

分类号:

密级:

兰州大学

研究生学位论文

论文题目 (中文) CoCr合金薄膜的结构和磁特性

论文题目 (外文) Structure and magnetic properties for
CoCr film prepared by high rate magnetron sputtering

研究生姓名 伍中文

学 科、专 业 磁 学

研 究 方 向 磁 记 录

学 位 级 别 硕 士

导师姓名、职称 杨正 教授

论文起止日期 一九八九年三月至一九九〇年五月

论文提交年月 一九九〇年五月

论文答辩日期 一九九〇年六月四日

学位授予日期 一九九〇年六月廿三日
年 月 日

校址: 甘肃省兰州市

论文题目

CoCr 合金薄膜的结构和磁特性

论文内容摘要 (中文)

采用射频磁控溅射法制备垂直磁记录用的CoCr合金薄膜系统地研究了溅射气压、电压、靶-基板间距、基板温度等溅射条件对CoCr膜结构和磁特性的影响。

通过实验和分析可得如下结果, 基板温度可有效地控制垂直于膜面方向的矫顽力 H_c , 在200°C附近 H_c 存在着极大值, 高的溅射气压将引起C轴取向性和机械特性变坏, 从结构和磁特性两方面来考虑, 溅射气压在1-2mTorr最为合适; 在薄膜生长的初始阶段存在一软磁的过渡层, 随薄膜厚度的增加, 膜的取向性变好, H_c 升高; 当靶-基板间距选择在60mm时可获得均匀性较好的薄膜; 沉积速率和溅射功率对结构和磁特性无明显影响。

论文内容摘要 (外文)

ABSTRACT

↓ The CoCr thin films for perpendicular recording medium have been deposited by high rate magnetron sputtering. The effect of various deposition conditions such as Ar pressure, voltage, distance between substrate and target, substrate on structure and magnetic properties has been investigated systematically.

Through experiments and research, results are summarized as follows: The substrate temperature can effectively control the vertical coercivity (H_c). Near 200°C the H_c has shown the maximum; The poor c-axis orientation and mechanical strength appear with increasing Ar pressure, the optimal structure and magnetic properties can be obtained if Ar pressure is achieved from 1 to 2 mtorr; When thin film starts to grow up, there is a soft initial layer; The c-axis orientation (θ) decreases and H_c increases with an increase in film thickness; Excellent film uniformity is accomplished if the distance between target and substrate is 60 mm; The structure and magnetic properties are relatively independent of the deposition rate and power.

(c) (vertical) (l) A.

目 录

第一章 绪论	1
§1-1 引言	1
§1-2 水平垂直磁记录的特点和比较	2
§1-3 CoCr合金薄膜的特点	5
§1-4 CoCr膜的研究近况	6
第二章 CoCr膜的制备和研究方法	13
§2-1 CoCr膜的制备	14
2-1-1 射频磁控溅射装置	14
2-1-2 磁控靶	15
2-1-3 放电特性	18
2-1-4 基板	20
2-1-5 溅射条件	21
§2-2 研究方法	23
第三章 结果和讨论	24
§3-1 溅射条件对结构的影响	24
§3-2 溅射条件对磁特性的影响	28
§3-3 结论	33
致 谢	35
参考文献	36

第一章 绪 论

§ 1-1 引 言

磁记录技术是丹麦人V. Poulsen⁽¹⁾于1898年发明的。经过几十年的发展，近年来磁记录技术的应用已十分广泛和普及。因为世界上发生的任何现象，如果选择适当的传感器就可以把它转变成一定形式的电信号，那就能够记录在某种形式的磁记录介质上，并且根据需要可以随时再现这种现象。磁记录技术在从现在的工业社会向信息社会过渡起着极为重要的作用。磁记录技术的发展决定着一个国家能否在电子计算机和信息处理方面占据领先地位。⁽²⁾

磁记录装置的功能就是记录信息，以便需要时再现。磁记录技术发展进步的标志是记录密度的提高。要提高记录密度可以从磁头和记录介质两方面入手。目前使用的磁记录介质有磁带、硬磁盘、软磁盘、磁卡片以及磁鼓等。从介质的结构看又可分为磁粉涂层型和连续薄膜型两大类。

在1977年⁽³⁾日本东北大学著名的岩崎俊一教授提出了一种新的磁头和介质的组合方式——垂直磁记录式，使磁记录技术的发展进入了又一个新阶段。关于这方面的实验和理论研究已有上千篇文献发表，普遍认为是获得高记录密度最有前途的技术。

目前，垂直磁记录技术已开始逐步从实验室走向实用化。除应用于数据存储外，还应用于音频和视频。⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾最近采用垂直磁记录技术对全1的NRZ1制信号的记录密度已达650KBPI以上，每一位信息长度仅占400Å⁽⁸⁾，这是水平磁记录方式无法相比的。可以预料垂直磁记录将与传统的水平磁记录竞相发展。

前途无量。

为推进垂直磁记录系统的实用化进程,许多研究人员在这方面进行了大量研究和开发。目前,垂直磁记录用的记录介质是迫切需要研究的内容。为此,我国把这一项目列为国家“七·五”计划攻关项目。本文将系统地对比应用前景比较明朗的钴铬(CoCr)合金薄膜进行研究。

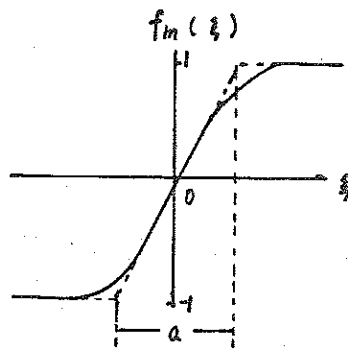
§1-2 水平和垂直磁记录的特点和比较

在研究CoCr薄膜以前,有必要首先了解水平磁记录和垂直磁记录的特点。

随着磁记录技术的发展,记录波长越来越小,同时人们对磁记录装置的要求也越来越高,为此非常重视研究和开发高性能的磁记录介质以满足数据磁带、录像磁带以及磁盘等方面日益增长的需要。目前,主要沿着两条途径提高记录密度。

1. 水平磁记录

在水平磁记录中,磁记录介质的磁性过渡区函数 $f_m(x)$ 为图1-1所示。图中 a 为磁性过渡区参数,由磁记录原理可得输出信号的脉冲宽度 $W_{50}^{(2)(4)}$ 见图1-2所示是输出信号的脉冲半宽度 W_{50} 。



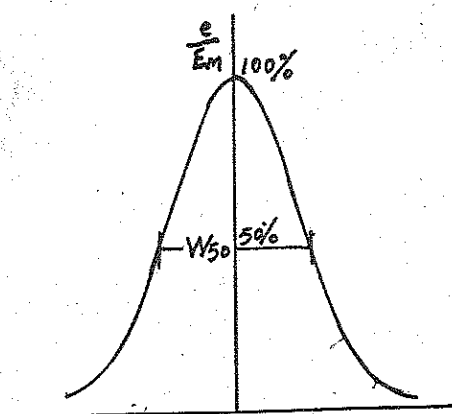
磁性过渡区函数

图 1-1

$$W_{50} = \begin{cases} 2\sqrt{d^2 + (\frac{q}{2})^2} & \text{[fmcg) 为阶跃式分布]} \\ 2\sqrt{(\frac{q}{2})^2 + (\frac{q}{2})^2} & \text{[反正切分布]} \\ a & \text{[线性分布]} \end{cases} \quad (1)$$

$$\text{磁性过渡区参数 } a \propto \frac{tm B_r}{H_c} \quad (2)$$

$$\text{磁性过渡区长度 } 2x_0 = \pi a \quad (3)$$



输出信号脉冲半宽度

图 1-2

式中 d 为磁头-介质间隙, q 为磁头缝隙, tm 为磁层厚度, B_r 为剩磁, H_c 为矫顽力。

可见,要提高水平磁记录密度需减小 W_{50} 和 a 。对磁记录介质的要求便是减小磁层厚度 tm , 适当地减小剩磁 B_r , 增大矫顽力 H_c , 但这将遇到如下不可克服的困难。

(a) 选用的磁层越薄, 对磁性、厚度及其他性能的均匀性就要求越高, 会出现锯齿状畸变⁽¹⁰⁾, 使相邻位间过渡区加宽, 阻止了记录密度的进一步提高, 同时由于厚度、剩磁的减小使每一位信息对应的剩磁通量减小, 导致输出信号的信噪比 S/N 下降。

(b) 采用高矫顽力 H_c 的记录介质时, 磁头需要产生很高的记录磁场, 使得磁头芯的饱和问题难以解决。

(c) 特别是在高密度的水平记录过程中⁽¹¹⁾, 记录退磁、自退磁和邻位退磁问题变得越来越突出, 记录过程中的退磁场不仅减小记录介质的剩磁化强度而且使其方向发生变化产生垂直分号, 使记录介质上的磁化分布明显地偏离水平磁化

模式,出现所谓的“圆形磁化模式”⁽¹¹⁾。这是由于环形磁头的磁场具有角分布及介质中产生退磁场的结果。

从以上可以看出,在高密度记录中,水平磁记录方式受到了不可克服之困难,因而人们纷纷把目光投向一种新型的磁化模式——垂直磁化模式。

2. 垂直磁记录

关于垂直磁记录,最初仍是 V. Poulsen 提出的这一观念,但由于当时没有研究出合适的磁头和记录介质,所以这方面的研究没什么进展。⁽¹²⁾但自1977年岩崎俊一等人提出了单极磁头和 CoCr 合金薄膜垂直记录介质以来,人们正系统地在这方面进行理论研究和实验分析,大大推动了这一新记录方式的应用。

图1-3是两种记录方式的特
表。图1-4是记录特性的比较⁽¹⁰⁾。

从图中可以看出,在采用垂直记录方式时克服了水平磁记录存在的记录退磁、自退磁和邻位退磁以及制备问题。因当记录密度

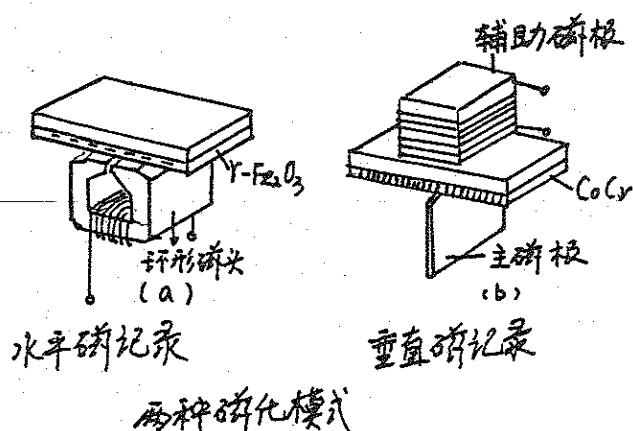
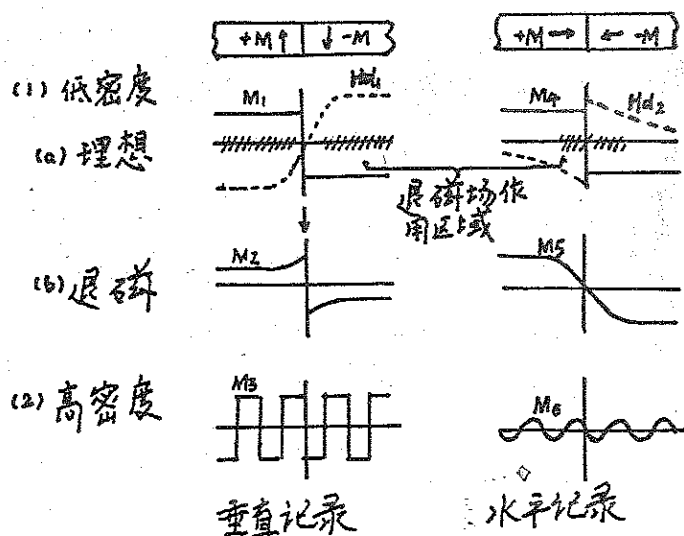


图1-3

增大时,垂直磁记录中退磁场的作用反而减小,不像水平记录那样便过渡加宽,相邻位间的磁相互作用随记录密度之提高有减小退磁场的作用。垂直磁记录中磁性过渡很窄,退磁场 H_d 仅减小所占体积内的磁化强度,而且对记录介质的要求主要是具有垂直于膜面的各向异性,对磁层厚度、剩磁,以及

