

高保磁力非晶質 $\text{Co}_{100-x}\text{Tb}_x$ 薄膜之研製

計畫編號：NSC 89-2216-E-002-017

執行期限：88/8/1 - 89/7/31

主持人：郭博成 台灣大學材料研究所 教授

計畫參與人員：陳彥兆、李昭德、孫安正、華瑞慈 台灣大學材料研究所

一. 中文摘要

本研究以直流磁控濺鍍來製作非晶質 $\text{Co}_{100-x}\text{Tb}_x$ ($x=7\sim60$) 合金薄膜，然後加以真空退火處理。探討薄膜組成、濺鍍功率、氬氣壓力，和退火溫度對平行與垂直膜面之磁性質的影響。經 TEM 分析和磁性量測的結果顯示，初鍍之非晶質 CoTb 薄膜均具有垂直膜面磁異向性；經適當條件的退火處理後，可以在不改變非晶質結構的狀態下獲得具有磁等方性的薄膜。

關鍵詞：直流磁控濺鍍、 $\text{Co}_{100-x}\text{Tb}_x$ 合金薄膜、磁性

Abstract

This study prepared the amorphous $\text{Co}_{100-x}\text{Tb}_x$ ($x=7\sim60$ at.%) alloy thin films by dc magnetron sputtering then annealing in vacuum. Effects of the composition, sputtering power, argon pressure and annealing temperature on the parallel and normal to the film plane magnetic properties are investigated. The analysis of TEM diffraction patterns and magnetic measurement data indicate that the magnetic anisotropy of as-deposited Co-Tb amorphous films is perpendicular to the film plane. A nearly magnetically isotropic amorphous Co-Tb film could be obtained after annealing.

Keyword: dc magnetron sputtering, $\text{Co}_{100-x}\text{Tb}_x$ alloy thin films, magnetic properties

二、計畫緣由與目的

以 Tb-Co 合金為基礎的非晶質薄膜曾被許多研究者廣泛研究過[10-12]，它具有組成調變的性質和特殊的垂直膜面異向性。至於非晶質 TbFeCo 合金薄膜長久以來便一直被用於磁光儲存記錄媒體[13-15]，其中由於 Fe 的添加主要只是貢獻其磁光效應。本研究是採用直流磁控濺鍍系統來製備高頑磁力的非晶質 Co-Tb 二元合金薄膜，並探討其薄膜組成、濺鍍功率、氬氣壓力和退火溫度對薄膜之平行與垂直膜面磁性質的影響，以了解其應用在高頑磁力之硬磁薄膜及磁性記錄媒體的可行性。在初鍍膜系列中發現垂直膜面之頑磁力最大可達 6000 Oe，經過適當退火處理後，其平行與垂直膜面之頑磁力皆大於 2000 Oe，可得接近磁等方性之非晶質 Co-Tb 薄膜。

三、實驗方法

以直流磁控濺鍍及 Co-Tb 複合靶來製作非晶質 $\text{Co}_{100-x}\text{Tb}_x$ ($x=7\sim60$) 合金薄膜，複合靶是以純度 99.99% 的鈷靶為底，上面貼以純度 99.9% 的 Tb 圓片。將薄膜鍍在常溫的蓋玻片基板上，以不同鈷片數改變 Co/Tb 面積比而提供廣範圍的靶材成份，進一步改變鍍膜組成。

系統的背景真空抽到 5×10^{-7} Torr 之後充入高純度氬氣，改變濺鍍壓力，Co-Tb 膜厚度則固定在 1000 Å，並且在磁性層表面鍍上 500 Å 的 SiN_x 保護層以避免氧化；其中保護層 SiN_x 的製作是以矽晶圓為靶材，通入氮/氫混合氣體經反應性濺鍍而成。

