄膜在室

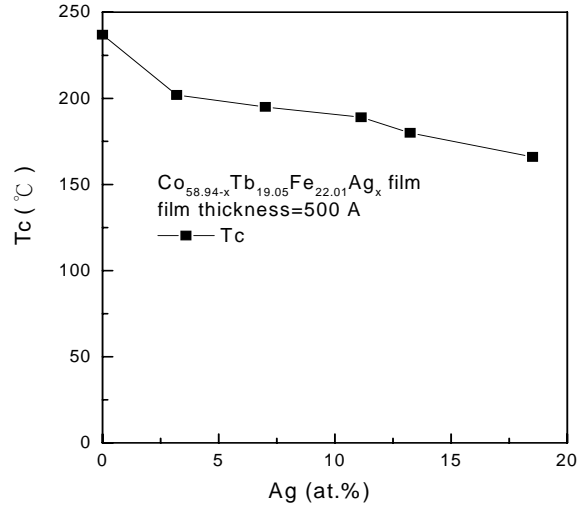
溫的垂直膜面磁異向性。圖七為  $\text{Co}_{55.75}\text{Tb}_{19.05}\text{Fe}_{22.01}\text{Ag}_{3.19}$  薄膜之垂直膜面磁滯曲線，其  $M_s$  值約為  $270 \text{ emu/cm}^3$ 、 $M_r$  值為  $255 \text{ emu/cm}^3$ 、 $H_c$  值為  $2060 \text{ Oe}$ 、 $S_{\perp}$  則約為  $0.95$ ，由於其  $M_s$  及  $M_r$  值均大於  $250 \text{ emu/cm}^3$ ，有利於 GMR 磁頭的讀取，具有應用於混合記錄媒體之潛力。



圖七、 $\text{Co}_{55.75}\text{Tb}_{19.05}\text{Fe}_{22.01}\text{Ag}_{3.19}$  薄膜之垂直膜面磁滯曲線。

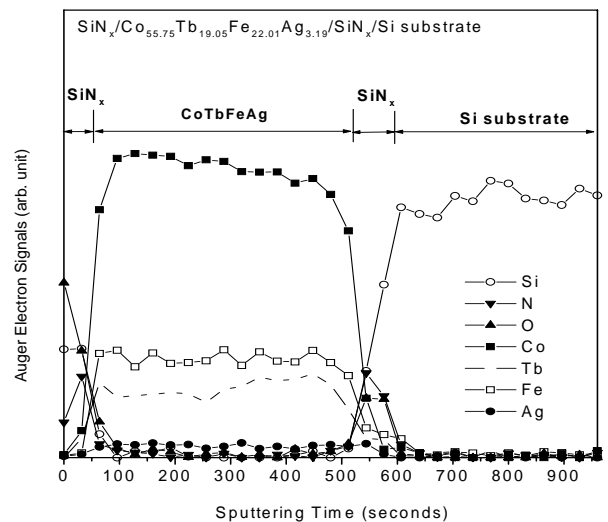
圖八為  $\text{Co}_{58.94-x}\text{Tb}_{19.05}\text{Fe}_{22.01}\text{Ag}_x$  薄膜 ( $x=0\sim 18.51 \text{ at}\%$ ) 之居禮溫度  $T_c$  和 Ag 含量的關係圖。從圖中可看出， $T_c$  是隨著 Ag 含量之增加而下降，從 Ag 含量為  $0 \text{ at}\%$  時的  $237^\circ\text{C}$  下降至 Ag 含量為  $3.19 \text{ at}\%$  時的  $202^\circ\text{C}$ ，當 Ag 含量  $18.51 \text{ at}\%$  時， $T_c$  已降至  $166^\circ\text{C}$ 。 $T_c$  隨 Ag 含量之增加而逐漸下降，這是由於 Ag 含量的增加，使得薄膜中 Co 含量減少，導致薄膜中 Co、Tb 和 Fe 的比例產生改變，因此影響薄膜的  $T_c$  溫度。

圖九為  $\text{Co}_{55.75}\text{Tb}_{19.05}\text{Fe}_{22.01}\text{Ag}_{3.19}$  薄膜的歐傑(AES)元素縱深分佈圖。由圖九可看出，薄膜的表面有氧原子存在，可能的原因是來自於大氣之氧吸附在薄膜表面所造成。隨著 Ar 離子濺蝕的深度愈深，氧的含量愈少，在 CoTbFeAg 磁性層中，氧已經不存在。且 Tb、Co、Fe、Ag 各元素在薄膜中的分佈尚均勻。在



圖八、 $\text{Co}_{58.94-x}\text{Tb}_{19.05}\text{Fe}_{22.01}\text{Ag}_x$  薄膜，其  $T_c$  與 Ag 含量的關係圖。