矫顽力 H_c 没有严格的限制,给生产和应用带来了方便。



两种记录方式记录特性的比较

图 1-4

§1-3 CoCr 合金薄膜的特点

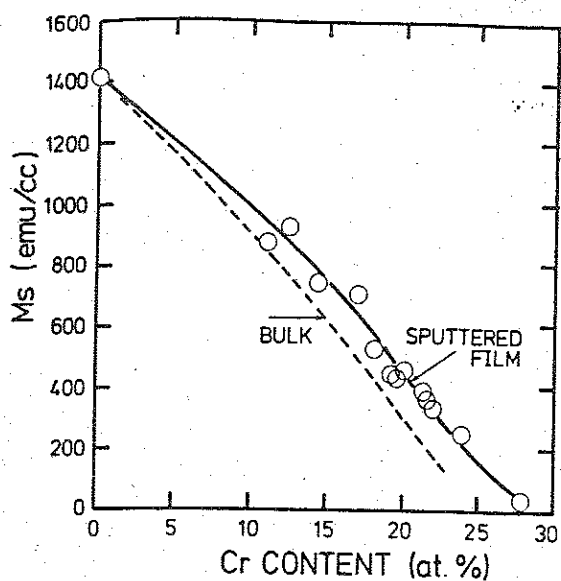
在垂直磁记录中,由于垂直于膜面是磁场的方向,垂直磁化的条件是:⁽²⁾

$$H_K > 4\pi M_s \quad (\text{CGS 单位制}) \quad (4)$$

式中 H_K 为各向异性场, M_s 是饱和磁化强度。

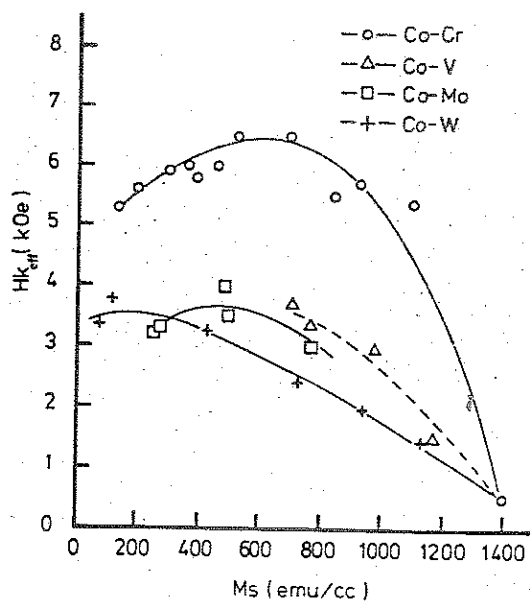
纯钴的晶体是大角密堆积(hcp)结构,具有大的磁晶各向异性能 $4.1 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$,易轴在(0001)方向。纯钴(Co)的 H_K 大约 5000 Oe, M_s 为 1400 Gs。为实现垂直磁化模式,要求薄膜具有垂直于膜面的单轴磁各向异性。因此必须在 Co 中添加其他金属,以减小 M_s 。图 1-5 是 M_s 随 Cr 含量的变化关系。⁽¹³⁾ 选择 Cr 作为添加剂的原因是制成的膜抗氧化能力强,不改变 hcp 相结构。而且 CoCr 合金薄膜是 Co-M 合金薄膜类中 H_K 最大的一种。图 1-6 是 Co-M 系合金薄膜 H_K 值的比较。⁽¹³⁾

CoCr 膜的另一个特征是其柱状结构。⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾ 柱状粒子的平均直径通常是厚度的 1/10。一个粒子就是一个磁化反转单位,还可以获得 M-H 的矩形磁滞回线。可见钴铬



Cr 的含量与 M_s 的关系

图 1-5



Co-M 系薄膜 H_k 和 M_s 的比较

图 1-6

(CoCr) 合金薄膜是最佳的垂直记录介质。

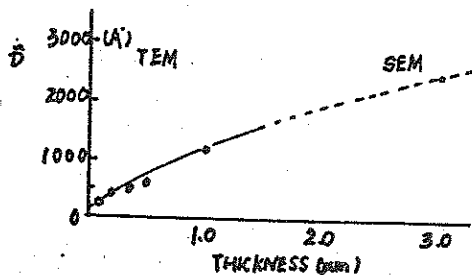
§1-4 CoCr 膜研究的近况

岩崎俊一提出采用 CoCr 膜作为垂直磁记录介质，后来又提出以高磁导率的 Fe-Ni 膜作为 CoCr 膜的底层以提高垂直记录的性能⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。由于人们对磁记录技术的重视，短短数年，已有产品投入市场⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。下面对有关研究成果加以简单总结。

1. 晶体结构和富积现象

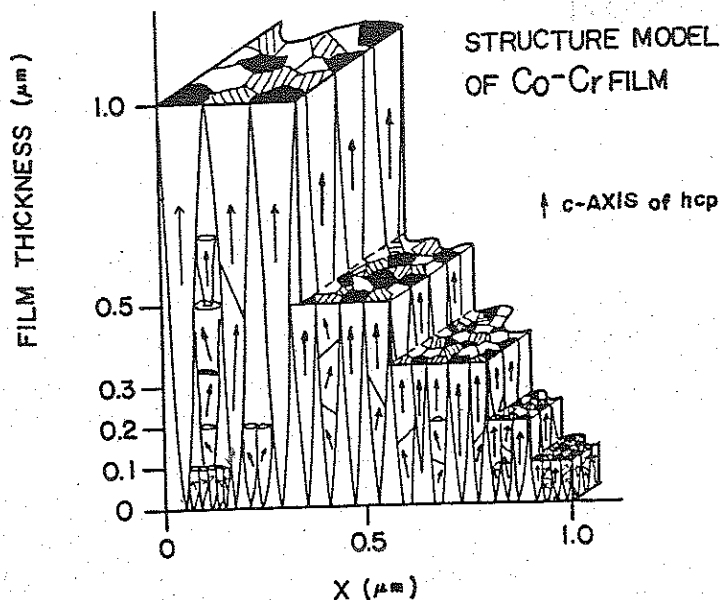
通过电子显微镜可以清楚地看到 CoCr 膜是六角密堆积结构，薄膜中的晶粒呈圆柱形，粒子直径随膜厚呈单调增加的关系⁽²⁰⁾⁽²¹⁾⁽²²⁾。

图 1-7、图 1-8 分别是 CoCr 膜的粒子直径和



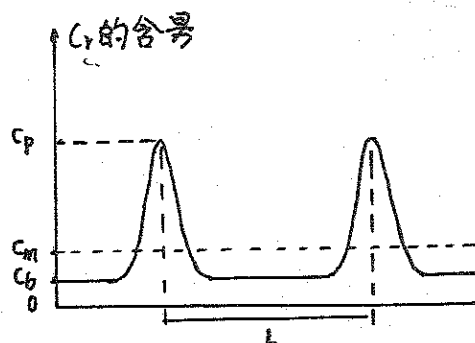
膜厚与粒子直径的关系

图 1-7



CoCr膜的结构

图 1-8



Cr在晶粒边界的富现象

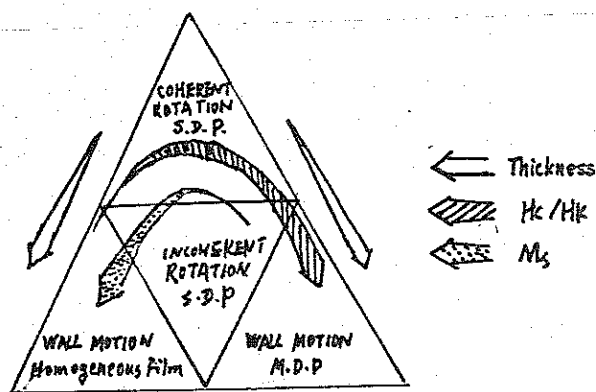
图 1-9

CoCr膜的结构模型。' 薄膜中Cr元素在晶粒边界存在富集现象，是块状CoCr合金和薄膜的 M_s 居里温度不一致的原因。⁽²³⁾⁽²⁴⁾⁽²²⁾ 图1-9是Cr含量在晶粒中和晶粒边界变化的情况。图中L是晶粒直径， C_m 是薄膜平均Cr含量， C_p 是晶粒边界Cr含量， C_b 是晶粒中心处Cr的含量。

2. 磁化过程

实验表明，Cr的含量在14-25at.%范围内时均能满足垂直磁化条件保证 $H_K > 4\pi M_s$ ⁽²⁵⁾。由于磁性转变范围宽，其磁化过程不是前期研究者认为仅存在单一翻转机制的看法。⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾⁽⁸⁾

而是存在多种可能的磁化过程。⁽²⁸⁾ 图1-10



反磁化模式

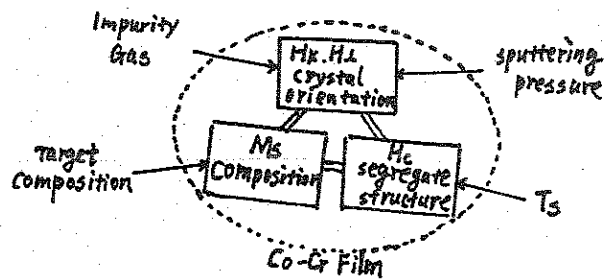
图 1-10

是CoCr膜可能存在的各种反磁化模式及它们之间的关系。图中三角形的底部是

两种畸变移动模型(一种是理想的均匀薄膜,另一种是多畴钉扎模型),在顶部是一致转动模型。在中间是非一致转动模型,例如:沟旋式、扇形式和折曲式。磁化反转模型随膜厚、 H_K/H_c 和 M_s 的变化而变化。

3. 溅射条件对磁特性的影响

制备CoCr合金薄膜的途径有多种,如真空蒸发法、电镀法、化学镀法、溅射等。但溅射法是最好的方法。在溅射法中影响CoCr膜结构和磁特性的参数很多,很难说

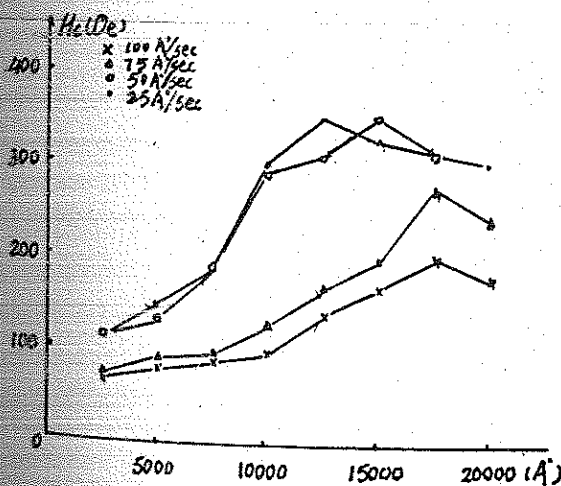


溅射条件与磁特性的关系

图 1-11

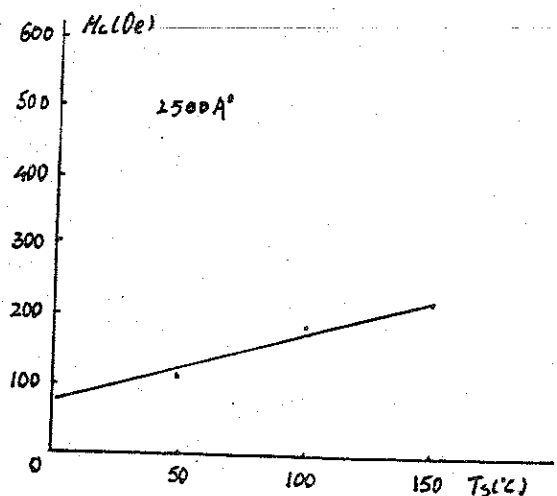
明哪一个因素起主要作用。图 1-11 是溅射条件与磁特性的关系图⁽²⁸⁾

由于各实验室采用的溅射设备不同,获得的实验结果也有很大的差别。例如图 1-12、13、14 是 W.G. Haines 等人用直流磁控溅射得到的结果。⁽²⁹⁾ 图 1-15、16、17