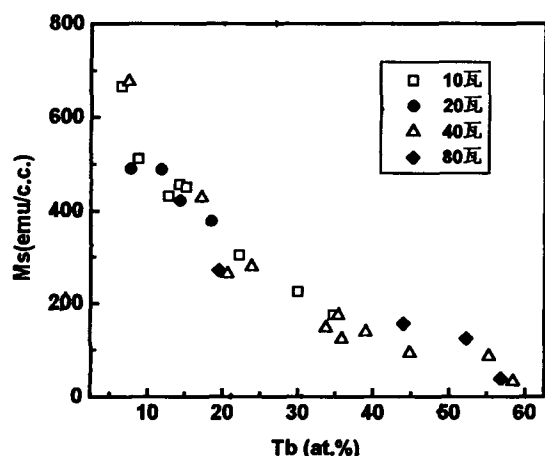
在常溫以 VSM 測量薄膜的磁性質，

最大外加磁場為 12 kOe。以電子顯微鏡 (TEM) 觀察其微結構。薄膜之組成由 EDX 測定，膜厚則用 α -step 測定之。

四、結果與討論

在此我們使用不同的薄膜組成、濺鍍功率、氬氣濺鍍壓力和退火溫度來檢視平行和垂直於膜面的磁性質變化。

圖一顯示以不同功率 (10, 20, 40, 80 瓦) 鍍著的 Co-Tb 膜其室溫飽和磁化 M_s 和 Tb 成分的關係，濺鍍壓力固定為 3 mTorr。



圖一、以不同功率 (10, 20, 40, 80 瓦) 鍍著的 Co-Tb 膜其室溫飽和磁化 M_s 和 Tb 成分的關係，濺鍍壓力固定為 3 mTorr。

可以看到 M_s 幾乎和濺鍍功率無關，但隨 Tb 增加而降低。當 Tb 等於 7 at.% 時 M_s 為 676 emu/cm³，而當 Tb 被增加到 58 at.% 時 M_s 掉到 30 emu/cm³。這是由於非晶質 Co-Tb 合金為 sperimagnetic/陶鐵磁性 [16]，Co 原子的淨磁矩反平行於 Tb 原子的淨磁矩，合金總體磁化為 Tb 次網路 (subnetwork) 磁化與 Co 次網路磁化的總和。由於室溫時 Co 的磁化大於 Tb 的磁化，所以 Co-Tb 非晶質膜體的磁化會隨著 Tb 成分增加而降低。

從圖一我們可以看到 Co-Tb 薄膜的補償組成約為 Co₆₀Tb₄₀。補償組成點的定義為 M_s 幾近於零後又小幅反彈的位置，

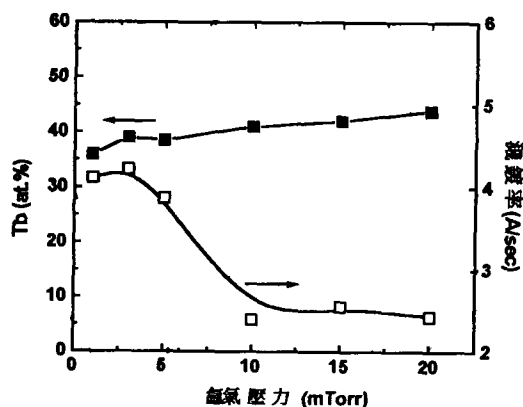
這是因為兩個次網路磁化隨溫度升高而下降的斜率不同可是居理點一致所導致。這些初鍍的 Co-Tb 膜從 TEM 觀察出皆為非晶質結構，如圖二所示一般。圖二(a)是初鍍 Co₆₄Tb₃₆ 膜的 TEM 照片，膜體有檸檬表皮般的微結構特徵，其中的粒狀物直徑約 60 Å。繞射圖上只有一圈寬廣模糊的光環，如圖二(b)所示，很明顯地為非晶質結構的特徵。