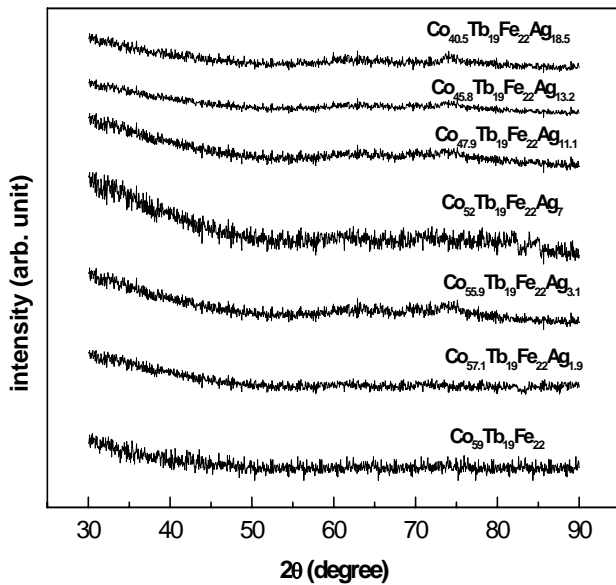
接近矽基板時，氧又開始出現，這是因為我們使用的矽基板為表面自然氧化的矽晶圓。由圖十的 AES 分析結果可看出，實驗中所鍍製的  $\text{Si}_n$  保護層，對易產生氧化的 CoTbFeAg 磁性層具有保護效果，可以有效抑制薄膜之氧化。



圖九、 $\text{Co}_{55.75}\text{Tb}_{19.05}\text{Fe}_{22.01}\text{Ag}_{3.19}$  薄膜的歐傑 (AES) 元素縱深分佈圖。

圖十為各種不同組成之 CoTbFeAg 薄膜的 XRD 繞射圖。由圖中可看出，不含 Ag 的  $\text{Co}_{58.94}\text{Tb}_{19.05}\text{Fe}_{22.01}$  薄膜經 XRD 繞射分析，並沒有繞射峰出現，初步鑑定此薄膜為非晶質的結構。同樣地，其它含有 Ag 之薄膜，即使 Ag 含量高達  $18.51 \text{ at}\%$  也沒有明顯的繞射峰出

現，初步證實，Ag 含量小於 18.51 at.% 時之 CoTbFeAg 薄膜皆為非晶質結構。

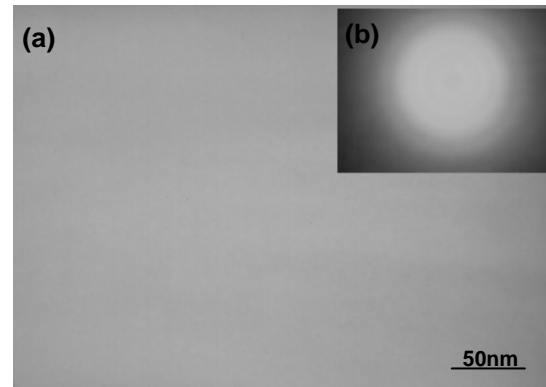


圖十、各種不同組成 CoTbFeAg 薄膜之 XRD 繞射曲線。

圖十一 (a), (b) 分別為  $\text{Co}_{40.43}\text{Tb}_{19.05}\text{Fe}_{22.01}\text{Ag}_{18.51}$  薄膜的 TEM 明視野照片及電子繞射圖形。從明視野照片，沒有發現任何的結晶相存在。而其電子繞射圖則為 hollow pattern，並沒有因結晶所產生的明顯繞射環。因此推論本實驗所鍍製的  $\text{Co}_{58.94-x}\text{Tb}_{19.05}\text{Fe}_{22.01}\text{Ag}_x$  薄膜 ( $x=0\sim 18.51$  at.%) 皆為非晶質的結構。

## 五、結論

當氬氣分壓為 6 mTorr，膜厚為 1000 Å，組成為  $\text{Co}_{77.96}\text{Tb}_{16.52}\text{Ta}_{5.52}$  之薄膜，可獲得較佳之垂直膜面的磁性質，其垂直膜面抗磁力  $H_{c\perp}$  值為 2500 Oe、垂直膜面殘留磁化量  $M_{r\perp}$  為 124 emu/cm<sup>3</sup>、垂直膜面角形比  $S_{\perp}$  為 0.81，此薄膜具有應用於混合記錄媒體的潛力。



圖十一、(a)  $\text{Co}_{40.43}\text{Tb}_{19.05}\text{Fe}_{22.01}\text{Ag}_{18.51}$  薄膜之 TEM 明視野照片。(b)  $\text{Co}_{40.43}\text{Tb}_{19.05}\text{Fe}_{22.01}\text{Ag}_{18.51}$  薄膜的 TEM 電子繞射圖形。

## 六、參考文獻

- [1] J. J. M. Ruigrok, R. Coehoorn, S. R. Cumpson, and H. W. Kesteren, "Disk recording beyond 100 Gb/in.<sup>2</sup>", *J. Appl. Phys.*, vol. 87, pp. 5398-5403, 2000.
- [2] S. Miyanishi, K. Kojima, J. Sato, A. Takahashi, and K. Ohta, "High-density laser-assisted magnetic recording on TbFeCo media with an Al underlayer", *J. Appl. Phys.* Vol. 93, pp.7801-78.3, 2003.
- [3] P. Hansen, D. Raasch, and D. Mergel, "Magnetic and magneto-optical properties of amorphous rare earth transition metal alloys containing Pr, Nd, Fe, Co", pp.5267-5276, 1994.
- [4] 沈智隆, "CoTbAg 熱磁記錄薄膜之研製", 國立台灣大學碩士論文, 2002.
- [5] R. W. Cochran, R. Harris and M. J. Zuckermann, "Magnetic properties and influence of nitrogen in sputtered TbFe films", *Phys. Reports* vol. 48, pp. 2013-2015, 1978.
- [6] H. Wan, and G. C. Hadipayis, "Perpendicular



magnetic anisotropy in amorphous  
TbFe/SiN<sub>x</sub> trilayered films”, J. Magn. Magn.  
Mater., vol. 125, pp.157-160, 1993.