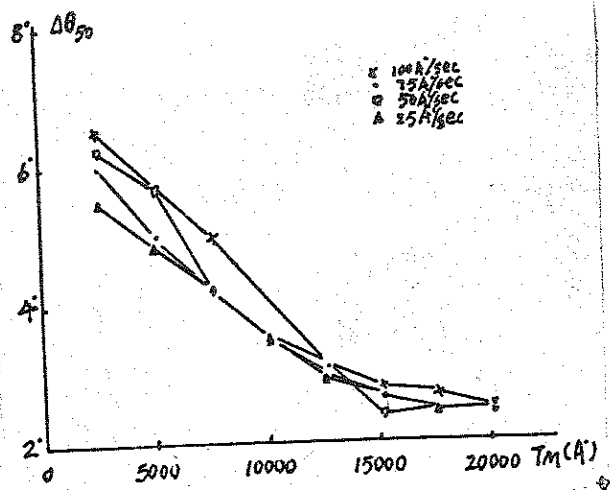
膜厚 T_m 与矫顽力 H_c 的关系

图 1-12



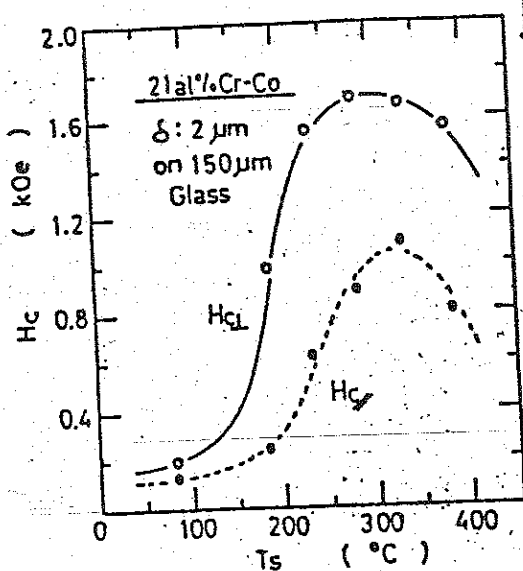
基板温度 T_s 与矫顽力的关系

图 1-13



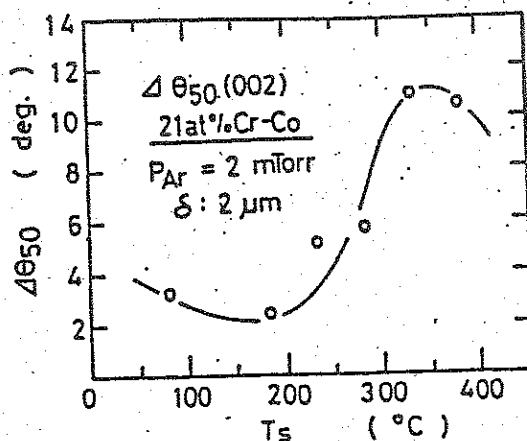
膜厚与取向度的关系

图 1-14



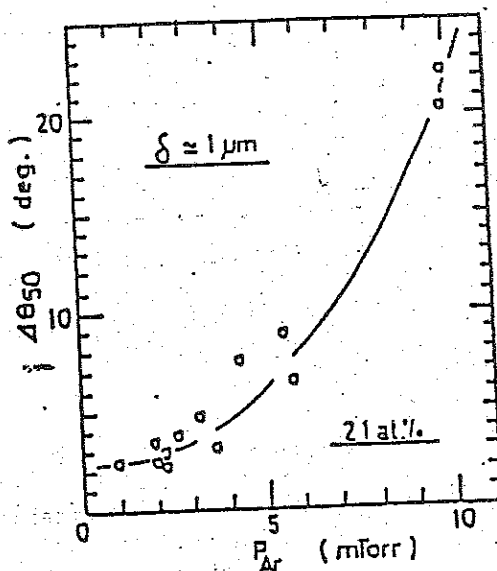
基板温度与矫顽力Hc的关系

图 1-16



基板温度与取向度的关系

图 1-15



氩气压PAr与取向度Δθ₅₀的关系

图 1-17

12-19是Y. Niimura等人的部分结果⁽³⁰⁾⁽³¹⁾

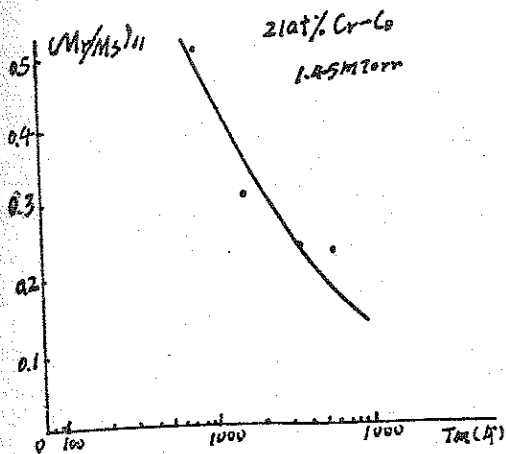
M. Mayr等人基板温度对平行和垂直于膜面的相对剩磁 m_r 、 m_z 的影响如图1-20所示。⁽³²⁾

图1-21是日本岩崎俊一的结果。⁽²⁸⁾

日本的大内一弘等人也在这方面进行细致深入的研究⁽¹³⁾结果如图1-22、23、24、25、26

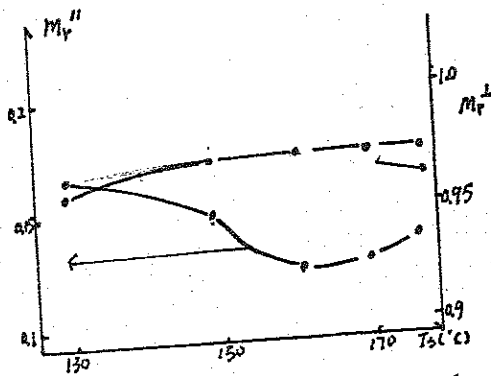
另外还有许多这方面的研究结果。⁽¹⁴⁾⁽³³⁾⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾

从上述的结果可以看出,影响CoCr膜结构和磁性能的因素很多,而且由于



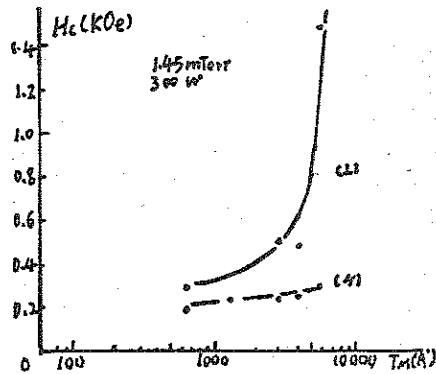
膜厚 T_m 与 $(M_v/M_s)_{11}$ 的关系.

图 1-18



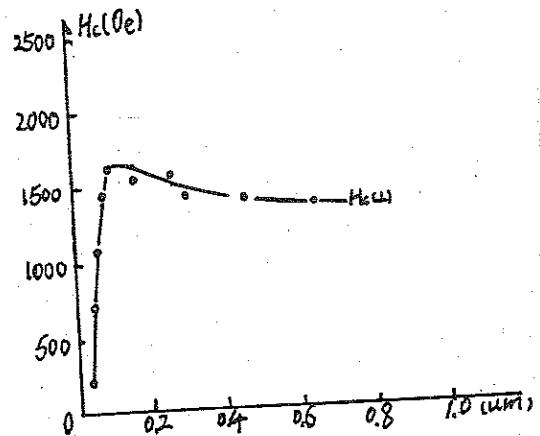
基板温度 T_s 与 M_v'' , M_v' 的关系.

图 1-20



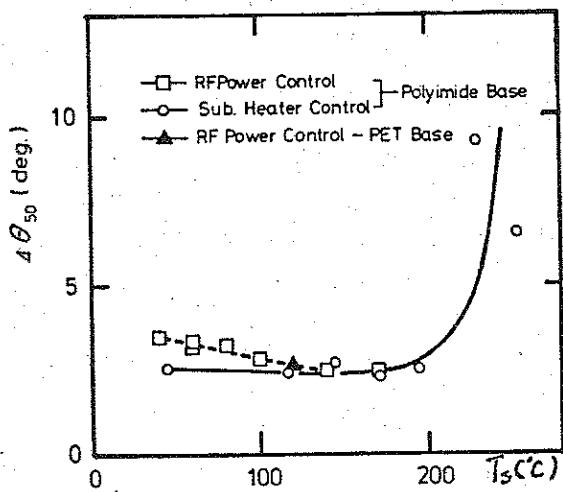
膜厚与矫顽力的关系.

图 1-19



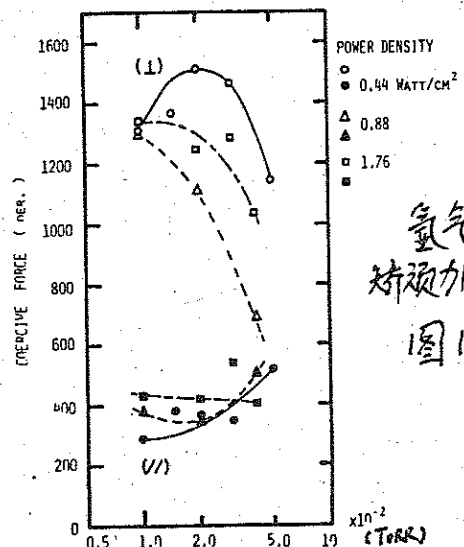
膜厚 T_m 与矫顽力 H_c 的关系.

图 1-21



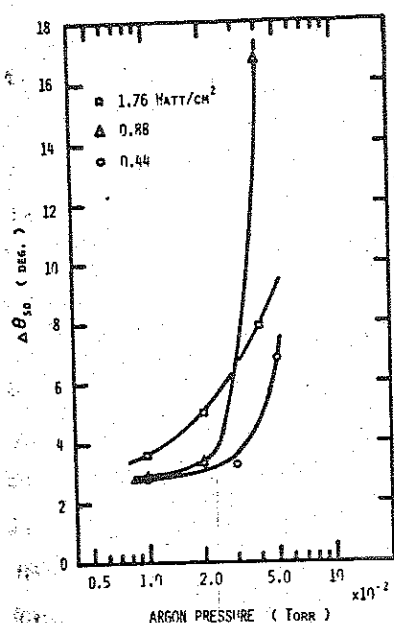
基板温度 T_s 与取向性 $\Delta\theta_{50}$ 的关系.

图 1-22

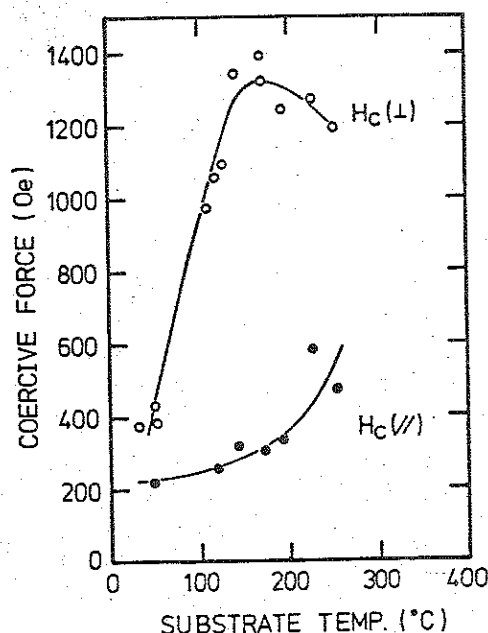


氢气压 $P(H_2)$ 与矫顽力 H_c 的关系.

图 1-23



氦气压力与取向性 $\Delta\theta_{50}$ 的关系 图 1-24



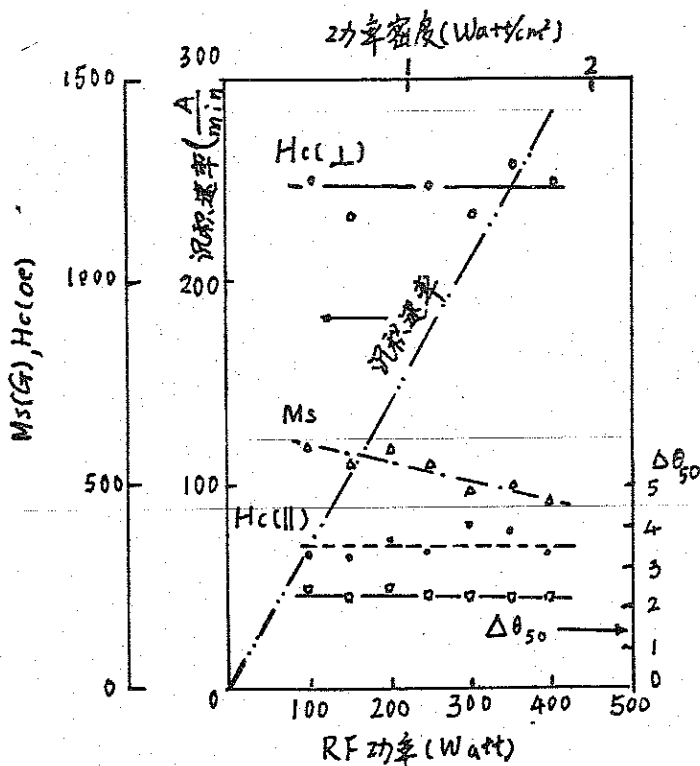
基板温度与矫顽力 H_c 的关系

图 1-25

制备条件的不同,各种因素的影响有很大的差别,总的变化趋势也不尽一致,对实验结果也有种种不同的解释。

但是总的说来,以前的研究还是获得了许多可喜的成果。对以前工作的结果表明:薄膜的微结构(粒子大小、形状、取向)取决于

溅射条件,而微结构又决定了薄膜的磁性能。氦气主要影响结构取向。随氦气压力减小,或薄膜厚度的增加 $\Delta\theta_{50}$ 呈减小趋势。控制矫顽力的主要因素是基板温度。在溅射过程中随基板温度的升高, C_r 的富积现象增加,矫顽力 H_c 显著提高。



溅射功率对膜性能的影响

图 1-26

增加氢气压和基板温度会造成柱状粒子直径增大,表面粗糙度和 $\Delta\alpha$ 的增加。在溅射过程中残余气体的存在或不纯气体的放出将严重影响膜体结构和结晶取向。因为某些不纯气体诸如 N_2 、 O_2 、水蒸气等在溅射期间可能与 Co 、 Cr 发生反应或存在于正在生长的膜中,上述情况将引起 γ 相和 C 轴取向的严重变坏,导致 α 相的生成和垂直各向异性场域的减小。