圖二、(a)是初鍍 Co₆₄Tb₃₆ 膜的 TEM 照片，(b)是電子繞射圖。

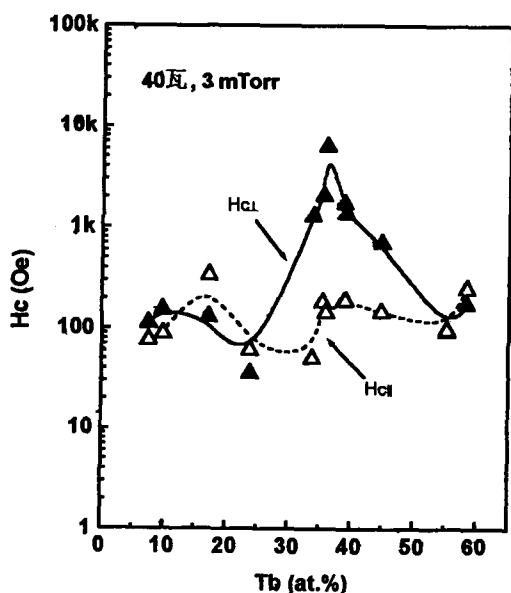
圖三為氬氣濺鍍壓力 (1~20 mTorr) 和膜內 Tb 成分與濺鍍速率的關係，其中濺鍍功率固定為 40 瓦。我們可以看到 Tb 成分單純地隨氬氣壓力增加而增加。當氬壓為 1 mTorr 時 Tb 為 36 at.% 而當氬壓為 20 mTorr 時 Tb 增加為 44 at.%，這可能是高氬壓時發生逆濺鍍現象使 Tb 從優存在於膜內所致。當氬壓低於 5 mTorr 時在此範圍的濺鍍速率約為 4 Å/sec 左右。而在氬壓高於 10 mTorr 時濺鍍速率快速降至約 2.3 Å/sec 左右，由於在 3~5 mTorr 範圍內的濺鍍率和組成變動較小而適合做對比，因此我們在下面的實驗過程中選擇 3 mTorr 和 5 mTorr 兩種系列來檢視其它參數對膜體磁性質的效應。

圖四顯示初鍍 Co-Tb 膜的頑磁力 H_c 和 Tb 成分之間的關係，其中濺鍍功率為 40



圖三、氫氣濺鍍壓力(1~20mTorr)和膜內 Tb 成分與濺鍍速率的關係，濺鍍功率固定為 40 瓦。

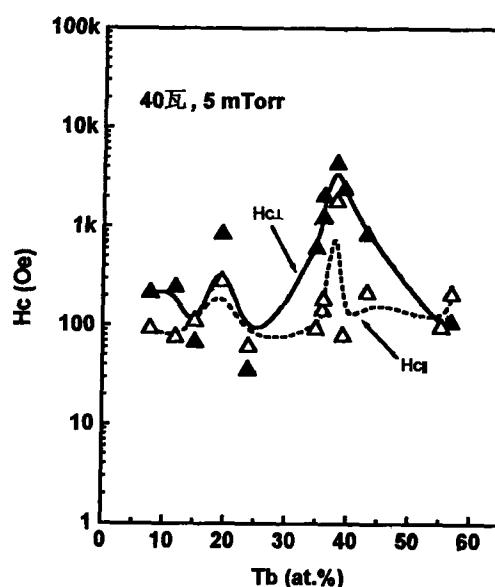
且氫壓為 3 mTorr。虛線為平行膜面頑磁力而實線為垂直膜面頑磁力，從圖中發現平行膜面頑磁力 $H_{c\parallel}$ 似乎和 Tb 成分的多寡無關，在我們選定的組成範圍內 $H_{c\parallel}$ 都低於 400 Oe。反觀垂直膜面頑磁力 $H_{c\perp}$ ，雖然在 Tb 成分低於 25at.% 與高於 50at.%