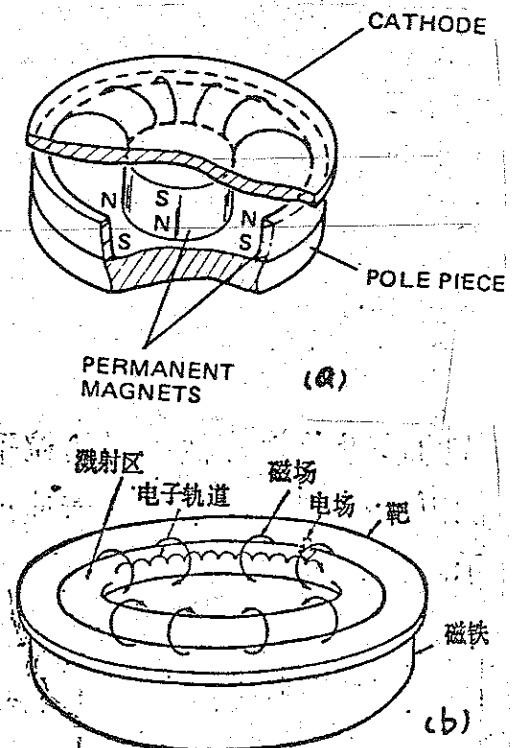
上述结果均是目前国外研究成果,在国内尚未见到这方面系统的研究和报道。为此我们采用射频磁控溅射法制备了一系列的 $CoCr$ 合金薄膜垂直磁记录介质,讨论和研究溅射条件对 $CoCr$ 薄膜结构和磁特性与前人的结果进行了比较。

第二章 Co-Cr 膜的制备和研究方法

制备 Co-Cr 膜的方法有多种. 制造纵向磁化记录介质的各种途径都可以经过适当改变工艺条件来制备 Co-Cr 合金薄膜. 目前认为制备 Co-Cr 薄膜的最佳方法是溅射法, 这是因为采用溅射法具有如下优点:⁽⁴¹⁾⁽⁴²⁾⁽⁴³⁾⁽⁴⁴⁾⁽²⁵⁾

- (a) Co, Cr 均为高熔点金属. 比其他制备方法具有高的附着力和重复性. 而且在溅射过程中, 钴和铬具有大致相同的溅射产额, 便于成份的控制.
- (b) 制备的膜均匀性好. 表面光滑. 纯度高.
- (c) 具有良好的热稳定性和化学稳定性. 机械强度高. 耐磨.
- (d) 易于批量化生产. 可以在多种基板材料上成膜.
- (e) 改变溅射条件可以有效地控制膜的结构和磁特性. 获得性能优异的薄膜.

磁控溅射就是在靶表面的附近空间加以磁场(如图1所示)制成磁控靶, 能有效地把一次电子限制在靶的附近空间运动. 由于电场和磁场的正交作用, 使电子沿着靶表面空间的环形轨道运动. 这样在靶附近造成了一个高密度的等离子区. 使其通过过大的电子流提高了电离效率. 降低了溅射气压. 即使



磁控靶 图1

气压在 1mm 以下也可产生辉光放电,增加了薄膜的沉积速率,最终实现了高速低温溅射。⁽⁴⁴⁾⁽⁴⁵⁾

§2-1 CoCr膜的制备

§2-1-1 射频磁控溅射装置

我们制备钴铬(CoCr)合金薄膜的设备是从日本ANELVA公司进口的

SPF-312型磁控溅射方。

图2-1-2-2 介绍该装置略

图和真空室简图。本设备

可进行射频(13.56MHz)溅

射、直流溅射、及交流溅射以

及反溅射等。基板可加直

流偏压 $0-200\text{V}$ 。基板可

进行加热和冰冷。外热式

钟罩加热和冷却系统。基板

转速 $0-15\text{rpm}$ 。靶-基板间

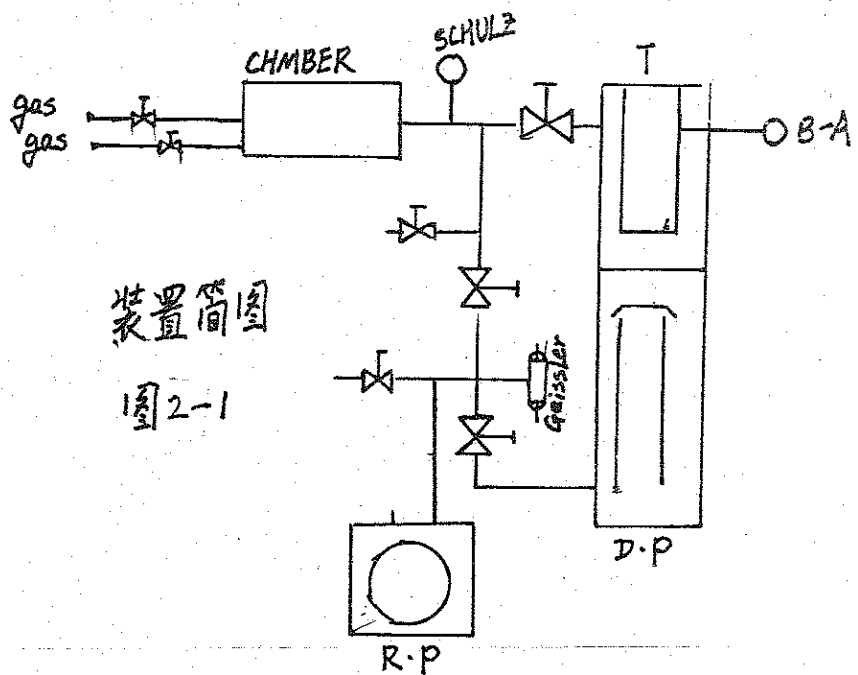
距在 $50-100\text{mm}$ 范围内可调。

真空室内有挡板和为获得薄

膜均匀性的补偿板。极限

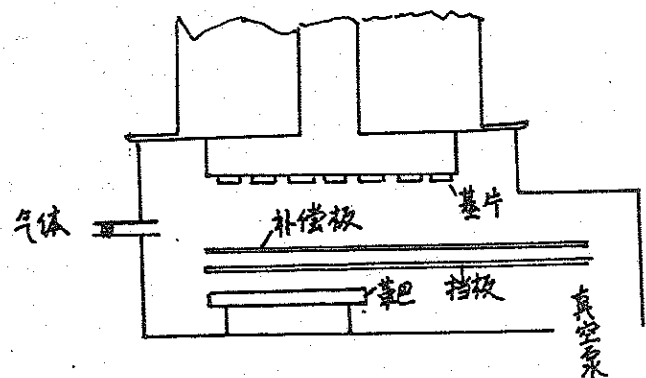
真空度可达 $2 \times 10^{-3}\text{Torr}$ 。溅射功

率最大为 3KW 。



装置简图

图2-1



真空室 图2-2

§2-1-2 磁控靶

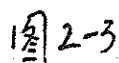
钴镍(Co-Ni)合金靶是经真空熔炼浇注而成。直径为152.4mm(6inch)，厚度为4.5mm。靶结构致密，无气孔，不存在缺陷和杂质，以便保证在大功率下靶不致于发生变形、局部熔化或放电异常现象。靶的成分为19.4Cr at% - Co。

为使溅射正常进行和靶的温度不致于因溅射而升温太高，靶的粘接必须良好。在实验中我们用铟锡(In-Sn)合金粘靶，保证了靶和铜靶座之间具有良好的导电、导热性。

在溅射过程中为降低靶的温度，靶的水冷是必不可少的。因在溅射过程中大约有50-70%的热量是通过靶的水冷系统散失的。故水冷的效果决定了可使用的最大功率。水冷效果取决于靶座粘接剂 and 靶自身的热传导性。水冷系统应有效地从靶的背面除去热量，降低靶的温度，提高溅射功率。另外还应使水的导电率尽量低，以减少电流通过水流向地面的损失。

靶表面空间的磁场是由稀土钴永磁铁产生的。图2-3是在未安装靶时，随距离的不同磁场的水平^{分量} H_x 和垂直分量 H_y 的分布。由图可见 H_x 的最大值为1100 Oe， H_y 的最大值为1800 Oe。靶表面空间的磁场分布和强度随靶材料和厚度不同而发生变化。图2-4是4.5mm厚的Co靶表面空间的磁场 H_x 、 H_y 随位置的变化关系。

实验中在进行正式溅射前，先在档板关闭情况下进行预溅射，目的是清洁和补偿靶表面，除去靶表面的氧化物和污染物。



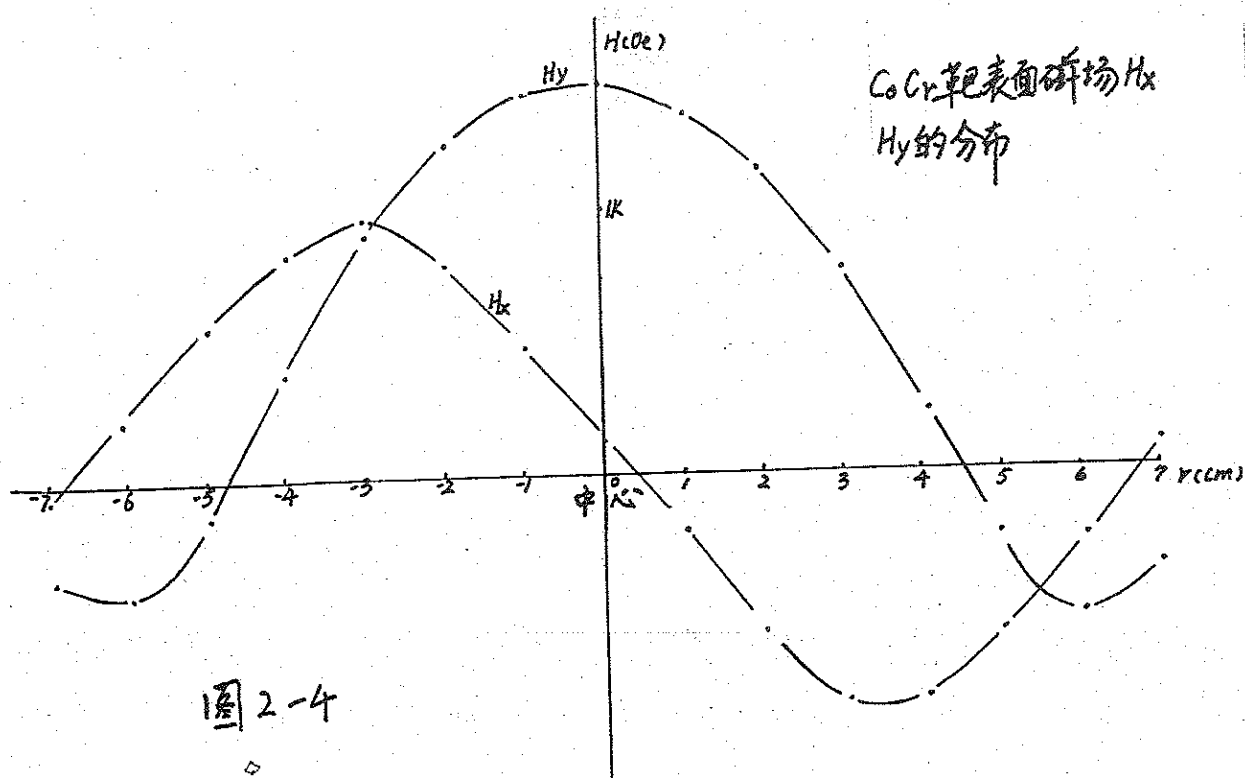


图 2-4

薄膜的均匀性受到多种因素的制约,例如真空系统的几何形状,靶-基板间距,倾斜角,靶电流等。

对于磁控溅射更难获得膜厚均匀分布的薄膜,因为溅射原子来源于高密度的等离子区,而这个环形区域又

依赖于磁场的分布,并且随着靶的刻蚀,磁场的分布将

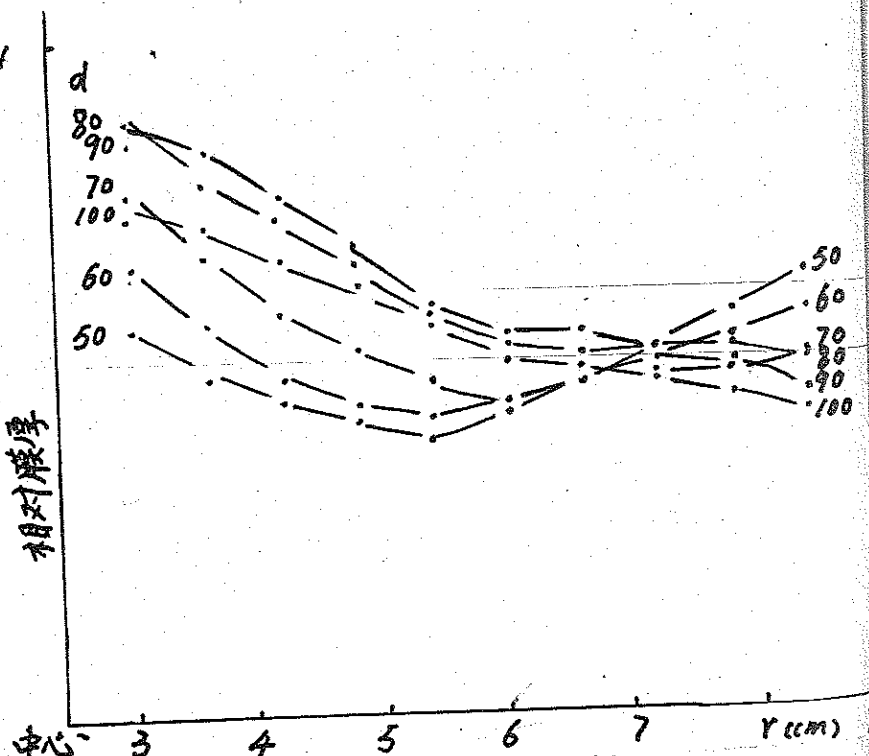


图 2-5

发生变化。故仪中配有补偿板以改善膜的均匀性。在实验中我们首先调整靶-基板的问题,测号在不同靶-基板间距下薄膜的厚度分布情况,测号

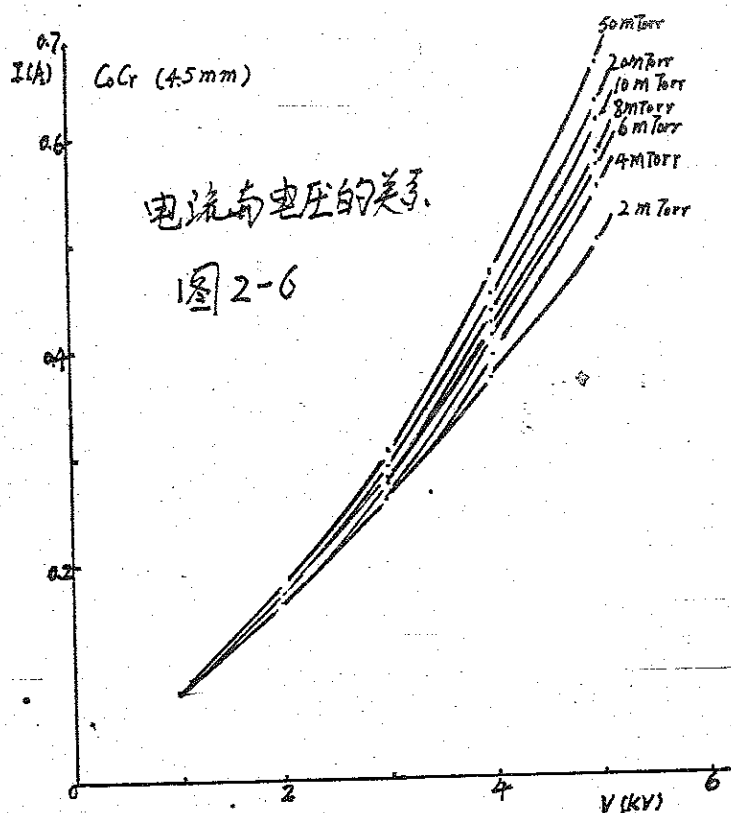
结果如图2-5所示,表明靶-基板间距在60mm时可获得均匀性较好的薄膜。

§2-1-3 放电特性

图2-6是本试验台采用45mm厚的Co靶时,溅射电流与电压的关系,进行拟合后得到在某一气压下的关系式:

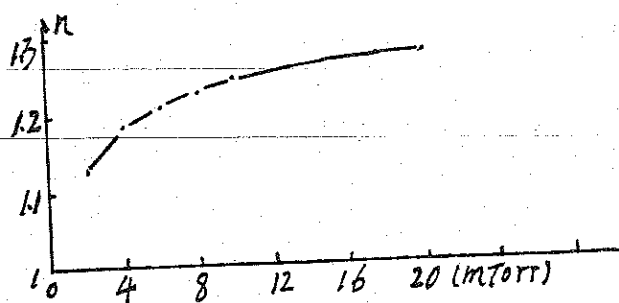
$$I = KV^n \quad (1)$$

其中K值为0.077, n值在现价所述的氦气压范围内为1.13-1.31。如图2-7所示,从图中可以看出,在其他溅射条件不变的情况下, n值随氦气压增大而增大。



电流与电压的关系

图 2-6



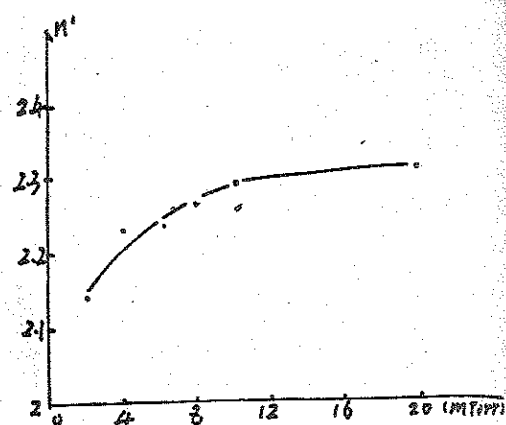
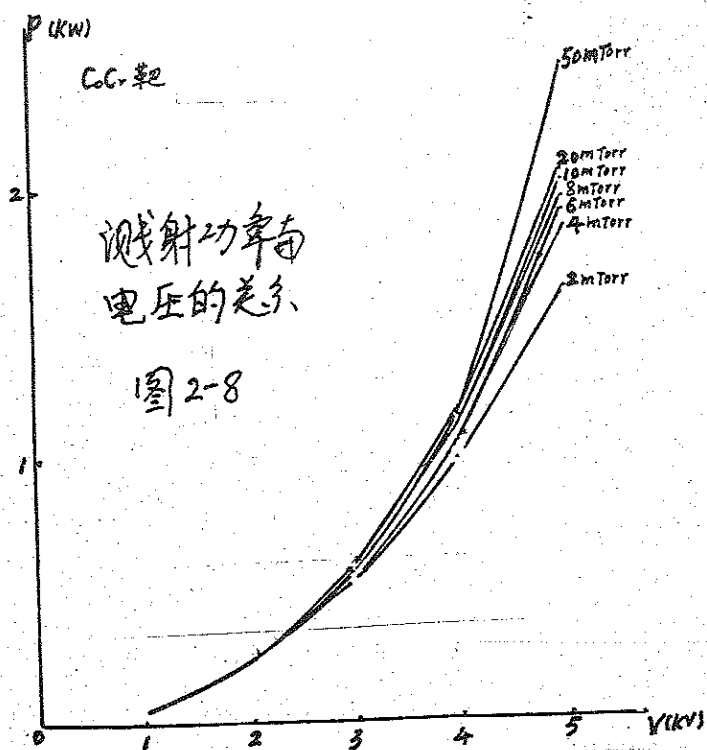
n值与溅射氦气压的关系

图 2-7

图2-8是溅射功率 P_w 与电压的关系,按照功率 $P_w = 2V$ 的关系可得:

$$P_w = 2V = KV^n \cdot V = KV^{n+1} = K'V^{n'} \quad (2)$$

故此我们对 $P_w \cdot V$ 关系也进行了拟合,拟合的n'值结果如图2-10所示可见



n' 值与氢气压的关系

图 2-10

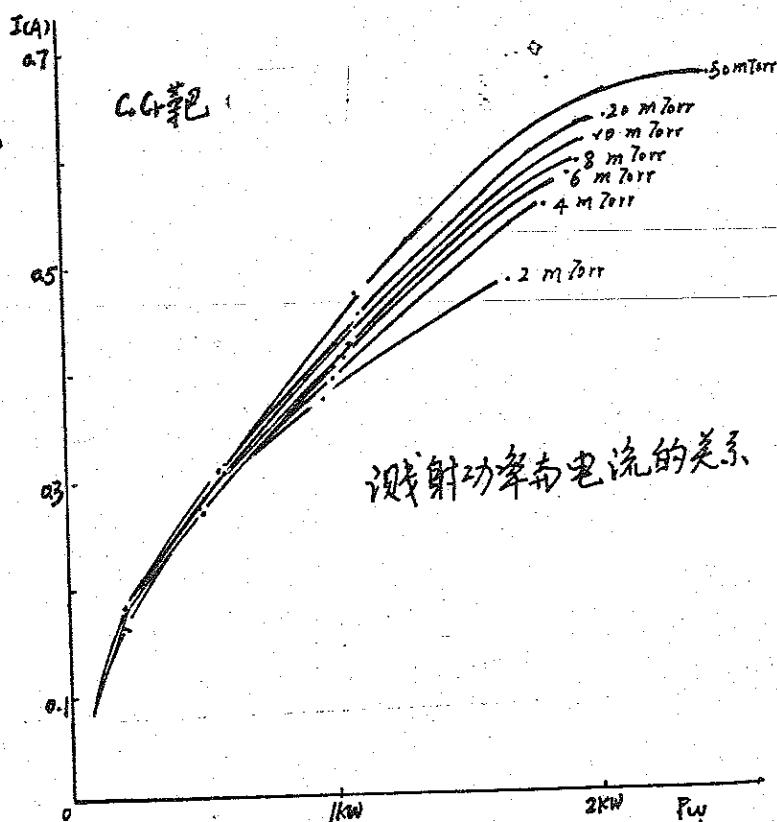
在相同氢气压下满足 $n' = n + 1$ ，而且二等式的常数 K (分别为 0.077 和 0.050) 也近似相等，说明理论与实验符合较好。

图 2-11 是溅射功率与电流的关系式，通过拟合可得：

$$I = K' P_w^{\frac{1}{2}} \text{ 或 } P_w = K I^2$$

$$\text{或 } P_w \propto I^2 \quad (3)$$

利用上述结果，我们可以获得任一变的电压、电流、功率和氢气压之间的依赖关系，为寻找合适的溅射条件提供了方便。



§2-1-4 基板

一般薄膜都不能支持本身,而必须为它提供一个载体,也就是晶片或基板。对基板的要求是根据薄膜的用途而定的。晶片作为薄膜的机械支承物,要求有长期的热稳定性和化学稳定性以及一定的机械强度。为获得光滑均匀的薄膜,基板表面的光洁度应达到原子数量级并且完全平坦,没有气孔和缺陷。除支持薄膜外,基板与薄膜应无相互作用。然而无论如何,基板表面必须绝对清洁和不被污染。⁽⁴⁶⁾

在实验中我们选用K9型玻璃作为基板,该玻璃是目前国产玻璃中性解最稳定、硬度最高的一种。

基板的制作是先把大块玻璃用内圆切片机切成 $8 \times 6 \times 2 \text{ mm}$ 的薄片,然后进行研磨和抛光,直至放在400倍的光学显微镜下没有观察到缺陷和划痕为止。

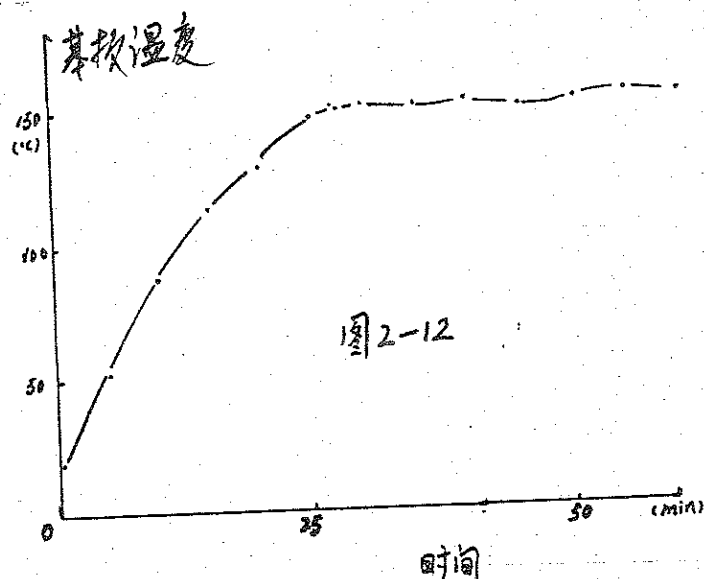
基板上的污染物会影响在它上面形成的薄膜的性质。⁽⁴⁷⁾故使用前必须先清洗。清洗意味着破坏基板和污染物之间的吸附键而不损坏基板本身。基板的污染包括制造过程中的污染、人的接触、灰尘、纤维以及油分子等。在实验中我们采用了机械擦洗、化学清洗和超声清洗相结合的方法,使用了浓硫酸、双氧水、去离子水、丙酮、乙醇等清洗剂,最后将清洗的基板放入盛有丙酮的容器中浸泡待用。

即使基板进行了严格的清洗,其表面总还是有一些污染物,特别是表面吸附的气体分子,故在溅射前需要对基板在真空中烘烤,使污染气体解析。

本实验中, 基板烘烤温度在 $200-300^{\circ}\text{C}$ 范围内, 烘烤时间为半小时。

在实验中, 为控制基板温度, 基板配有电阻加热保温装置和水冷系统。

实验中发现要使基板温度达到稳定状态需大约半小时的弛豫时间。作为一例子, 图2-12是基板温度设定在 150°C 时, 基板温度随时间的变化关系。



在溅射时, 由于离子不断轰击基板, 将引起基板温度的上升。为保证薄膜尽量在相同基板温度下生长, 基板与水冷系统要求有良好的导热性。

§2-1-5 溅射条件

表3-1 薄膜的基本制备条件

本底真空	$> 1 \times 10^{-7} \text{ Torr}$	溅射功率	1—2.9 kW
溅射气压	0.6—50 mTorr	电压	3.8—6.2 kV
基板温度	水冷 -250°C	电流	0.35—0.68 A
溅射时间	5—44 分	靶-基板间距	50—100 mm
沉积速率	90—420 Å/min	膜厚	0.05—0.6 μm

溅射前本底真空抽至 $1 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ 以上, 选择纯度为 99.99% 的氢气作为溅射气体, 溅射氢气可以通过自动流量计加以控制。溅射功率可调整电压来

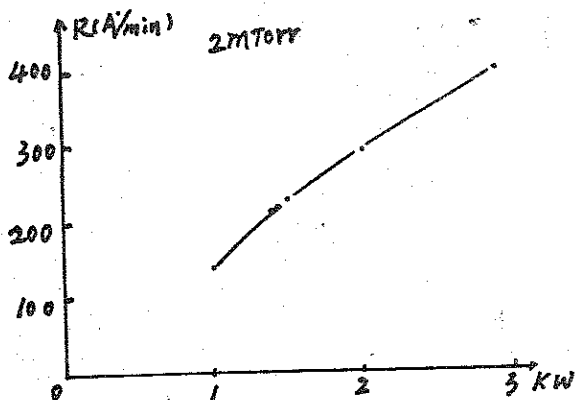
改变. 正式溅射前一般预溅射6分钟. 膜厚可根据沉积速率改变溅射时间加以控制.