圖四、初鍍 Co-Tb 膜的頑磁力 Hc 和 Tb 成分之間的關係。虛線為平行膜面頑磁力而實線為垂直膜面頑磁力。濺鍍功率為 40 瓦且氫壓為 3 mTorr。

時總是低於 200 Oe，但是卻有最大值出現在 $\text{Co}_{65}\text{Tb}_{35}$ 和 $\text{Co}_{63}\text{Tb}_{37}$ 之間，當 Tb 成分為 36at.% ($\text{Co}_{64}\text{Tb}_{36}$) 時 $H_{c\perp}$ 高於 6000 Oe，而從圖一對照所示，則知道 Ms 此時約為 130 emu/cm³。

當氫壓增為 5 mTorr 時，初鍍 Co-Tb 膜的頑磁力和 Tb 成分之間的關係有所改變，如圖五所示。可以看出在選定的組成範圍內，這些膜的 $H_{c\parallel}$ 和 $H_{c\perp}$ 幾乎都有相同的趨勢。當 Tb 成分在 36at.% 與 39at.% 之間時， $H_{c\perp}$ 高於 1000 Oe； $H_{c\perp}$ 的最大值約為 4230 Oe 而 $H_{c\parallel}$ 的最大值約為 1770 Oe，它們都出現在 Tb 成分為 38 at.% ($\text{Co}_{62}\text{Tb}_{38}$) 的地方。比較圖四和圖五，我們可以看出 $H_{c\perp}$ 與 $H_{c\parallel}$ 本身的值與之間的關係會因為濺鍍氫壓高低而改變。當氫

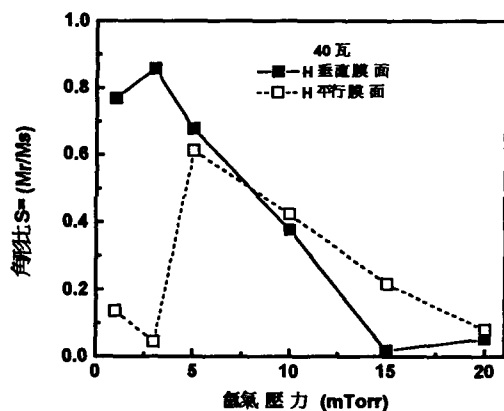


圖五、初鍍 Co-Tb 膜的頑磁力 Hc 和 Tb 成分之間的關係。虛線為平行膜面頑磁力而實線為垂直膜面頑磁力。濺鍍功率為 40 瓦且氫壓為 5 mTorr。

壓從 3 mTorr 增加到 5 mTorr 時，垂直膜面頑磁力 $H_{c\perp}$ 最大值從 6000 Oe 降到 4230 Oe，但是 $H_{c\parallel}$ 卻從 200 Oe 增加到 1770 Oe，膜本身的垂直膜面磁異向性改為較具等方性，這很有可能是因為非晶質膜結構的無序程度和無序維度受到濺鍍氫