薄膜的沉积速率主要取决于溅射功率和溅射气压. 而溅射功率是靠调节电压. 改变电流来获得适当的功率的.

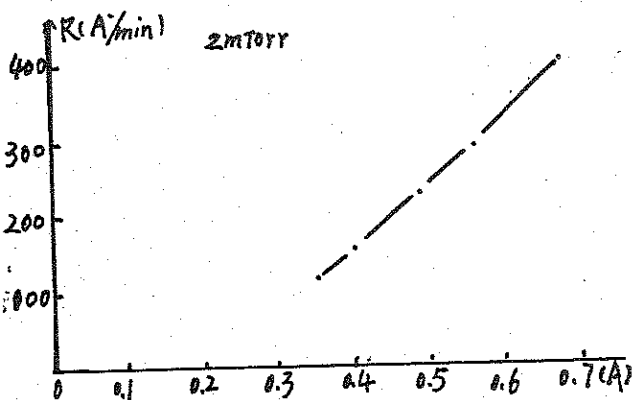
图2-13. 2-14分别是沉积速率与溅射功率和电流的关系. 可见沉积速率随溅射功率或电流的增加而增加.

基本上呈线性关系. 图2-15是沉积速率随溅射气压 P 的变化关系. 显然, 溅射气压对沉积速率的影响不如溅射功率大. 在气压至为2mTorr时. 沉积速率存在一个极大值.

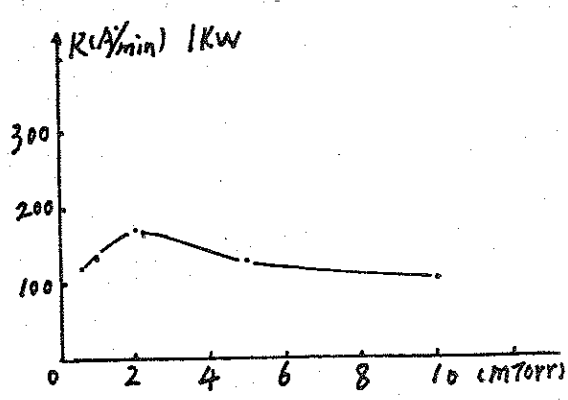
造成这种变化趋势的原因可解释如下: 在气压开始上升的阶段. 使等离子体密度增加. 轰击靶材料的 Ar^+ 粒子增多. 而使沉积速率增大. 然而增大气压的同时也引起溅射原子的碰撞加剧. 使一部分溅射原子不能沉积到基板上. 这两种效应的结果使沉积速率在某一气压下存在一个极大值. 再增加气压. 由于碰撞效应



沉积速率 R 与功率的关系
图2-13



沉积速率与电流的关系. 图2-14



气压与沉积速率的关系 图2-15

占主要地位, 反使沉积速率下降。

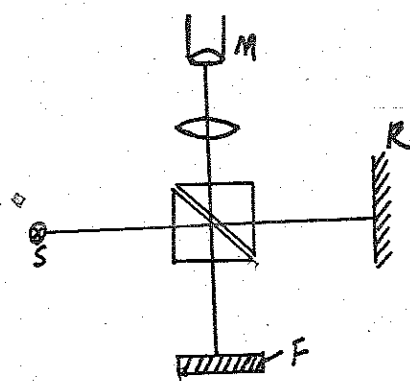
§ 2-2 研究方法

1. 膜厚的测量:

利用国产 65A 型干涉显微镜来测薄膜的厚度, 其原理如图 2-16 所示。S 为单色光源, 其波长为 $5400\text{\AA}$, R 为平面反射镜, F 为待测薄膜, M 为读数显微镜。当光束照在基板表面和薄膜表面的台阶处时, 产生的干涉条纹如图 2-17 所示, 膜厚可通过下式得出:

$$T_m = \frac{b}{a} \cdot \frac{\lambda}{2} \quad (4)$$

入为入射光波长 $5400\text{\AA}$, 这种方法分辨率较高, 但是薄膜的台阶质量好坏直接影响测量精度。



干涉显微镜原理

图 2-16



薄膜和基板台阶处的干涉条纹

图 2-17

2. 结构分析及 $\Delta\theta_{50}$ 的测量:

采用从日本理学公司进口的 D/max ⅢA 型 X-射线衍射仪测薄膜的衍射曲线和 (002) 峰的摇摆曲线, 分析其结构和取向状态。

3. 比饱和磁化强度及磁滞回线的测量:

采用日本东英 VSM-55 振荡样品磁强计, 测量时最大磁化场为 10000Oe 。样品的尺寸为 $6 \times 6\text{mm}^2$, 测量薄膜垂直和水平方向的磁滞回线, 分析其磁性。

第三章 结果与讨论

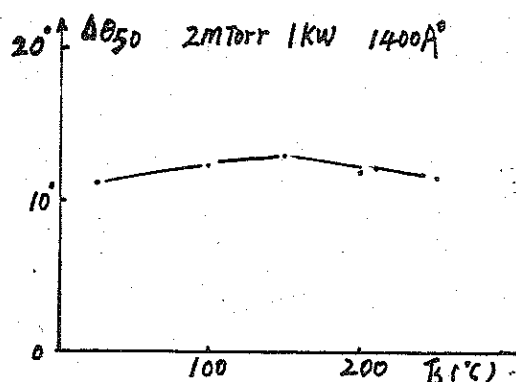
§3-1 溅射条件对结构的影响

对不同实验条件制备的薄膜样品,进行了X-射线结构分析,并测得了(002)峰的摇摆曲线.作为一个具体例子,图3-1.3-2是氩气压力为1mTorr、功率为1KW、基板温度为180°C、膜厚为5900Å时,薄膜样品X-射线衍射曲线及其(002)峰的摇摆曲线。

衍射曲线用来判断晶粒的相结构,摇摆曲线的半峰宽度 $\Delta\theta_{50}$ 表征晶粒(001)轴围绕薄膜法线的分散度或取向度。如果摇摆曲线的半峰宽度越小,就说明薄膜的取向性越好。既然,Cr膜的垂直各向异性来源于hcp相的C轴垂直于膜面,因此膜中C轴的取向度 $\Delta\theta_{50}$ 是判断垂直记录介质好坏的一个重要参数。⁽⁴⁸⁾在此我们首先讨论溅射条件对 $\Delta\theta_{50}$ 的影响。

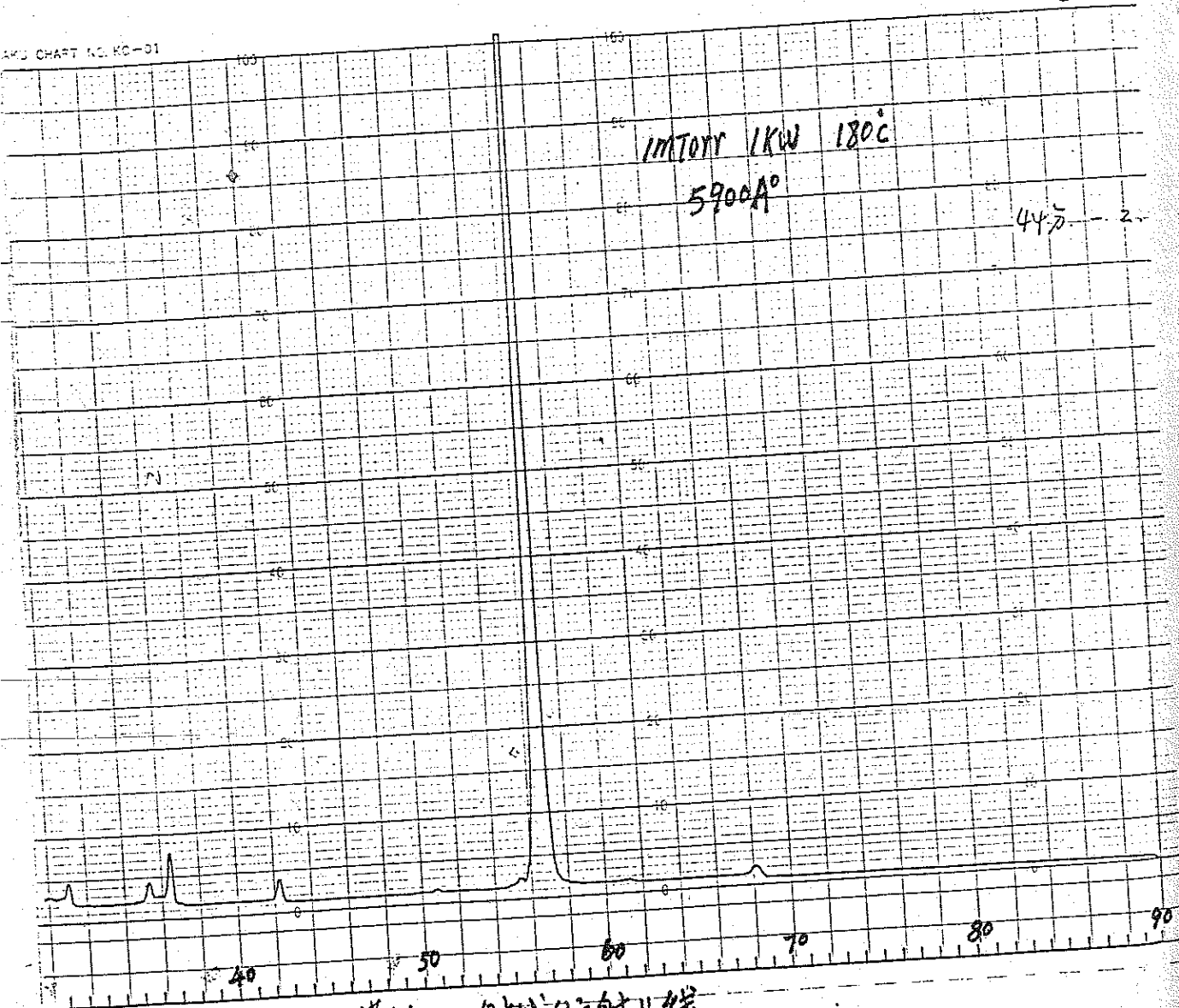
1. 基板温度的影响

图3-3是在不同基板温度 T_s 下 $\Delta\theta_{50}$ 的值.结果表明随基板温度的变化 $\Delta\theta_{50}$ 没有明显的变化.说明在0—250°C范围内基板温度对 $\Delta\theta_{50}$ 没有显著的影响。