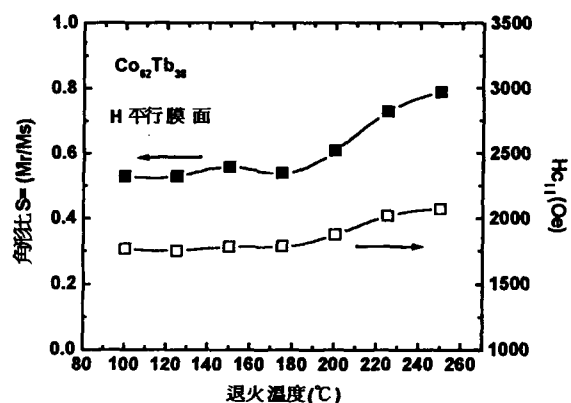
壓改變所致[17]。

圖六為初鍍 $\text{Co}_{62}\text{Tb}_{38}$ 膜的角形比 (square-ness), $S(=M_r/M_s)$, 相對於氬氣濺鍍壓力 (1 mTorr 到 20 mTorr) 的變化關係圖, 虛線為平行膜面角形比而實線為垂直膜面角形比, 其中濺鍍功率固定為 40 瓦。當氬氣壓力從 3 mTorr 增加到 5 mTorr 時, 可以看到平行膜面的角形比從 0.02 增加到 0.61, 垂直膜面的角形比則從 0.83 降到 0.64。可是當氬氣壓力高於 5 mTorr 之後, 平行與垂直膜面的角形比都隨著氬氣壓力的增高而降低。垂直膜面的角形比最大值出現在 3 mTorr 的時候, 這表示說當氬氣壓力為 3 mTorr 時易磁化方向垂直於膜面, 這也就是我們為何選擇在氬氣壓力為 3 mTorr 時製備垂直膜面異向性膜, 但卻在 5 mTorr 製備磁等方性膜的原因。

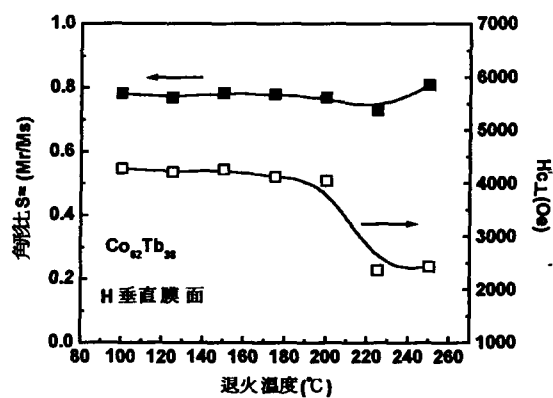


圖六、初鍍 $\text{Co}_{62}\text{Tb}_{38}$ 膜的角形比 (square-ness), $S(=M_r/M_s)$ 相對於氬氣濺鍍壓力 (1 mTorr 到 20 mTorr) 的變化關係圖, 虛線為平行膜面角形比而實線為垂直膜面角形比, 濺鍍功率為 40 瓦。

圖七顯示 $\text{Co}_{62}\text{Tb}_{38}$ 薄膜在退火溫度 T_{ann} 於 100°C 和 250°C 之間退火之後的頑磁力和角形比的函數關係, 其中退火時間固定為 60 分鐘, 濺鍍功率為 40 瓦, 氬氣壓力為 5 mTorr。本研究之所以選定最高退火溫度為 250°C 是因為當 T_{ann} 高於 250°C



(a)



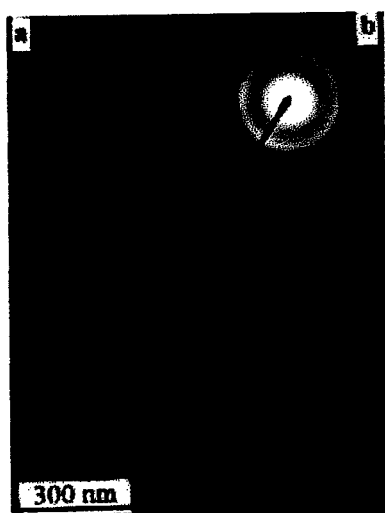
(b)

圖七、 $\text{Co}_{62}\text{Tb}_{38}$ 薄膜在退火之後頑磁力和角形比和退火溫度 T_{ann} 的關係, 其中退火時間固定為 60 分鐘, 濺鍍功率為 40 瓦, 氬氣壓力為 5 mTorr。(a) 平行膜面頑磁力 $H_{c||}$ 和角形比 $S_{||}$ 與退火溫度的關係。(b) 是垂直膜面頑磁力 $H_{c\perp}$ 和角形比 $S_{\perp}$ 與退火溫度的關係。

時便產生非常小的結晶顆粒而使得磁性質明顯惡化。這種現象可以由蒸鍍非晶質 Co-Tb 膜的結晶溫度在 255°C 與 300°C 獲得佐證[16]。圖七(a)是平行膜面頑磁力 $H_{c||}$ 和角形比 $S_{||}$ 與退火溫度的關係。當 T_{ann} 從 100°C 增加到 180°C, $H_{c||}$ 值幾乎保持約 1600 Oe 而 $S_{||}$ 值也保持約 0.54。但是當 T_{ann} 高於 180°C 時 $H_{c||}$ 和 $S_{||}$ 都會隨 T_{ann} 增加而提高。當 T_{ann} 從 180°C 增加到 250°C 時 $H_{c||}$ 從 1600 Oe 提高到