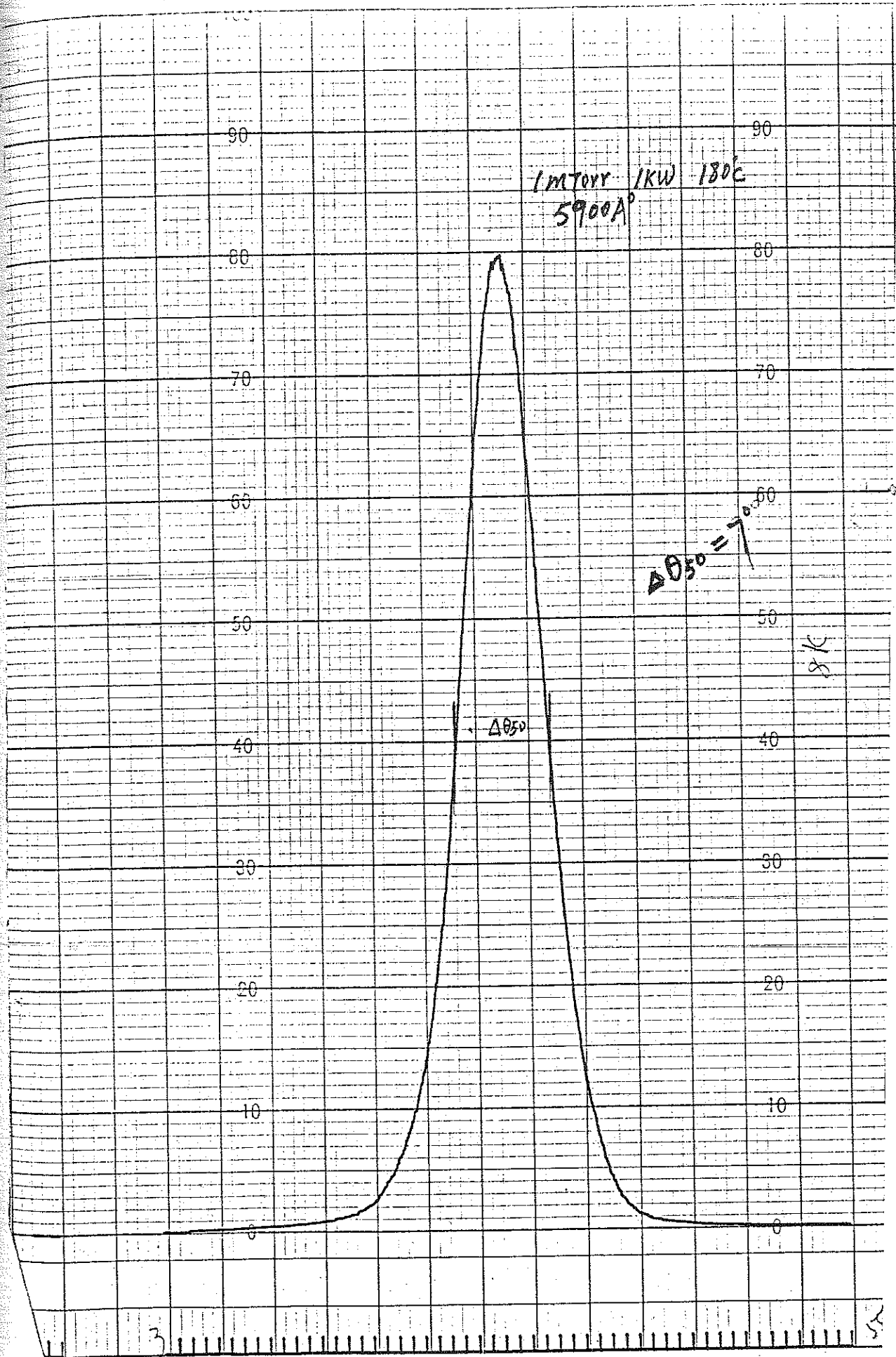
基板温度 T_s 与取向性 $\Delta\theta_{50}$ 的关系

图3-3



Co-Cr膜的X-射线衍射曲线

图3-1

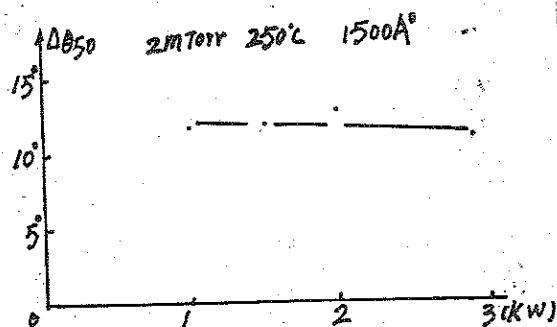


C₀Cr膜(002)峰的摇摆曲线

图3-2

2. 溅射功率的影响

图3-4给出了溅射功率 P_w 与 $\Delta\theta_{50}$ 的关系。结果表明溅射功率 P_w 从1-3KW范围内对 $\Delta\theta_{50}$ 没有明显的影响

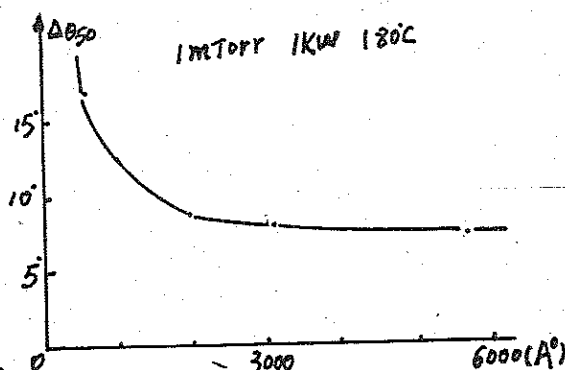


溅射功率 P_w 与 $\Delta\theta_{50}$ 的关系

图3-4

3. 膜厚的影响

图3-5是荷膜的厚度对 $\Delta\theta_{50}$ 的影响。当我们在非晶的玻璃基板上溅射荷膜时，在膜生长的初始阶段存在一个较特殊性的过渡层，在荷膜的厚度小于1000Å时，CoCr膜是处于非晶状态，⁽⁴⁹⁾⁽⁵⁰⁾



膜厚与 $\Delta\theta_{50}$ 的关系

图3-5

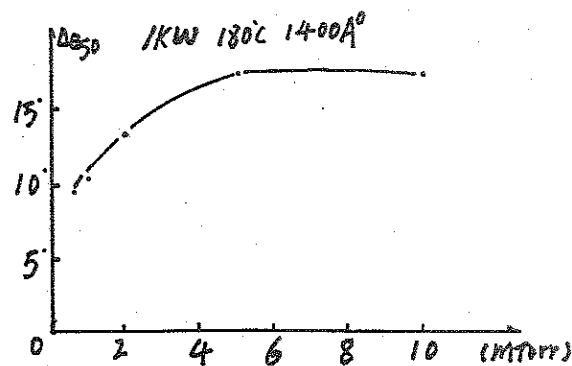
由于基板温度高，热扰动作用的影响，使荷膜

的铁陷多，等轴粒子自由取向。很多粒子还处于超顺磁状态。随着膜的生长，厚度的增加才逐步形成hcp相，C轴的取向性才逐渐得到提高。从实验结果看出，当荷膜的厚度大于2000Å时，摇摆曲线的半峰宽度 $\Delta\theta_{50}$ 明显减小，表明晶体结构和粒状粒子的排列均得到改善。另外，可通过适当改变溅射条件来减小过渡层的厚度。⁽⁵¹⁾⁽⁵²⁾

4. 氦气压 P_{Ar} 的影响

溅射氦气压对 $\Delta\theta_{50}$ 也有明显影响。如图3-6所示，氦气压对荷膜的机械特性有明显的的影响，⁽²²⁾当氦气压 P_{Ar} 增加时，使荷膜的表面粗糙，颗粒

大小不均匀, 晶粒间出现裂缝, 使薄膜的机械强度变差, 并且出现相, 导致薄膜密度降低, 而耐磨性下降。结果表明在氢气压强低时, 也就是低于 2 mTorr 时, 可获得取向性较好, 机械强度高的薄膜。



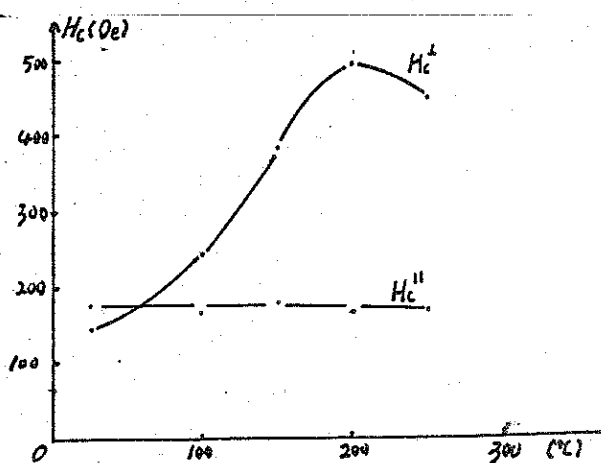
氢气压强与 $\Delta\rho_{50}$ 的关系
图 3-6

§3-2 溅射条件对磁特性的影响

对每一薄膜样品都用振动样品磁强计测其垂直于膜面的磁滞回线和平行于膜面的磁滞回线。根据磁滞回线可大体判断薄膜的磁性能好坏。作为一例子, 图 3-7、3-8 是基板温度为 180°C, P_{Ar} 为 1 mTorr, P_{H_2} 为 1 kW, 膜厚为 3000 Å 时薄膜的垂直、水平方向的磁滞回线。

1. 基板温度的影响

基板温度对垂直于膜面方向的矫顽力 $H_c^{\perp}$ 影响最为明显, 如图 3-9 所示。基板温度的升高有助于大晶粒的生长, 减少了超顺磁性, 但基板温度不能太高, 否则因粒状粒子太大而出现多畴, 将导致 $H_c^{\perp}$ 的下降。从图中可知, 在基



基板温度 T_s 与矫顽力的关系
图 3-9

E-CAUSE

1 m Torr 1KW
780°C 3000A°

0.01 (cmu)

10 koe (1Koe)

放大

CoCr膜垂直方向的磁滞回线 图3-7

2002.

VIEW 875.034H.201.1-127

P. KOKUSAI CHART

1.5T105Y 1KW
26.180°C 3000A⁰ 0.01(emv)

10K02(5000e)

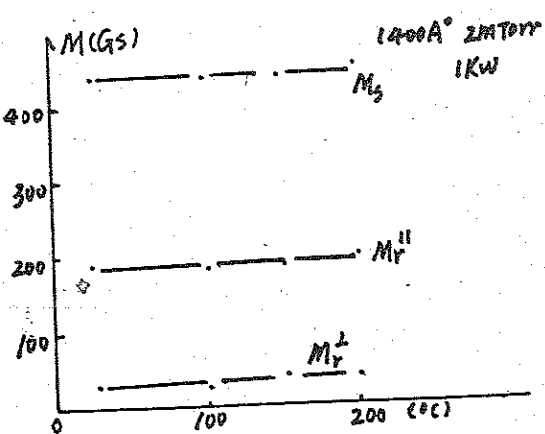
10K02(5000e)

RR

CoCr膜水平方向的磁滞回线 图3-8

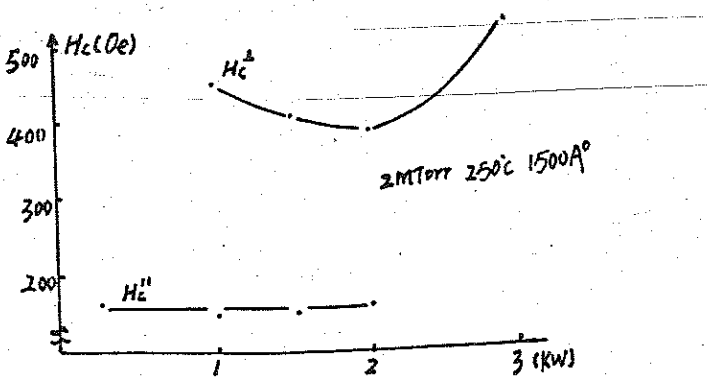
板温度为 200°C 左右时, H_c 呈现极大值. 因此我们可通过改变基板温度 T_s 来获得不同的 H_c , 以适应不同的需要. 基板温度对平行于膜面方向的矫顽力 $H_c^{\parallel}$ 无明显的形响.

图 3-10 是基板温度对饱和矫顽力强度 M_s 、垂直方向剩磁 $M_r^{\perp}$ 以及水平方向剩磁 $M_r^{\parallel}$ 的形响. 可见基板温度对 M_s 、 $M_r^{\perp}$ 以及 $M_r^{\parallel}$ 均无明显的形响. 图中 $M_r^{\perp}$ 远大于 $M_r^{\parallel}$ 的原因是由于垂直于膜面方向退磁场的形响. 在消除退磁场的形响后, 在垂直方向可得到近似于矩形的滞回线.