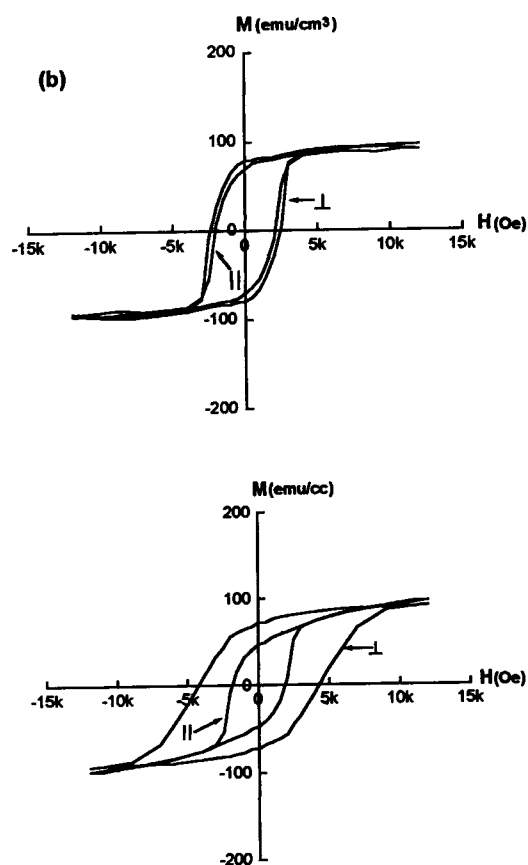
2080 Oe 而 $S_{||}$ 則從 0.54 提高到 0.8。圖七(b)是垂直膜面頑磁力 $H_{c\perp}$ 和角形比 $S_{\perp}$ 與退火溫度的關係。當 T_{ann} 從 100°C 增加到 200°C 時 $H_{c\perp}$ 值幾乎保持約 4100 Oe 而 $S_{\perp}$ 值也保持約 0.77，當 T_{ann} 高於 200°C 時 $H_{c\perp}$ 快速地從 $T_{ann}=200^\circ\text{C}$ 的 4100 Oe 降低到 $T_{ann}=220^\circ\text{C}$ 的 2400 Oe 而在 T_{ann} 高於 220°C 之後保持低值，但是當 T_{ann} 從 220°C 增加到 250°C 時 $S_{\perp}$ 則從 0.75 增加到 0.82，這是由於在退火之後膜的磁異向性因為應力釋放的效應而改變。從實驗數據我們知道，於 220°C 和 250°C 之間退火的 $\text{Co}_{62}\text{Tb}_{38}$ 膜可以獲得幾近等方性的磁性質。

退火過的 $\text{Co}_{62}\text{Tb}_{38}$ 膜仍然維持非晶質結構，如圖八所示。圖八(a)為在 250°C 退火過 60 分鐘的 $\text{Co}_{62}\text{Tb}_{38}$ 薄膜的明視野照片，它也具有檸檬表皮一般的微結構。這些微粒的直徑約為 37 Å，小於未退火時的值，由於微粒狀不代表結晶粒所以和結晶成長的現象毫無關聯或矛盾，其物理意義則尚未明瞭。繞射圖為稍微模糊的光環，如圖八(b)所示，明顯地為非晶質或奈米晶結構的特徵。



圖八、(a)為在 250°C 退火過 60 分鐘的 $\text{Co}_{62}\text{Tb}_{38}$ 薄膜的明視野照片。(b)是電子繞射圖。

圖九(a)顯示初鍍 $\text{Co}_{62}\text{Tb}_{38}$ 膜的 M-H 曲線，其中濺鍍功率為 40 瓦且氬壓為 5 mTorr。外加磁場以平行和垂直於膜面方向施加在試片上。得到平行膜面頑磁力為 1770 Oe 而垂直膜面頑磁力為 4230 Oe。在 250°C 退火 60 分鐘後的 M-H 曲線如圖九(b)所示，則表現出近似等方性的磁性質，其中飽和磁化量約為 100 emu/cm³，平行膜面頑磁力為 2080 Oe 而垂直膜面頑磁力為 2460 Oe。



圖九、(a)初鍍 $\text{Co}_{62}\text{Tb}_{38}$ 膜的 M-H 曲線，濺鍍功率為 40 瓦且氬壓為 5 mTorr。(b)在 250°C 退火 60 分鐘後的 M-H 曲線。

五、結論

我們研究過不同組成、濺鍍功率、氬氣濺鍍壓力對於非晶質 $\text{Co}_{100-x}\text{Tb}_x$ 合金薄膜之磁性質的影響，發現初鍍非晶質 $\text{Co}_{100-x}\text{Tb}_x$ 薄膜其組成在 $x=35\sim39$ at.% 範圍內的時候，它們的垂直頑磁力在 2000 Oe 和 6000

0e 之間。當 $\text{Co}_{38}\text{Tb}_{62}$ 薄膜經過 250°C 60 分鐘真空退火過後仍具有非晶質/奈米晶結構，並且產生等方性的磁性質。其中平行膜面頑磁力約 2080 Oe 而飽和磁化約為 100 emu/cm³。

六、參考文獻

- [1] Edward S. Murdock, Ralph F. Simmons and Robert Davidson, IEEE Trans. Magn. **28**, 3078 (1992).
- [2] Edward Grochowski and David A. Thompson, IEEE Trans. Magn. **30**, 3797 (1994).
- [3] D. N. Lambeth, E. M. T. Velu, G. H. Bellesis, L.L. Lee, and D.E. Laughlin, J. Appl. Phys. **79**, 4496 (1996).
- [4] Jian-Gang Zhu, IEEE Trans. Magn. **29**, 195 (1993).
- [5] Shaun E. Mckinlay, Nina Fussing, and Robert Sinclair, IEEE Trans. Magn. **32**, 3587 (1996).
- [6] J. Nakai, M. Kuwabara, A. Kikuchi, T. Sakurai, T. Shimatsu and M. Takahashi, IEEE Trans. Magn. **31**, 2833 (1995).
- [7] G. Choe, IEEE Trans. Magn. **31**, 2809 (1995).
- [8] I. Kaitsu, A. Inomata, I. Okamoto, and M. Shinohara, IEEE Trans. Magn. **12**, 3813 (1996).
- [9] G. Zangari and D. N. Lambeth, IEEE Trans. Magn. **33**, 3010 (1997).
- [10] M. Ohkoshi, M. Harada, T. Tokunaga, S. Honda and T. Kusuda, IEEE Trans. Magn. **21**, 1635 (1985).
- [11] T. Niihara, S. Takayama and Y. Sugita, IEEE Trans. Magn. **21**, 1638 (1985).
- [12] S. Honda, M. Ohkoshi and T. Kusuda, IEEE Trans. Magn. **22**, 1221 (1986).
- [13] H. Kobayashi, K. Ogino, and S. Takayama, IEEE Trans. Magn. **26**, 1361 (1990).
- [14] T.C. Anthony, J. Burg, S. Naberhuis, and H. Birecki, J. Appl. Phys. **59**, 213 (1986).
- [15] Tadao Tokushima, Naosi Horiai, and Toshitaka Fujii, IEEE Trans. Magn. **25**, 687 (1989).
- [16] P. Hansen, in "Handbook of Magnetic Materials", ed. by K. H. J. Buschow, (Elsevier Sci. Publ. B. V., 1991), Vol.6,

Chap. 4, p.310

- [17] S-C. N. Cheng and M. H. Kryder, J. Appl. Phys. **70**, 5526 (1991).