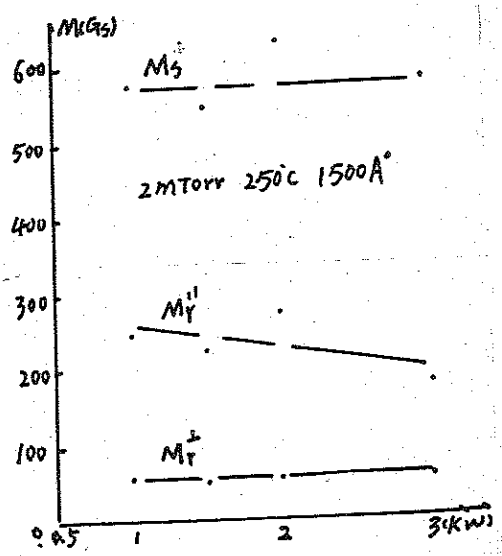
基板温度与 M_s 、 $M_r^{\perp}$ 、 $M_r^{\parallel}$ 的关系
图 3-10

2. 溅射功率的形响



溅射功率 P_s 与矫顽力 H_c 的关系

图 3-11

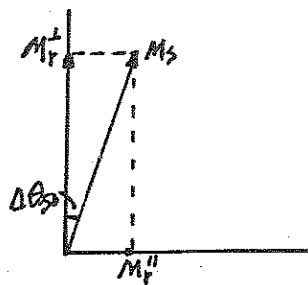


溅射功率与 M_s 、 $M_r^{\perp}$ 、 $M_r^{\parallel}$ 的关系

图 3-12

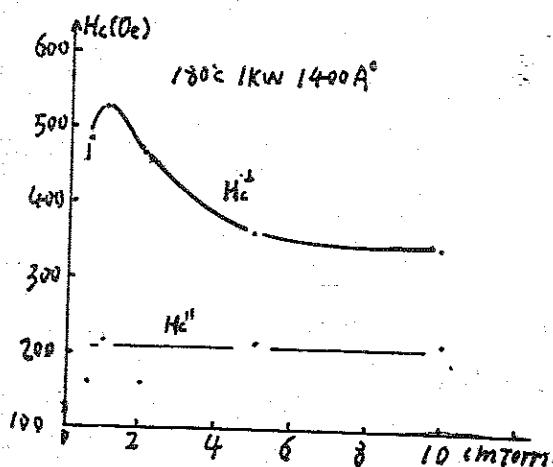
在增大溅射功率 P_s 时, 会增大颗粒直径, 但对 $H_c^{\parallel}$ 、 M_s 、 $M_r^{\perp}$ 无明显的形响. 如图 3-11、3-12 所示. 随溅射功率增大, $M_r^{\parallel}$ 略有下降, 说明薄膜的取向.

性有所改善。因为 $\frac{M_v''}{M_s} = \sin \angle B50 = \angle B50$ (图3-13)。
 可见 M_v'' 越大，就说明荷膜的取向性越好。另外
 P_{Ar} 对垂直方向的矫顽力 $H_c^{\perp}$ 也有一定的影响。



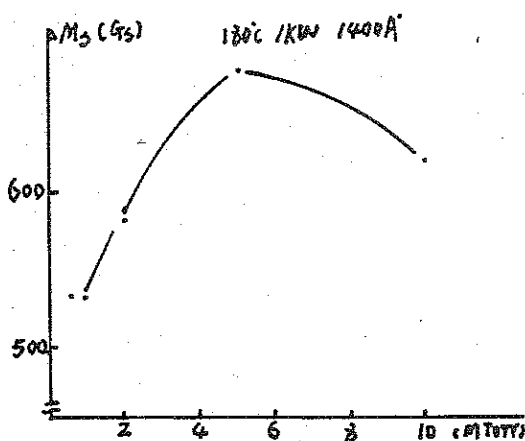
M_v'' 与 $\angle B50$ 的关系 图3-13

3. 1. 氧分压 P_{Ar} 的影响



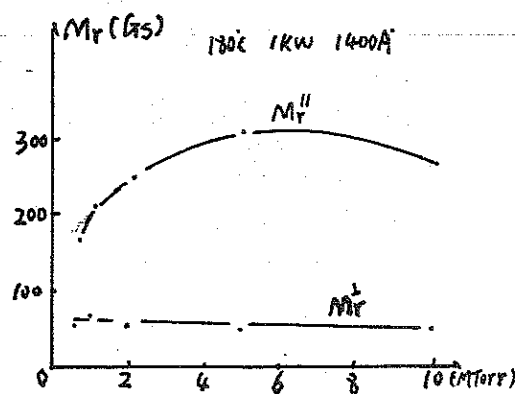
氧分压 P_{Ar} 与 $H_c^{\perp}$ 、 $H_c^{\parallel}$ 的关系

图3-14



氧分压 P_{Ar} 与 M_s 的关系 图3-15

氧分压 P_{Ar} 不但对荷膜的结构和取向性
 有影响，而且对膜的矫顽性也有重要影响。
 图3-14、3-15是氧分压 P_{Ar} 对 $H_c^{\perp}$ 、 $H_c^{\parallel}$ 和
 饱和磁化强度的影响。随氧分压之升高，
 4相状粒子的边界富积现象将加剧，导致
 M_s 的改变。从结构和矫顽性两个方面考虑
 氧分压应在 1-2 cm Torr 范围内最为合适。在此范围内荷膜的取向性好，矫顽力



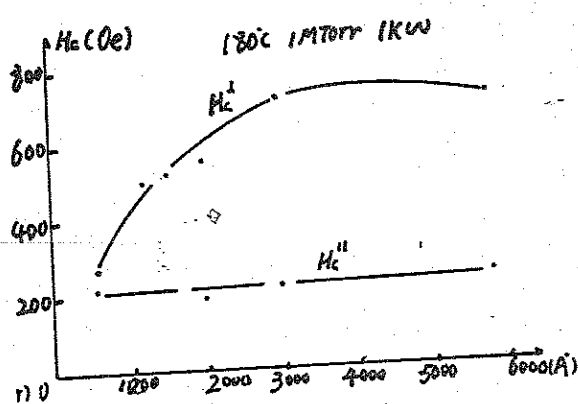
氧分压 P_{Ar} 与 M_v' 、 M_v'' 的关系

图3-16

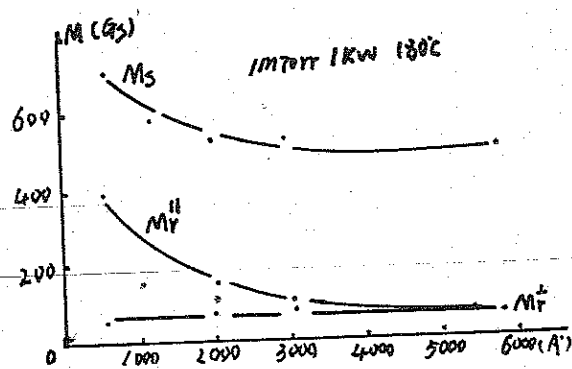
H_c 高。图3-16是 P_{Ar} 与 M_r 、 M_c 的关系。 M_r 随氢气压的升高呈明显增加趋势。每一项数据随氢气压升高，荷膜的取向性将变坏。

4. 膜厚的影响

在一定范围内增加膜的厚度而提高荷膜的取向性也就必然引起矫顽力 H_c 的提高(如图3-17所示)。结果表明存在一最佳荷膜厚度范围。在此厚度以下，荷膜的取向性差，部分地存在着超顺性，故 H_c 低；当膜过厚时，柱状晶粒出现多畴结构，矫顽力 H_c 也就必然下降。这一最佳膜厚范围从图中可知是3000Å到6000Å。



膜厚与 H_c' 、 H_c'' 的关系。
图3-17



膜厚与 M_s 、 M_r 、 M_c 的关系。
图3-18

图3-18是膜厚与 M_s 、 M_r 、 M_c 的关系。随膜厚的增加 M_s 下降说明荷膜成份的不均匀现象有所改善。 M_r 随膜厚增加而减小，表明荷膜取向性的提高；膜厚对 M_c 没有明显影响。

§3-3 结论

本文采用磁控溅射法制备了垂直记录用的介观Co-Cr合金荷膜。系统地

讨论了其结构和性能特性。详细地研究了溅射条件例如溅射率、靶至1.2米射功率靶-基板间距、基板材料、基板温度等诸因素,对薄膜结构和性能的影响。通过大量实验研究和结果分析,可得到如下结论:

1. CoCr合金薄膜具有各向异性,垂直于膜面的磁滞回线呈矩形,适当的 M_s 、 H_c 是目前最佳的薄膜垂直记录用介质。
2. 对薄膜的结构和取向性^{影响}为明显的是氮气压和薄膜的厚度。氮气压影响薄膜的机械特性,高的氮气压将引起薄膜成份的富氧现象加剧和矫顽力 H_c 的下降。从结构和磁特性两方面考虑,当膜厚大于300Å,氮气压在1-2mTorr范围内时可获得最佳结构和磁特性。
3. 溅射功率对结构和磁特性没有明显影响。
4. 溅射率对饱和磁化强度 M_s 无明显影响,表明 M_s 主要取决于靶的成分。
5. 薄膜的矫顽力 H_c 可通过改变基板温度来加以控制。在基板温度为200°C附近时, H_c 存在一个最大值。随膜厚的增加 H_c 存在一个最大值。薄膜的厚度在3000-6000Å时,可获得较高的矫顽力 H_c 。
6. 在薄膜生长的初始阶段存在一个非晶态的过渡层,此时薄膜的取向性差,成份偏析严重,矫顽力 H_c 低。
7. 靶-基板间距为60mm时,可获得厚度比较均匀的薄膜。

致谢

本文是在杨正先生、郑伟付研究员和阎明钢博士的精心指导下完成的，在此表示衷心的感谢。对左长安付教授、刘兴芬付教授、刘建中付教授和耿胜利老师给予的帮助以及磁性材料研究所的其他各位老师和工人师傅们给予的协作和支持在此一并致以谢意。衷心感谢各位多年来的关心和爱护。

参 考 文 献

1. 松本光功 《磷记录》 科学出版社 1983年
2. 杨正 《磷记录物理》 兰州大学出版社 1986年
3. S.I.Iwasaki et al. IEEE Trans. Magn. Mag-13No5 1272(1977)
4. Junji Numazawa et al. IEEE Trans.Magn. Mag-23 No1 218(1988)
5. 《磷记录材料》 1988年 第一期 P49
6. 《垂直磷记录材料》 昭和 60年
7. D.E.Speliotis IEEE Trans. Magn. Mag-20 No5 669(1984)
8. Y.Yoshihisa Nakamura et al. IEEE Trans. Magn. Mag-23 No5 2856(1987)
9. 戴礼智 《磷记录基础知识》 科学出版社
10. T.Susuki IEEE Trans. Magn. Mag-20 No5 675(1984)
11. S.I.Iwasaki et al. IEEE Trans. Magn. Mag-11 No6 1173(1975)
12. G.J.Y.Fan. J.Appl. Phys.31 No5 402(1960)
13. 大内一弘 《垂直记录介质的研究》 博士论文 1984年
14. S.I.Iwasaki et al. IEEE Trans. Magn. Mag-16 No5 1111(1980)
15. J.Wielinga et al. IEEE Trans. Magn. Mag-16 No5 1107(1980)
16. S.I.Iwasaki IEEE Trans. Magn. Mag-15 No6 1456(1979)
17. M.T.H.C.W.Stam et al IEEE TRANS. Magn. Mag-23No1 128(1987)
18. 《电子材料》 1985年 第二二期
19. 刘文伯 《数字磷记录介质的研究》 科学出版社 1987
20. Moshiki Journal of magnetism and magnetic materials 35 266(1983)
21. J.C.Bernards IEEE Trans. Magn. Mag-23 No1 125(1987)
22. Masayuki Sagoi et al IEEE Trans. Magn. Mag-20 No5 2019(1984)
23. W.Andra et al IEEE Trans. Magn. Mag-23 No1 62(1987)
24. S.I.Iwasaki et al J. Appl.PPhys.57 4013(1984)
25. S.I.Iwasaki et al IEEE Trans. Magn. Mag-14 No5 849(1978)
26. P.T.Grundy et al IEEE Trans.magn. mag-20 NO5 794(1984)

27. H. Hoffmann et al IEEE Trans. Magn. Mag-21 No5 1432(1985)
28. Kazuhiro Ouchi et al IEEE TRANS. Magn. Mag-23 No5 2443(1987))
29. Durga P. Ravipati et al J. Appl. Phys. 61(8) 15 April
3149(1987)
30. Y. Niimara et al IEEE Trans. Magn. Mag-23 No1 68(1987)
31. Y. Niimara et al IEEE Trans. Magn. Mag-21 No5 1446(1985)
32. M. Mayr et al IEEE Trans. Magn. Mag-23 No5 2049(1987)
33. T. Coughlin et al IEEE Trans. Magn. Mag-17 3169(1981)
34. T. Coughlin et al J. Vac. Sci. Technol 20 171(1983)
35. H. Maeda J. Appl. phys. 54 2429(1983)
36. T. Wielinga et al IEEE Trans. Magn. Mag-17 3176(1981)
37. K. Roll IEEE Trans. Magn. Mag-20 No5 771(1984)
38. J. C. Codder Thin Solid Films 101 61(1983)
39. J. C. Codder IEEE Trans. Magn. Mag-20 57(1984)
40. J. K. Howard et al J. Vac. Sci. Technol 4 No1 1(1986)
41. A. H. Eltoukhy J. Vac. Sci. Technol 4 No3 539(1986)
42. K. Roll et al IEEE Trans. Magn. Mag-20 No5 771(1984)
43. John L. Vossen: Thin film processes (1978)
44. 森前立男 《薄膜技术基础》 电子工业出版社 1988年
45. L. 埃克托瓦 《薄膜物理学》 科学出版社 1986年
46. 《薄膜2号》 科学出版社
47. 金原 繁 《薄膜的技术基础》
48. Y. Niimura et al J. Appl. Phys. 61(8) 3152(1987)
49. J. W. Lee et al IEEE Trans. Magn. Mag-23 NO5 2455(1987)
50. J. W. Lee et al J. Appl. Phys. 63(8) 2905(1988)
51. C. Byun et al J. Appl. Phys. 57(1) 3997(1985)